

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

“Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a
base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

Erick Patricio Aguilar Jarrín

GUAYAQUIL - ECUADOR

AÑO: 2006

AGRADECIMIENTO

A Dios por permitirme alcanzar una meta más en vida, a mi familia que día a día estuvo dándome la fuerza para seguir adelante.

A mis vocales y personal de la FIMCP por su valiosa e incondicional ayuda. A las empresas: PINTURAS UNIDAS y MABE las cuales me ofrecieron facilidades para tomar muestras y realizar ensayos.

Al Ing. Andrés Rigail, a quien agradezco especialmente por su valiosa colaboración, paciencia, y confianza depositada para realizar este trabajo.

DEDICATORIA

A DIOS

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS PROFESORES

A MIS AMIGOS

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Dr. Alfredo Barriga R.
DELEGADO POR EL
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Ing. Andrés Rigail C.
DIRECTOR DE TESIS

Ing. Cecilia Paredes V.
VOCAL

Ing. Xavier Villacís G.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA



"La responsabilidad del contenido de esta
Tesis de Grado, me corresponden
exclusivamente; y el patrimonio intelectual
de la misma a la ESCUELA SUPERIOR
POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Erick Patricio Aguilar Jarrín", is positioned above a horizontal line.

Erick Patricio Aguilar Jarrín

RESUMEN

En la actualidad, la moderna tecnología de los recubrimientos se ha enfocado en la necesidad de desarrollar nuevos materiales poliméricos de alto desempeño. Estos materiales son requeridos para fabricar recubrimientos con características mecánicas, térmicas y anticorrosivas superiores necesarias para resistir condiciones ambientales agresivas. Estos nuevos desafíos han atraído a investigadores e industrias de todo el mundo hacia el nuevo campo de los polímeros híbridos “orgánicos-inorgánicos”.

La fusión de funcionalidades orgánicas e inorgánicas dentro de un solo material polimérico ofrece una combinación única y distintiva de propiedades de ambos elementos constituyentes tales como: buena procesabilidad, mejora de la dureza, flexibilidad, resistencia química, y algunas otras propiedades como resistencia al desgaste, rayos UV y estabilidad termo-oxidativa.

En nuestro país existe un gran potencial de uso de estos nuevos recubrimientos basados en nanocompuestos, debido a la gran cantidad de

extensión costanera que poseemos y por ende al alto número de estructuras metálicas asentadas en esta zona que se encuentran expuestas a ambientes altamente agresivos como es el agua de mar. Adicionalmente, existen un sin número de estructuras metálicas enterradas que están expuestas a suelos agresivos especialmente en el litoral ecuatoriano.

El presente trabajo consistirá en la manufactura y evaluación de Materiales Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas (Pinturas Anticorrosivas) y Nanoarcillas tipo montmorillonita tratadas con sales de alkylamonium, versus los compuestos tradicionales de estas mismas resinas.

La presente tesis se desarrolla en tres secciones principales, los 2 primeros capítulos que contienen información de introducción y familiarización a los nanocompuestos en general y específicamente al entendimiento de las resinas epóxicas rellenas con las Nanoarcillas. El capítulo 3 describe los procedimientos y pruebas experimentales realizadas a los compuestos obtenidos para determinar sus diferentes características. Finalmente en los capítulos 4 y 5 consta la descripción, discusión y comparación de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos realizados a los films obtenidos y a los paneles de acero usados para el ensayo de corrosión en cámara salina.

Con este estudio, se espera optimizar el rendimiento en uso de las pinturas anticorrosivas que se usan en el país y así obtener un mayor beneficio alargando la vida útil de las mismas y por ende la vida útil de las estructuras a las cuales protegen.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS	IV
SIMBOLOGÍA	V
INDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
 CAPITULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL.....	3
1.1 Objetivos de la Tesis.....	5
1.1.1 Objetivo General de la Tesis.....	6
1.1.2 Objetivos Específicos de la Tesis.....	6
1.2 Antecedentes.....	8
1.3 Materiales y Métodos.....	10

CAPITULO 2

2. NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA Y NANOARCILLAS...	12
2.1 Introducción General a los Nanocompuestos de Polímeros.....	12
2.2 Descripción General de la Nanoarcilla.....	20
2.2.1. Propiedades Físicas de la Nanoarcilla.....	24
2.2.2. Propiedades Químicas de la Nanoarcilla.....	30
2.3 Descripción General de las Resinas Epóxicas.....	36
2.3.1. Propiedades Físicas de las Resinas Epóxicas.....	41
2.3.2. Propiedades Químicas de las Resinas Epóxicas.....	44
2.4 Nanocompuestos de Nanoarcilla en matriz Epóxica.....	47
2.5 Propiedades Físicas de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.....	50
2.6 Propiedades Químicas de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.....	55
2.7 Ventajas de los Nanocompuestos vs. Compuestos tradicionales.....	56
2.8 Aplicaciones potenciales de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.....	60

CAPITULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL.....	65
3.1 Descripción de Materiales y reactivos.....	65
3.2 Equipos y accesorios necesarios.....	78

3.3	Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto.....	83
3.4	Ensayos y Pruebas a realizarse.....	96
3.4.1	Método para producir films uniformes para pruebas ASTM D-823.....	96
3.4.2	Prueba de Impacto Mecánico ASTM D2794.....	98
3.4.3	Prueba de Dureza ASTM D1474.....	101
3.4.4	Prueba de Flexibilidad ASTM D522.....	103
3.4.5	Prueba de Transmisión de Vapor de Agua ASTM D1653.....	106
3.4.6	Prueba de Absorción de Agua ASTM D570.....	113
3.4.7	Ensayo de Corrosión en Cámara Salina ASTM B117 & D1654.....	117

CAPITULO 4

4.	DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	121
4.1	Método para producir films uniformes para pruebas ASTM D823....	121
4.2	Prueba de Impacto Mecánico ASTM D2794.....	122
4.3	Prueba de Dureza ASTM D1474.....	124
4.4	Prueba de Flexibilidad ASTM D522.....	126
4.5	Prueba de Transmisión de Vapor de Agua ASTM D1653.....	129
4.6	Prueba de Absorción de Agua ASTM D570.....	140
4.7	Ensayo de Corrosión en Cámara Salina ASTM B117 & D1654.....	144

4.8 Relación entre propiedades físicas y la resistencia a la Corrosión de los nanocompuestos fabricados vs. los compuestos tradicionales.....	156
---	-----

CAPITULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	162
5.1 Conclusiones.....	162
5.2 Recomendaciones.....	166

APÉNDICES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

ASTM	Sociedad Americana de Ensayos y Materiales
C1	Compuesto tradicional Epóxico – Curador DC-010
C2	Compuesto tradicional Epóxico – Curador Jeffamine D230
cc	Centímetros Cúbicos
CEC	Capacidad de Intercambio de Carga
cm	Centímetros
cps	Centipoises
DGEBA	Diglycidyl ether bisphenol A
g	Gramos
gal	Galones
HDT	Temperatura de Deflexión en Caliente
HR	Humedad Relativa
in	Pulgadas
L	Espacio Basal
lb	Libra
L/D	Relación de Aspecto (Aspect Ratio)
m	Metro
meq	Miliequivalentes
mg	Miligramos
mil	Milésima de pulgada
mm Hg	Milímetros de Mercurio
NC3	Nanocompuesto Epóxico – Curador DC-010 – Cloisite 20A
NC4	Nanocompuesto Epóxico – Curador DC-010 – Cloisite 30B
NC5	Nanocompuesto Epóxico – Jeffamine D230 – Cloisite 20A
NC6	Nanocompuesto Epóxico – Jeffamine D230 – Cloisite 30B
nm	Nanometros
Phr	Parts per Hundred parts of Resin
Pa	Pascales
PA	Nylon Poliamida
PET	Polietilen Tereftalato
PP	Polipropileno
PVC	Polivinil Cloruro
rpm	Revoluciones por Minuto
s	Segundos

t	Tiempo
TEM	Microscopio de Transmisión de Electrones.
UV	Ultra Violeta
WVP	Permeación al Vapor de Agua
WVTR	Taza de Transmisión de Vapor de Agua

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
A	Área
AC	Antes de Cristo
Al	Aluminio
Ca	Calcio
Cl	Cloro
H	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
K	Potasio
KOH	Hidróxido de Potasio
Mg	Magnesio
Na	Sodio
NH ₃	Iones Alkylamonio Ternario
NH ₄	Iones Alkylamonio Cuaternario
O	Oxígeno
OH	Radical Oxidrilo
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrógeno
Q	Peso neto ganado
Q/t	Peso neto ganado en horas
R ₁	Humedad Relativa del ambiente
R ₂	Humedad Relativa dentro del pouch.
S	Azufre
Si	Silicio
S _p	Presión de Saturación de Vapor
μ	Micras
wt. %	Porcentaje en peso
Δp	Diferencia de Presión
° C	Grados Centígrados
° F	Grados Fahrenheit
d ₀₀₁	Primer pico de Difracción en un Difractómetro de Rayos X.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1	Evolución de los materiales.....13
Figura 2.2	Partículas de arcilla y de nanoarcilla.....16
Figura 2.3	Comparación de la permeabilidad con respecto al tipo de rellenos: a (nanoarcillas) y b (rellenos normales).....17
Figura 2.4	Vista microscópica utilizando un TEM (Transmission Electron Microscopy).....18
Figura 2.5	Proceso de transformación de arcilla sódica a nanoarcilla mediante el uso de sales de alkylamonio.....21
Figura 2.6	Representación de la estructura de una arcilla esmectita tipo montmorillonita.....22
Figura 2.7	Rango de polaridad de las nanoarcillas (tomado de www.nanoclay.com).....31
Figura 2.8	Representación esquemática del tratamiento de superficie de la arcilla.....32
Figura 2.9	Estructura de cuatro láminas cristalinas de arcilla tipo montmorillonita.....33
Figura 2.10	Estructura idealizada de la montmorillonita mostrando el arreglo de láminas tipo 2:1 (2 capas de silicato y un núcleo metálico).....35
Figura 2.11	Representación esquemática en 2 dimensiones del curado de una resina epóxica termoestable durante todas sus fases (a, b, c, d).....40
Figura 2.12	Niveles de dispersión de partículas (líneas) en un nanocompuesto de matriz epóxica.....48
Figura 2.13	Imágenes TEM de un nanocompuesto delaminado de epóxico-nanoarcilla. (izq.) nanocompuesto preparado por Giannelis, (der) nanocompuesto preparado por Pinnavaia.....49
Figura 2.14	Camino tortuoso de las moléculas a través del nanocompuesto.....52
Figura 2.15	Modelo del camino de la difusión de un gas a través de un nanocompuesto de polímero – nanoarcilla exfoliado.....53

Figura 3.1	Estructura química de la resina epóxica.....	66
Figura 3.2	Estructura química del curador Jeffamine D-230.....	70
Figura 3.3	Agente curador Jeffamine D-230.....	71
Figura 3.4	Estructura química de la nanoarcilla Cloisite 20A (donde HT es el cebo hidrogenado: hydrogenated tallow).....	72
Figura 3.5	Nanoarcilla Cloisite 20A.....	73
Figura 3.6	Estructura química de la nanoarcilla Cloisite 30B (donde T es el cebo: tallow).....	74
Figura 3.7	Nanoarcilla Cloisite 30B.....	75
Figura 3.8	Desecante silica gel.....	76
Figura 3.9	Paneles de acero rolado en frío.....	77
Figura 3.10	Parafina de uso histológico.....	78
Figura 3.11	Matraz kitasato.....	79
Figura 3.12	Higrómetro digital.....	79
Figura 3.13	Balanza analítica digital.....	80
Figura 3.14	Agitador magnético.....	80
Figura 3.15	Recipiente hermético con silica gel.....	81
Figura 3.16	Agitador ultrasónico.....	82
Figura 3.17	Selladora de polímeros.....	82
Figura 3.18	Aplicador de película de pintura.....	83
Figura 3.19	Procedimiento para preparación de placas de acero rolado en frío para ser pintadas.....	86
Figura 3.20	Procedimiento para fabricar compuesto de resina epóxica y agente curador DC-010.....	87
Figura 3.21	Procedimiento para aplicar el compuesto: (superior) placas de acero, (inferior) láminas de polietileno.....	88
Figura 3.22	Esquema del proceso de fabricación de nanocompuestos.....	90
Figura 3.23	Procedimiento para fabricar nanocompuestos de resinas epóxicas y nanoarcillas.....	92
Figura 3.24	Prueba de impacto ASTM D 2794.....	100
Figura 3.25	Prueba de dureza al lápiz INEN 1001.....	103
Figura 3.26	Prueba de flexibilidad ASTM D 522.....	106
Figura 3.27	Prueba de transmisión de vapor de agua ASTM D 1653.....	113
Figura 3.28	Prueba de absorción de agua ASTM D 570.....	116
Figura 3.29	Ensayo de corrosión en cámara salina ASTM B 117 & D 1654.....	120
Figura 4.1	Gráfico “Q vs t” del compuesto C1.....	132
Figura 4.2	Gráfico “Q vs t” del nanocompuesto NC3.....	133
Figura 4.3	Gráfico “Q vs t” del nanocompuesto NC4.....	134
Figura 4.4	Gráfico “Q vs t” del compuesto C2.....	135
Figura 4.5	Gráfico “Q vs t” del nanocompuesto NC5.....	136
Figura 4.6	Gráfico “Q vs t” del nanocompuesto NC6.....	137
Figura 4.7	Proceso de inspección de las placas.....	146

Figura 4.8	Fotos de falla placas P1 (72 h), P2 (96 h) y P3 (216 h) recubiertas con el compuesto C1.....	148
Figura 4.9	Fotos de falla placas P1 (144 h), P2 (144 h) y P3 (288 h) recubiertas con el nanocompuesto NC3.....	148
Figura 4.10	Fotos de falla placas P1 (120 h), P2 (96 h) y P3 (336 h) recubiertas con el nanocompuesto NC4.....	149
Figura 4.11	Fotos de falla placas P1 (24 h), p2 (24 h) y p3 (72 h) recubiertas con el compuesto C2.....	150
Figura 4.12	Fotos de falla placas P1 (96 h), P2 (96 h) y P3 (120 h) recubiertas con el nanocompuesto NC5.....	151
Figura 4.13	Fotos de falla placas P1 (96 h), P2 (72 h) y P3 (120 h) recubiertas con el nanocompuesto NC6.....	151
Figura 4.14	Esquema de barras de resistencia promedio a la corrosión	155
Figura 4.15	Relación entre propiedades para los compuestos fabricados con agente curador DC-010.....	159
Figura 4.16	Relación entre propiedades para los compuestos fabricados con agente curador Jeffamine D-230.....	160

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1	Tecnologías de barrera existentes en el mercado.....19
Tabla 2	Principales propiedades y costo relativo de polímeros comerciales (2).....43
Tabla 3	Propiedades mecánicas de epóxicos y de nanocompuestos de arcilla en matriz epóxica (3).....54
Tabla 4	Propiedades mecánicas y terminas del nylon 6 y nanoarcillas.....61
Tabla 5	Presión de saturación de vapor de agua.....112
Tabla 6	Valores de resistencia al impacto.....123
Tabla 7	Valores de dureza al lápiz.....124
Tabla 8	Valores cualitativos para la prueba de flexibilidad.....127
Tabla 9	Peso en gramos ganado por el desecante por la permeación de vapor de agua en el pouch, a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....130
Tabla 10	WVTR y WVP del compuesto C1 a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....131
Tabla 11	WVTR y WVP del nanocompuesto NC3 a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....132
Tabla 12	WVTR y WVP del nanocompuesto NC4 a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....133
Tabla 13	WVTR y WVP del compuesto C2 a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....134
Tabla 14	WVTR y WVP del nanocompuesto NC5 a condiciones de 32°C y 70.14% HR.....135
Tabla 15	WVTR y WVP del nanocompuesto NC6 a condiciones de 32° C y 70.14% HR.....136
Tabla 16	Valores promedio de WVTR y WVP de los compuestos y nanocompuestos fabricados.....137
Tabla 17	Porcentajes relativos de WVTR y WVP para los compuestos y nanocompuestos fabricados.....138
Tabla 18	Variables medidas para la prueba de absorción de agua ASTM D 570.....141

Tabla 19	Valores de absorción de agua.....	142
Tabla 20	Porcentajes relativos de absorción de agua de los compuestos y nanocompuestos.....	143
Tabla 21	Valores de ensayo de corrosión en cámara salina para probetas recubiertas con compuestos C1, NC3 y NC4.....	147
Tabla 22	Valores de ensayo de corrosión en cámara salina para probetas recubiertas con compuestos C2, NC5 y NC6.....	150
Tabla 23	Resistencia a la corrosión (en horas).....	153
Tabla 24	Resistencia promedio a la corrosión (en horas).....	154
Tabla 25	Resultados totales de las pruebas realizadas a los compuestos y nanocompuestos.....	157

INTRODUCCIÓN

Los minerales han sido usados en conjunto con polímeros por décadas. El uso de un nuevo tipo de compuestos llamados nanocompuestos se esta incrementando debido a sus propiedades únicas comparadas a las de los materiales compuestos tradicionales.

Los nanocompuestos pueden llegar a ser una alternativa de bajo costo para aplicaciones como partes de automóviles, embalaje de alimentos, pinturas entre otras. La clave de la nanotecnología en general es la habilidad de trabajar a escala molecular para obtener nuevas estructuras moleculares y se considera una de las tecnologías claves más importantes del siglo XXI.

Esta tecnología permite desarrollar materiales para aplicaciones muy específicas, tales como el desarrollo de nanocompuestos combinando polímeros y nanoarcillas generando un nuevo grupo de materiales con aplicaciones más específicas y óptimas que los polímeros puros. Existe un gran potencial en el uso de nanocompuestos en recubrimientos protectores basados en resinas epóxicas, ya que estas resinas son usadas en pinturas anticorrosivas para ambientes industriales y marinos.

La presente investigación permitirá la obtención de nanocompuestos basados en Resinas Epóxicas y Nanoarcillas tipo montmorillonita tratadas con sales de alkylamonium.

El principal objetivo de esta investigación es mejorar las propiedades de las resinas epóxicas puras al incorporar nanoarcillas en su estructura a manera de cargas mejorando de esta manera la resistencia mecánica, flexibilidad, dureza, absorción de agua, transferencia de vapor de agua y resistencia a la corrosión en ambientes salinos, mejorando la competitividad de estos polímeros para aplicaciones ingenieriles.

Para obtener los nanocompuestos nos hemos basado en procedimientos descritos en la literatura y para probarlos hemos usado las normas ASTM referentes a cada propiedad a ser evaluada.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

El presente documento entrega un estudio de evaluación comparativa de materiales Nanocompuestos basados en Resinas Epóxicas y Nanoarcillas tipo montmorillonita tratadas con sales de alkylamonium, versus los compuestos tradicionales de estas mismas resinas.

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales compuestos basados en rellenos de escala nanométrica. Esto implica que al menos una dimensión del relleno de tamaño micrométrico será dispersada entre las cadenas de polímeros para llegar al rango nanométrico (10^{-9} m).

Los nanocompuestos han ganado gradualmente aceptación en el entorno global de los procesos plásticos. Este tipo de compuestos poliméricos contienen bajas cargas relativas (bajo el 6% en peso) de

partículas minerales de tamaño nanométrico. Las cualidades de los nanocompuestos son muy amplias, ellos pueden mejorar la rigidez de los polímeros, la Temperatura de Deflexión en Caliente HDT (Heat Deflection Temperature), la estabilidad dimensional, la barrera a los gases, la conductibilidad eléctrica, la retardancia a la llama, etc.

Las nanopartículas son tan pequeñas y su proporción del aspecto L/D (en inglés Aspect Ratio) tan alta que las propiedades de los materiales a los cuales son incorporadas mejoran con cargas muy bajas y con menores efectos indeseables sobre las propiedades originales de los polímeros como densidad más alta, carácter quebradizo o la pérdida de claridad, factor muy importante en lo que se refiere a polímeros para uso alimenticio y films para embalaje.

La comparación de nanocompuestos a partir de resinas orgánicas y nanoarcillas con respecto a las resinas orgánicas puras nos permitirá delinear la posibilidad de crear un nuevo tipo de materiales para la industria de los recubrimientos y pinturas protectoras, material “nanocompuesto” que tendría mayores prestaciones que sus componentes básicos originales.

1.1 Objetivos de la Tesis.

Esta tesis de grado está orientada a impulsar la investigación y desarrollo de recubrimientos a partir de la tecnología de los llamados nanocompuestos, los cuales se encuentran actualmente en pleno estado de desarrollo en países como Estados Unidos, Brasil, Japón, Canadá, etc., pero que en nuestro país no están siendo utilizados debido a las barreras tecnológicas que presentan la fabricación y desarrollo de este tipo de materiales.

El boom de este nuevo tipo de materiales se generó hace más de 10 años en los países altamente tecnológicos, y lo iniciaron ingenieros de la Toyota aunque no lo denominaron nanocompuesto sino compuestos simplemente. De ahí en adelante ha existido una gran variedad de compuestos basados en diferentes tipos de resinas y nanonoarcillas, principalmente dependiendo de las últimas ya que son las características de las nanoarcillas las que le otorgan las propiedades finales al nanocompuesto.

Para esta tesis se han escogido las resinas orgánicas tipo Epóxicas para ser usadas como resina base o matriz del compuesto para generar nanocompuestos rellenándolas con nanoarcillas tipo montmorillonita activadas con iones

alkylamonium, y se han escogido dos diferentes tipos de agentes curadores o endurecedores para la resina epóxica.

1.1.1 Objetivo General de la Tesis.

El objetivo general y por ende científico de esta tesis se enfoca en el uso de las nanoarcillas tipo montmorillonita como relleno de las resinas orgánicas tipo epóxicas para mejorar las propiedades mecánicas, absorción de agua, y de barrera a los cloruros y vapor de agua, siendo las propiedades de barrera las de mayor interés para esta tesis de grado.

1.1.2 Objetivos Específicos de la Tesis.

Una vez obtenidos los nanocompuestos formados de resina/nanoarcilla siguiendo los procedimientos descritos en la literatura e información recopilada, serán transformados en diferentes tipos de probetas con formas y aplicaciones específicas para ser evaluadas para las principales características necesarias para un recubrimiento protector y así poder avalar su potencial uso como recubrimiento tipo anticorrosivo industrial de alto rendimiento .

Desde el punto de vista industrial el objetivo es obtener un nuevo material que supla las necesidades de la industria ecuatoriana a nivel de fabricación de pinturas anticorrosivas sometidas a ambientes agresivos industriales y marinos. Las necesidades de la industria ecuatoriana se ven incrementadas por la cantidad de industrias relacionadas con productos del mar e instalaciones industriales o civiles asentadas en la costa, las cuales necesitan un recubrimiento mucho más resistente y con mejores propiedades que las pinturas tradicionales usadas en esta industria.

Desde el punto de vista de técnico, se espera poder llegar a producir un material tipo 3 (es decir un nanocompuesto intercalado desordenado) el cual tenga mejores propiedades que los materiales compuestos tradicionales, siendo nuestro principal objetivo obtener un mejor desempeño del material nanocompuesto en lo que respecta a las propiedades de barrera del mismo.

1.2 Antecedentes

La industria relacionada a los polímeros como plásticos, cauchos y pinturas en el Ecuador ha presentado un gran impulso en los últimos 10 años creciendo y acaparando gran parte del mercado de consumo nacional en diversos campos como productos terminados para consumidores intermedios (por ejemplo preformas para fabricar botellas y films sin aditivos) y productos para consumidores finales (todo tipo de productos listos para el consumo o uso público), productos para la industria de la construcción o uso industrial y semi-industrial como son pinturas arquitectónicas, pinturas anticorrosivas, films multipropósito y multicapas para envases, tuberías de diferentes tipos y para diferentes aplicaciones, etc.

Debido a la constante demanda existente en el sector de los recubrimientos protectores como son: pinturas anticorrosivas de diferentes tipos, pinturas antifuego, recubrimientos resistentes al impacto y a las altas presiones, recubrimientos que soporten cargas y temperaturas constantes y cíclicas, recubrimientos reflexivos, etc.; se ha decidido enfocar esta tesis hacia la creación de un polímero nanocompuesto basado en resinas orgánicas epóxicas y relleno con nanoarcillas.

Debido a que el Ecuador tiene una gran extensión costera y a que una buena parte de su industria se encuentra asentada en la costa, los requerimientos de pinturas protectivas son constantes y cada vez mayores ya que no solo los ambientes salinos son corrosivos, si no, que también tenemos ambientes agresivos como son tierras con altos índices de acidez y/o con constantes precipitaciones pluviales, razones que también inciden como factores que ayudan a la corrosión.

Ya que las necesidades en el campo de los recubrimientos son tan grandes y diversas se espera que el material desarrollado en esta tesis cubra las expectativas de los recubrimientos anticorrosivos y fomenta posteriores investigaciones y la fabricación de otros materiales que suplan el resto de necesidades de la industria de recubrimientos del país.

Las nanoarcillas utilizadas en esta tesis de grado (silicatos modificados con sales de alkylamonium) han sido utilizadas ampliamente en una gran variedad de aplicaciones industriales y científicas. Los ejemplos de estos usos incluyen agentes de control reológico para pinturas y grasas, absorbedores para

tratamiento de aguas contaminadas y modelos para el estudio de biomembranas.

Recientemente las nanoarcillas han sido usadas para la fabricación de membranas artificiales y sensores químicos, también como relleno de polímeros en fase fundida y como refuerzos en compuestos con matrices poliméricas, siendo estos últimos el objetivo de desarrollo de esta tesis.

1.3 Materiales y Métodos

Los materiales básicos para llevar a cabo esta tesis son las resinas orgánicas tipo epóxicas, los agentes curadores o endurecedores para la resina y las nanoarcillas tipo montmorillonita activadas con diferentes tipos de iones alkylamonium.

El resto de materiales y su respectiva descripción necesarios para llegar a nuestra meta se nombran en orden de acuerdo a los diferentes procesos o pasos que tendremos que seguir en la parte experimental para obtener los compuestos, luego para transformar estos compuestos en los diferentes tipos de probetas y finalmente para realizar los diferentes ensayos programados y poder analizar los resultados obtenidos; una descripción completa de cada

material, reactivo, equipo, accesorio y proceso requerido para esta tesis se podrá encontrar en el Capítulo 3 de este documento donde se describe la Parte Experimental de la Tesis.

CAPÍTULO 2

2. NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA Y NANOARCILLAS.

2.1 Introducción General a los Nanocompuestos de Polímeros.

Los minerales han sido usados en conjunto con polímeros por décadas. El uso de un nuevo tipo de compuestos llamados nanocompuestos se esta incrementando debido a sus propiedades únicas comparadas a las de los materiales compuestos tradicionales (Figura 2.1).

La nanotecnología se considera una de las tecnologías claves más importantes del siglo XXI. La nanotecnología permite desarrollar plásticos a la medida para aplicaciones muy específicas, o desarrollar nanocompuestos basados en nanoarcillas (nanopartículas de organoarcillas), las que se mezclarán con

polímeros tradicionales, desarrollando otro grupo de materiales con aplicaciones más específicas y óptimas que los polímeros puros.

Los expertos están convencidos de que la nanotecnología cambiará nuestras vidas de forma casi tan radical como las telecomunicaciones lo hicieron en el siglo XX.

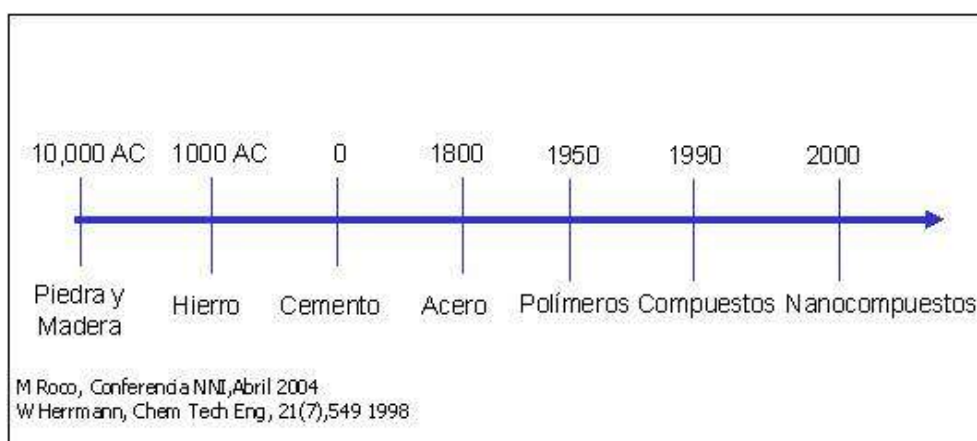


FIGURA 2.1. EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES

Es importante considerar que los nanocompuestos permiten obtener una significativa modificación y mejoramiento del desempeño de los polímeros con solamente la adición de un pequeño porcentaje en peso (wt.%) de compuestos inorgánicos laminados de tamaño nanométrico. De esta manera se mejoran propiedades tales como el módulo de tensión, permeabilidad y la resistencia, los cuales pueden

ser duplicados, y la temperatura de ablandamiento o ignición caliente también se incrementa significativamente.

Los nanocompuestos son básicamente combinaciones de polímeros y de minerales, en donde los últimos se encuentran altamente dispersos en los primeros. En este caso nos referiremos a las nanoarcillas las cuales son ciertos tipos de minerales que tienen la capacidad de exfoliarse en capas con grosores del orden un nanómetro (esto es, de una millonésima de milímetro). El ancho y el largo de las plaquetas pueden tener dimensiones más grandes (de 100 a 1000 nanómetros). Por esta razón, se afirma que los minerales de los nanocompuestos tienen una relación muy alta entre longitud y espesor (aspect ratio, en inglés), y que de esta manera el contacto entre ellos y los polímeros se hace a través de áreas superficiales muy altas.

Al existir un área de interacción muy alta entre el aditivo mineral y el polímero, se desarrollan propiedades también excepcionales en el compuesto como son una mayor resistencia al calor, un módulo elástico alto, baja viscosidad, estabilidad dimensional, buena apariencia de la superficie y propiedades de barrera mejoradas; todo esto con niveles de aditivo del orden del 2% al 6% en peso.

Con rellenos minerales normales usados para obtener compuestos, los niveles de adición deben superar el 30% para obtener resultados que son una fracción pequeña de lo que se logra en los nanocompuestos, de aquí la importancia de usar rellenos a escala nanométrica.

En la Figura 2.2 se establece una comparación entre las micropartículas que forman un compuesto y la nanopartículas que forman un nanocompuesto.

En el caso de las nanoarcillas, llamadas también organoarcillas, podemos decir que su desarrollo es antiguo, sin embargo, en la actualidad se han optimizado los procedimientos para la preparación y obtención de las mismas aumentando la eficiencia del proceso. Las organoarcillas tradicionalmente han sido utilizadas como absorbedores de aceites, sensores o modificadores reológicos de pinturas, plásticos y grasas.

Las nanopartículas más utilizadas hasta la fecha son las derivadas del mineral natural montmorillonita (mezclas hidratadas de alúmina y sílica); las cuales son materiales de naturaleza hidrofílica, pero su superficie es tratada con sales de amonio (pequeñas cadenas entre

placa y placa (Ver Figura 2.2) para hacer la organoarcilla compatible con los materiales poliméricos. Estas sales de amonio u otros componentes similares originan diferentes tipos de nanoarcillas dependiendo del reactivo químico con que sean tratadas o modificadas. El mineral disperso forma plaquetas con una alta relación de aspecto, las cuales actúan como buenas barreras al flujo de gases y vapores.

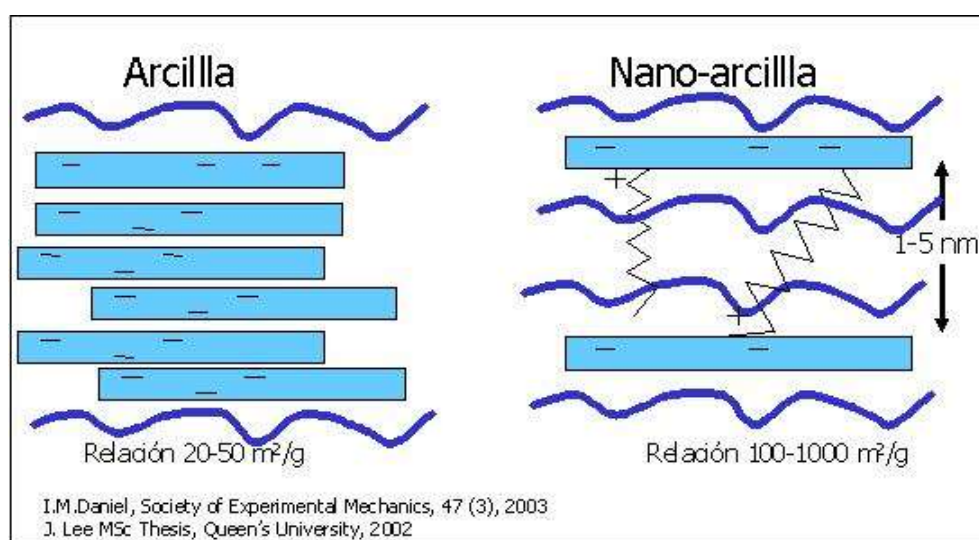


FIGURA 2.2. PARTÍCULAS DE ARCILLA Y DE NANOARCILLA.

Existen investigaciones que documentan que el nivel de barrera obtenido depende de la relación de aspecto de las plaquetas y aglomerados resultantes en el compuesto final, del grado de dispersión o distribución uniforme que tengan las nanoarcillas en la matriz del polímero y de la forma en que estén ordenadas y

orientadas; particularmente, de qué tan perpendiculares estén a la dirección de flujo del gas, vapor de agua, resultados que se obtienen de acuerdo al tipo de proceso con que se ha fabricado el nanocompuesto.

La Figura 2.3 compara las capacidades de permeabilidad a los gases y vapor de agua entre un compuesto normal y un nanocompuesto, además al lado derecho de la figura se puede observar el camino tortuoso que deben tomar a las moléculas permeantes para pasar a través de una película de material nanocompuesto de matriz polimérica y relleno con nanoarcillas.

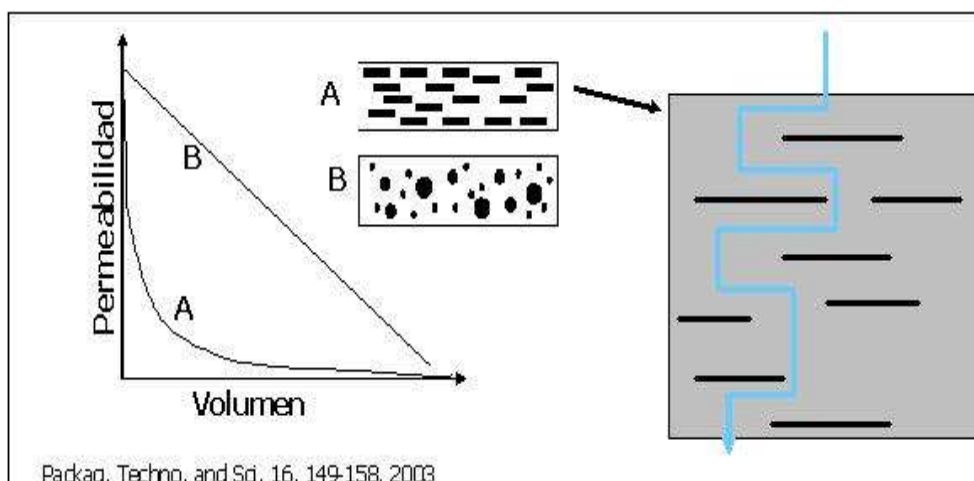


FIGURA 2.3. COMPARACIÓN DE LA PERMEABILIDAD CON RESPECTO AL TIPO DE RELLENOS: A (NANOARCILLAS) Y B (RELLENOS NORMALES).

En la Figura 2.4 se observa el grado de dispersión y distribución de las nanoarcillas (líneas oscuras) en la matriz de polímero (color gris). A mayor dispersión y mejor distribución son mejores las propiedades mecánicas y de barrera obtenidas.

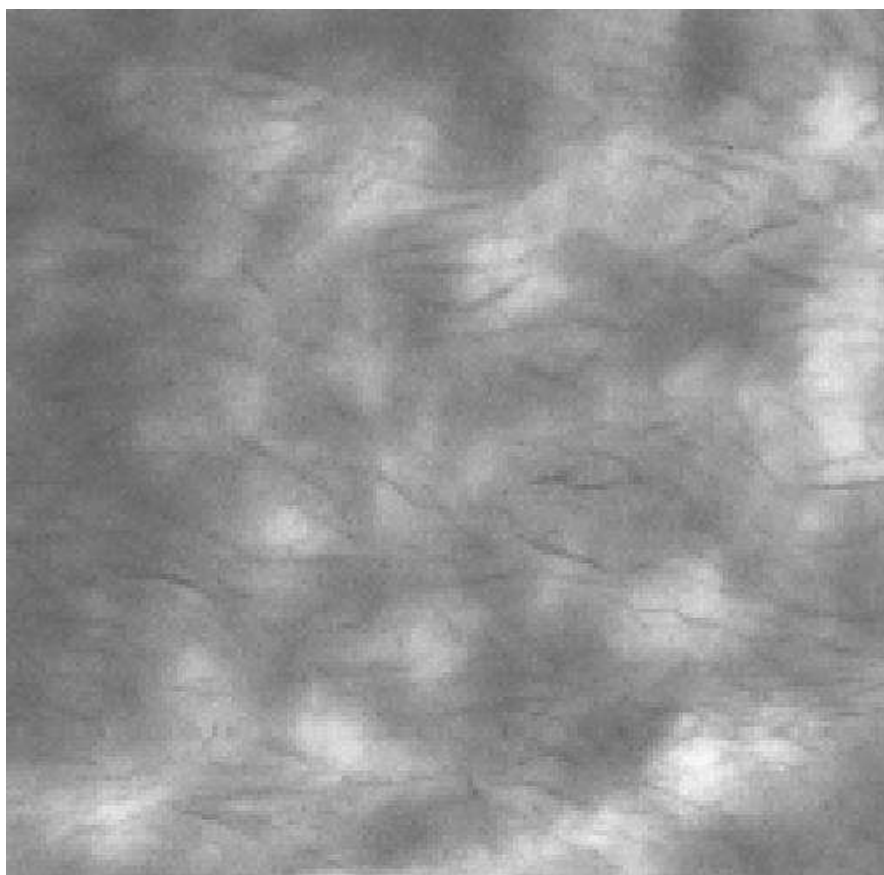


FIGURA 2.4. VISTA MICROSCÓPICA UTILIZANDO UN TEM (TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY).

Como se observa en la Tabla 1 los desarrollos comerciales y aplicaciones han estado encaminadas hacia el desarrollo de

nanocompuestos tipo barrera basados en los siguientes polímeros:
 PET (Polietilen Tereftalato), PP (Polipropileno), Epoxy y Nylon (PA).

TABLA 1. TECNOLOGÍAS DE BARRERA EXISTENTES EN EL MERCADO.

Table 1. Summary of suppliers and the barrier technologies they are developing or have introduced in the market				
Supplier	Barrier technology	Trade name	Application	Development status
Lawson Mardon	Coating/SiO _x	Ceramis	Film	Commercial
4P Ronsberg	Coating/SiO _x		Film	Commercial
Mitsubishi	Coating/SiO _x		Film	Commercial
TetraPak	Coating/SiO _x	Glaskin	Bottles (inside)	Commercial
Toppan	Coating/SiO _x		Bottles (inside)	Commercial
Krones	Coating/SiO _x	Bestpet	Bottles (outside)	Commercial
Fraunhofer	Coating/organic-inorganic	Ormocer	Film	Laboratory
Amcor (Akerlund and Rausing)	Coating/Hydrocarbon		Film	Development
Swiss industry/EMPA	Coating/Hydrocarbon		Film	Development
Sidel	Coating/Hydrocarbon	ACTIS	Bottles (inside)	Commercial
Kirin	Coating/Hydrocarbon	DLC	Bottles (inside)	Commercial
DSM/Fraunhofer	Coating/melamine		Film	Laboratory
Ticona	New polymer/LCP	Vectran	Film	Commercial
Procter & Gamble	New polymer/PHBH	Nodax		Commercial
Dow Chemical	New polymer/epoxy	BLOX	Film and bottles	Commercial
TetraPak/Dow	New polymer/epoxy	Sealica	Bottles (outside)	Commercial
DuPont	Blend/EVOH and PE			Development
BP Amoco	Blend/Polyketone			Development
Superex Inc	Blend/LCP and PET or PA		Films and bottles	Commercial
Eastman	Blend/PEN & PET		Bottles	Commercial
Nanocor/Amcol Inc.	Nanocomposites	Nanomer		Development
EMS Chemie	Nanocomposites/PA		Film	Commercial
Ube	Nanocomposites/PA		Film	Commercial
Allied Signal	Nanocomposites/PA			Development
Bayer	Nanocomposites/PA			Development
Honeywell	Nanocomposites/PA	Aegis		Commercial
ICI/DuPont	Nanocomposites/PET		Film	Development
Eastman	Nanocomposites/PET		Bottles	Development
TetraPak	Nanocomposites/PET		Bottles	Laboratory
ICI	Nanocomposites/melamine		Bottles (outside)	Development
PPG Industries	Nanocomposites/epoxy		Bottles (outside)	Development
PPG Industries	Organic coating/epoxy	Bairocade	Bottles (outside)	Commercial

En el campo de los polímeros de barrera podemos encontrar en la Tabla 1 a los principales proveedores de las tecnologías basadas en nanocompuestos ya sean de arcillas o de otros componentes junto con sus productos estrella en el mercado.

2.2 Descripción General de la Nanoarcilla

Las arcillas han sido reconocidas como rellenos potencialmente útiles en matrices poliméricas para formar compuestos. Pureza, capacidad de intercambio de cationes y el aspect ratio son las características más importantes de las arcillas.

Entre los minerales desarrollados para servir como agentes activos en los nanocompuestos está la montmorillonita, una arcilla tipo esmectita.

La montmorillonita tiene la característica de ser hidrofílica, lo que dificulta su exfoliación completa y dispersión dentro de los polímeros convencionales que suelen tener un carácter hidrófobo. Por esta razón, normalmente se modifica la montmorillonita a través de sustitución de sus iones de sodio por iones de amonio orgánico, dando como resultado un complejo organo-arcilloso que si es compatible con los materiales plásticos, de manera que las

plaquetas individuales pueden dispersarse más fácilmente en la matriz polimérica (Ver Figura 2.5).

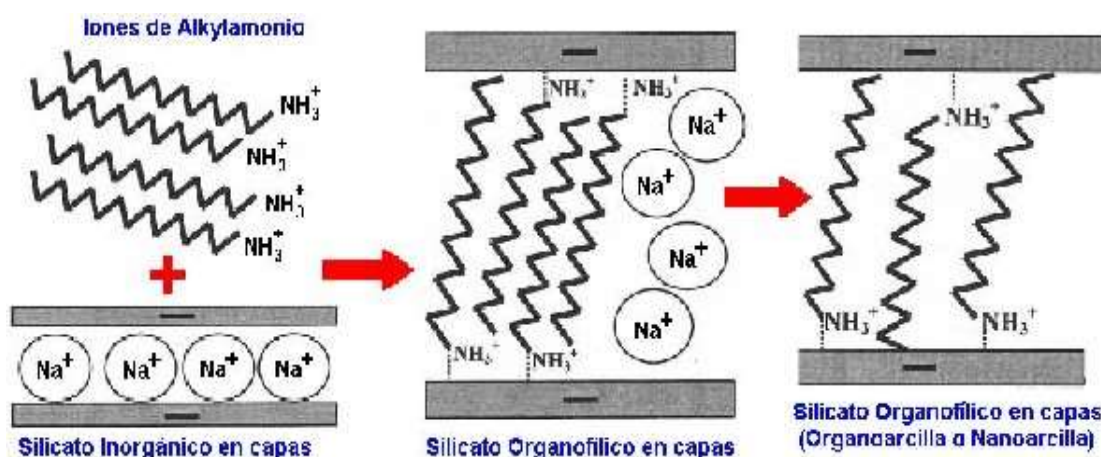


FIGURA 2.5. PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE ARCILLA SÓDICA A NANOARCILLA MEDIANTE EL USO DE SALES DE ALKYLAMONIO.

Las arcillas tipo esmectita son una clase de arcillas laminadas que se pueden hinchar bajo el efecto del agua, además tienen una significativa capacidad de intercambio de cationes, la cual está alrededor de 80 meq / 100 g (esto significa que existen 80 meq de cationes intercambiables por cada 100 g de arcilla).

La unidad fundamental inorgánica de este tipo de arcilla está compuesta por dos capas tetrahedrales de silicato que encierran en

forma de sándwich a una capa metálica central octahedral (Figura 2.6)

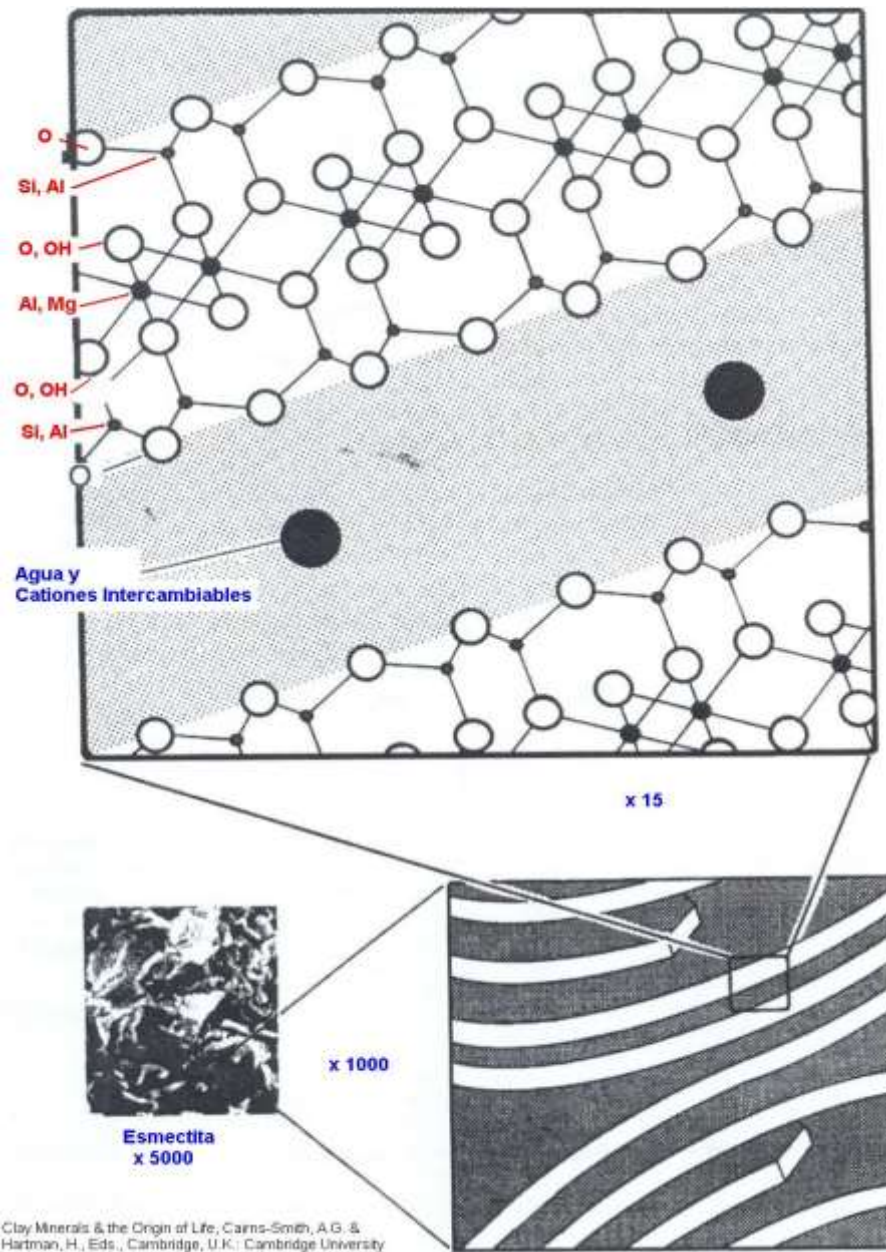


FIGURA 2.6. REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UNA ARCILLA ESMECTITA TIPO MONTMORILLONITA.

Nótese que la distancia entre una superficie basal a la siguiente es llamada “Espacio basal”. Las arcillas naturales tienen espacios basales en el rango de 1.2 a 2.0 nm, dependiendo del tipo de catión y de la cantidad de agua presente. Esta habilidad de poder hincharse es una de las más importantes características de la arcilla tipo esmectita; de hecho, el hinchamiento es muy grande en algunos casos, como por ejemplo la presencia de grandes concentraciones de macromoléculas, en este caso, las láminas de arcilla pierden las fuerzas de interacción entre ellas, no se observan espacios basales y se dice entonces que el sistema se encuentra exfoliado.

Con respecto a lo que se refiere a la seguridad y salud al usar nanomateriales algunos estudios se han encaminado últimamente a señalar el peligro que conlleva usar este tipo de pequeñas partículas, debido a que ya ha sido demostrado que cuando el tamaño de las nanopartículas es menor a 100 nm. ellas pueden entrar al cuerpo por la respiración e incluso a través de la piel, lo cual conlleva un riesgo potencial para la salud.

No obstante, los problemas reales que este tipo de materiales pueden causar no necesariamente están ligados a su composición, más bien se encuentran directamente relacionados con su tamaño.

Esto significa que la pregunta acerca de seguridad se encuentra aún sin respuesta para materiales aparentemente inocuos como la montmorillonita.

2.2.1 Propiedades Físicas de la Nanoarcilla.

El término nanoarcilla se usa habitualmente con diferentes significados; desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayoría, cuyas propiedades físicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 100 nm).

La nanoarcilla es un material natural modificado que cuando se mezcla con agua en la cantidad adecuada se convierte en una pasta plástica.

Desde el punto de vista económico las nanoarcillas son un nuevo grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas y genéticas y con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones que se derivan de acuerdo al tratamiento con que han sido generadas.

En forma general se puede decir que la montmorillonita posee las mismas características estructurales que el talco o la mica, y por ende posee las mismas propiedades físicas de éstas. Su origen es volcánico y está constituida principalmente por partículas de sílice y alúmina.

Las más importantes aplicaciones industriales de las nanoarcillas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades derivan, principalmente, de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 5 nm).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de cargas en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, las nanoarcillas presentan un valor elevado de área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados.

Debido a la peculiar estructura de las nanoarcillas (espesor de las partículas minerales de solo 1 nm. y dimensiones como el largo y ancho mayores a 100 nm.), los valores del aspect ratio de las partículas puede variar entre 200 a 1000. Además, gracias a su muy pequeño tamaño y espesor, un solo gramo puede contener más de un millón de partículas individuales del elemento mineral.

Entre las principales propiedades físicas de la montorillonita, la más relevante de todas es su alta capacidad de hinchamiento en fluidos orgánicos tales como las pinturas, esto se debe a los iones alkylamonium con los cuales es tratada (gracias a su también alta capacidad de intercambio catiónico CEC). El resto de sus propiedades más relevantes se describen a continuación.

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las nanoarcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. Su área superficial se ha tomado generalmente de 750 m²/g, este valor se ha derivado directamente del valor de aspect ratio que define a este tipo de arcillas.

La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad fundamental de las organoarcillas tipo esmectitas. Son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros cationes existentes en las soluciones acuosas envolventes. Esto significa que pueden captar ciertos cationes (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) y aniones (S₄O₂⁻, Cl⁻, P₄O₃⁻, NO₃⁻, etc.) y retenerlos en un estado intercambiable, es decir que estos iones pueden intercambiarse por otros cationes o aniones si las arcillas son tratados con una solución acuosa de dichos iones.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral

puede absorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. El valor de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g) de las nanoarcillas se encuentra alrededor de los 80 meq/100 g.

La hidratación e hinchamiento y la deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las nanoarcillas, y su importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras.

Cuando el catión interlaminar es Sodio, las organoarcillas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Calcio o Magnesio como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será más reducida.

En lo que respecta a la plasticidad, se puede decir que las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una “envoltura” sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño, elevada área superficial y alta capacidad de hinchamiento. Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria

entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

2.2.2 Propiedades Químicas de la Nanoarcilla.

Las nanoarcillas son arcillas naturales modificadas con cationes orgánicos para ser usadas como rellenos en matrices poliméricas.

El intercambio de los cationes inorgánicos intercambiables (de la arcilla) por iones tipo onium (procedentes de las sales de alkylamonium con que las arcillas son tratadas) en las superficies de la galería de las arcillas tipo esmectita sirve para emparejar la polaridad de superficie de arcilla con la polaridad del polímero y para expandir las galerías de la arcilla.

Las organoarcillas usadas en esta tesis son arcillas tipo montmorillonita modificadas obtenidas de Southern Clay Products, a saber: Cloisite 20A y Cloisite 30B. El rango de polaridad de estas organoarcillas es mostrado en la Figura 2.7.

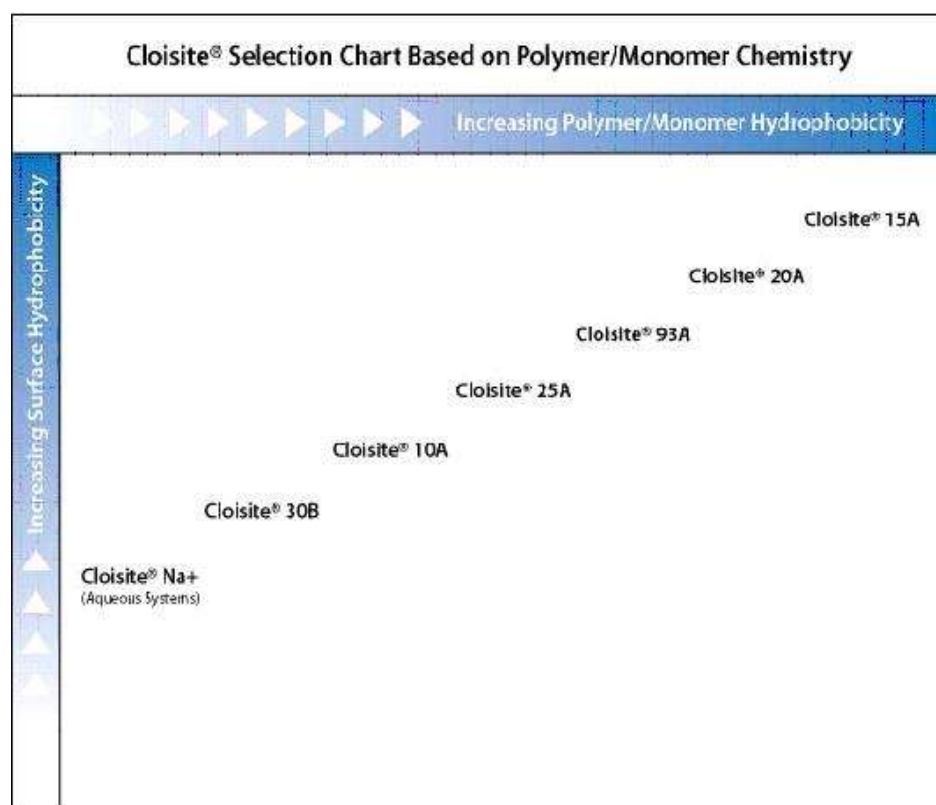


FIGURA 2.7. RANGO DE POLARIDAD DE LAS NANOARCILLAS (TOMADO DE WWW.NANOCLAY.COM).

La modificación de la polaridad de la arcilla para proveer el carácter organofílico a la misma es un requerimiento esencial para la exitosa formación de los nanocompuestos basados en polímeros/nanoarcilla. La arcilla organofílica puede ser formada a partir de arcilla hidrofílica normal mediante un intercambio de iones con un catión orgánico tal como el ya mencionado anteriormente ión alkylomonium (Figura 2.8).

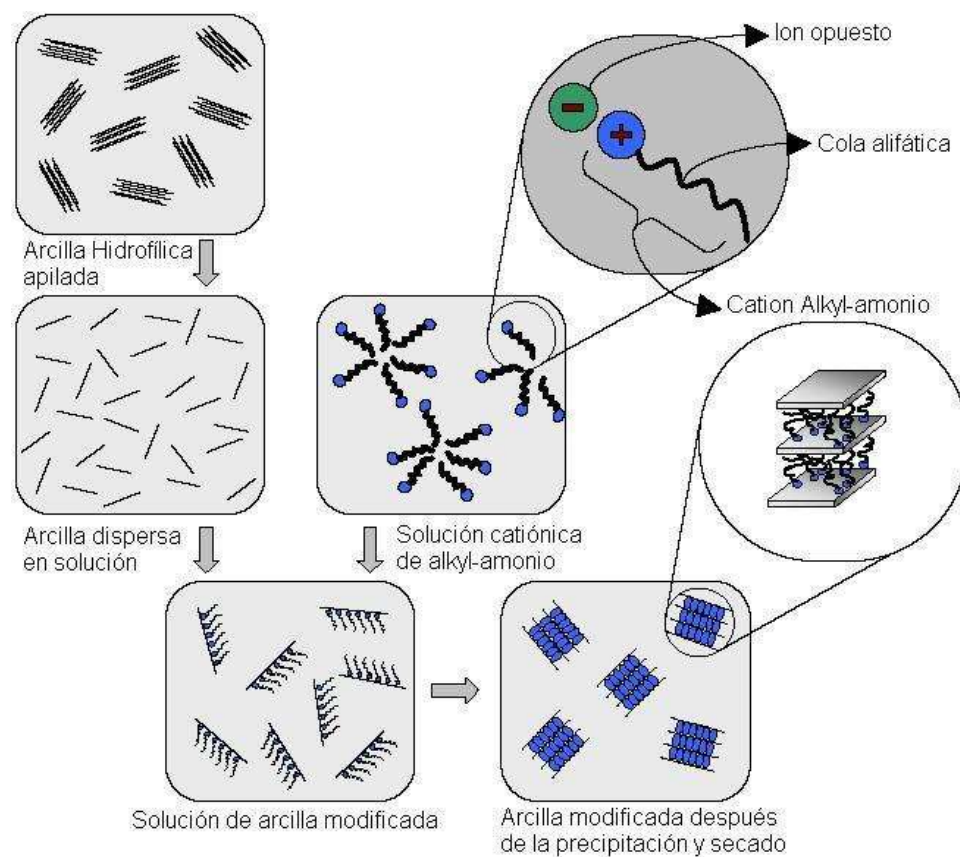


FIGURA 2.8. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL TRATAMIENTO DE SUPERFICIE DE LA ARCILLA.

Si observáramos la estructura de la montmorillonita, veríamos que las láminas de arcilla se apilan unas a las otras como si fueran un mazo de naipes. Una fórmula idealizada para la montmorillonita, en su versión basada en aluminio sería:



La versión simplificada de la fórmula anterior, más utilizada por fines prácticos y de aplicación, es la siguiente:



La fórmula anterior es simplemente una aproximación práctica de la formula idealizada en la cual podemos observar que existe un exceso de cargas negativas entre las láminas cristalinas, esta carga negativa se da por los cationes tipo alcalinos que residen en la región de las galerías en la arcilla natural. Estos iones son: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , etc., y se encuentran ilustrados en la Figura 2.9 que se ve a continuación.

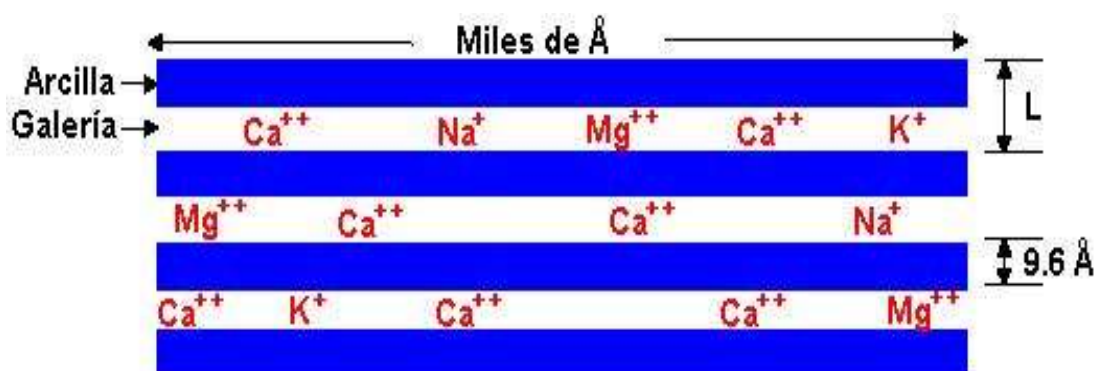


FIGURA 2.9. ESTRUCTURA DE CUATRO LÁMINAS CRISTALINAS DE ARCILLA TIPO MONTMORILLONITA.

Una sola lámina de montmorillonita esta formada por dos capas tetrahedrales de dióxido de silicio que forman un sándwich en medio del cual se encuentra una capa octahedral metálica formada generalmente por Magnesio y Aluminio.

Una sustitución isomórfica de los átomos de silicio por átomos de aluminio en las láminas cristalinas es lo que genera el exceso de carga negativa*. La cantidad de carga negativa es lo que caracteriza a cada tipo de organoarcilla y es definida a través de la Capacidad de Intercambio de Carga (Charge Exchange Capacity), CEC por sus siglas en inglés.

El valor de CEC para montmorillonita depende de cual sea el origen mineral de la arcilla, pero un valor típico es de 0.9 a 1.2 meq/g.

Una descripción mas clara de la estructura atómica y arreglo cristalino de la montmorillonita se encuentra descrita en la Figura 2.10.

* E.P. Giannelis. *JOM (Journal of Minerals, Metals and Material Society)*, **44(3)**, 28, (1992).

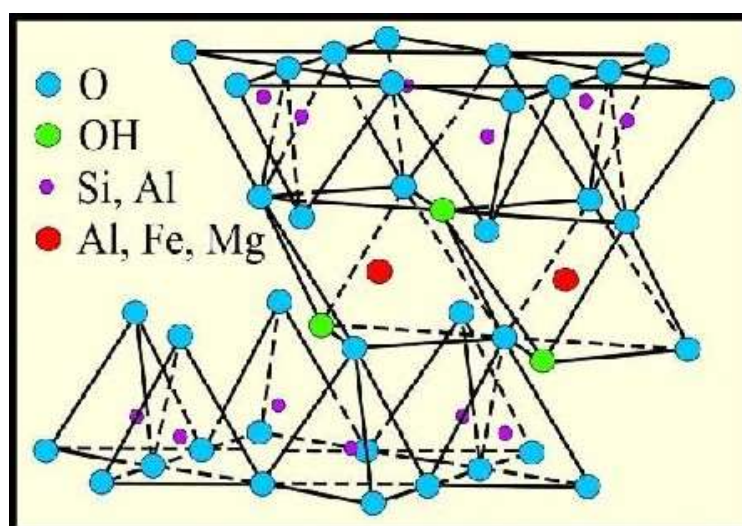
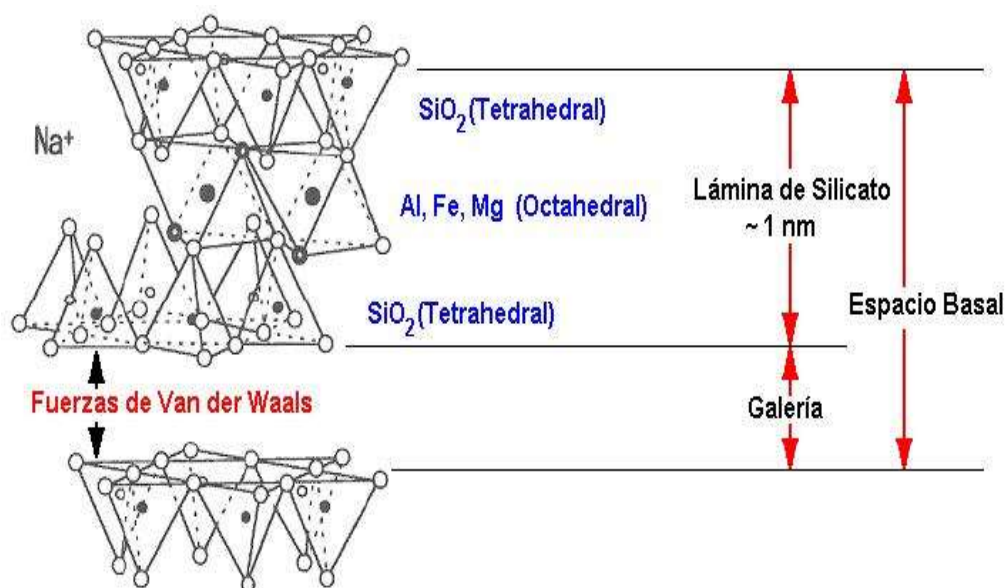


FIGURA 2.10. ESTRUCTURA IDEALIZADA DE LA MONTMORILLONITA MOSTRANDO EL ARREGLO DE LÁMINAS TIPO 2:1 (2 CAPAS DE SILICATO Y UN NÚCLEO METÁLICO).

2.3 Descripción General de las Resinas Epóxicas.

Las resinas epóxicas son polímeros termoestables que se produjeron comercialmente por primera vez en 1974. Su aceptación por la industria de los recubrimientos de superficies fue prácticamente inmediata debido a que es posible componer con ellas recubrimientos, que, cuando se aplican y curan adecuadamente, presentan una excepcional combinación de rigidez, dureza, alta temperatura de distorsión en caliente, estabilidad térmica y ambiental, y una respetable resistencia al creep, además una alta capacidad de adherencia, flexibilidad, resistencia a la abrasión, a la mayoría de los solventes y al ataque químico.

La pintura epóxica es una pintura de dos componentes en envases separados: el componente A, una resina epóxica y el componente B, un endurecedor o agente de curado. La mezcla de las partes por volumen o por peso del componente A, con una o varias partes por volumen o por peso del componente B (dependiendo de la especificación del fabricante), produce al aplicarse una capa sólida, dura, resistente a aguas dulces o saladas, ácidos débiles, álcalis, solventes alifáticos y temperaturas de 120° C en seco y 80° C a 100° C en inmersión aproximadamente.

La resina epóxica es generalmente preparada a partir de un compuesto difenol, en particular el compuesto llamado Bisfenol A, que es un compuesto polar, razón por la cual resina también es polar, lo que asegura su adhesión a superficies metálicas o polares.

Al momento de secarse la pintura se dan dos tipos de procesos, uno es la evaporación de los solventes y el otro es la reacción química que se produce entre la resina epóxica del componente A y el endurecedor puede ser una poliamida o una poliamina en otros casos, que se entregan como componente B.

Las pinturas curadas con poliamidas, como es nuestro caso, tienen una alta flexibilidad de película, pero una baja resistencia a los álcalis, su curado es más lento que con otro tipo de agentes endurecedores pero su vida útil es mucho mayor.

Las pinturas curadas con polieter diaminas, tienen mejor resistencia a los disolventes y a los ácidos que los curados con poliamidas, además de ser los agentes de curado recomendados para pinturas que van a prestar servicios en ambientes de inmersión o compuestos para aplicaciones estructurales con requerimientos de flexibilidad.

La reacción en este tipo de pinturas comienza en el momento que se mezclan los dos componentes y es rápida en las primeras horas, por eso la vida útil de estos productos es del orden de 4 a 6 horas a temperatura ambiente, y luego la reacción se vuelve lenta. En estos casos se utiliza el término "curado" del producto. Las propiedades de resistencia mecánica y química finales se alcanzan generalmente una semana (7 días) después de preparada y aplicada la pintura.

El epóxico después de haberse curado completamente a temperatura ambiental se vuelve un plástico sólido de alta resistencia química para ser una pintura curada al ambiente.

Para obtener los mejores resultados con las resinas epóxicas el producto debe ser utilizado en condiciones secas con humedad baja (inferior al 65%) y la temperatura entre 15° C y 30° C. Como guía general, por cada 10° C de elevación o descenso de la temperatura ambiental, el tiempo de aglutinación o tiempo de gelación se reduce a la mitad o se duplica respectivamente.

Respecto al Tiempo de Curado, el período de transición de una mezcla epóxica del estado líquido al sólido se conoce como el tiempo de curado. La velocidad de la reacción y el tiempo total de

curado varían y dependen de la temperatura y la masa de la mezcla y puede dividirse en tres fases que se describen a continuación.

El tiempo sin reacción es el período de la mezcla de resina/endurecedor en el estado líquido y en el cual se puede trabajar con ella. Observando la Figura 2.11, esta fase corresponde a los cuadros A (donde se realiza la mezcla) y B (inicio de la reacción química dentro de las primeras horas de vida del compuesto).

Fase inicial del curado, es aquella en la que el epóxico pasa del estado líquido al estado de aglutinación o gelación. En esta etapa el epóxico ya no es pegajoso pero es todavía posible hacerle una mella con la uña del pulgar. En la Figura 2.11 esta fase corresponde al cuadro C.

En la Fase final del curado, el epóxico se ha curado ahora al estado sólido y ha desarrollado el 90% de su resistencia definitiva. El epóxico continuará curándose durante varios días hasta que terminen todas las reacciones químicas. En la Figura 2.11 esto corresponde al cuadro D.

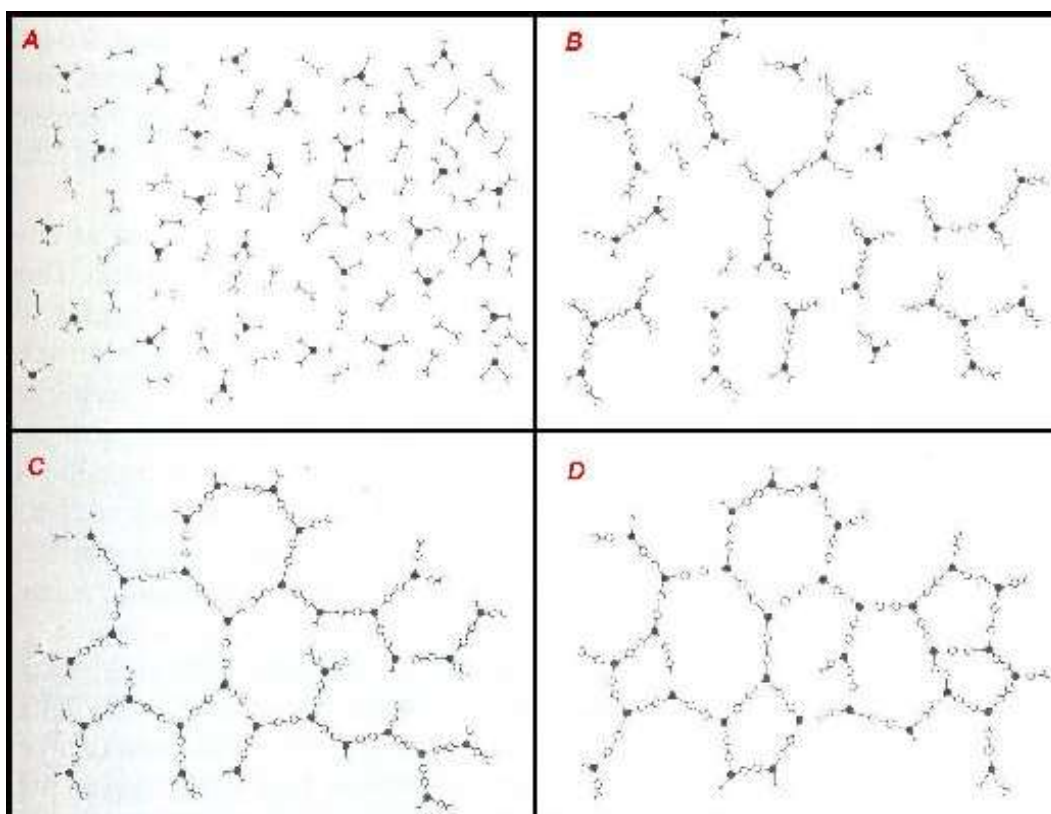


FIGURA 2.11. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA EN DOS DIMENSIONES DEL CURADO DE UNA RESINA EPÓXICA TERMOESTABLE DURANTE TODAS SUS FASES (A, B, C, D).

Las resinas epóxicas son ampliamente usadas en la industria como recubrimientos, adhesivos y compuestos, como protección interior y exterior de tanques que van a contener disolventes alifáticos, soda, aguas dulces o saladas, crudos calientes, estructuras, maquinaria y equipos industriales; barcos, puentes, instalaciones marinas y

portuarias, plataformas de perforación, tuberías y objetos metálicos en atmósferas con alta contaminación industrial.

Su aplicación más común es como primera capa de pintura (imprimador) o sea que es la pintura que va de fondo y en contacto directo con el sustrato metálico y sobre ella va la pintura que da el acabado final.

Las resinas epóxicas han llegado a ser ahora uno de los tipos más importantes usados como recubrimiento de superficies, así como en plásticos, aislamientos eléctricos, adhesivos y laminados para papel, telas de vidrio y otros tejidos.

2.2.3 Propiedades Físicas de las Resinas Epóxicas.

Las propiedades físicas de los sistemas epóxicos se basan principalmente en el tipo de agente endurecedor o curador con que son mezcladas, y en los agentes modificadores como son cargas, pigmentos, solventes, etc., los cuales proveen inherentemente diferentes propiedades a la resina.

Entre las principales propiedades físicas que se pueden describir en forma general para las resinas epóxicas curadas mediante poliamidas y poliaminas tenemos las siguientes:

- Alta resistencia a la humedad, y a la intemperie.
- Buena resistencia a la abrasión.
- Tienen un cierto grado de permeabilidad al agua.
- Buena resistencia a la exposición continua al agua, incluso a elevadas temperaturas.
- Tienen un acabado opaco o de bajo brillo.
- Resistencia al calor hasta los 120° C en seco y hasta los 80° C en inmersión aproximadamente.
- Gran durabilidad.
- Bajo porcentaje de encogimiento durante y después del curado.

En nuestro caso, la principal propiedad a ser analizada es la resistencia a la absorción de agua y la transmisión de vapor, en cuyo caso la resistencia de los recubrimientos basados en resinas epóxicas es sobresaliente.

En sistemas epóxicos curados mediante aminas la cantidad de agua absorbida es aproximadamente el 0.66 % en peso después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente. Largos periodos de inmersión no muestran un

incremento significativo como el descrito anteriormente, ya que después de las primeras 24 horas de inmersión en agua se produce saturación y los niveles de absorción de agua del sistema disminuyen drásticamente.

La transmisión de vapor de agua para films con un espesor de 10 mils (10^{-3} pulgadas) es aproximadamente de 2 g. por cada 100 pulgadas cuadradas luego de 24 horas de iniciada la prueba a 35° C y con un presión diferencial de 42 mm Hg.

Los sistemas epóxicos han sido evaluados en condiciones de servicio y se ha encontrado que ya sea un sistema epóxico curado mediante poliaminas o mediante poliamidas, ambos poseen una excelente resistencia a la corrosión siempre y cuando sean preparados adecuadamente en las cantidades descritas por los fabricantes.

TABLA 2. PRINCIPALES PROPIEDADES Y COSTO RELATIVO DE POLÍMEROS COMERCIALES (2).

Material	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Densidad (kg/m ³)	Costo Relativo
Polipropileno	35	1.5	900	1.0
PVC	55	3.5	1400	1.0
Polietileno	12	0.2	900	0.7
PTFE	21	1.0	2100	20.0
Poliéster	100	7.0	1500	2.0
Epóxicos	250	14.0	1800	3.0
Sinnot RK, <i>Coulson & Richardson's Chemical Engineering</i> Vol 6, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000, Pg. 301				

Haciendo una comparación entre los principales tipos de polímeros usados comúnmente en la industria podemos observar la Tabla 2 en la cual se proveen valores comparativos de propiedades físicas y costos relativos entre Polipropileno, Polietileno, PVC, PTFE, Poliéster y Epóxicos.

2.2.4 Propiedades Químicas de las resinas epóxicas.

Las propiedades químicas de las resinas epóxicas y de los sistemas que forman de acuerdo al tipo de agente endurecedor con que son curadas son muy variadas. Sus principales propiedades químicas se encuentran descritas en forma general a continuación:

Ácidos inorgánicos, se ha encontrado que los recubrimientos de resinas epóxicas tienen una buena resistencia a la mayoría de los ácidos inorgánicos no oxidados; sin embargo, la concentración y la temperatura son factores limitantes para su resistencia. Generalmente, si el recubrimiento va a estar sujeto a exposición continua se recomienda espesores de recubrimiento de 7 o más mils de espesor (1). En equipos y estructuras que se encuentren expuestas a atmósferas ácidas o continuos derramamientos de este tipo de ácidos, las

resinas epóxicas han mostrado buena durabilidad y resistencia para casi todas las formulaciones a temperatura ambiente. Específicamente no resisten el ácido sulfúrico con concentraciones mayores al 60% y tampoco el ácido nítrico en concentraciones superiores al 10%.

Condiciones de oxidación, las resinas epóxicas no son recomendadas generalmente para condiciones severas de oxidación tales como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, ácido crómico, y soluciones de peróxido de hidrógeno o hipoclorito de sodio.

Ácidos orgánicos, en forma general los recubrimientos de resinas epóxicas son resistentes al contacto con ácidos grasos excepto a altas temperaturas.

Álcalis, las resinas epóxicas curadas mediante poliaminas presentan generalmente una buena resistencia a los álcalis y a las sales alcalinas, inclusive en periodos largos de inmersión continua en soluciones de soda cáustica concentrada a altas temperaturas (aprox. 93°C). Los sistemas

epóxicos curados mediante poliamidas no son recomendados ya que no presentan gran resistencia a los álcalis.

Soluciones salinas, los recubrimientos de resinas epóxicas presentan buena resistencia a la mayoría de las soluciones salinas y pueden ser usados a temperaturas hasta los 82° C aproximadamente (1).

Solventes, los sistemas curados al ambiente mediante poliaminas tienen una buena resistencia a los alcoholes, solventes alifáticos, aromáticos y ketones, pero no se recomienda una prolongada exposición a solventes más activos, este sistema solo puede soportar salpicaduras o derramamiento de solventes activos. La resistencia de los sistemas epóxicos curados mediante poliamidas depende del tipo de ácido graso con que la resina es modificada.

Aceites, los recubrimientos de resinas epóxicas, en general, son resistentes a todos los aceites comunes ya sean minerales, animales o vegetales; y no sufren alteraciones al contacto con gasolina, diesel, lubricantes y otros hidrocarburos alifáticos.

En lo que respecta a la toxicidad, esta depende de la formulación del fabricante, pero curados adecuadamente, los films de resinas epóxicas no son tóxicos y son apropiados para usar con productos alimenticios.

2.4 Nanocompuestos de nanoarcilla en matriz epóxica.

Debido al muy reciente nacimiento de los nanocompuestos, no es posible aún encontrar esta palabra si la buscamos en un diccionario químico. Sin embargo es perfectamente conocido que los nanocompuestos de polímero-nanoarcilla representan una nueva clase de plásticos derivados de la incorporación de nanopartículas dentro de los polímeros.

Los nanocompuestos de polímero-nanoarcilla se dividen en dos grandes subgrupos de acuerdo al grado en que los rellenos se encuentran dispersos en la matriz, estos son: Intercalados y Delaminados o Exfoliados. A pesar de esto existe una tercera categoría que es una mezcla de los dos anteriores y forma los Sistemas Intercalados-Exfoliados. En la Figura 2.12 se puede apreciar los diferentes grados de dispersión de un nanocompuesto.

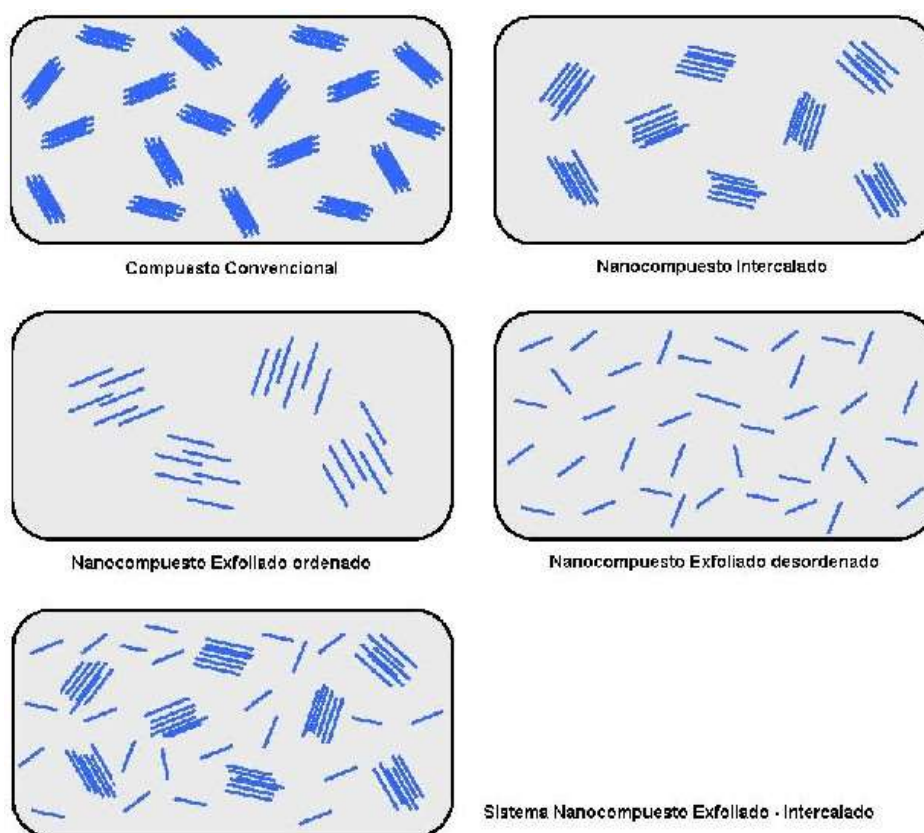


FIGURA 2.12. NIVELES DE DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS (LÍNEAS) EN UN NANOCOMPUESTO DE MATRIZ EPÓXICA.

Los nanocompuestos intercalados de polímeros y nanoarcillas son conocidos por tener cadenas solas de polímero ampliamente extendidas entre las láminas de la arcilla dentro de la región de la galería. Las láminas de arcilla se encuentran muy bien ordenadas periódicamente y en estructuras apiladas conformadas típicamente por 5 o más láminas individuales. El proceso de intercalación puede ser monitoreado mediante el rastreo o seguimiento del incremento

del espacio basal, ya que las galerías deben expandirse para poder albergar a las grandes moléculas del polímero.

La estructura exfoliada de un nanocompuesto se caracteriza porque las láminas de nanoarcilla se encuentran idealmente bien dispersas de manera aleatoria (respecto a la orientación) dentro de la matriz polimérica. En este caso las láminas de arcilla han perdido su estructura apilada y su orientación, y si la estructura llega a ser realmente exfoliada entonces no existirán espacios basales en el nanocompuesto o estos espacios serán muy grandes (nanocompuestos exfoliados-ordenados). La Figura 2.13 muestra dos compuestos exfoliados de montmorillonita y resinas epóxicas.

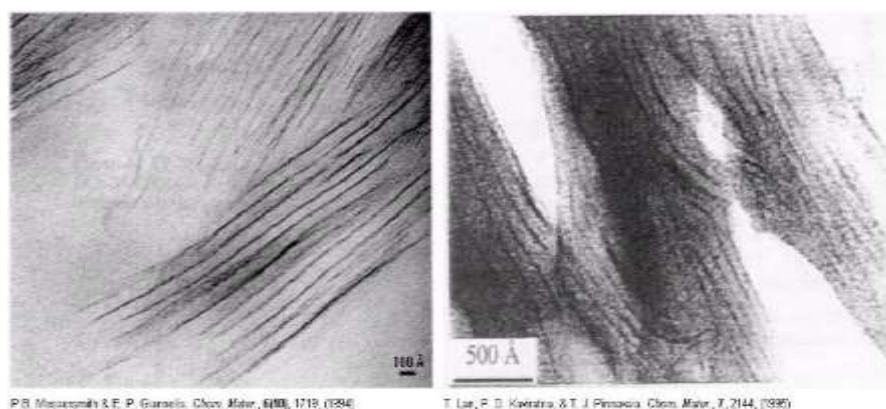


FIGURA 2.13. IMÁGENES TEM DE UN NANOCOMPUESTO DELAMINADO DE EPÓXICO-NANNOARCILLA. (IZQ.) NANOCOMPUESTO PREPARADO POR GIANNELIS, (DER) NANOCOMPUESTO PREPARADO POR PINNAVAIA.

Ya que es difícil distinguir entre un nanocompuesto intercalado y un exfoliado, la literatura define un parámetro para determinar que tipo de compuesto se tiene, el cual es el espacio entre las láminas de nanoarcilla (L), que es el Espacio Basal en la Figura 2.10.

En general, la literatura define un nanocompuesto intercalado como aquel que tiene un Espacio Basal " L " menor a 60 Å, mientras que un nanocompuesto exfoliado tiene espacios basales mayores a 60 Å. Lógicamente estos números no son líneas de división absolutas entre estos dos tipos de nanocompuestos.

Los sistemas nanocompuestos Intercalados – Exfoliados no son más que una mezcla entre los dos anteriores, donde las láminas de nanoarcilla se encuentran algunas dispersas aleatoriamente y otras apiladas.

2.5 Propiedades Físicas de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.

En el caso de las propiedades físicas de los nanocompuestos, el tamaño de las partículas de relleno es una de las cosas más importantes.

La mayoría de las propiedades físicas y la barrera a los gases son considerablemente mejoradas cuando estas infinitesimales partículas interactúan a nivel molecular. Alcanzar una mezcla cercana al nivel molecular es una de las principales metas debido a que en el contexto de los polímeros, un nanocompuesto es una mezcla cercana al nivel molecular de moléculas de resina y partículas de arcilla a nanoescala.

Específicamente, la incorporación de organoarcillas dentro de polímeros ha sido demostrada que mejora las propiedades físicas y de barrera de los últimos*♦.

Este mejoramiento en las propiedades de barrera se da como resultado de una estructura exfoliada dentro de la matriz epóxica, lo cual significa que las láminas individuales de nanoarcilla separadas y bien dispersas dentro de la matriz polimérica generan un camino tortuoso de traspasar para las moléculas penetrantes (Figura 2.14).

* Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1259, (1993).

♦ X. Kornmann, L. Berglund, y E. P. Giannelis. *Polym. Eng. Sci.* **38(8)**, 1351, (1998)

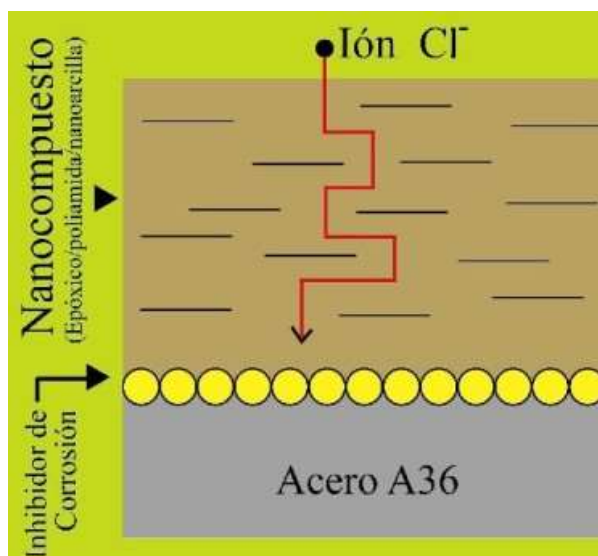


FIGURA 2.14. CAMINO TORTUOSO DE LAS MOLÉCULAS A TRAVÉS DEL NANOCOMPUESTO.

Básicamente el trabajo de las nanoarcillas es mejorar la durabilidad de la pintura epóxica y aumentar sus propiedades de barrera al impedir la difusión del agua a través de la capa de material epóxico.

Sin embargo, aparte de la estructura exfoliada, es posible que se de otro tipo de estructura que es mucho más frecuente en este tipo de nanocompuestos, esta es la estructura intercalada. Obviamente el mejoramiento de las propiedades de barrera será menos pronunciado por su estructura intercalada, debido a la dispersión no uniforme de la nanoarcilla en la matriz polimérica y por ende a la

falta del camino tortuoso que se encuentra presente en los compuestos exfoliados.

Una completa dispersión optimiza el número de elementos de refuerzo (laminas individuales) que son capaces de soportar una carga aplicada o agrietamientos por deflexión. La Figura 2.15 muestra esquemáticamente como se mejoran las propiedades de barrera, la resistencia química, y la permeabilidad a los solventes en un nanocompuesto exfoliado orientado debido al camino tortuoso de las moléculas a través del nanocompuesto impidiendo la difusión.

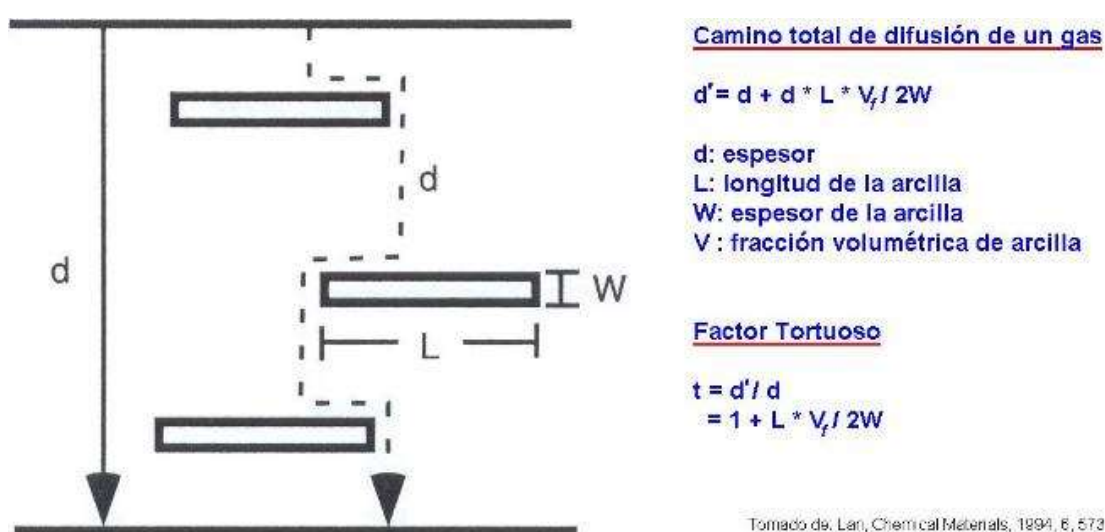


FIGURA 2.15. MODELO DEL CAMINO DE LA DIFUSIÓN DE UN GAS A TRAVÉS DE UN NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO – NANOARCILLA EXFOLIADO.

En el caso de que el nanocompuesto se encuentre en estado exfoliado desordenado (láminas orientadas aleatoriamente) el camino tortuoso sería aún mayor que en el caso anterior.

TABLA 3. PROPIEDADES MECÁNICAS DE EPÓXICOS Y DE NANOCOMPUESTOS DE ARCILLA EN MATRIZ EPÓXICA (3).

Sistema	% peso (arcilla)	Esfuerzo de tensión (MPa)	Módulo de tensión (MPa)	Esfuerzo de compresión (GPa)	Módulo de compresión (GPa)
Epoxi puro	0	1.1	3.8	75	1.40
NAP Epoxi^a	5.0	1.5 – 3.5	6.0 – 9.5	79 – 81	1.50 – 1.56
NAP Epoxi^a	10.0	2.8 – 6.0	8.5 – 17	83 – 88	1.68 – 1.76
^a Los rangos en los datos ocurren debido a que se usaron varios tipos de MMT premodificadas para generar esta tabla. NAP: Nanocompuesto de arcilla - polímero					

Como se muestra en la Tabla 3, la presencia de nanoláminas de arcilla tipo montmorillonita en estado exfoliado incrementa los valores de Esfuerzo de Tensión y el Módulo con respecto al elastómero epóxico puro. El efecto de reforzamiento en el sistema es claramente dependiente de la carga de arcilla. Sustanciales mejoramientos en estas características han sido observados con cargas pequeñas entre el 5 y el 10 % en peso; precisamente el

mejor balance entre el incremento de la dureza y la rigidez del compuesto se da con cargas en el rango antes descrito.

Aunque diferentes tipos de arcillas pueden ser usados para la formación de nanocompuestos, dependiendo de las diferentes propiedades requeridas para el producto final, la arcilla tipo montmorillonita es la más común usada y la que ha sido más ampliamente estudiada, por esta razón los valores descritos en tablas y referencias siempre son relativos a este tipo de arcilla.

2.6 Propiedades Químicas de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.

En lo que respecta a las propiedades químicas de los nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas no existe muchos datos reportados o referencias en la literatura acerca de mejoras obtenidas, ya que los principales estudios están dirigidos a determinar las mejoras físicas y mecánicas de estos compuestos, no las químicas.

Lo que se puede determinar de la literatura es que las nanoarcillas mejoran la capacidad de resistencia química de los compuestos debido a su baja reactividad a la mayoría de los ácidos ya sean

orgánicos o inorgánicos, aceites, solventes, álcalis, soluciones salinas y óxidos. No existen porcentajes determinados de estas mejoras a los cuales referirnos, por lo tanto son generalmente tomados como los mismos valores de los compuestos formados a base de resinas epóxicas y curados mediante poliaminas o poliamidas sin tener en su estructura nanoarcillas.

En lo que respecta a la toxicidad de los nanocompuestos se ha determinado que esta es la misma que tendría la resina epóxica curada, ya que las organoarcillas son completamente seguras en su uso, es decir no presentan ninguna amenaza tóxica.

2.7 Ventajas de los Nanocompuestos vs. Compuestos tradicionales.

En general, el uso de nanoarcillas como relleno para matrices poliméricas epóxicas tiene muchos puntos de interés. Particularmente, el reconocimiento de las ventajas que ofrecen los nanocompuestos para el mejoramiento de las propiedades de barrera de los polímeros, ha llevado a la migración de esta tecnología a la industria de los recubrimientos protectivos y de los empaques rígidos y flexibles de plástico.

En una observación, se reportó que un 1% de nanoarcilla provocó la disminución de cerca del 30% en la permeabilidad del oxígeno a través de un tipo de nylon. La saturación del efecto se alcanza en algunos casos con aplicaciones de únicamente el 3% de agente activo.

Sin embargo, al usar nanoarcillas como relleno de matrices poliméricas epóxicas conlleva una gran variedad de mejoras, tales como:

- Incremento del esfuerzo de tensión y del módulo de Young.
- Incremento de la rigidez dinámica.
- Mejoramiento de la Retardancia a la Flama.
- Incremento de la barrera a los gases (Oxígeno y Dióxido de Carbón), permeación al agua e hidrocarburos (gasolina, metanol y solventes orgánicos).
- Baja densidad del compuesto.
- Buenas propiedades estéticas como claridad y brillo.
- Mayor resistencia al rayado aun con cargas bajas (1-5 wt.%).
- Gran incremento en la rigidez y la HDT con una baja pérdida de resistencia al impacto.

Las ventajas primordiales de los nanocompuestos sobre los compuestos convencionales son en el campo de las propiedades mecánicas y de barrera a gases y vapor de agua. Mejoras que se consiguen con cargas muy bajas de organoarcillas a escala nanométrica, evitando así los problemas que se dan en los compuestos convencionales que necesitan de altos porcentajes de cargas en su estructura para obtener resultados iguales a los de los nanocompuestos, haciendo a estos últimos la opción más viable para el desarrollo e innovación de nuevos materiales.

Los nanocompuestos presentan un incremento similar en el esfuerzo y módulo de tensión con cargas que van del 3 al 5% de rellenos a escala nanométrica comparados con las cargas del 20 al 60% de rellenos tradicionales como caolín, silicatos, talcos, o carbón negro necesarias para alcanzar estos mismos incrementos. Esto derivaría en ventajas tales como polímeros más livianos y gran transparencia.

Con nanocompuestos en su estructura, los polímeros presentan un incremento en las propiedades de barrera a la humedad, solventes, vapores químicos, gases como el O_2 y sabores. Se sabe que la forma de la partícula afecta las propiedades de barrera de los polímeros.

Los polímeros presentan una alta Temperatura de Distorsión Caliente (HDT) con la adición de un pequeño porcentaje de nanocompuestos, los cuales incrementan la temperatura a la cual el polímero empieza a ablandarse. Esta propiedad es crítica para aplicaciones automotrices.

Los polímeros termoplásticos son más reciclables. Esto se debe a que las nanoarcillas mejoran la capacidad de reciclaje de los compuestos. Los productos fabricados con fibra de vidrio típicamente no pueden ser reciclados para la misma aplicación, ya que las fibras se dañan durante el proceso de reciclaje, cosa que no pasa con las nanoarcillas.

Los polímeros pueden ser teñidos fácilmente, debido a su naturaleza coloidal, su alta área superficial y al tratamiento superficial de la montmorillonita, esta puede ser teñida fácilmente dentro del plástico.

La apariencia de las partes pintadas es mejor comparada a los compuestos tradicionales. Las partículas de nanocompuestos son mucho más pequeñas que los agentes de refuerzo tradicionales, por lo tanto la superficie es mucho más lisa y uniforme.

2.8 Aplicaciones potenciales de los Nanocompuestos basados en resinas epóxicas.

Debido a que los nanocompuestos superan las propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua y gas de los compuestos tradicionales, dos tipos de aplicaciones han sido explotadas y comercializadas extensamente para los nanocompuestos de polímeros y nanoarcillas: en el sector automotriz y aeronáutico y en el sector de los empaques rígidos y flexibles.

El 30% de la producción de plásticos a nivel latinoamericano esta vinculada al sector de los empaques y los recubrimientos, los cuales son los mercados emergentes más propensos a utilizar los nanocompuestos, entre sus principales productos tenemos los siguientes:

- Bebidas carbonatadas.
- Botellas de cerveza.
- Compuestos aeroespaciales de alto desempeño.
- Productos farmacéuticos.
- Compuestos automotrices de alta resistencia.

- Componentes electrónicos.
- Productos de higiene y aseo.
- Industria de recubrimientos industriales y de construcción.

Realmente es en el campo automotriz es donde inicia el estudio y desarrollo de los nanocompuestos siendo los investigadores de la Toyota los primeros en desarrollar nanocompuestos con la idea de producir un compuesto más resistente y liviano. Las propiedades mecánicas y térmicas de este compuesto desarrollado por la Toyota se pueden apreciar en la Tabla 4 descrita a continuación.

TABLA 4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DEL NYLON 6 Y NANOARCILLAS.

Tipo de Compuesto	% de arcilla	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Módulo de Tensión (MPa)	Resistencia al Impacto (KJ/m²)	HDT (°C) a 18.5 kg/cm²
Nano-compuesto	4.2	107	2.1	2.8	146
Compuesto	5.0	61	1.0	2.2	89
Nylon	0	69	1.1	2.3	65
<i>Kojima, J. of Material, Res, 8, 1185 – 89, (1993)</i>					

La industria automotriz y aeronáutica se ha convertido en una de las mayores usuarias de nanocompuestos produciendo componentes de

poliamida 6 (Nylon 6), polipropileno con altas temperaturas de deflexión bajo carga (HDT), y materiales epóxicos de alto rendimiento para aplicaciones tanto en interiores como en exteriores de los automóviles y aeronaves.

El mercado existente de nanocompuestos es aún muy pequeño con un consumo promedio mundial de unos cuantos cientos de toneladas por año, sin embargo, un análisis publicado en dos reportes de **Bins & Associates**^{^*} prevee que para el 2010 se dará un importante crecimiento del mercado por arriba de los millones de toneladas anuales comercializadas solo en América del Norte, con un valor estimado de más de 4 billones de dólares.

El desarrollo de los nanocompuesto ha llevado primeramente a la comercialización de nanoarcillas. Estas nanoarcillas pueden ser obtenidas o formuladas de diferentes formas; por lo tanto el rango de nanocompuestos y sus propiedades únicas es amplio.

[^] Bins & Associates, *Nanocomposite Market Opportunities*,
<http://www2.powercom.net/~bins>.

* Bins & Associates, *Overview of Nanocomposite Opportunities*,
<http://www2.powercom.net/~bins>.

El mercado norteamericano de nanoarcillas esta dominado por dos compañías: Southern Clay, de Gonzáles, Texas y Nanocor, de Arlington Heights, Illinois. Sin embargo existen otras compañías que han llegado a comercializar exitosamente las nanoarcillas como PolyOne, de Avon Lake, Ohio; RTP Co., de Winona, Minnesota; Rockwood Specialties y la empresa alemana Sud-Chemie. Todas estas compañías se han asociado en algunos casos con compañías productoras de materia prima plástica, este es el caso de BASF y Southern Clay Products, quienes ya han desarrollado nanocompuestos para la General Motors.

Sin embargo, los usos potenciales de nanocompuestos basados en una variedad de matrices poliméricas serán el resultado del mejoramiento de las propiedades mecánicas (módulo de Tensión y módulo de Young), estabilidad dimensional, estabilidad a la temperatura, y el mejoramiento de capacidad de barrera a los gases (particularmente oxígeno), permeación al agua e hidrocarbones (gasolina, metanol, y solventes orgánicos), de acuerdo a los requerimientos que tenga el usuario del producto o a las prestaciones que el compuesto tenga que dar en servicio.

Siendo un país de amplios recursos costeros como el Ecuador, el uso de nanoarcillas y pinturas epóxicas anticorrosivas puede tener un tremendo impacto en la industria de recubrimientos protectivos y un amplio rango de aplicaciones.

Usando nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas se puede alargar la vida útil de las estructuras expuestas a ambientes salinos. Una de las características primordiales de las pinturas es su baja permeabilidad, al adicionar nanoarcillas en su estructura se espera poder reducir el ingreso o paso de oxígeno, humedad o iones de cloruro a través de la resina, convirtiendo al recubrimiento en una capa protectora de altas prestaciones en ambientes agresivos.

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Descripción de Materiales y Reactivos.

Los materiales y reactivos necesarios para fabricar los nanocompuestos han sido determinados a partir de la literatura existente consultada.

A continuación se describen los reactivos y materiales necesarios para fabricar nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas, su uso, aplicación y cantidades necesarias son descritas en el procedimiento experimental descrito en la Sección 3.3 de esta misma tesis, a saber:

Resina epóxica; donada por Pinturas Unidas es un compuesto derivado a partir de un difenol, conocido químicamente como

DGEBA (Diglycidyl ether bisphenol A) por sus siglas en inglés y cuya estructura química se encuentra ilustrada en la Figura 3.1.

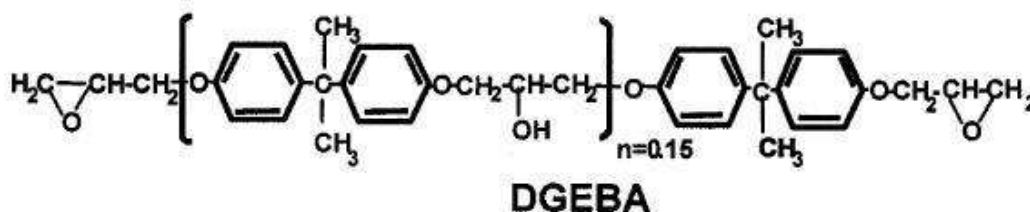


FIGURA 3.1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA RESINA EPÓXICA.

Esta resina llamada YD-127 es una resina líquida tipo estándar fabricada por la empresa KUKDO CHEMICALS, e importada por Pinturas Unidas para fabricar su pintura epóxica. Las principales características de esta resina son:

- Buena estabilidad y calidad.
- Bajo contenido de solventes volátiles.
- Mínimo encogimiento al reaccionar.
- Excelente solubilidad en solventes comunes.
- Es capaz de mezclarse con pigmentos y con una gran cantidad de rellenos ya sean orgánicos, inorgánicos o metálicos.
- Buena compatibilidad con otras resinas.
- Buena estabilidad en almacenamiento.

- Excelentes propiedades mecánicas y eléctricas debido a su bajo contenido de cloro y estabilidad dimensional.
- Alta resistencia al agua, a los químicos y al desgaste.
- Alta adhesión a los metales y cementos.
- Equivalente epóxico (en peso): 180 – 190 g/eq.
- Viscosidad (Viscosímetro Brookfield): 8000–11000 cps a 25° C.
- Contenido de cloro hidrolizado (% en peso): 0.05 max.

Los contratipos comerciales de esta resina son:

- Resina EPON 827 fabricada por SHELL CHEMICALS.
- Resina ARALDITE 6005 fabricada por CIBA.
- Resina DER 330 fabricada por DOW CHEMICALS, y
- Resina 37-139 fabricada por EPOTUF.

Esta resina puede ser curada con varios tipos de agentes endurecedores como son: poliamidas, poliaminas aromáticas, poliaminas alifáticas y compuestos anhídridos, y su uso general es como imprimador o primer epóxico en contacto con la superficie.

La pintura epóxica fabricada por Pinturas Unidas a partir de la resina antes mencionada (KUKDO YD 127) es conocida en el mercado

como pintura 1431 Rojo óxido, y su Hoja Técnica se encuentra en el Apéndice A de esta tesis.

Como dato relevante se tiene que conocer que el contenido final de resina epóxica pura en la pintura fabricada por Pinturas Unidas es del 45% en peso, el resto de componentes como son rellenos, solventes, pigmentos, etc., forman el 65% restante.

Agente de Curado Poliamida tipo DC-010, donado por Pinturas Unidas es un agente endurecedor fabricado también por KUKDO CHEMICALS, e importado por Pinturas Unidas. Las resinas poliamidas ocupan un 60% del total de agentes endurecedores utilizados para curar pinturas a temperatura ambiente.

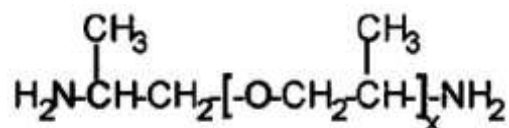
El agente curador conocido como G -725 es producido a partir de la condensación de Ácido Dimer y Poliaminas, y posee un grupo amino que reacciona con la resina epóxica. Es menos tóxico, menos volátil y más fácil de manipular que las poliaminas puras. También tiene una larga vida una vez envasado y puede ser mezclado y combinado en grandes cantidades. El agente curador posee una buena capacidad de adhesividad debida a su alta plasticidad y resistencia al desgaste y a los golpes.

Este agente curador tipo Poliamida presenta una baja reactividad comparado con los agentes Poliamina, y es ampliamente usado en una gran cantidad de campos como son: obras civiles, obras estructurales y como recubrimiento protectorio. Las principales características de este agente de curado denominado por Pinturas Unidas como DC-010 son:

- Valor total de aminos: 300 ± 20 mg KOH/g.
- Viscosidad (Viscosímetro Brookfield): 8000~12000 cps a 25° C.
- Valor de ácidos: 3 mg KOH/g max.
- Color (Gardner): 12 max.

El agente de curado tipo poliamida importado por Pinturas Unidas es conocido en el mercado como DC-010, y su Hoja Técnica se encuentra en el Apéndice A de esta tesis.

Agente de Curado Jeffamine D-230, donado por HUNSTMAN CORPORATION, es una Diamina Polieter con baja viscosidad, bajo color (casi incolora) y una moderada reactividad durante el curado epóxico. Su estructura química se encuentra ilustrada en la Figura 3.2 mostrada a continuación.



$$X = 2.6, \quad \text{Mw. 230}$$

FIGURA 3.2. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CURADOR JEFFAMINE D-230.

El efecto que producen los radicales metil (CH₃) pendants de la estructura da a las resinas curadas una relativamente alta capacidad de elongación, buena dureza y alta resistencia térmica. Este agente de curado puede ser mezclado con otros agentes de curado de alta viscosidad con la finalidad de reducir la viscosidad de los últimos. Las principales propiedades físicas de este agente curador se encuentran descritas a continuación:

- Viscosidad (Viscosímetro Brookfield): 9 cps a 77° F.
- Gravedad Específica: 0.948 a 20/20° C.
- Densidad: 7.9 lb/gal a 20° C.
- Punto de inflamación: 250° C.
- Contenido de Agua (% en peso): 0.1
- Contenido total de aminas: 8.4 meq/g.

El agente curador Jeffamine D-230 (32 phr: Parts per Hundred parts of Resin) debe ser mezclado completamente con la resina. El curado a elevada temperatura es preferible para desarrollar completamente las propiedades finales de la pintura, pero también se pueden obtener buenas propiedades si la pintura es curada a bajas temperaturas. Para temperatura ambiental, se puede adicionar un acelerador de curado como el Acelerador Huntsman 399. La Hoja Técnica del Agente Curador Jeffamine D-230 puede ser encontrada en el Apéndice B de esta tesis y una foto del mismo en su presentación de un litro puede ser observada en la Figura 3.3.



FIGURA 3.3. AGENTE CURADOR JEFFAMINE D-230.

Acetona, marca J. T. Baker, es un compuesto químicamente puro libre de metanol e impurezas reactivas. Su función es la de servir como solvente al momento de preparar los nanocompuestos.

Nanoarcilla Cloisite 20A, donada por Southern Clay Products Inc, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario. Su estructura química puede ser observada en la Figura 3.4.

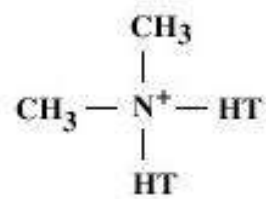


FIGURA 3.4. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA NANOARCILLA CLOISITE 20A (DONDE HT ES EL CEBO HIDROGENADO: HYDROGENATED TALLOW)

La nanoarcilla Cloisite 20A está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor de aprox. 1 nm. y dimensiones de 70 a 150 nm. en largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas tales como refuerzo, HDT y barrera. Sus propiedades típicas se encuentran descritas a continuación:

- Color: Blanco opaco.
- Modificador orgánico: 2M2HT (dimethyl, dihydrogenated tallow, Amonio cuaternario).

- Concentración del modificador: 95 meq / 100 g arcilla.
- Porcentaje de humedad < 2%.
- Porcentaje de peso perdido en ignición: 38%.
- Gravedad específica: 1.77 g/cc.
- Espacio basal: $d_{001} = 24.2 \text{ \AA}$.

El tamaño típico de partículas secas, dado en micrones por unidad de volumen es:

- Menos del 10% son de 2μ .
- Menos del 50% son de 6μ .
- Menos del 90% son de 13μ .

La hoja técnica de la Nanoarcilla Cloisite 20A, puede ser encontrada en el Apéndice C de esta tesis y una foto de la misma se puede apreciar en la Figura 3.5.



FIGURA 3.5. NANOARCILLA CLOISITE 20A.

Nanoarcilla Cloisite 30B, donada por Southern Clay Products Inc, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario. Su estructura química puede ser observada en la Figura 3.6.

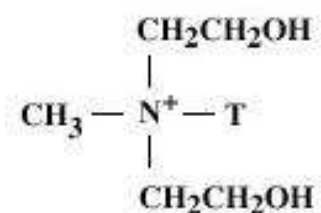


FIGURA 3.6. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA NANOARCILLA CLOISITE 30B (DONDE T ES EL CEBO: TALLOW).

La nanoarcilla Cloisite 30B está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica, hasta obtener placas con un espesor de aprox. 1 nm. y dimensiones de 70 a 150 nm. en largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas tales como refuerzo, HDT y barrera. Sus propiedades típicas se encuentran descritas a continuación:

- Color: Blanco opaco.
- Modificador orgánico: 2MT2EtOT (methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, Amonio cuaternario).

- Concentración del modificador: 90 meq / 100 g arcilla.
- Porcentaje de humedad < 2%.
- Porcentaje de peso perdido en ignición: 30%.
- Gravedad específica: 1.98 g/cc.
- Espacio basal: $d_{001} = 18.5 \text{ \AA}$.

El tamaño típico de partículas secas, dado en micrones por unidad de volumen es:

- Menos del 10% son de 2μ .
- Menos del 50% son de 6μ .
- Menos del 90% son de 13μ .

La hoja técnica y de seguridad de la Nanoarcilla Cloisite 30B, puede ser encontrada en el Apéndice C de esta tesis y una foto de la misma se puede apreciar en la Figura 3.7.



FIGURA 3.7. NANOARCILLA CLOISITE 30B.

Desecante Silica Gel, marca J. T. Baker, es un absorbedor de humedad con indicador de saturación. Su principal característica es el indicador de humedad que funciona cambiando de color el compuesto de acuerdo a la cantidad de humedad absorbida, la descripción de esta propiedad así como una foto del desecante (Figura 3.8) pueden ser observadas a continuación.

Cambio de Color:

- Azul: Desecante activado.
- Violeta: 10% de humedad absorbida.
- Rosa: 19% de humedad absorbida.
- Rosa pálido: 28% de humedad absorbida.



FIGURA 3.8. DESECANTE SILICA GEL.

Placas de Acero roladas en frío, obtenidas de NOVOACERO S.A. y con un espesor de 0.25 mm cumplen con la especificación descrita en la Norma ASTM D609 “Práctica para la preparación de Paneles de Acero rolado en frío para pruebas de Pintura, Barniz, Recubrimientos de conversión y Productos relativos a recubrimientos. Las placas fueron cortadas con dimensiones de 12 cm. x 7.5 cm. Una foto de los paneles se puede observar en la Figura 3.9.

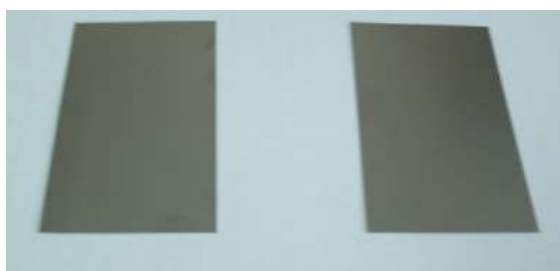


FIGURA 3.9. PANELES DE ACERO ROLADO EN FRÍO.

Agua destilada, obtenida en los laboratorios de la Facultad mediante un destilador marca BOECO.

Parafina de uso histológico, marca Histosec, es una parafina enriquecida con polímeros, que cumple con los requerimientos como agente sellador en la Norma ASTM D1653 – 03 “Métodos estándar de prueba para Transmisión de Vapor de Agua en Films de

Recubrimientos Orgánicos” , descrita en la Nota 1 del la Sección 7 de dicha Norma. La hoja técnica de la Parafina de uso histológico, puede ser encontrada en el Apéndice D de esta tesis y una foto de la misma se puede apreciar en la Figura 3.10.



FIGURA 3.10. PARAFINA DE USO HISTOLÓGICO.

3.2 Equipos y accesorios necesarios.

Los equipos y accesorios descritos en esta sección son aquellos necesarios para fabricar los nanocompuestos, y para aplicarlos sobre láminas de polietileno con la finalidad de obtener films o para aplicarlos sobre los paneles de acero rolado en frío para las pruebas de resistencia mecánica y cámara salina.

Los equipos y accesorios utilizados para realizar las diferentes pruebas a las que los nanocompuestos serán sometidos se encuentran descritos en la Sección 3.4 de esta Tesis.

Matraz Kitasato, marca SIMAX, fabricado de Pirex para que resista el calor y con capacidad de 1000 ml., resiste presiones de hasta 0.3 MPa.. Una foto del matraz se puede observar en la Figura 3.11.



FIGURA 3.11. MATRAZ KITASATO.

Higrómetro digital, con pantalla que muestra la temperatura y la humedad relativa del ambiente. Una foto del higrómetro puede ser apreciada en la Figura 3.12.



FIGURA 3.12. HIGRÓMETRO DIGITAL.

Balanza Analítica Digital, marca Sartorius, con una precisión de 0.1 mg (0.0001 g), prestada gentilmente por el Proyecto VLIR. Una foto de la balanza se puede observar en la Figura 3.13.



FIGURA 3.13. BALANZA ANALÍTICA DIGITAL.

Agitador Magnético, marca Cole Parmer, con estabilizador de temperatura, tiene un rango de velocidad de 60 a 1200 rpm, y un rango de temperatura de 30 a 380° C. Prestado gentilmente por el Proyecto VLIR. Una foto del agitador se encuentra ilustrada en la Figura 3.14.



FIGURA 3.14. AGITADOR MAGNÉTICO.

Recipiente de vidrio, con capacidad para 10 Litros, utilizado para almacenar probetas y diferentes componentes que necesitan ser secados o mantenidos en ambientes completamente secos. Dentro del recipiente se encuentra una cama de desecante Silica Gel que mantiene el ambiente interior completamente seco. Una foto del recipiente se puede observar en la Figura 3.15.



FIGURA 3.15. RECIPIENTE HERMÉTICO CON SILICA GEL.

Agitador Ultrasónico, conocido técnicamente como Procesador ultrasónico de alta intensidad con pulsador manual, es un equipo que genera ondas de presión dentro de los líquidos, esta acción forma millones de burbujas microscópicas (cavitación) que implosionan creando millones de ondas de impacto microscópicas; la acumulación de este efecto genera la dispersión de las moléculas sólidas dentro del líquido a ser mezclado. Una foto del equipo puede ser observada en la Figura 3.16.



FIGURA 3.16. AGITADOR ULTRASÓNICO.

Selladora de polímeros, usada para sellar los pouches de pintura para la prueba de Transmisión de Vapor de Agua, nos provee de un sello impermeable al aire y agua con un ancho de 5 mm. Una foto del equipo puede ser observada en la Figura 3.17.



FIGURA 3.17. SELLADORA DE POLÍMEROS.

Aplicador de película, tipo 8-Path Wet Film Applicator marca Gardco, es un equipo fabricado de acero inoxidable de forma

cuadrada con hendiduras con diferentes profundidades en cada uno de sus lados que nos permiten obtener el espesor de película deseado de acuerdo al lado del equipo que usemos desde 1 mil hasta 8 mils de espesor de película mojada. El ancho de película que nos proporciona este aplicador es de 50 mm. Una foto del equipo se ilustra en la Figura 3.18, y su hoja técnica puede ser encontrada en el Apéndice E de esta tesis.



FIGURA 3.18. APLICADOR DE PELÍCULA DE PINTURA.

3.3 Proceso a seguir para obtener el Nanocompuesto

Una vez obtenidos todos los materiales, reactivos, equipos y accesorios antes nombrados se procede a fabricar los nanocompuestos basados en resinas epóxicas y nanoarcillas siguiendo los procedimientos descritos en la literatura consultada.

Se van a fabricar 6 clases de compuestos: 2 compuestos tradicionales basados en resinas epóxicas sin nanoarcillas y con los dos tipos de agentes de curado y 4 nanocompuestos contiendo nanoarcillas tipo Cloisite 20A y Cloisite 30B y con los dos tipos de agentes de curado.

Dos tipos de procedimientos son descritos a continuación, el primer procedimiento destinado a mostrar la preparación de las placas de acero rolado en frío antes de ser pintadas. El segundo procedimiento encaminado a la fabricación de los compuestos tradicionales y de los nanocompuestos.

El procedimiento para fabricar los nanocompuestos (4, 5) fue escogido de la literatura consultada debido a que los autores utilizaron resinas epóxicas y agentes de curado del mismo tipo que los que se va a usar en esta tesis, y obtuvieron para esta clase de procedimiento nanocompuestos con niveles de dispersión exfoliados e intercalados desordenados.

El primer procedimiento nos indica el método de preparación y almacenamiento de las placas de acero rolado en frío a ser pintadas.

Este procedimiento consiste en la limpieza de las placas mediante la aplicación en su superficie de acetona con un paño o lienzo, a fin de remover todos los restos de suciedad, polvo y grasas que se encuentren presentes en la superficie. Luego la placa es lavada en agua fría con un jabón suave a fin de remover cualquier vestigio de solvente que haya quedado en la superficie.

Finalmente las placas son secadas usando una secadora de cabello y se les pasa un papel absorbente blanco sobre su superficie para verificar que estén completamente limpias (el papel debe seguir blanco luego de ser pasado sobre la superficie de las placas, si no lo está, el proceso de limpieza debe ser repetido).

Una vez terminada y comprobada la limpieza de las placas estas son inmediatamente almacenadas en el recipiente de vidrio con Silica Gel a fin de evitar que la humedad del ambiente actúe sobre su superficie.

Fotos relativas a este proceso se encuentran ilustradas en la Figura 3.19.



FIGURA 3.19. PROCEDIMIENTO PARA PREPARACIÓN DE PLACAS DE ACERO ROLADO EN FRÍO PARA SER PINTADAS.

El segundo procedimiento, destinado a la fabricación de compuestos tradicionales y de los nanocompuestos se describe a continuación:

El compuesto # 1, al que vamos a llamar **C1**, es un compuesto tradicional fabricado con la resina epóxica 1431 y el agente curador DC-010. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 4 : 1 en volumen respectivamente. O sea que por cada cuatro unidades de volumen de resina se tiene que adicionar una unidad de volumen de agente curador. Para su fabricación se usaron 60 ml. de resina epóxica a la cual se adicionaron 15 ml. de

agente curador DC-010. Se mezclaron los dos compuestos con una espátula durante un lapso de 5 minutos y luego se dejó reaccionar la pintura durante 15 minutos (tiempo de inducción) antes de aplicarla sobre los paneles de acero y sobre las láminas de polietileno utilizando el aplicador de película Gardco.

Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 27° C y con una humedad relativa del ambiente del 60%. Fotos relativas a este procedimiento se pueden ver en la Figura 3.20.



FIGURA 3.20. PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR COMPUESTO DE RESINA EPÓXICA Y AGENTE CURADOR DC-010.

El procedimiento para aplicar la pintura sobre los paneles de acero rolando en frío y sobre las láminas de polietileno (para obtener los films de pintura) consiste en colocar el aplicador de pintura Gardco sobre las placas o sobre el polietileno, según sea el caso, con el lado

que tenga la hendidura seleccionada por el usuario sobre el material a ser recubierto. Luego se coloca una pequeña cantidad de pintura dentro del aparato y se lo desplaza a una velocidad constante para obtener la película de recubrimiento deseada. Fotos relativas a este procedimiento se pueden observar en la Figura 3.21.



3.21. PROCEDIMIENTO PARA APLICAR EL COMPUESTO: (SUPERIOR) PLACAS DE ACERO, (INFERIOR) LÁMINAS DE POLIETILENO.

El compuesto # 2, al que vamos a llamar **C2**, es un compuesto tradicional fabricado con la resina epóxica 1431 y el agente curador Jeffamine D-230. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 100 : 31 (g) en peso respectivamente. O sea que por cada 100 g. de resina pura se tienen que adicionar 31 g de agente curador. Para su fabricación se usaron 40 g. de resina

epóxica a la cual se adicionaron 5.58 g. de agente curador Jeffamine (recordar que el contenido de resina pura en la pintura es solo del 45%). Ambos compuestos se pesaron en la balanza analítica. Se mezclaron los dos compuestos con una espátula durante un lapso de 5 minutos y luego se dejó reaccionar la pintura durante 15 minutos (tiempo de inducción) antes de aplicarla sobre los paneles de acero y sobre las láminas de polietileno utilizando el aplicador de película Gardco.

Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 28° C y con una humedad relativa del ambiente del 58%. Fotos relativas a este procedimiento se pueden ver en las Figuras 3.20 y 3.21 mostradas anteriormente.

Para fabricar los nanocompuestos se va a seguir los procedimientos descritos en la literatura indicada en la bibliografía (4, 5).

Un esquema básico describiendo la secuencia usada para fabricar los nanocompuestos y sus reacciones se ilustra en la Figura 3.22 mostrada a continuación.

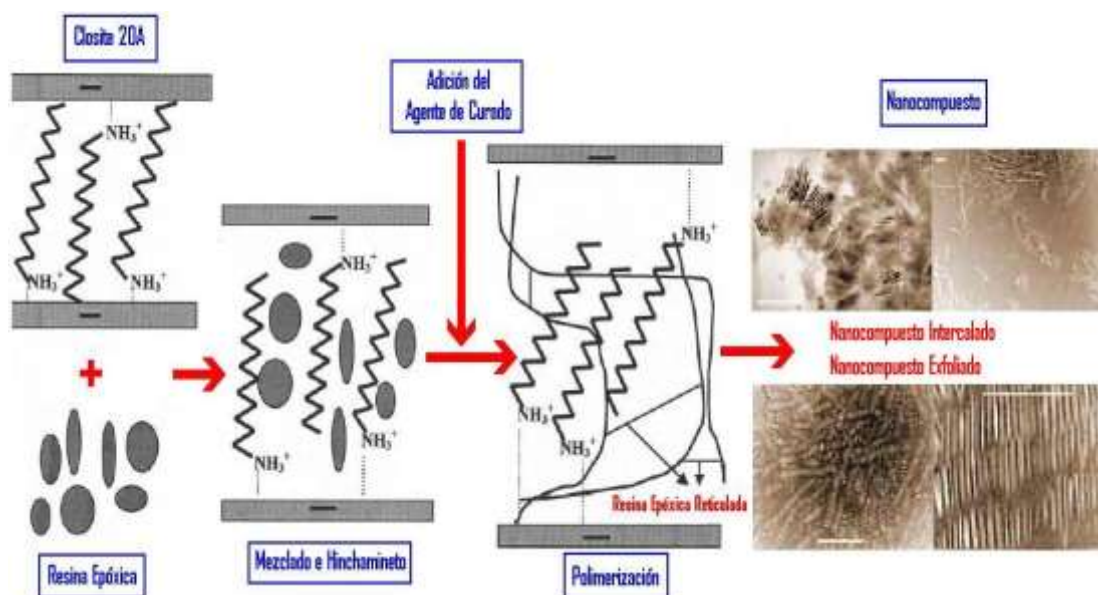


FIGURA 3.22. ESQUEMA DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOCOMPUESTOS.

El **nanocompuesto # 3**, al que vamos a llamar **NC3**, es un nanocompuesto fabricado con la resina epóxica 1431, el agente curador DC-010 y 5% en peso (en relación a la resina) de nanoarcilla Cloisite 20A. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 4 : 1 en volumen respectivamente. Para su fabricación se usaron 30 ml. de resina epóxica a la cual se adicionaron 7.5 ml. de agente curador DC-010 y 1.968 g de nanoarcilla Cloisite 20A. El proceso para fabricar el nanocompuesto se describe a continuación:

- Se tomaron 30 ml. de resina epóxica DC-010 y se pesaron en la balanza analítica obteniendo 39.36 g. de resina.
- Se pesaron 1.968 g. de nanoarcilla Cloisite 20A, equivalentes al 5% del peso de la resina.
- La nanoarcilla fue mezclada con 30 g de acetona químicamente pura durante 5 minutos utilizando el agitador ultrasónico a una amplitud del 50%.
- La mezcla de nanoarcilla y acetona fue adicionada a la resina epóxica para ser mezcladas mediante un agitador magnético durante un tiempo de 60 minutos a 1000 rpm. y 80° C de temperatura.
- Una vez terminado el tiempo de mezcla, el nanocompuesto fue colocado en un matraz Kitasato para ser desgasificado usando una bomba de vacío a una presión de – 80 kPa. y temperatura de 80° C durante 45 minutos.
- Una vez desgasificado el nanocompuesto se adicionaron 7.5 ml de agente curador DC-010, se mezclaron los componentes con una espátula durante 5 minutos y se dejó reaccionar durante 15 minutos (tiempo de inducción) antes de aplicarlo sobre las placas de acero y las láminas de polietileno con el aplicador Gardco, tal como se hizo en el procedimiento para el compuesto **C1** (Figura 3.21).

Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 27° C y con humedad relativa del ambiente del 65%. Fotos relativas a este procedimiento se pueden ver en la Figura 3.23.



FIGURA 3.23. PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR NANOCOMPUESTOS DE RESINAS EPÓXICAS Y NANOARCILLAS.

El nanocompuesto # 4, al que vamos a llamar **NC4**, es un nanocompuesto fabricado con la resina epóxica 1431, el agente curador DC-010 y 5% en peso (en relación a la resina) de nanoarcilla Cloisite 30B. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 4 : 1 en volumen respectivamente. Para su fabricación se usaron 48 ml (56.3918 g.) de resina epóxica a la cual se adicionaron 12 ml. de agente curador DC-010 y 2.82 g. de nanoarcilla Cloisite 30B mezclados con 45 g de acetona.

El proceso para fabricar el nanocompuesto **NC4** es el mismo descrito para fabricar el nanocompuesto **NC3** con las medidas y pesos respectivos descritos para este nanocompuesto. Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 26° C y con humedad relativa del ambiente del 68%.

Fotos relativas al proceso de fabricación del compuesto y al proceso de aplicación sobre las láminas de acero y de polietileno pueden observarse en las Figuras 3.23 y 3.21 respectivamente.

El nanocompuesto # 5, al que vamos a llamar **NC5**, es un nanocompuesto fabricado con la resina epóxica 1431, el agente curador Jeffamine D-230 y 5% en peso (en relación a la resina) de

nanoarcilla Cloisite 20A. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 100 : 31 (g) en peso respectivamente (recordar que el contenido de resina pura en la pintura es solo del 45%). Para su fabricación se usaron 50.03 g. de resina epóxica a la cual se adicionaron 6.98 g. de agente curador Jeffamine y 2.5015 g. de nanoarcilla Cloisite 20A mezclados con 40 g de acetona.

El proceso para fabricar el nanocompuesto **NC5** es el mismo descrito para fabricar el nanocompuesto **NC3** con las medidas y pesos respectivos descritos para este nanocompuesto. Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 27° C y con humedad relativa del ambiente del 68%.

Fotos relativas al proceso de fabricación del compuesto y al proceso de aplicación sobre las láminas de acero y de polietileno pueden observarse en las Figuras 3.23 y 3.21 respectivamente.

El nanocompuesto # 6, al que vamos a llamar **NC6**, es un nanocompuesto fabricado con la resina epóxica 1431, el agente curador Jeffamine D-230 y 5% en peso (en relación a la resina) de nanoarcilla Cloisite 30B. La relación de proporción entre la resina y el agente curador es de 100 : 31 (g) en peso respectivamente

(recordar que el contenido de resina pura en la pintura es solo del 45%). Para su fabricación se usaron 50 g. de resina epóxica a la cual se adicionaron 6.975 g. de agente curador Jeffamine y 2.5 g. de nanoarcilla Cloisite 30B mezclados con 40 g de acetona.

El proceso para fabricar el nanocompuesto **NC6** es el mismo descrito para fabricar el nanocompuesto **NC3** con las medidas y pesos respectivos descritos para este nanocompuesto. Todo el proceso fue realizado a una temperatura de 26° C y con humedad relativa del ambiente del 62%.

Fotos relativas al proceso de fabricación del compuesto y al proceso de aplicación sobre las láminas de acero y de polietileno pueden observarse en las Figuras 3.23 y 3.21 respectivamente.

Una vez aplicados los compuestos y nanocompuestos sobre las placas de acero y láminas de polietileno estas son almacenadas en un lugar libre de polvo durante 8 días para que se realice el curado completo de las mismas a temperatura ambiente. Una vez terminada la fase de curado se procederá a realizar las respectivas pruebas y ensayos mecánicos y de corrosión.

3.4 Ensayos y Pruebas a realizarse.

Entre los ensayos y pruebas a realizar tenemos impacto mecánico, dureza, flexibilidad, transmisión de vapor de agua, absorción de agua, ensayo de corrosión en cámara salina y el método para producir los films de nanocompuestos.

Todas las pruebas y métodos se encuentran basados en las Normas ASTM para pruebas de materiales y las respectivas Normas se encuentran anexadas al final de esta tesis en el Apéndice F.

3.4.1 Método para producir films uniformes para pruebas ASTM D 823.

La Norma ASTM D 823, “Prácticas Estándar para producir films de espesor uniforme de Pintura, Barniz, y productos relacionados sobre Paneles de prueba”, nos da los lineamientos acerca de que aparatos se pueden utilizar para preparar y aplicar films de recubrimientos de espesor uniforme y la forma como usarlos. De las 5 prácticas descritas en este documento hemos tomado la Práctica E para la cual se utiliza un aplicador de films tipo manual.

La norma dice que una capa de film de espesor uniforme es producida mediante un aplicar manual. El espesor de la capa aplicada es controlado mediante la velocidad a la cual el aplicador es desplazado sobre la superficie a ser recubierta, y depende directamente de la viscosidad del material, el porcentaje de materia volátil y de la profundidad de la hendidura del aplicador seleccionada.

El procedimiento consiste primero en seleccionar la profundidad de la hendidura que va a producir el film, luego colocar el aplicador cerca del filo del panel o lámina y colocar una pequeña cantidad de material líquido dentro del aparato. Asir los lados del aplicador y desplazarlo a través del panel o lámina a una velocidad entre 250 a 300 mm/s.

Finalmente dejar secar al aire el recubrimiento en posición horizontal y en una atmósfera libre de polvo. Limpiar el aplicador con un solvente.

Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.21 mostrada anteriormente y una copia de la

Norma ASTM D823 puede ser encontrada en el apéndice F de esta tesis.

3.4.2 Prueba de impacto mecánico ASTM D 2794.

La Norma ASTM D 2794, “Método estándar de prueba para la resistencia de recubrimientos orgánicos bajo el efecto de deformación rápida (Impacto)” cubre el procedimiento para deformación rápida por impacto de un recubrimiento sobre un sustrato y la evaluación del efecto de dicha deformación.

Como resistencia al impacto de un recubrimiento se conoce al número de libras-pulgada (kilogramos-metro) requeridos para producir agrietamiento sobre el recubrimiento deformado.

El recubrimiento debe ser aplicado sobre paneles metálicos delgados. Luego de que han sido curados, un peso estandarizado es dejado caer desde una determinada altura de tal manera que golpee y el indentador deforme el recubrimiento y el sustrato. De acuerdo a como se vaya incrementando la altura desde la que cae el peso, se puede determinar el punto al cual el recubrimiento falla.

El equipo de pruebas consiste en un tubo vertical que sirve de guía para un peso cilíndrico que es dejado caer sobre un indentador que descansa sobre el panel de prueba. El indentador es una semiesfera de 15.9 mm de diámetro.

El procedimiento para realizar la prueba es el siguiente:

- Coloque el panel de prueba en el aparato con el lado recubierto hacia arriba. Asegurarse de que el panel se encuentra completamente horizontal a la base del aparato y que el indentador se encuentra en contacto con la superficie recubierta.
- Eleve el peso hasta una altura en la cual se espere que el recubrimiento no falle y suelte el peso para que este caiga sobre el indentador.
- Remueva el panel de prueba del equipo y observe el área de impacto buscando agrietamientos en el recubrimiento. Si no hay agrietamientos, repetir el procedimiento a una altura mayor incrementándola 1 pulgada cada vez.
- Una vez que agrietamientos visibles sean observados, repetir la prueba 5 veces a tres alturas diferentes;

ligeramente más arriba, ligeramente más abajo, y en la altura encontrado que generó agrietamiento.

La prueba fue realizada en los laboratorios de MABE a una temperatura de 28° C y 50% HR. Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.24 y una copia de la Norma ASTM D 2794 se encuentra en el Apéndice F de esta tesis.



FIGURA 3.24. PRUEBA DE IMPACTO ASTM D 2794.

3.4.3 Prueba de Dureza ASTM D 1474.

La prueba de dureza para recubrimientos fue basada en la Norma INEN 1001 “Determinación de la dureza de película método del lápiz” que es una traducción de la Norma ASTM D 1474 – 68.

Esta norma establece el método de ensayo para determinar la dureza de películas, igualmente la resistencia de la película a la ruptura y al rasgado combinado con la adherencia de la película al sustrato.

El equipo utilizado es un juego de lápices de dibujo con dureza de 7B hasta 7H considerados estándar.

El procedimiento consiste en lo siguientes pasos:

- Afilar los lápices dejando la mina desnuda de modo que se extienda 6 mm. fuera de la madera. Lijar luego el extremo de la mina perpendicularmente a su eje hasta que esté plano, liso y de sección circular.

- El lápiz se sostiene firmemente a un ángulo de 45° y se empuja sobre la película en dirección contraria del probador.
- El lápiz se pasa por la superficie comenzando desde el más suave (7B) y avanzando de uno en uno hasta el más duro 7H hasta que uno de estos rompa la película de recubrimiento aplicada sobre el sustrato.

La prueba fue realizada en los laboratorios de MABE a una temperatura de 26° C y 38% HR, utilizando un juego de lápices estándar “KOH-I-NOOR HARDMUTH 1500” marca “NEURTEK Instruments”, con un rango de 7B a 7H. El juego de lápices de prueba viene además con un aparato para colocar los lápices que genera la presión estándar necesaria del lápiz sobre el recubrimiento requerida para esta prueba.

Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.25 y una copia de la Norma INEN 1001 puede ser encontrada en el Apéndice F de esta tesis.



FIGURA 3.25. PRUEBA DE DUREZA AL LÁPIZ INEN 1001.

3.4.4 Prueba de Flexibilidad en mandril cónico ASTM D 522.

La Norma ASTM D 522, “Método estándar de prueba para determinación de la flexibilidad de recubrimientos orgánicos mediante mandriles cónicos” establece el método para determinar la flexibilidad y elasticidad de una película de recubrimiento seca aplicada sobre un panel de ensayo que se somete a doblado sobre mandriles cónicos con radio de curvatura progresivo.

El equipo consiste en un mandril cónico con radio de curvatura progresivo que es un cono truncado, rectificado y de acero. Tiene una longitud de 203 mm y un diámetro de 3 mm en un extremo y 38 mm de diámetro en el otro. A un costado del mandril paralelo a la generatriz del cono se encuentra el dispositivo de sujeción de las placas de ensayo. Un arco doblador con palanca de mano está sujeto al eje del cono.

El procedimiento para realizar esta prueba se encuentra descrito a continuación:

- El recubrimiento aplicado sobre el panel de prueba debe tener un espesor uniforme y estar completamente curado.
- Colocar el rodillo del aparato de modo que el mango del mismo se ubique frente al operador en una posición horizontal.
- Colocar el panel de prueba con la superficie pintada hacia afuera en el canal del aparato.
- Ajustar el panel de modo que el borde del panel esté alineado con el extremo más delgado del Mandril cónico.

- Levantar el mango del rodillo a una velocidad uniforme, girar 180° a fin de doblar el panel aproximadamente 135°, en un tiempo de 15 segundos.
- Examinar la superficie del panel a simple vista y observar si se encuentran rajaduras en la superficie recubierta.
- Determinar y señalar la rajadura más alejada del extremo pequeño del mandril, indicando la distancia en centímetros a dicho extremo. Esta distancia es usada para calcular la flexibilidad.
- Para retirar el panel, retornar el mango del rodillo a su posición inicial, aflojar las tuercas y levantar el panel del mandril cónico.

La prueba fue realizada en los laboratorios de MABE a una temperatura de 25° C y 40% HR, utilizando el equipo estándar.

Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.26 y una copia de la Norma ASTM D 522 puede ser encontrada en el Apéndice F de esta tesis.



FIGURA 3.26. PRUEBA DE FLEXIBILIDAD ASTM D 522.

3.4.5 Prueba de Transmisión de Vapor de Agua ASTM D 1653.

La prueba de Transmisión de Vapor de Agua o WVTR (Water Vapor Transmission Rate) por sus siglas en inglés, fue realizada mediante el Método del Pouch, este método cubre la determinación de la tasa a la cual el vapor de agua pasa a

través de un film de pintura, barniz, laca u otro recubrimiento orgánico.

Como Tasa de Transmisión de Vapor de Agua se conoce al flujo constante de vapor de agua por unidad de tiempo a través del área de un cuerpo, entre dos superficies paralelas, bajo condiciones específicas de temperatura y humedad para cada superficie.

Como Permeancia al Vapor de Agua WVP (Water Vapor Permeance), por sus siglas en inglés, se conoce al flujo constante de vapor de agua por unidad de tiempo a través del área de un cuerpo (WVTR) inducida por una unidad de diferencia de presión (Δp) entre dos superficies de un recubrimiento.

Los equipos utilizados para este ensayo fueron: Cuarto Acondicionado a 21° C, Selladora de Empaques Plásticos, Parafina de uso histológico, Desecante, Incubadora BINDER (Atmósfera controlada 32° C), Higrómetro, Balanza analítica.

Las condiciones y requerimientos que se necesitan para poder realizar el ensayo son las siguientes:

- Las condiciones ambientales de la atmósfera controlada para el ensayo es 32° C y 71 % HR, las cuales deben ser medidas frecuentemente por fines de control.
- Los Pouches tienen un tamaño de 35 mm x 60 mm aproximadamente.
- La cantidad de desecante dentro del pouch debe ser entre 4.2 a 5.25 gramos.
- Se debe tener cuidado de mantener las condiciones de la prueba igual en todos y cada uno de los puntos de la atmósfera.
- El sello debe ser lo más hermético posible, para evitar errores en la medición, para lo cual se sella los lados del pouch usando la selladora y luego se aplica la parafina sobre el área sellada para mayor seguridad.
- Si el material no tiene un espesor uniforme u homogéneo, se deberá marcar y diferenciar cada una de sus caras.
- Cuando el producto es diseñado para uso en una posición, la muestra deberá ser colocada con el flujo de vapor en la posición de diseño.

El procedimiento a seguir para esta la prueba es el siguiente:

- Se usarán 2 pouches de cada material, para hacer la prueba por duplicado, dando un total de 12 pouches.
- Cortar las muestras aproximadamente de 50 mm x 75 mm, para que al realizar sellaje, el pouch quede aproximadamente de 35 mm x 60 mm.
- Numerar los pouches como P1 y P2 para cada material para su posterior identificación.
- Llenar con aproximadamente de 4.2 a 5.25 gramos de desecante el pouch, sellarlo herméticamente con el sellador de empaques y recubrir el área sellada con parafina. Luego medir el largo y ancho final del pouch siendo los límites el perímetro de sellaje del pouch, pesar inmediatamente el pouch y registrar la información con su respectiva fecha de registro, así sucesivamente para cada una de las muestras.
- Pesar los pouches periódicamente (cada 24 a 48 horas), lo suficiente para obtener de 8 puntos para la grafica.
- El tiempo máximo permitido para pesar y registrar la información fuera de la atmósfera controlada, es

aproximadamente 1% del tiempo entre pesadas sucesivas, es decir que si tomamos datos cada hora, se permite 30 segundos, y si es cada día, un máximo de 15 minutos será permitido.

- Después de cada pesada se debe agitar suavemente el pouch para que el desecante que se encuentra dentro cambie de lugar.
- Terminar la prueba o cambiar el desecante antes de que el agua ganada por el desecante exceda el 20% de su peso original.
- Realizar con los datos obtenidos la gráfica Q vs. t, y obtener la pendiente de la misma, donde:

$$WVTR = \frac{(Q/t)}{A}$$

Donde:

- Q = Peso ganado del desecante en gramos
- t = tiempo de la prueba en horas
- Q / t = Pendiente de la gráfica Q vs. t, g/h
- A = Área total del pouch en m²
- WVTR = Tasa de transmisión de vapor de agua expresada en [g/h-m²]

Finalmente se obtiene la Permeancia del compuesto de la fórmula:

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p}$$

$$\Delta p = S_p (R_1 - R_2)$$

Donde:

- WVP = Permeancia al Vapor de Agua expresada en [g/hr-mm Hg-cm²]
- WVTR = Tasa de transmisión de vapor de agua g/h-m² (Water Vapor Transmisión Rate)
- Δp = Diferencial de Presión.
- S_p = Presión de Saturación de Vapor a la Temperatura de la prueba expresada en [mm Hg]. Ver Tabla 5.
- R_1 = Humedad relativa (como un decimal) del ambiente de prueba.
- R_2 = Humedad relativa (como un decimal) dentro del pouch.

La prueba fue realizada en los laboratorios de la Universidad a las condiciones y con el procedimiento antes descritos.

Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.27 y una copia de la Norma ASTM D 1653 puede ser encontrada en el Apéndice F de esta tesis

TABLA 5. PRESIÓN DE SATUACIÓN DE VAPOR DE AGUA.

Temperatura		Presión	Temperatura		Presión
°C	°F	mm Hg	°C	°F	mm Hg
6	42.8	7.013	26	78.8	25.209
7	44.6	7.513	27	80.6	26.739
8	46.4	8.045	28	82.4	28.349
9	48.2	8.609	29	84.2	30.043
10	50.0	9.209	30	86.0	31.824
16	60.8	13.634	31	87.8	33.695
17	62.6	14.53	32	89.6	36.663
18	64.4	15.477	33	91.4	37.729
19	66.2	16.477	34	93.2	39.898
20	68.0	17.535	35	95.0	42.175
21	69.8	18.64	36	96.8	44.563
22	71.6	19.827	37	98.6	47.067
23	73.4	21.068	38	100.4	49.692
24	75.2	22.377	39	102.2	52.442
25	77.0	23.756	40	104.0	55.324



FIGURA 3.27. PRUEBA DE TRANSMISIÓN DE VAPOR DE AGUA ASTM D 1653.

3.4.6 Prueba de Absorción de Agua ASTM D 570.

La Norma ASTM D 570, “Método estándar de prueba para Absorción de Agua en Plásticos” cubre el método para determinar la relativa tasa de absorción de agua de una probeta de material polimérico que está sumergida en agua

durante un tiempo determinado y a una temperatura específica.

Esta prueba determina el cambio de masa de las probetas de ensayo después de inmersión en agua. La absorción de agua puede ser expresada de la manera siguiente:

- Como la masa de agua absorbida por unidad de superficie.
- Como un porcentaje de agua absorbida con respecto a la masa original de la probeta de ensayo.

Los equipos necesarios para esta prueba son: balanza analítica, recipientes y agua destilada.

La probeta a ensayarse (para el caso de láminas) debe ser un cuadrado con dimensiones de 50 mm. de longitud por 50 mm. de ancho por el espesor del material. Tres probetas deben ser preparadas para realizar la prueba. El procedimiento para realizar esta prueba es el siguiente:

- Fabricar las probetas con las dimensiones antes descritas y secarlas en una estufa a $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante $24\text{ h} \pm 1\text{ h}$.

- Enfriar en un desecador y pesar cada una con una aproximación de 0.001 g (m1).
- Colocar luego en un recipiente con agua destilada a una temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y verificar que las probetas se encuentren sumergidas completamente.
- Sacar después de 24 h + $\frac{1}{2}$ h, - 0 h, y quitar el agua de la superficie con un paño seco y limpio.
- Pesar de nuevo las probetas después de 1 minuto de sacarlas del agua (m2).

La absorción de agua para cada probeta de ensayo se determina mediante las siguientes ecuaciones:

- Absorción de agua expresada en mg/cm^2 .

$$a = \frac{m2 - m1}{A}$$

Donde:

a = absorción de agua en mg/cm^2 .

m1 = masa de la probeta antes de la inmersión (mg).

m2 = masa de la probeta después de la inmersión (mg).

A = área de la probeta en cm^2 .

- Absorción de agua expresada en porcentaje (%).

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

Donde:

a = absorción de agua en porcentaje (%).

La prueba fue realizada en los laboratorios de la Universidad a las condiciones estándar y con el procedimiento antes descrito. Fotos relativas a este procedimiento pueden ser observadas en la Figura 3.28. Una copia de la Norma ASTM D 570 puede ser encontrada en el apéndice F de esta tesis.



FIGURA 3.28. PRUEBA DE ABSORCIÓN DE AGUA ASTM D 570.

3.4.7 Ensayo de Corrosión en Cámara Salina ASTM B 117 & D 1654.

La Norma ASTM B 117, “Práctica estándar para Operar un aparato de rociado de niebla salina” cubre el método y las condiciones para operar una Cámara Salina para ensayos de corrosión acelerada.

La Norma ASTM D 1654, “Método estándar de prueba para Evaluación de especímenes pintados o recubiertos sujetos a ambientes corrosivos” cubre el método para preparar y evaluar especímenes recubiertos o pintados sujetos a pruebas de exposición acelerada y atmosférica, y su subsecuente evaluación respecto a la corrosión, ampollamiento asociado a la corrosión, pérdida de adhesión en la marca u otra falla del film.

Este método provee un medio de evaluación y comparación de la corrosión en un sustrato o sistema recubierto, después de la exposición a un ambiente corrosivo.

Se prepararon dos tipos de probetas (placas) de ensayo:

- Una probeta sin marca (cortes en forma de X) por cada material a ensayarse.
- Dos probetas con 2 marcas (cortes en forma de X) por cada material a ensayarse. Las marcas fueron realizadas en forma de X a 45° y asegurándose que el corte traspase la capa de recubrimiento y llegue al sustrato metálico.

Los filos de las placas fueron recubiertos con cinta adhesiva cuidando de no tapar las marcas. Esto se hizo con la finalidad de proteger los filos de la corrosión acelerada generada por el ambiente de la cámara.

El espesor de la capa de recubrimiento de las probetas fue medido usando un medidor de espesores ultrasonido tipo ELCOMETER 456, de “Elcometer Instruments”, con el cual se toman 5 medidas en diferentes puntos representativos de la placa y el equipo nos da el valor promedio de esas mediciones.

Una vez preparadas las probetas, estas fueron colocadas en la Cámara de Corrosión Salina y permanecieron en ella

durante 336 horas. Evaluaciones cada 24 o 48 horas fueron realizadas para determinar el efecto de la corrosión y la falla de las probetas.

El equipo de prueba es una Cámara de Corrosión Salina marca "The Singleton Corp." Modelo SCCC L20. Las principales características de este equipo son:

- Solución: Agua con sal diluida al 5% en peso.
- Temperatura de la cámara: $25^{\circ}\text{C} \pm 2$.
- Temperatura e la torre: $48^{\circ}\text{C} \pm 2$.
- Presión en la cámara: $8\text{ psi} \pm 0.2$.

El método de evaluación de las placas para determinar la falla es una reproducción del método usado por Cortec Corporation (6) para evaluar sus recubrimientos. Este método dice que: Uno o más puntos de óxido mayores a 1 mm. de diámetro, o cuatro o más puntos de cualquier tamaño constituyen la falla de la probeta.

La prueba fue realizada en los laboratorios de MABE, las probetas fueron preparadas a una temperatura de 28°C y

40% HR, y la prueba se realizó a las condiciones descritas anteriormente para el equipo de pruebas. Fotos relativas al procedimiento de preparación de las placas pueden ser observadas en la Figura 3.29 y una copia de las Normas ASTM B 117 & D 1654 pueden ser encontradas en el Apéndice F de esta tesis.



FIGURA 3.29. ENSAYO DE CORROSIÓN EN CÁMARA SALINA ASTM B 117 & D 1654.

CAPÍTULO 4

4. DISCUSION Y RESULTADOS.

4.1 Método para producir films uniformes para pruebas ASTM D 823.

El proceso de producción de capas de recubrimientos con espesor uniforme sobre los estratos metálicos y de films libres (films aplicados sobre las láminas de polietileno y luego retirados de las mismas) fue realizado exitosamente utilizando el aplicador de películas Gardco.

El tiempo de curado de los recubrimientos fue de 8 días en total, de los cuales en las primeras 24 horas son las más críticas en la fase de curado, realizándose reacciones químicas rápidas y alcanzado luego de estas el punto de endurecimiento del recubrimiento; durante los 7 días siguientes se realiza el resto del proceso químico a menor

velocidad y al final de estos se llega al curado completo del recubrimiento.

Durante todo el proceso descrito anteriormente las probetas fueron almacenadas en un ambiente libre de polvo y agentes externos contaminantes.

4.2 Prueba de Impacto Mecánico ASTM D 2794.

La prueba de impacto fue realizada tomando en cuenta el valor estándar utilizado en la industria para resistencia al impacto de resinas epóxicas líquidas aplicadas sobre sustratos metálicos, el cual es de 80 lb/in².

La resistencia al impacto (lb/in²) fue determinada de acuerdo a este valor, el cual define si la probeta falla o pasa la prueba.

Se ensayaron 3 probetas de cada compuesto preparado y sus valores se promediaron para obtener el valor final de resistencia al impacto. La Tabla 6 nos muestra los valores de resistencia al impacto obtenidos para cada tipo de compuesto.

TABLA 6. VALORES DE RESISTENCIA AL IMPACTO.

Compuesto	Resistencia al Impacto (lb/in ²)	Clasificación
C1	60	Resiste
	80	Falla
C2	80	Resiste
	118	Resiste
NC3	66	Resiste
	80	Falla
NC4	54	Resiste
	80	Falla
NC5	80	Resiste
	124	Resiste
NC6	80	Resiste
	108	Resiste

En la Tabla 6 se puede observar que los recubrimientos C1, NC3 y NC4 no llegan a cumplir el estándar de 80 lb/in²; mientras que los recubrimientos C2, NC5 y NC6 superan el estándar de 80 lb/in².

Esto se debe al tipo de agente de curado que se encuentra en la formulación de cada grupo de compuestos, siendo para el primer grupo (C1, NC3, NC4) una Poliamida (Curador DC-010) y para el segundo grupo (C2, NC5, NC6) una Diamina Polieter (Curador Jeffamine D-230).

El segundo grupo de compuestos tiene una mayor resistencia al impacto debido al efecto que producen los radicales metil (CH_3) pendants de la estructura del Jeffamine (Figura 3.2), los cuales dan a la resina curada una relativamente alta capacidad de elongación. Siendo más específicos, se ha determinado que básicamente es el Grupo Ether " O—C—O " quien le da la capacidad de flexibilidad a la resina curada.

4.3 Prueba de Dureza ASTM D 1474.

La prueba de dureza al lápiz fue realizada por duplicado a los recubrimientos aplicados sobre los sustratos metálicos arrojando los datos que se muestran en la Tabla 7.

TABLA 7. VALORES DE DUREZA AL LÁPIZ.

Compuesto	Dureza al lápiz
C1	7H
C2	HB
NC3	Mayor a 7H
NC4	Mayor a 7H
NC5	HB
NC6	H

Analizando la Tabla 7 podemos observar que los compuestos fabricados con el agente curador DC-010 (C1, NC3, NC4) poseen una notable mayor dureza que los compuesto fabricados con el agente curador Jeffamine D-230 (C2, NC5, NC6).

El valor de dureza del compuesto C1 se encuentra al límite de la escala permisible para esta prueba, mientras que los valores de dureza de los nanocompuestos NC3 y NC4 sobrepasan la escala, por lo tanto se encuentran expresados como mayores a 7H ya que, el valor de 7H es el máximo de dureza en el rango de esta prueba.

El valor de dureza del compuesto C2 y NC5 es HB, mientras que el valor de dureza del nanocompuesto NC6 es H. esto se debe a que los nanocompuestos obtienen la mayoría de sus mejoras materiales de las interacciones a escala molecular, influenciando los parámetros físicos y materiales a escalas inaccesibles para los materiales de relleno tradicionales.

Sin embargo, es bien conocido que el endurecimiento ocurre por encima de un rango específico de tamaño, por lo tanto un efectivo endurecimiento del material puede no ser favorecido vigorosamente a escalas nanométricas.

El proceso de endurecimiento generalmente necesita un tamaño de relleno mayor a $0.1\ \mu\text{m}$ (100 nm). Además el tamaño de las nanopartículas es generalmente muy pequeño para proveer endurecimiento en un material sujeto a un mecanismo de agrietamiento, y no pueden mejorar de manera efectiva la trayectoria tortuosa de la grieta.

Por lo tanto, la escala extremadamente reducida de un nanocompuesto exfoliado o altamente intercalado no aporta al endurecimiento del compuesto.

4.4 Prueba de Flexibilidad ASTM D 522.

La prueba de flexibilidad realizada a los sustratos metálicos recubiertos con los compuestos es una prueba cualitativa mientras el recubrimiento no falle, pero el momento en que el recubrimiento falla se vuelve una prueba cuantitativa ya que se puede medir el porcentaje de flexibilidad que posee el recubrimiento.

Los valores cualitativos obtenidos para esta prueba pueden observarse en la Tabla 8.

TABLA 8. VALORES CUALITATIVOS PARA LA PRUEBA DE FLEXIBILIDAD.

Compuesto	Rajaduras en la superficie	Cualidad
C1	No	Pasa
C2	No	Pasa
NC3	No	Pasa
NC4	Si	Falla
NC5	No	Pasa
NC6	No	Pasa

El único compuesto que no pasó la prueba de flexibilidad fue el NC4, el cual presentó una grieta cuyo final estuvo a 10 mm de distancia desde extremo más pequeño del cono. El panel NC4 tiene un espesor de recubrimiento de 70 μm .

Los cálculos para determinar la flexibilidad se realizan utilizando las curvas indicadas en las Figuras 2 y 3 de la Norma ASTM D 522 que se encuentra en el Apéndice F de esta tesis.

La curva indicada en la Figura 2 de la Norma representa la relación entre el porcentaje de flexibilidad y el diámetro del mandril cónico para un espesor de 25 μm de recubrimiento. La relación entre la

distancia a lo largo del mandril cónico y el correspondiente diámetro ha sido también trazada en esta curva.

La curva indicada en la Figura 3 de la Norma es un factor de corrección de acuerdo al espesor del recubrimiento.

El cálculo de flexibilidad para el nanocompuesto NC4 se realiza de la manera siguiente:

- Con la distancia entre el extremo más pequeño del mandril y la rajadura (10 mm), ingresamos a la curva de la Figura 2 de la Norma y obtenemos el valor de Elongación en porcentaje el cual es 17.2%.
- Para corregir el valor obtenido anteriormente debido al espesor del recubrimiento utilizamos la curva de la Figura 3 de la Norma. Para la distancia de 10 mm., la corrección por 25.4 μm . de espesor de recubrimiento es 0.83 %.

Finalmente el cálculo de flexibilidad queda:

$$Flexibilidad = 17.2 + \left(\frac{70 \mu m}{25.4 \mu m} \right) \times 0.83 = 19.5 \%$$

Por lo tanto la flexibilidad del nanocompuesto NC4 es del 19.5 %.

4.5 Prueba de Transmisión de Vapor de Agua ASTM D 1653.

La prueba de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR) fue realizada por duplicado para cada tipo de compuesto fabricado, en un ambiente controlado de 32° C y 71% de humedad relativa (Incubadora Binder) en los laboratorios de la Universidad.

Se obtuvieron 8 puntos para generar la Gráfica “Q vs. t” y el valor de WVTR fue determinado para cada uno de los pouches de cada material y promediado finamente.

El valor de Q/t (g/h) que es la pendiente de la Gráfica “Q vs. t” fue determinado mediante una línea de tendencia usando regresión lineal, por lo tanto este valor representa solamente la tendencia de la ganancia en peso de los pouches a través del tiempo y no la ganancia exacta entre cada punto de la gráfica.

En la Tabla 9 se muestra el peso neto ganado por los pouches en gramos, a través del tiempo en horas.

TABLA 9. PESO EN GRAMOS GANADO POR EL DESECANTE POR LA PERMEACIÓN DE VAPOR DE AGUA EN EL POUCH, A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

Compuestos con Curador DC-010						
Tiempo Hrs.	C1		NC3		NC4	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
0	0	0	0	0	0	0
24	0.0369	0.0241	0.0224	0.0268	0.0255	0.0266
48	0.07	0.0446	0.0495	0.0503	0.0485	0.05
72	0.1009	0.0663	0.0744	0.0732	0.0708	0.0723
96	0.1317	0.0878	0.094	0.0965	0.0937	0.0953
168	0.2286	0.15	0.1962	0.1663	0.1616	0.1627
192	0.2597	0.1711	0.2247	0.1896	0.1839	0.1853
216	0.2878	0.1902	0.2609	0.2495	0.2483	0.227
Compuestos con Curador Jeffamine D-230						
Tiempo Hrs.	C2		NC5		NC6	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
0	0	0	0	0	0	0
24	0.1256	0.1112	0.1104	0.0839	0.0925	0.0907
48	0.3381	0.3084	0.3078	0.2454	0.2652	0.2622
72	0.4889	0.4582	0.4553	0.4306	0.4062	0.4059
96	0.671	0.6167	0.6057	0.5701	0.5523	0.5541
168	1.2367	1.0559	1.0413	0.9124	0.8869	0.8964
192	1.3272	1.1646	1.1171	1.0139	0.9564	0.9778
216	1.428	1.2385	1.186	1.0895	0.9892	1.0179

Las condiciones atmosféricas indicadas en la tabla anterior, son el valor promedio, a lo largo de todo el tiempo de registro y control de los pouches, que fue de aproximadamente de 10 días.

En las Tablas y Figuras siguientes, se hallan los valores de WVTR y de WVP calculados para cada uno de los compuestos fabricados en esta tesis:

TABLA 10. WVTR Y WVP DEL COMPUESTO C1 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m ²)	0.0042	0.003
Espesor en micras (μ)	55	60
Q/t (g/h)	0.001327621	0.000877398
WVTR (g/h-m ²)	0.316100119	0.292465933
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m ²)	0.012292236	0.01137317

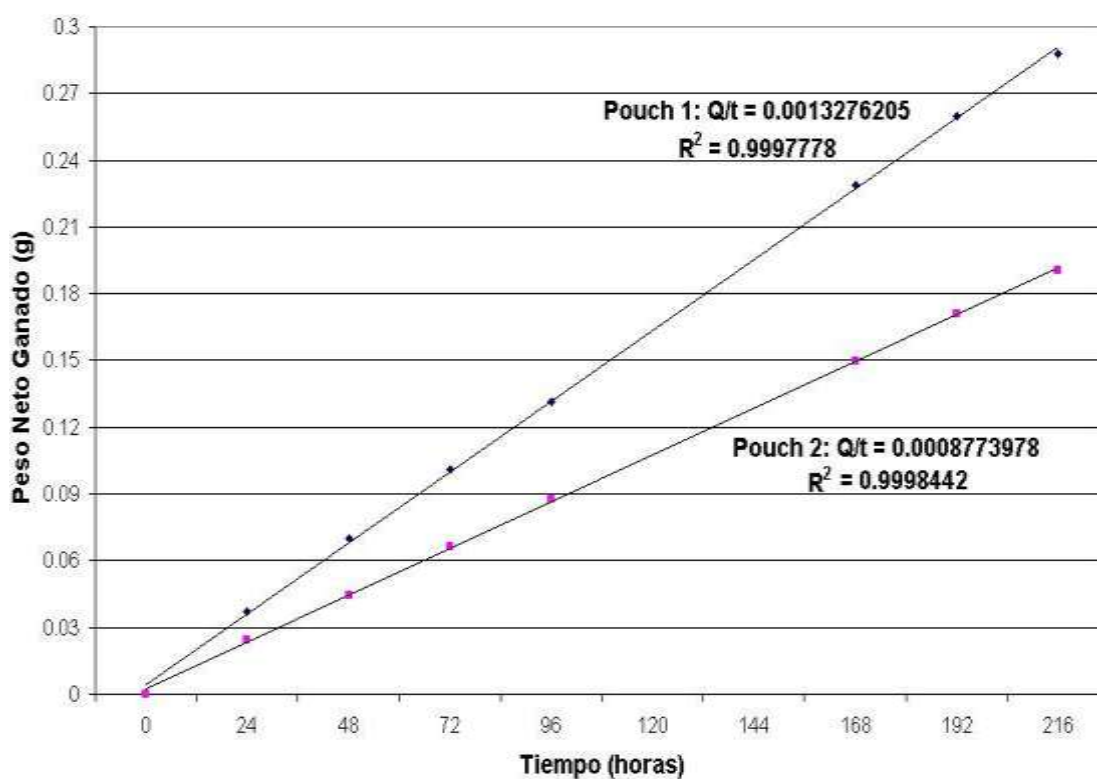


FIGURA 4.1. GRÁFICO “Q VS t” PARA EL COMPUESTO C1.

TABLA 11. WVTR Y WVP DEL NANOCOMPUESTO NC3 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m²)	0.0042	0.00385
Espesor en micras (μ)	69	69
Q/t (g/h)	0.001253092	0.001067898
WVTR (g/h-m²)	0.298355286	0.277376182
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m²)	0.01160219	0.010786372

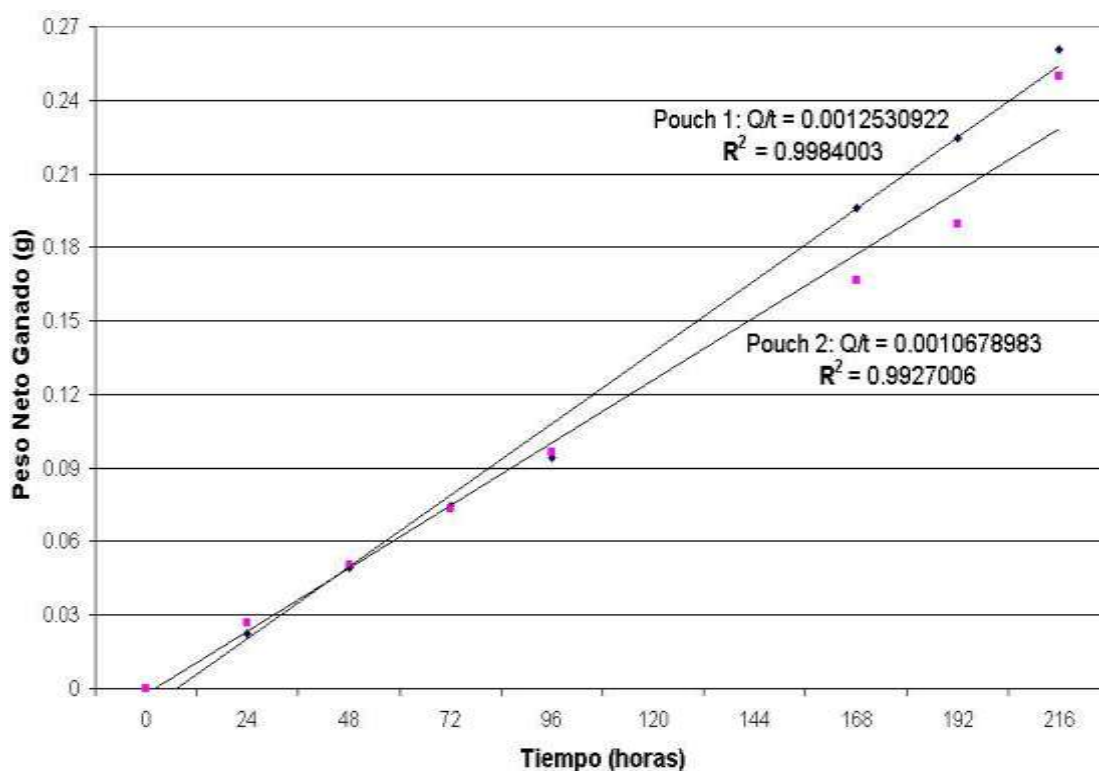


FIGURA 4.2. GRÁFICO “Q VS t” DEL NANOCOMPUESTO NC3.

TABLA 12. WVTR Y WVP DEL NANOCOMPUESTO NC4 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m ²)	0.00399	0.00385
Espesor en micras (μ)	78	86
Q/t (g/h)	0.000981145	0.00105794
WVTR (g/h-m ²)	0.245901048	0.274789688
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m ²)	0.009562394	0.010685791

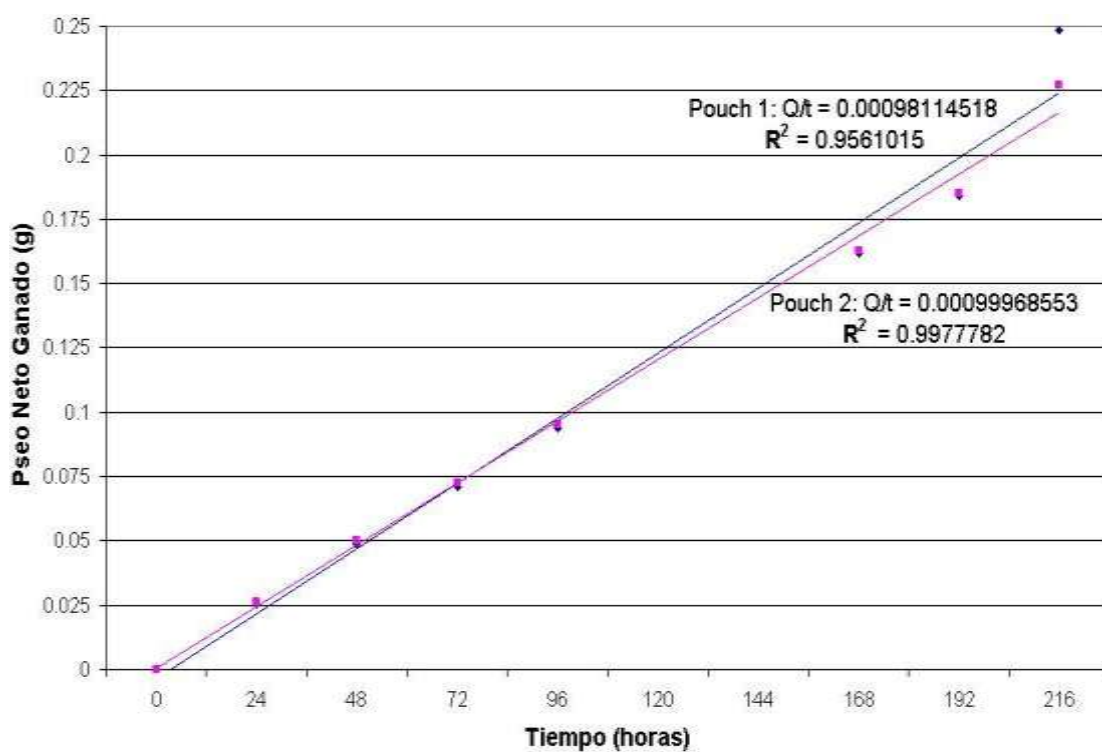


FIGURA 4.3. GRÁFICO “Q VS t” DEL NANOCOMPUESTO NC4.

TABLA 13. WVTR Y WVP DEL COMPUESTO C2 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m ²)	0.00385	0.0033
Espesor en micras (μ)	64	62
Q/t (g/h)	0.006925118	0.005959971
WVTR (g/h-m ²)	1.798731922	1.806051879
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m ²)	0.069947578	0.07023223

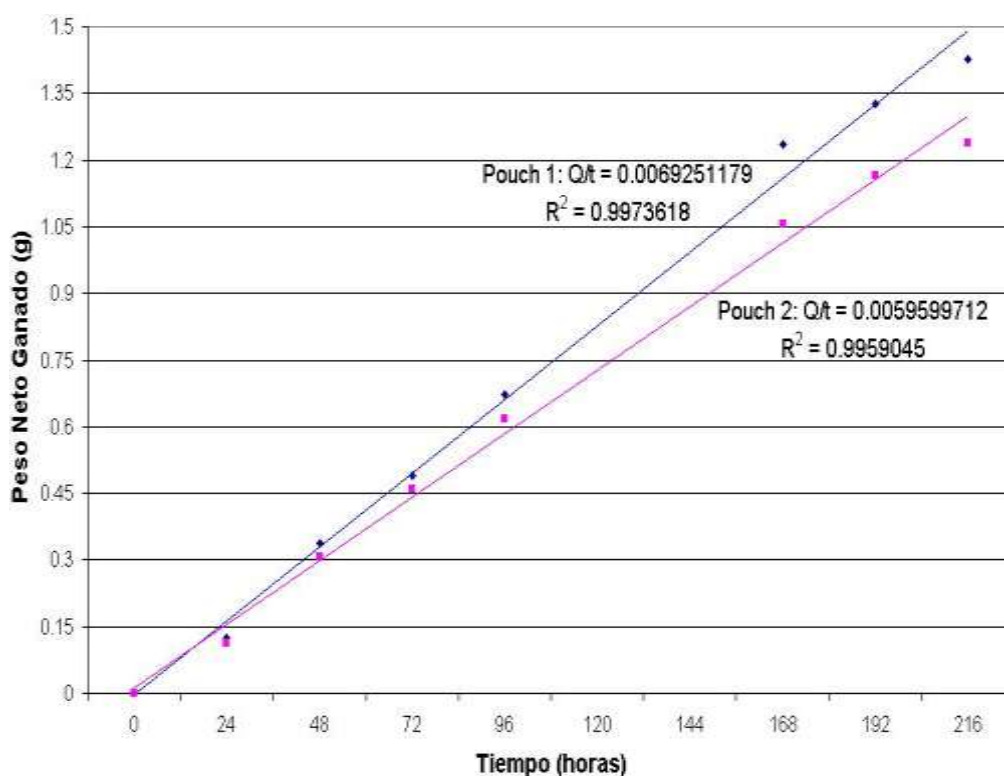


FIGURA 4.4. GRÁFICO “Q VS t” DEL COMPUESTO C2.

TABLA 14. WVTR Y WVP DEL NANOCOMPUESTO NC5 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m ²)	0.0032	0.0033
Espesor en micras (μ)	69	72
Q/t (g/h)	0.005723349	0.005231001
WVTR (g/h-m ²)	1.788546594	1.585151818
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m ²)	0.0695515	0.061642054

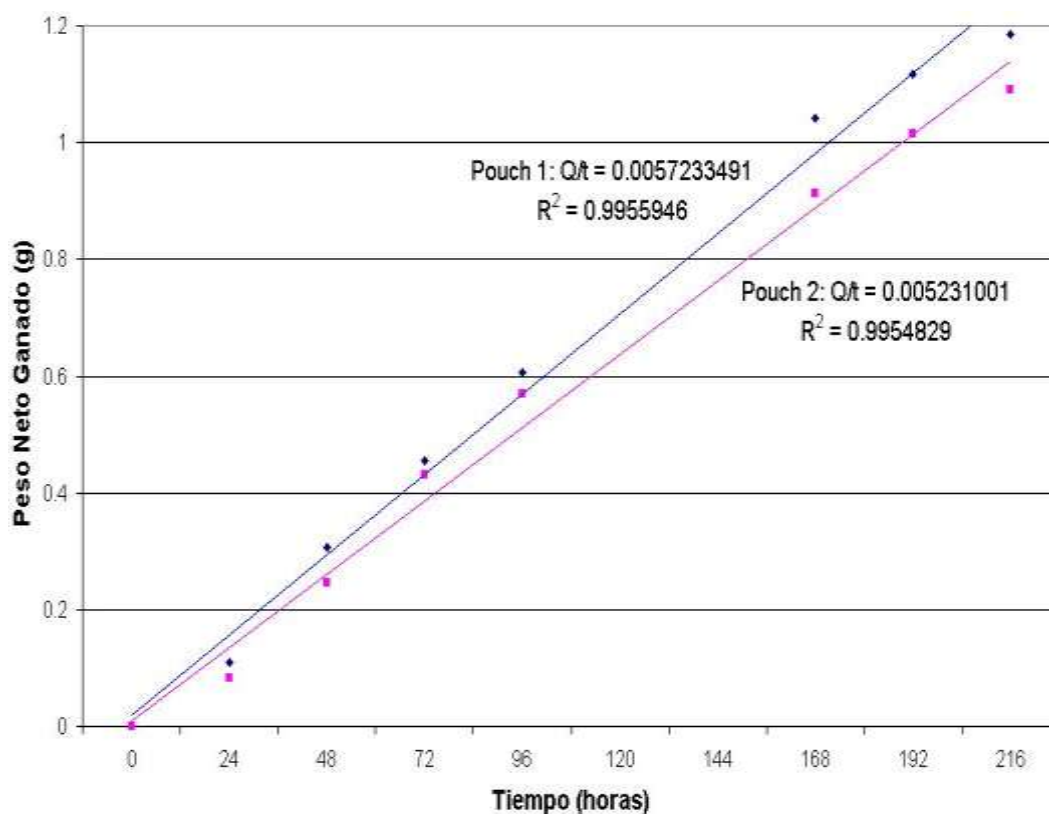


FIGURA 4.5. GRÁFICO “Q VS t” DEL NANOCOMPUESTO NC5.

TABLA 15. WVTR Y WVP DEL NANOCOMPUESTO NC6 A CONDICIONES DE 32° C Y 70.14% HR.

DATOS	Pouch 1	Pouch 2
Área del pouch (m ²)	0.0033	0.00275
Espesor en micras (μ)	75	76
Q/t (g/h)	0.00481186	0.00494562
WVTR (g/h-m ²)	1.45813879	1.79840862
Δp (mm Hg)	25.7154	25.7154
WVP (g/h-mm Hg-m ²)	0.05670288	0.06993501

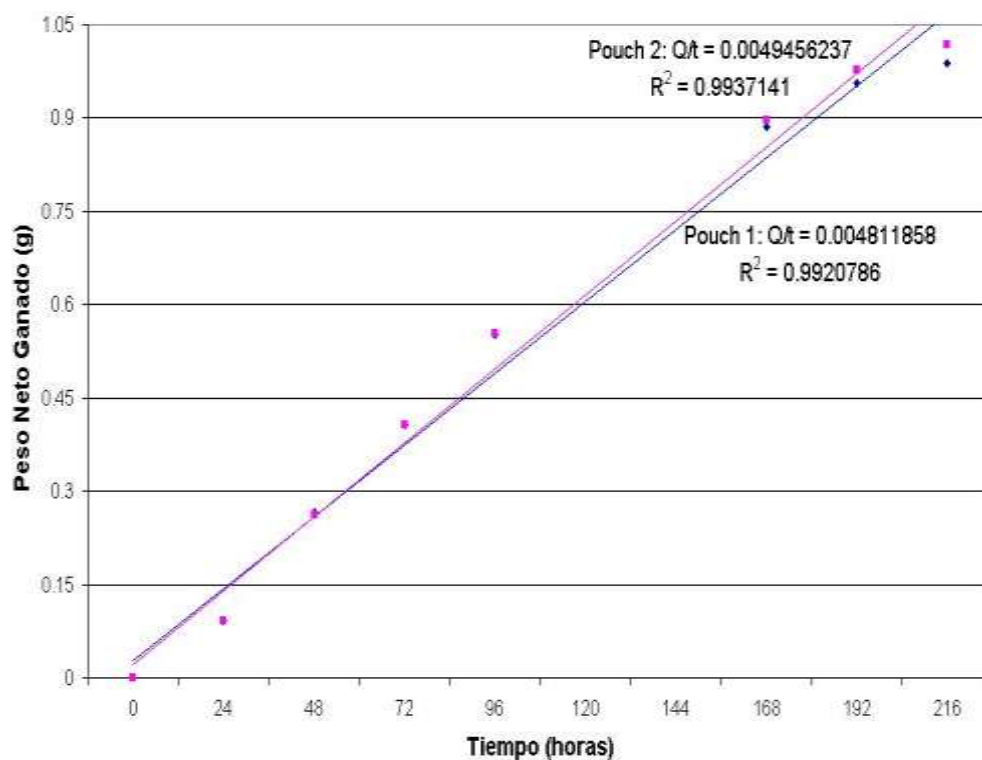


FIGURA 4.6. GRÁFICO “Q VS t” DEL NANOCOMPUESTO NC6.

TABLA 16. VALORES PROMEDIO DE WVTR Y WVP DE LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS FABRICADOS.

Compuesto	WVTR (Prom.)	WVP (Prom.)
C1	0.304283026	0.011832703
NC3	0.287865734	0.011194281
NC4	0.252779813	0.009829889
C2	1.8023919	0.070089904
NC5	1.686849206	0.065596777
NC6	1.628273703	0.06331894

Analizando los valores promedio de WVTR y WVP en la Tabla 16 podemos ver que los compuestos se pueden clasificar en un principio por el tipo de agente curador, y luego por el tipo de nanoarcilla que forma parte de su estructura. Siguiendo este esquema podemos definir la Tabla 17 donde se muestra los porcentajes relativos de WVTR para cada compuesto de acuerdo al tipo de agente curador y de nanoarcilla en su estructura, definiendo como 100% de WVTR a los compuestos tradicionales C1 y C2.

El valor de WVTR relativo fue obtenido asumiendo que el WVTR de los compuestos tradicionales (C1 y C2) es del 100% para cada caso.

TABLA 17. PORCENTAJES RELATIVOS DE WVTR Y WVP PARA LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS FABRICADOS.

Compuesto	WVTR Relativa (%)	WVP Relativa (%)
C1	100	100
NC3	94.604	94.604
NC4	83.074	83.074
C2	100	100
NC5	93.59	93.59
NC6	90.34	90.34

De la Tabla 17 podemos determinar que la Tasa de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR) y la Permeación al Vapor de Agua (WVP) para los nanocompuestos NC3 Y NC4 con respecto a su compuesto tradicional C1 es respectivamente 5.396 % y 16.926 % menor que la del compuesto tradicional C1.

De igual manera la Tasa de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR) y la Permeación al Vapor de Agua (WVP) para los nanocompuestos NC5 Y NC6 con respecto a su compuesto tradicional C2 es respectivamente 6.41 % y 9.66 % menor que la del compuesto tradicional C2.

De la Tabla 17 podemos determinar que la arcilla que presentó el mejor desempeño como agente de barrera es la nanoarcilla Cloisite 30B presente en los compuestos NC4 y NC6 que presento un valor promedio de mejora de barrera a la transmisión de vapor de agua de 16.926 % para el nanocompuesto NC4 y de 9.66 % para el nanocompuesto NC6 versus la nanoarcilla Cloisite 20A que presentó un valor promedio de mejora de barrera a la transmisión de vapor de agua de 5.396 % para el nanocompuesto NC3 y de 6.41 % para el nanocompuesto NC5.

Finalmente, observando los valores de WVTR de la Tabla 16 se puede determinar que los compuestos fabricados con el Agente Curador DC-010 presentan un mejor desempeño a la WVTR que los compuesto fabricados con el Agente Curador Jeffamine, esto se debe a que el agente curador Jeffamine muestra un alta proporción de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua* la cual es de 2000 ± 800 .

4.6 Prueba de Absorción de Agua ASTM D 570.

La prueba se realizó por inmersión de las probetas en agua destilada a una temperatura de 23° C en los laboratorios de la Universidad y por triplicado.

La Tabla 18 muestra las variables medidas para esta prueba, mientras que la Tabla 19 expone los resultados de absorción de agua por unidad de área (mg/cm^2) y en porcentaje (%) para cada probeta ensayada y con su respectivo valor promedio para cada compuesto.

* J. Lange, B. Nicolas, J. Galy, J. Gerard. *Influence of structure and chemical composition on oxygen permeability of corsslinked epoxy – amine coatings*, ELSEVIER, Polymer 43, **5991**, (2002),

TABLA 18. VARIABLES MEDIDAS PARA LA PRUEBA DE ABSORCIÓN DE AGUA ASTM D 570.

Compuesto	Probeta	Espesor (μ)	m1 (mg)	m2 (mg)	A (cm²)
C1	1	76	292.7	313	25
	2	77	295.3	315.5	25
	3	79	206.1	223	25
NC3	1	72	244.2	253.9	25
	2	75	280	299.2	25
	3	73	253.1	268.5	25
NC4	1	75	270.6	285.2	25
	2	73	253.1	266.5	25
	3	41	128.5	132	25
C2	1	79	221.6	385.2	25
	2	81	245.5	405.6	25
	3	78	211.8	391.3	25
NC5	1	85	249.5	392	25
	2	87	270.8	412	25
	3	84	246.2	397.5	25
NC6	1	60	218.3	292	25
	2	62	229	312.5	25
	3	61	221.2	311.5	25

TABLA 19. VALORES DE ABSORCIÓN DE AGUA.

Comp.	Prob.	$a=(m_2-m_1)/A$ [mg/cm ²]	a (prom) [mg/cm ²]	$a=[(m_2-m_1)/m_1]*100$ [%]	a (prom) [%]
C1	1	0.812	0.765	6.935428767	7.325
	2	0.808		6.840501185	
	3	0.676		8.19990296	
NC3	1	0.388	0.591	3.972153972	5.638
	2	0.768		6.857142857	
	3	0.616		6.084551561	
NC4	1	0.584	0.420	5.395417591	4.471
	2	0.536		5.294350059	
	3	0.14		2.723735409	
C2	1	6.544	6.709	73.8267148	74.597
	2	6.404		65.21384929	
	3	7.18		84.74976393	
NC5	1	5.7	5.800	57.11422846	56.903
	2	5.648		52.14180207	
	3	6.052		61.45410236	
NC6	1	2.948	3.300	33.76087952	37.016
	2	3.34		36.4628821	
	3	3.612		40.82278481	

Analizando los valores promedio de Absorción de Agua por unidad de área y en porcentaje en la Tabla 19 podemos ver que los compuestos se pueden clasificar inicialmente por el tipo de agente curador, y luego por el tipo de nanoarcilla que forma parte de su

estructura. Siguiendo este esquema podemos definir la Tabla 20 donde se muestra los porcentajes relativos de Absorción de Agua para cada compuesto de acuerdo al tipo de agente curador y de nanoarcilla en su estructura, definiendo como 100% de Absorción de Agua a los compuestos tradicionales C1 y C2.

Los valores de los Absorción de Agua relativa fueron obtenidos asumiendo que la absorción de agua en porcentaje de los compuestos tradicionales (C1 y C2) es del 100% para cada caso.

TABLA 20. PORCENTAJES RELATIVOS DE ABSORCIÓN DE AGUA DE LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS.

Compuestos con Agente Curador DC-010			
Compuesto	C1	NC3	NC4
a relativa (%)	100	76.97	61.04
Compuestos con Agente Curador Jeffamine D-230			
Compuesto	C2	NC5	NC6
a relativa (%)	100	76.28	49.62

De la Tabla 20 podemos determinar que la Absorción de Agua para los nanocompuestos NC3 Y NC4 con respecto a su compuesto

tradicional C1 es respectivamente 23.03 % y 38.96 % menor que la del compuesto tradicional C1.

De igual manera la Absorción de Agua para los nanocompuestos NC5 Y NC6 con respecto a su compuesto tradicional C2 es respectivamente 23.72 % y 50.38 % menor que la del compuesto tradicional C2.

De la Tabla 20 podemos determinar que los nanocompuestos que presentaron el menor porcentaje de absorción de agua son el NC4 Y NC6 que tienen presente en su estructura nanoarcilla Cloisite 30B y que presentaron un valor promedio de Absorción de Agua de 61.04% para el nanocompuesto NC4 y de 49.62 % para el nanocompuesto NC6 versus los nanocompuestos que contienen nanoarcilla Cloisite 20A que presentaron un valor promedio de Absorción de Agua de 76.97 % para el nanocompuesto NC3 y de 76.28 % para el nanocompuesto NC5.

4.7 Ensayo de Corrosión en Cámara Salina ASTM B 117 & D 1654.

La corrosión es definida como el desgaste gradual en un metal por procesos químicos y oxidativos. La corrosión atmosférica de un sustrato ferroso en general es el resultado de la reacción de

oxígeno y de agua/humedad. Si uno de estos elementos puede ser eliminado completamente, la corrosión no ocurre. La corrosión es también agravada por agentes de polución ambiental tal como HCl, SO₂, NH₃, y partículas como polvo, suciedad y hollín.

Viéndolo como una reacción electroquímica, la corrosión del acero involucra reacciones anódicas y catódicas; y la presencia de sales solubles y otros agentes polutivos puede alterar significativamente la corrosión.

El ensayo de corrosión en cámara salina practicado a las placas de acero recubiertas con los compuestos y nanocompuestos fabricados fue realizado durante un tiempo total de 336 horas (14 días) durante los cuales placas ensayadas fueron fallando una a una, la prueba fue detenida en el momento en que todas las probetas fallaron, registrando los resultados (en horas) para la falla de cada uno de los especímenes sujetos a este ensayo.

Las probetas de ensayo fueron denominadas como P1 y P2 para las placas que tienen marcas en forma de X y como P3 para las placas sin marca.

Para realizar la inspección de las placas y verificar el estado de corrosión de las mismas se las retiró de la cámara cada 24 horas, se las lavó con generoso flujo de agua a temperatura ambiente y se las secó con un flujo de aire caliente. Luego fueron inspeccionadas visualmente y con un microscopio para determinar el estado de corrosión.

El microscopio utilizado fue un Microscopio Iluminado marca MICRONTA con un poder de magnificación de 240 X. Fotos del proceso de inspección pueden observarse en la Figura 4.7.



FIGURA 4.7. PROCESO DE INSPECCIÓN DE LAS PLACAS.

La resistencia a la corrosión en la cámara salina (en horas) para las placas recubiertas con los compuestos y nanocompuestos C1, NC3 y NC4 se muestra en la Tabla 21 valorando la prueba como “RC” si la placa resiste la corrosión para el tiempo descrito y como “Falla” si ya ha cumplido con el estándar de falla de la prueba.

TABLA 21. VALORES DE ENSAYO DE CORROSIÓN EN CÁMARA SALINA PARA PROBETAS RECUBIERTAS CON COMPUESTOS C1, NC3 Y NC4.

	C1			NC3			NC4		
Placa	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Espesor	1.81 mils	2.39 mils	1.98 mils	1.99 mils	2.38 mils	1.93 mils	2.33 mils	2.12 mils	2.85 mils
Horas									
24	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC
48	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC
72	Falla	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC
96		Falla	RC	RC	RC	RC	RC	Falla	RC
120			RC	RC	RC	RC	Falla		RC
144			RC	Falla	Falla	RC			RC
168			RC			RC			RC
192			RC			RC			RC
216			Falla			RC			RC
240						RC			RC
264						RC			RC
288						Falla			RC
312									RC
336									Falla

Fotos relativas al progreso del ensayo fueron tomadas cada 24 horas junto con el registro de datos de la prueba; las fotos más relevantes de la prueba pueden ser apreciadas en las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10.

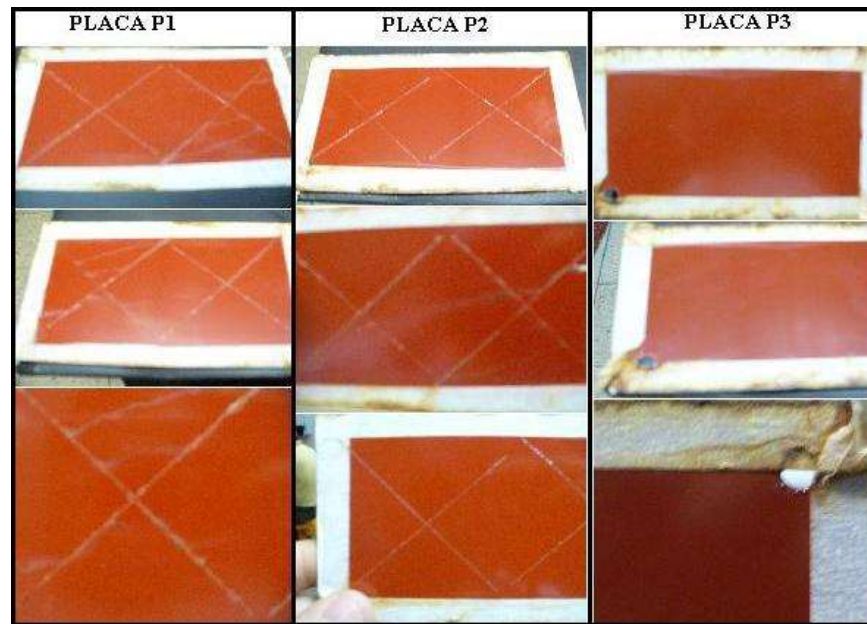


FIGURA 4.8. FOTOS DE FALLA PLACAS P1 (72 H), P2 (96 H) Y P3 (216 H) RECUBIERTAS CON EL COMPUESTO C1.

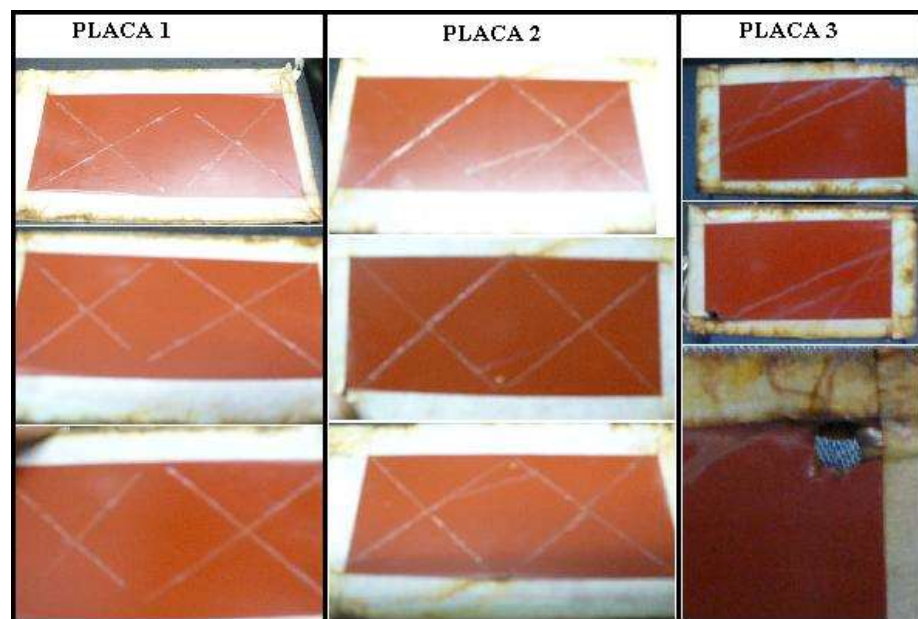


FIGURA 4.9. FOTOS DE FALLA DE PLACAS P1 (144 H), P2 (144 H) Y P3 (288 H) RECUBIERTAS CON EL NANOCOMPUESTO NC3

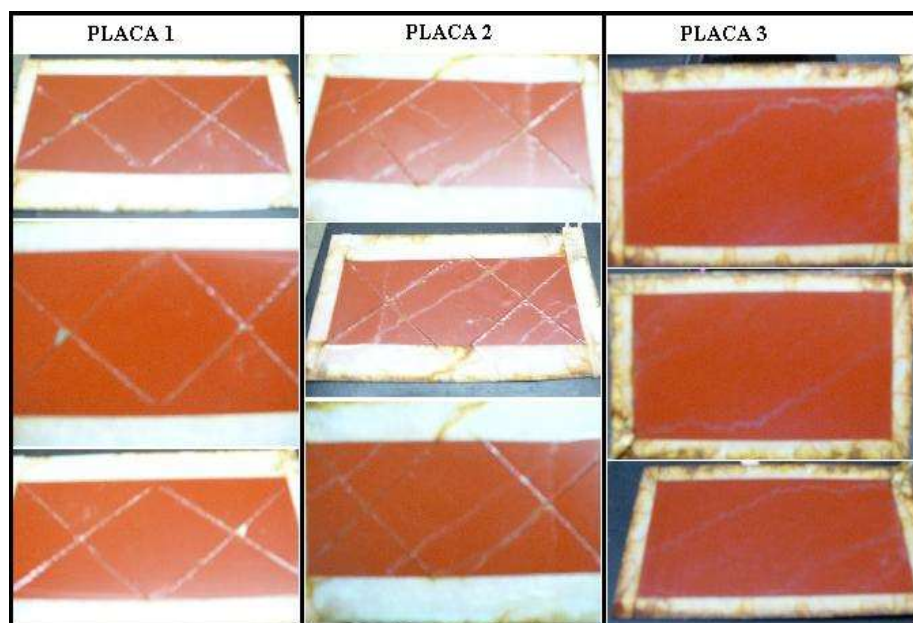


FIGURA 4.10. FOTOS DE FALLA DE PLACAS P1 (120 H), P2 (96 H) Y P3 (336 H) RECUBIERTAS CON EL NANOCOMPUESTO NC4

La resistencia a la corrosión en la cámara salina (en horas) para las placas recubiertas con los compuestos y nanocompuestos C2, NC5 y NC6 se muestra en la Tabla 22 valorando la prueba como “RC” si la placa resiste la corrosión para el tiempo descrito y como “Falla” si ya ha cumplido con el estándar de falla de la prueba.

De igual manera las fotos más relevantes de la prueba, tomadas cada 24 horas, pueden ser apreciadas en las FIGURAS 4.11, 4.12 y 4.13.

TABLA 22. VALORES DE ENSAYO DE CORROSIÓN EN CÁMARA SALINA PARA PROBETAS RECUBIERTAS CON COMPUESTOS C2, NC5 Y NC6.

	C2			NC5			NC6		
Placa	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Espesor	1.99 mils	1.52 mils	1.59 mils	2.95 mils	2.14 mils	2.89 mils	2.19 mils	2.08 mils	1.94 mils
Horas									
24	Falla	Falla	RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC
48			RC	RC	RC	RC	RC	RC	RC
72			Falla	RC	RC	RC	RC	Falla	RC
96				Falla	Falla	RC	Falla		RC
120						Falla			Falla

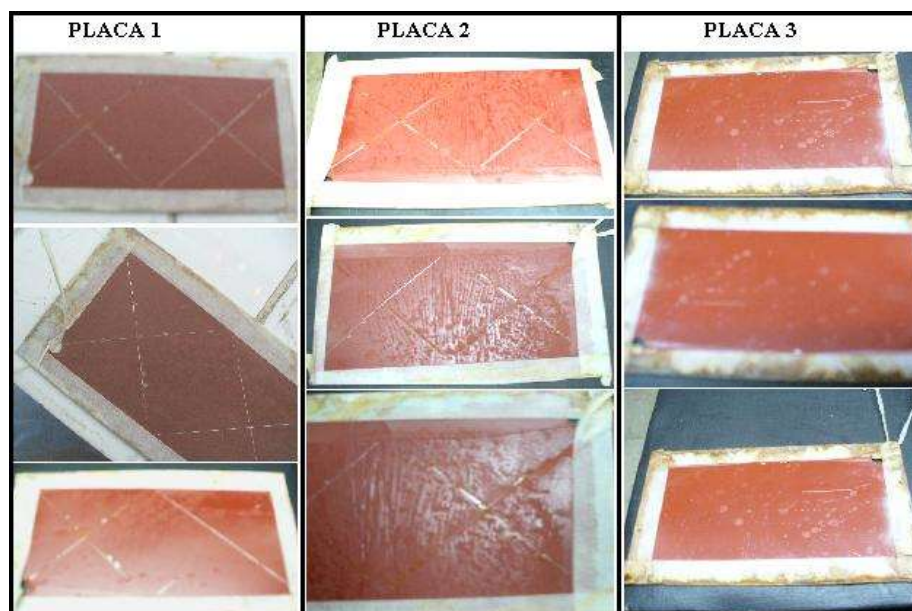


FIGURA 4.11. FOTOS DE FALLA DE PLACAS P1 (24 H), P2 (24 H) Y P3 (72 H) RECUBIERTAS CON EL COMPUESTO C2

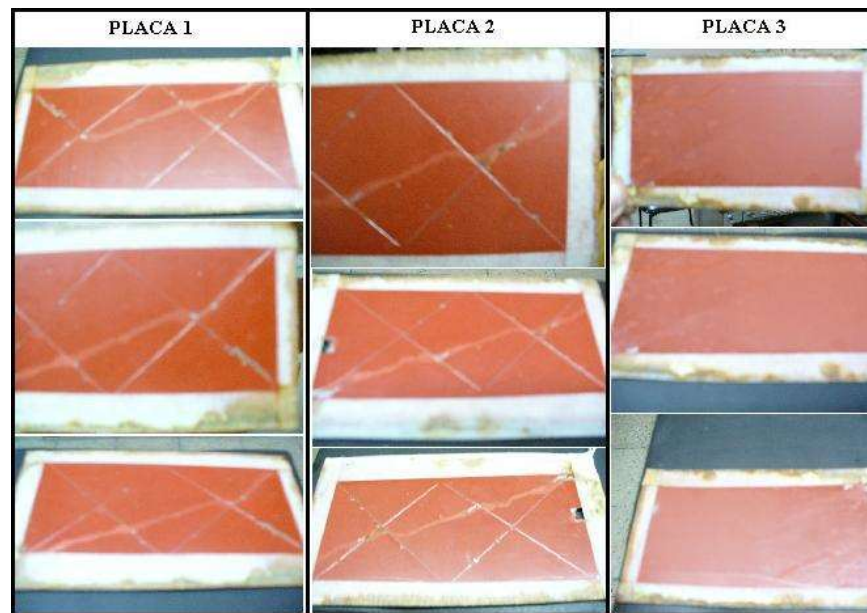


FIGURA 4.12. FOTOS DE FALLA DE PLACAS P1 (96 H), P2 (96 H) Y P3 (120 H) RECUBIERTAS CON EL NANOCOMPUESTO NC5.

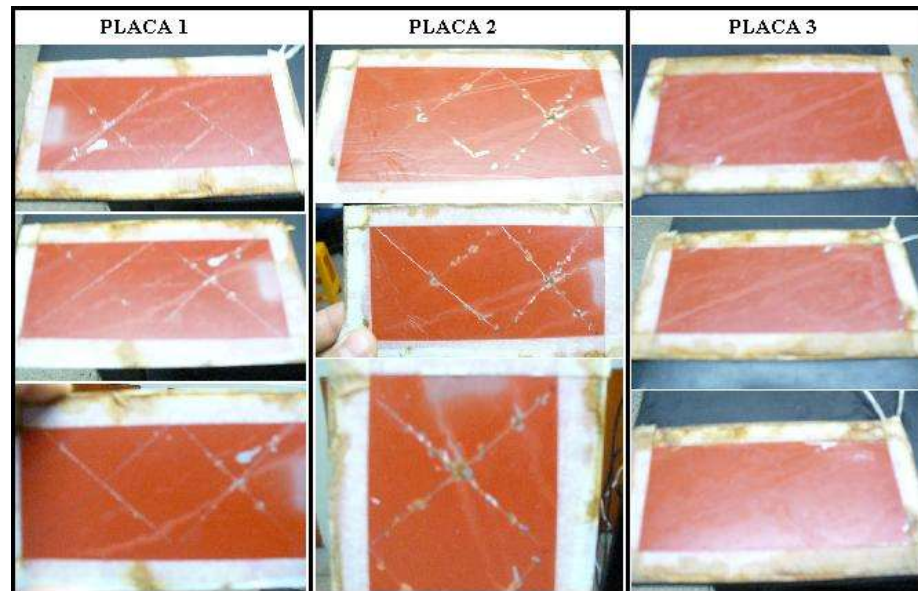


FIGURA 4.13. FOTOS DE FALLA DE PLACAS P1 (96 H), P2 (72 H) Y P3 (120 H) RECUBIERTAS CON EL NANOCOMPUESTO NC6.

La falla de las placas bajo la acción de la corrosión se generó por dos sistemas de falla bien definidos:

Las placas recubiertas con los compuestos fabricados con el Agente Curador DC-010 (C1, NC3 y NC4) fallaron básicamente por formación de ampollas (corrosión bajo la capa de recubrimiento) y pitting sobre el recubrimiento en el caso de las placas sin rayar (P3); y por formación de ampollas y corrosión en las zonas aledañas a las marcas en el caso de las placas rayadas (P1 y P2).

Las placas recubiertas con los compuestos fabricados con el Agente Curador Jeffamine D-230 (C2, NC5 y NC6) fallaron básicamente por pitting y por marca de tiza (chalking) sobre el recubrimiento en el caso de las placas sin rayar (P3); y por desprendimiento (pérdida de adhesión) y corrosión en las zonas aledañas a las marcas en el caso de las placas rayadas (P1 y P2).

En la Tabla 23 podemos observar los valores de resistencia a la corrosión (horas) para todas las probetas, aquí podemos notar que los compuestos que presentaron el mejor desempeño a la corrosión fueron los fabricados con el Agente Curador DC-010.

TABLA 23. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN (EN HORAS).

Compuesto	Espesor (mils)	Resistencia (horas)
C1 (P1)	1.81	72
C1 (P2)	2.39	96
C1 (P3)	1.98	216
NC3 (P1)	1.99	144
NC3 (P2)	2.38	144
NC3 (P3)	1.93	288
NC4 (P1)	2.33	120
NC4 (P2)	2.12	96
NC4 (P3)	2.85	336
C2 (P1)	1.99	24
C2 (P2)	1.52	24
C2 (P3)	1.59	72
NC5 (P1)	2.95	96
NC5 (P2)	2.14	96
NC5 (P3)	2.89	120
NC6 (P1)	2.19	96
NC6 (P2)	2.08	72
NC6 (P3)	1.94	120

En la Tabla 24 podemos observar los valores promedio de resistencia a la corrosión (horas) para todas las probetas. Los valores mostrados en esta tabla están representados gráficamente en la Figura 4.14.

TABLA 24. RESISTENCIA PROMEDIO A LA CORROSIÓN (EN HORAS).

Compuesto	Espesor (mils)	Resistencia (horas)
C1 (P1, P2)	2.1	84
C1 (P3)	1.98	216
NC3 (P1, P2)	2.19	144
NC3 (P3)	1.93	288
NC4 (P1, P2)	2.23	108
NC4 (P3)	2.85	336
C2 (P1, P2)	1.76	24
C2 (P3)	1.59	72
NC5 (P1, P2)	2.46	96
NC5 (P3)	2.89	120
NC 6 (P1, P2)	2.14	84
NC6 (P3)	1.94	120

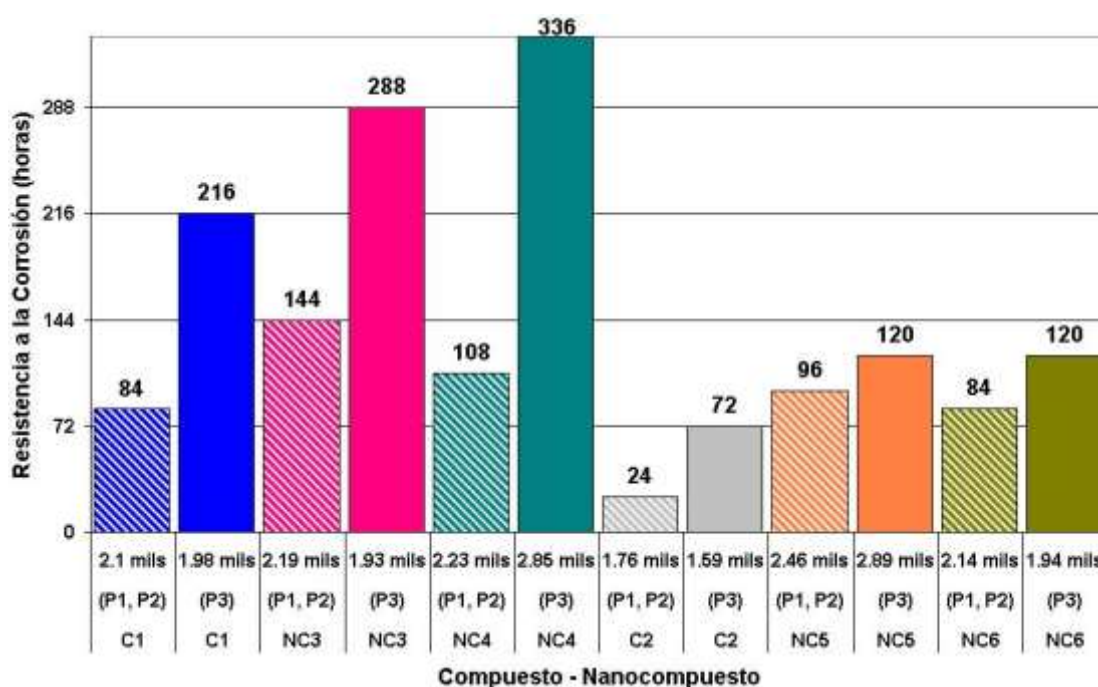


FIGURA 4.14. ESQUEMA DE BARRAS DE RESISTENCIA PROMEDIO A LA CORROSIÓN.

Observando los valores de resistencia a la corrosión de la Figura 4.14 podemos determinar que el recubrimiento que presentó la mayor resistencia a la corrosión fue el nanocompuesto NC4 que tenía nanoarcilla Cloisite 30B en su estructura llegando a las 336 horas de resistencia a la corrosión en la Cámara Salina para la probeta no rayada (P3). El porcentaje de mejora para la Resistencia a la Corrosión (en horas) del nanocompuesto NC4 con respecto a su compuesto tradicional C1, asumiendo que la falla a la corrosión del compuesto C1 equivale al 100 % es del 55.56 %.

El bajo desempeño de resistencia a la corrosión presentado por los compuestos fabricados con el Agente Curador Jeffamine se debe a la alta proporción de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua que presenta este agente de curado la cual es de 2000 ± 800 . Adicionalmente, la resina epóxica fabricada por Pinturas Unidas se encuentra preparada con pigmentos y aditivos seleccionados para ser utilizados en un sistema epóxico curado con poliamidas, por este motivo es posible que los bajos desempeños de resistencia a la corrosión obtenidos en los sistemas epóxicos curados con la amina Jeffamine D-230 sean consecuencia de una relativa incompatibilidad entre la resina y el agente curador.

4.8 Relación entre propiedades físicas y la resistencia a la corrosión de los nanocompuestos fabricados vs. los compuestos tradicionales.

Las diferentes propiedades presentes en un compuesto o en un nanocompuesto son el resultado de la suma e interacción de las propiedades de cada uno de los componentes que lo conforman.

Estas propiedades, ya sean, adquiridas por la adición de sustancias modificadoras o netamente intrínsecas a la matriz polimérica y al agente de curado que conforma el compuesto/nanocompuesto, son

las que definen el desempeño del mismo ante los diferentes tipos de requerimientos necesarios para un recubrimiento protectorio.

En la Tabla 25 se muestra los resultados obtenidos para todas las pruebas realizadas a los diferentes compuestos fabricados para esta tesis, a saber:

TABLA 25. RESULTADOS TOTALES DE LAS PRUEBAS REALIZADAS A LOS COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS.

PRUEBA	Compuestos con Agente Curador DC-010			Compuestos con Agente Curador Jeffamine D-230		
	C1	NC3	NC4	C2	NC5	NC6
Resistencia al Impacto (Estándar: 80 lb/in²)	Falla (60)	Falla (66)	Falla (54)	Pasa (118)	Pasa (124)	Pasa (108)
Dureza al Lápiz	7H (100%)	> 7H (>100%)	> 7H (>100%)	HB (46.7%)	HB (46.7%)	H (60%)
Flexibilidad en Mandril Cónico	Pasa (100%)	Pasa (100%)	Falla (19.5%)	Pasa (100%)	Pasa (100%)	Pasa (100%)
WVTR (%)	0.304	0.288	0.253	1.802	1.687	1.628
Absorción de Agua (%)	7.325	5.638	4.471	74.597	56.903	37.016
Resistencia a la Corrosión (horas)	216	288	336	72	120	120

Para poder graficar todos los resultados, debemos dar un valor cuantitativo a los criterios de evaluación cualitativos para la prueba de Dureza, para esto podemos definir un porcentaje de dureza a través de la escala desde 0% para 7B (lápiz más suave) hasta 100% para 7H (lápiz más duro), de tal forma podremos otorgar un porcentaje de dureza para cada uno de los valores que conforman la escala, proporcionando un incremento progresivo de 6.67% en la dureza del material para cada lápiz.

Estos valores cuantitativos (valores en paréntesis) para las pruebas pueden ser observados en la Tabla 25 junto con los respectivos valores cualitativos que representan.

En la Figura 4.15 podemos observar la relación que existe entre las diferentes propiedades de los compuestos C1, NC3 y NC4 curados con el agente endurecedor DC-010 y conteniendo en su estructura nanoarcilla Cloisite 20A (NC3) y Cloisite 30B (NC4).

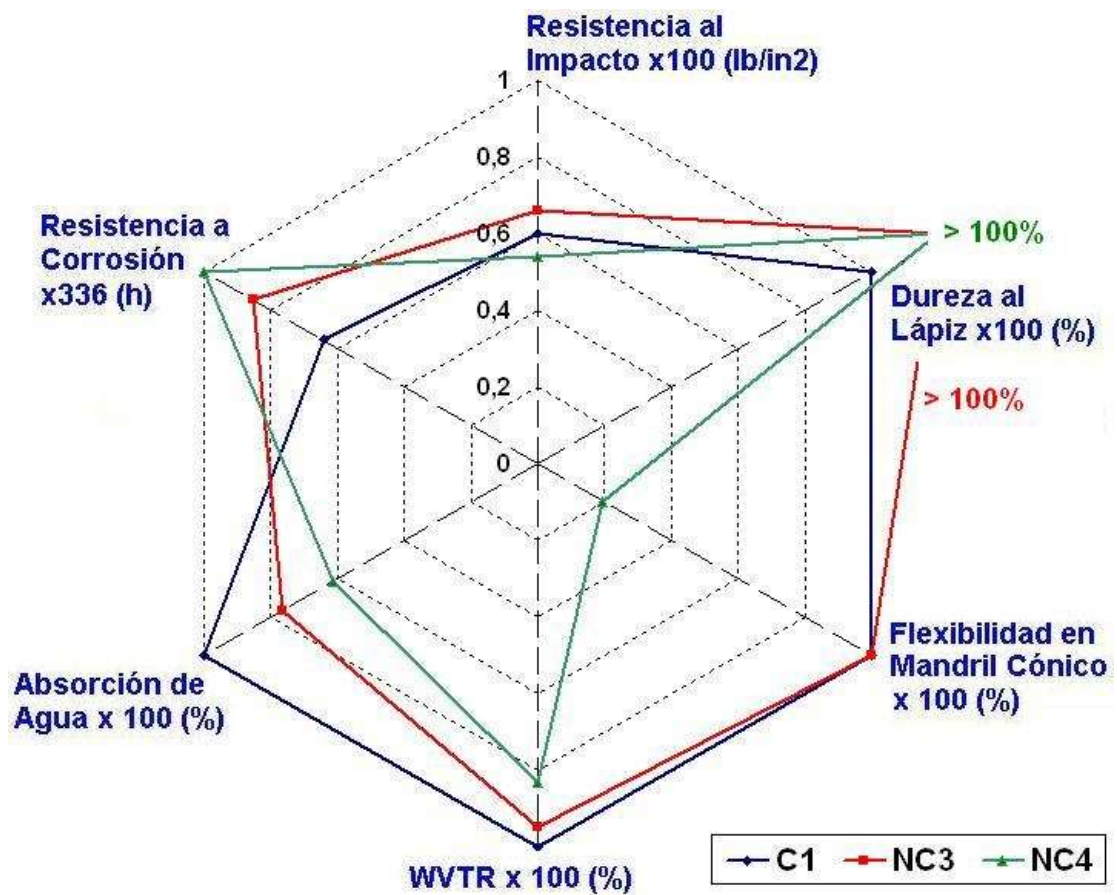


FIGURA 4.15. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES PARA LOS COMPUESTOS FABRICADOS CON AGENTE CURADOR DC-010

La Figura 4.15 nos da una clara idea de la relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR. Aquí se puede deducir que mientras menores sean estas propiedades (WVTR y Absorción) mayor será la Resistencia a la Corrosión.

En la Figura 4.16 podemos observar la relación que existe entre las diferentes propiedades de los compuestos C2, NC5 y NC6 curados con el agente endurecedor Jeffamine D-230 y conteniendo en su estructura nanoarcilla Cloisite 20A (NC5) y Cloisite 30B (NC6).

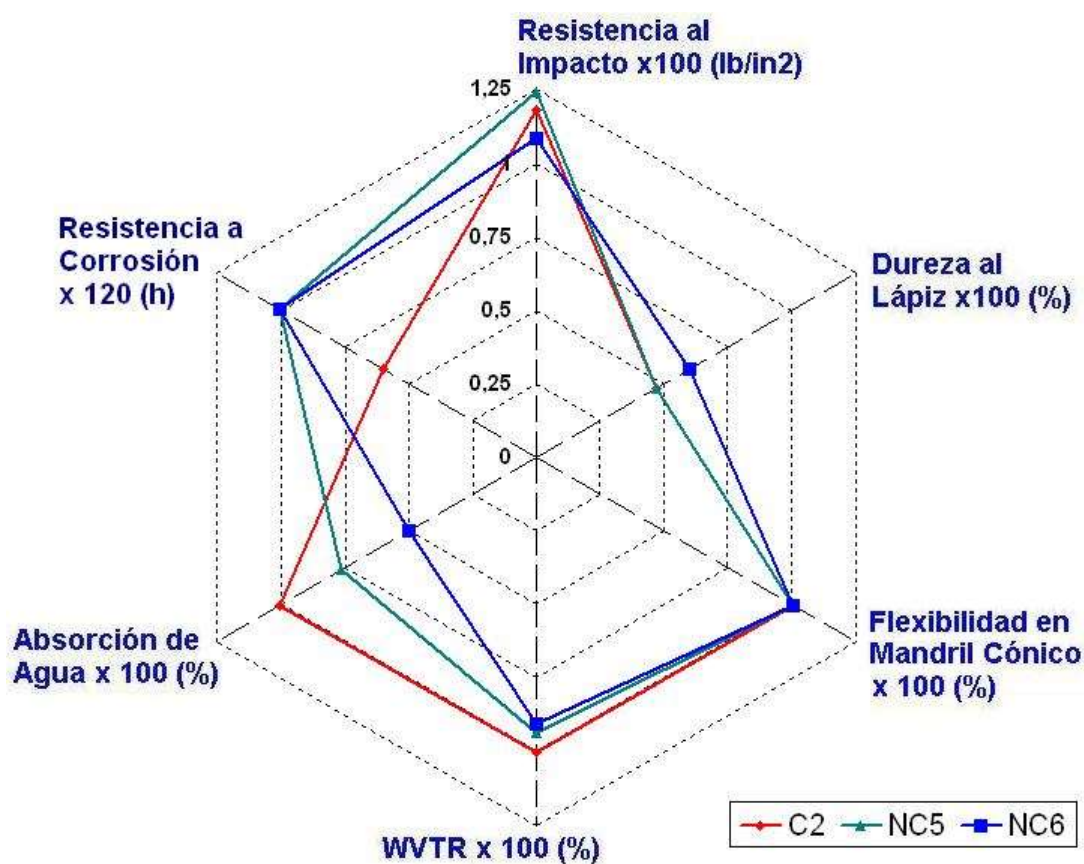


FIGURA 4.16. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES PARA LOS COMPUESTOS FABRICADOS CON AGENTE CURADOR JEFFAMINE D-230.

La Figura 4.16 confirma la relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR, mostrando nuevamente que mientras menores sean estas propiedades (WVTR y Absorción) mayor será la Resistencia a la Corrosión.

Relaciones comparativas entre las propiedades mecánicas para los sistemas epóxicos nanocompuestos fabricados, no fueron encontradas ya que cada sistema tuvo un comportamiento diferente para estas propiedades debido a que estas son altamente influenciadas por el tipo de agente de curado que conforma la estructura del sistema epóxico nanocompuesto.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones.

1. Los ensayos asociados a la corrosión realizados en los films libres y los recubrimientos aplicados sobre las láminas de acero rolado en frío tuvieron un desempeño satisfactorio tal como se observó en los ensayos de transmisión de vapor de agua (WVRT), ensayo de absorción de agua y prueba de corrosión en cámara salina.
2. La prueba de impacto, realizada tomando en cuenta el valor estándar utilizado en la industria para resistencia al impacto de resinas epóxicas líquidas aplicadas sobre sustratos metálicos (80 lb/in²) demostró que el grupo de compuestos fabricados con el Agente Curador Jeffamine D-230 tiene una superior resistencia

al impacto comparada con los sistemas epóxicos curados con poliamidas (Agente Curador DC-010).

3. En ambos sistemas epóxicos se obtuvieron mayores resistencias al impacto en los compuestos fabricados con nanoarcillas Cloisite 20A comparadas con las nanoarcillas Cloisite 30B y con los compuestos tradicionales.
4. Los sistemas epóxicos nanocompuestos tuvieron mayor dureza que los compuestos tradicionales. Sin embargo los sistemas con nanoarcilla Cloisite 30B tuvieron mayor dureza que los sistemas con nanoarcilla Cloisite 20A.
5. El efecto de la estructura del agente de curado tuvo relación directa en el desempeño en las propiedades mecánicas de todos los sistemas epóxicos fabricados.
6. Todos los compuestos y nanocompuestos pasaron la prueba de flexibilidad en mandril cónico, obteniendo así un 100% de flexibilidad, a excepción del nanocompuesto NC4 el cual fallo la prueba presentando grietas en su superficie mediante las cuales se determinó la flexibilidad del mismo que fue del 19.5%.

7. El valor WVTR de los nanocompuestos NC3 y NC4 resulto menor en un 5.34% y 16.93% comparado con el resultado del compuesto tradicional C1, respectivamente. El WVTR de los nanocompuestos NC5 y NC6 fue 6.41% y 9.66% menor que el del compuesto tradicional C2, respectivamente. Es decir, la nanoarcilla Cloisite 30B tuvo un mejor desempeño que la nanoarcilla Cloisite 20A como agente de barrera.
8. Los porcentajes de absorción de agua presentados por los nanocompuestos NC3 y NC4 fueron menores en un 23.03% y 38.96% comparados con el compuesto tradicional C1 respectivamente. En cambio, los porcentajes de absorción de agua de los nanocompuestos NC5 y NC6 con respecto a su compuesto tradicional fueron menores en un 23.72% y 50.38% en comparación al compuesto tradicional C2, respectivamente. De acuerdo a esto, se concluye que los nanocompuestos que presentaron el menor porcentaje de absorción de agua fueron los fabricados con la nanoarcilla Cloisite 30B.
9. La Resistencia a la Corrosión en Cámara Salina, medida en horas, determinó que los compuestos que presentan el mejor desempeño ante la corrosión fueron los fabricados con el Agente

Curador DC-010; y entre ellos el recubrimiento que presentó la mayor resistencia a la corrosión fue el nanocompuesto NC4 que contenía nanoarcilla Cloisite 30B en su estructura llegando a las 336 horas de resistencia a la corrosión en la Cámara Salina.

- 10.** La relación existente entre la Resistencia a la Corrosión vs. Absorción de Agua y WVTR nos muestra que mientras menores sean estas propiedades (WVTR y absorción de agua) mayor será la Resistencia a la Corrosión. Este tipo de comportamiento pudo ser observado para ambos sistemas de recubrimientos.
- 11.** Si bien no se pudo observar la formación del nanocompuesto ni su estructura debido a la falta de equipos, los resultados obtenidos estuvieron acordes a la literatura revisada concordando en que las nanoarcillas mejoran en forma general las propiedades de las resinas epóxicas.
- 12.** Las propiedades de un sistema epóxico nanocompuesto van a depender directamente del tipo de agente endurecedor con que son curados y del tipo de nanoarcilla que conforme su estructura.

13. La resina epóxica con cargas y aditivos utilizada para esta tesis fue preparada para ser usada en conjunto con un curador tipo poliamida. Sin embargo, a manera investigativa se la utilizó también en conjunto con el curador poliéter diamina (Jeffamine D-230). Esto puede haber afectado la eficiencia en los resultados obtenidos de los sistemas con Jeffamine D-230 sobre todo en las pruebas de WVTR, absorción de agua y resistencia a la corrosión.

5.2 Recomendaciones

- 1.** Los nanocompuestos preparados tuvieron una mayor viscosidad que los compuestos tradicionales, por lo tanto su aplicación sobre las superficies fue más difícil. Por esta razón es necesario para futuras investigaciones buscar un aditivo que mejore las propiedades reológicas del nanocompuesto antes y durante su aplicación.
- 2.** Es necesario realizar a futuro investigaciones acerca del desempeño de los nanocompuestos en ambientes ácidos y alcalinos, para determinar la influencia de estos medios agresivos sobre las propiedades de los nanocompuestos.

3. Se recomienda utilizar el método de WVTR como un método de fácil aplicación en la industria para establecer relación existente entre la transmisión de vapor de agua y las pruebas de corrosión acelerada en cámara salina.
4. Es necesario realizar pruebas de Permeabilidad al oxígeno a los nanocompuestos para posteriores investigaciones y desarrollo de pinturas anticorrosivas.
5. Se recomienda el uso de Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) y de Difractómetro de Rayos X para observar la estructura de los nanocompuestos y poder determinar el nivel de dispersión de las nanoaricllas en la matriz polimérica.
6. Recomendamos usar las pruebas y ensayos descritos en esta tesis como pruebas estándar para el desarrollo de un Laboratorio de Polímeros en la Universidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. NACE, Coatings and Linings for Immersion Service, Chapter 8, Houston – Texas – USA, 1987.
2. DELL'ANNO GIUSEPPE, “Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres” (Tesis, Universidad de Pisa, Italia, 2004).
3. CARRADO KATHLEEN A., Advanced Polymeric Materials, Chapter 10, CRC Press - USA, 2003.
4. DANIEL I., MIYAGAWA H., GDOUTOS E., LUO J., Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites, Society for Experimental Mechanics, Vol. 43, No. 3, Pag. 350, 2003.
5. BROWN JANIS, CURLISS DAVID, VAIA RICHARD, Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies, Chem. Mater. 12, Pag. 3377, 2000.

6. CHANDLER CHRISTOPHE, Report on Cortec VCI-329, VCI-368, VCI-369 Salt Spray Chamber Test, Cortec Reports, 1990.
7. JIMENEZ M. JOSÉ, Tecnología de los recubrimientos de superficies, Ediciones URMO, Bilbao – España, 1970.
8. GONZÁLEZ MARTÍN, La pintura como recubrimiento Protector, A. Madrid Vicente Ediciones, Madrid – España, 1994.
9. JORDENS KURT, Hybrid inorganic-organic materials: Novel Poly(propylene oxide) based ceramers, Abrasion resistant Sol-gel coatings for metals, and Epoxy-clay nanocomposites (PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999).
10. LANGE J., NICOLAS B., GALY J., GERARD J., Influence of structure and chemical composition on oxygen permeability of crosslinked epoxy-amine coatings. Elsevier, Polymer 43, 5985 – 5994, 2002.
11. SANGAJ N. S., MALSHE V. C., Permeability of polymers in protective organic coatings, Elsevier, Progress in Organic Coatings 50, 28 – 39, 2004.

12. VAIA RICHARD, TEUKOLSKY RACHEL, GIANNELIS EMMANUEL,
Interlayer structure and molecular environment of Alkylammonium layered
silicates. Chem. Mater., 1017 – 1022, 1994.
13. BURGENTZLÉ D., DUCHET J., GERARD J., JUPIN A., FILLON B.,
Solvent-based nanocomposite coatings. Dispersion of organophilic
montmorillonite in organic solvents., Elsevier, Article in press, 2004.
14. L. B. MANFREDI, J. A. CLARO, J. M. KENNY, I. MONDRAGÓN EGAÑA
AND A. VÁZQUEZ, Processing and Properties of Blends of Resol and
Epoxy Blends for Resin Transfer Molding, Elsevier, Polymer Composites
20, 1999.
15. KORNMAN X., LINDBERG H., BERLUND L. A., Synthesis of epoxy-clay
nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure., Elsevier,
Polymer 42, 1303 – 1310, 2001.
16. CHENGGANG CHENG, MOHAMMAD KHOBAID, CURLIS DAVID, Epoxy
layered-silicate nanocomposites, Elsevier, Progress in Organic Coatings
47, 367 – 383, 2003.

17. JANG-KYO KIM, CHUGANG HU, RICKY S.C. WOO, MAN-LUNG SHAM,
Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites,
Elsevier, Composites Science and Technology 65, 805 – 813, 2005.

APÉNDICES

APÉNDICE A

HOJA TÉCNICA DE LA RESINA EPÓXICA FABRICADA POR PINTURAS UNIDAS 1431 ROJO ÓXIDO

PINTURAS MARINAS INDUSTRIAL & PETROQUIMICA PRIMER EPÓXICO

Cod: 1431 Rojo óxido

Catalizador Poliamida Cod: DC-010

DESCRIPCIÓN:

Primer Epóxico es una imprimación epóxica anticorrosiva de dos componentes, el componente A pintura epóxica que contiene además cromato de zinc con el componente B catalizador DC-010 que es una Poliamida, que al mezclarse producen una película dura y resistente a la corrosión en superficies ferrosas, de muy buena adherencia y flexibilidad, utilizado además como promotor de adherencia en superficies no ferrosas y como excelente primer para concreto.

USO RECOMENDADO:

Como base anticorrosivo sobre acero y superficies metálicas, aluminio, fibra de vidrio, galvanizado y otras superficies no ferrosas, como primer en obras vivas, obra muerta, cubiertas, superestructuras, sentinas, tanques de agua dulce o salada de embarcaciones, para estructuras, maquinarias, equipos industriales, instalaciones marinas o portuarias, puentes, plataformas de

perforación, pisos de concreto y todo metal que este en atmósferas con alta contaminación industrial. Resistencia a temperaturas de 120° C en seco y 70° C en inmersión.

PROPIEDADES FÍSICAS Y DATOS DE APLICACIÓN:

Color	1431 Rojo Oxido	
Acabado	Semibrillante	
Sólidos por volumen	55 ± 2 %	
Número de componentes	Dos	
Proporción de la mezcla	4 partes por volumen de Componente A 1 parte por volumen de curador DC 010	
Tiempo de vida útil de la mezcla	6 Horas a 25º C 4 Horas a 30º C	
Punto de inflamación:	Mayor de 21º C	
Espesor recomendado	Húmedo: 136 micras / 5 - 6 mils. Seco: 75 micras / 3 mils.	
Rendimiento teórico:	7.3 m / litro a 75 micras / 3 mil *	
Método de aplicación:	Pistolas: sin aire (Airless) convencional, Brocha y Rodillo	
Dilución:	Reductor Epóxico 1170 diluir Máx.5 % por Vol.	
Diámetro de boquilla:	19 – 21 mils.	
Presión de boquilla:	175 bar/2500 psi.	
Limpieza de equipos:	Reductor Epóxico Cod. 1170	
Tiempo de secamiento (Repintado):		
Temperatura	Mínimo	Máximo
A 25º C (77º F)	8 horas	Indefinido
A 35º C (95º F)	6 horas	Indefinido
* No esta considerando el porcentaje de pérdida por aplicación		

PREPARACIÓN DE SUPERFICIE:

Acero nuevo:

- Lavado/desengrasado con UNIJAB Cod. 25 hasta eliminar grasas, aceites, polvo o cualquier contaminante, enjuagar con agua dulce, dejar secar.
- Chorreado abrasivo hasta obtener la limpieza de grado metal blanco Sa3/SSPC SP5 con un perfil de rugosidad de 25 a 37 micrones o como mínimo el grado cerca de metal blanco SA 21/2 / SSPC – SP10 según especificaciones Sueca/Americana con un perfil de rugosidad de 25 a 37 micrones.
- Aplicar una capa de Primer Epóxico Cod. 1431 / DC010 Rojo Oxido.

Superficies no ferrosas:

- Lavado/desengrasado con UNIJAB Cod. 25 hasta eliminar grasas, aceites, polvo o cualquier contaminante, enjuagar con agua dulce, dejar secar.
- Aplicar Epóxico promotor de adherencia 1431 Rojo óxido / DC01.
- Si se va aplicar como promotor de adherencia sobre superficies no ferrosas se puede aplicar un espesor de película seca de 30 a 50 micras.

Concreto nuevo y Baldosas:

- La superficie debe de tener un curado mínimo de 25 a 30 días, con esto evitaremos que el agua retenida afecte la adherencia y el curado, no se debe de enlucir / paletear el piso.

- Lavar con ácido UNIACID la superficie por espacio de 20 minutos con el fin de eliminar la alcalinidad superficial.
- Pasado los 20 minutos neutralizar con UNIJAB hasta llegar al pH 7 Neutro.
- Mínimo dejar secar de 48 a 72 horas.
- Aplicar una capa de Primer Epóxico Cod. 1431 / DC010 Color Rojo Oxido, diluida a un 20 a 30 % con reductor epóxico cod. 1170.

Concreto envejecido y Baldosas

- Eliminar grasas, aceites, polvo y cualquier contaminante con UNIJAB.
- Posteriormente hacer los pasos indicados en concreto nuevo.
- Si hay pintura antigua el técnico de Pinturas Unidas S.A. deberá realizar pruebas de adherencia y compatibilidad.

MANTENIMIENTO:

- Eliminar costras de óxido y herrumbre con herramientas manuales según las normas ST2 / SSPC SP2.
- Lavado/desengrasado con UNIJAB Cod. 25 hasta eliminar grasas, aceites, polvo o cualquier contaminante, enjuagar con agua dulce.
- Chorreado abrasivo mínimo al grado SA 2, si no es posible realizar limpieza con herramienta mecánica según norma ST3 / SSPC SP3 la misma que será inspeccionada por el técnico de Pinturas Unidas.

APLICACIÓN:

- Se revuelve por separado y con una espátula limpia los componentes A y B, hasta obtener una perfecta homogenización.
- Mezclar cuatro partes del componente A con una parte del componente B, antes de aplicar se debe dejar unos 15 minutos como tiempo de inducción.
- Si se va a aplicar sobre epóxicos antiguos, se recomienda primero lavar la superficie con UNIJAB, aplicar chorreado abrasivo mínimo SA2/SSPC SP6 o realizar limpieza mecánica según especificaciones ST3/SSPC SP3.
- Antes de aplicar capas de pintura, observar que la temperatura de la superficie se encuentre mínimo 3º C por encima de la temperatura de rocío.
- Capa precedente: ninguna
- Capas subsiguientes: Poliuretanos, Coaltar, Epóxico Poliamida, Unimastic, Unistrong, Uni antideslizante, Marine Enamel.

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD:

- Utilice equipos de protección personal (guantes, lentes de seguridad y mascarillas para vapores orgánicos), provea adecuada ventilación cuando se aplique la pintura en espacios cerrados o sin circulación de aire, aún cuando se provea ventilación se debe usar protección respiratoria, protección para la piel y ojos, cuando se este aplicando la pintura, no fume en las áreas de aplicación y mantenga la pintura alejada de chispas y llamas.

- Al contacto con la piel lavar con agua y jabón. Si llega a los ojos lave con abundante agua y obtenga atención médica. Si hay inhalación de vapores, traslade la persona a un sitio ventilado.
- Al ser ingerido no induzca al vómito. Busque atención médica con urgencia. Nota para el médico: no hay antídoto específico, el tratamiento debe ser sintomático.
- Mantenga el producto fuera del alcance de los niños.
- Este producto no es cancerígeno, no posee indicadores toxicológicos hasta el momento ni efectos adversos a la salud, si se manipula correctamente.
- No lavarse las manos y el cuerpo con Reductor, Thinner o Solvente.

Medidas para combatir incendios:

- Medios de extinción apropiados: Polvo químico seco, espuma, CO₂, agua en forma de Neblina.
- Protección contra incendio o explosión: Manténgase alejado de fuentes de ignición y electricidad estática. Conecte a tierra los equipos para manipulación. Enfriar con agua los recipientes expuestos al fuego.

Control de Exposición / protección personal:

- Protección respiratoria: Semimáscara con filtro para vapores orgánicos.
- Protección de los ojos: Anteojos de seguridad contra productos químicos.

- Protección de las manos: Guantes de PVC o resistentes a solventes orgánicos.
- Otros: De acuerdo con las condiciones de trabajo.

Indicaciones Ecológicas:

Evitar la contaminación de cursos de agua. Si el Producto ingresa a cursos de agua, informar de no consumir la misma. Los residuos del producto deberán ser tratados conforme la legislación en vigor.

Los desechos como wipe, liencillo, franela, papeles, envases vacíos y desechos inservibles del trabajo de pintura se deben de ubicar en recipientes cerrado para ser asignado en la basura industrial, no quemar los desechos de Pintura y solvente, no botar en drenajes, tuberías de descargas de aguas residuales, de haber derrame de pintura con arena o tierra detener, luego recoger y colocar en el respectivo tacho de basura industrial.

PINTURAS UNIDAS S.A. fabrica sus productos cumpliendo con las normas de Seguridad e Higiene Industrial establecidas en su manual de funcionamiento.

ALMACENAMIENTO, EMBALAJE Y TRANSPORTE:

- Tiempo de Vida: 12 meses a 25° C (77° F) sujetos a reinspecciones posteriores.
- Almacenar en condiciones secas a la sombra y alejada del fuego, calor e ignición.

- Condiciones de transporte y embalaje: normales PRESENTACION.
 - Componente A Caneca / Galón Mermado.
 - Componente B Código DC010 Galón / Litro Mermado.

OBSERVACIÓN

Pinturas Unidas S.A. no se hace responsable del uso del producto para una aplicación distinta a la que se esta recomendando si se desea información adicional estaremos prestos a realizar una inspección con nuestros técnicos de campo.

Nuestro teléfono es 04 – 2 893680 Ext. 161- 162- 163.

e- mail: unidas@unidas.com.ec
lpplaza@unidas.com.ec

PRESENTACION

- Componente A Código1431 Rojo Oxido: Caneca / Galón Mermado.
- Componente B Código DC 010: Galón / Litro Mermado.

APÉNDICE B

HOJAS TÉCNICAS DEL AGENTE CURADOR

JEFFAMINE D-230

JEFFAMINE[®] D-230 Epoxy Curing Agent

JEFFAMINE[®] D-230 is a polyether diamine with low color, low viscosity, and moderate reactivity in epoxy curing. The polyether backbone gives cured resins with relatively high elongation and good toughness and thermal shock resistance. It can be blended with higher-viscosity curing agents to reduce viscosity, or with cycloaliphatics to improve the elongation of higher-T_g cured resins.

Typical Physical Properties		Epoxy Formulation Properties ^a	
Brookfield viscosity, cps (77°F)	9	Viscosity, cps (25°C)	600
Specific gravity, 20/20°C	0.948	Pot life (min) (time to 10,000 cps)	~280
Density, lb/gal, 20°C	7.9	Peak exotherm T, °C (°F)	64 (147)
Flash point, PMCC, °F	250	Time to peak T, min	395
Water, wt%	0.1	T _g , °C (°F)	90 (194)
Total acetylatables, meq/g	8.7	Tensile strength, psi	9800
Total amine, meq/g	8.4	Elongation, %	10
Primary amine, meq/g	8.2	Flexural strength, psi	15700
Amine hydrogen eq. wt.	60	Flexural modulus, psi	454000

^a The resin was a liquid DGEBA resin of approximately 12,500 cps and 188 eww; test panels were cured for 2 hr at 80°C (175°F) and 3 hr at 125°C (257°F); the T_g was determined by DSC.

The D-230 (32 phr) should be mixed thoroughly with the resin. Curing at elevated temperature is desirable to develop the full properties shown above. Good properties can be obtained, however, with cures at lower temperatures. For room temperature cures a cure accelerator (such as Huntsman Accelerator 399, 2-10 phr) is generally added.

Huntsman Corporation warrants only that its products meet the stated specifications. Typical properties, where stated, are to be considered as representative of current production and should not be treated as specifications. While all the information presented in this document is believed to be reliable and to represent the best available data on these products, NO GUARANTEE, WARRANTY, OR REPRESENTATION IS MADE, INTENDED, OR IMPLIED AS TO THE CORRECTNESS OR SUFFICIENCY OF ANY INFORMATION, OR AS TO THE SUITABILITY OF ANY CHEMICAL COMPOUNDS FOR ANY PARTICULAR USE, OR THAT ANY CHEMICAL COMPOUNDS OR USE THEREOF ARE NOT SUBJECT TO A CLAIM BY A THIRD PARTY FOR INFRINGEMENT OF ANY PATENT OR OTHER INTELLECTUAL PROPERTY RIGHT. EACH USER SHOULD CONDUCT A SUFFICIENT INVESTIGATION TO ESTABLISH THE SUITABILITY OF ANY PRODUCT FOR ITS INTENDED USE. Products may be toxic and require special precautions in handling. For all products listed, user should obtain detailed information on toxicity, together with proper shipping, handling, and storage procedures, and comply with all applicable safety and environmental standards.

Main Offices: Huntsman Corporation / P. O. Box 27707 / Houston, Texas 77227-7707 / 713-235-8000

Technical Services Section: P. O. Box 15730 / Austin, Texas 78761 / 512-483-0056

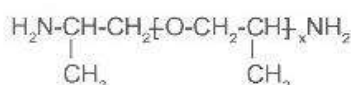
Technical Bulletin

HUNTSMAN

JEFFAMINE® D-230 POLYOXYPROPYLENEDIAMINE

[CAS 9046-10-0]

STRUCTURE



x = 2.6

DESCRIPTION

JEFFAMINE D-230 polyoxypropylenediamine is one of a family of Huntsman Corporation's polyamines having as their backbones repeated oxypropylene units. As shown by the above structure, JEFFAMINE D-230 is a difunctional primary amine having an average molecular weight of approximately 230. Its amine groups are located on secondary carbon atoms at the ends of an aliphatic polyether chain.

JEFFAMINE D-230 is light in color, low in viscosity and vapor pressure, high in primary amine content, and completely miscible in a wide variety of solvents, including water.

SALES SPECIFICATIONS

Appearance	Colorless to slight yellow with slight haze
Color, Pt-Co	100 max.
Total acetylatables, meq/g	8.3 min. 9.1 max.
Primary amine, % of total amine	97 min.
Total amine, meq/g	8.1 min. 8.7 max.
Water, %	0.25 max.

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES

Brookfield viscosity, cps, 25°C (77°F)	9
Specific gravity, 20/20°C	0.9480
Density, lb/gal, 20°C	7.9
Refractive index, n _D ²⁰	1.4466
Flash point, PMCC, °C (°F)	121 (250)
Vapor pressure, mm Hg/°C	1/100 10/133
pH, 5% aqueous solution	11.7
Equivalent weight with epoxies ("Amine hydrogen equivalent weight," or AHEW)	60

AVAILABILITY

JEFFAMINE D-230 is available in tank cars, tank wagons, 55-gallon drums of 430 pounds net weight, and 5-gallon cans. Samples are available from any Huntsman Corporation sales office.

APPLICATIONS

JEFFAMINE D-230 polyoxypropylenediamine undergoes reactions typical of primary amines. Because of its unique structure, however, JEFFAMINE D-230 has found its most significant use as an epoxy curing agent. The use of JEFFAMINE D-230 leads to tough, clear, impact-resistant coatings, castings, and adhesives. Examples include coatings for decoupage and furniture, reinforced composites, electrical encapsulation, and lamination. Coatings made with unmodified JEFFAMINE D-230 are free of the surface "blush" prevalent with many amine curing agents. JEFFAMINE D-230 has found its way into

HUNTSMAN**MATERIAL SAFETY DATA SHEET**READ AND UNDERSTAND MATERIAL SAFETY DATA SHEET BEFORE HANDLING OR DISPOSING
OF PRODUCT

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003

1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION**MATERIAL IDENTITY**

MSDS CODE AND NAME:

JAD230 JEFFAMINE® D-230

Chemical Name and/or Family or Description:

Polyoxypropylenediamine

COMPANY INFORMATION

Huntsman Petrochemical Corporation
P.O. Box 27707
Houston, TX 77227-7707

TELEPHONE NUMBERS

Transportation Emergency

Company: (409) 727-0831

CHEMTREC: (800) 424-9300

Medical Emergency: (409) 722-9673 (24 Hour)

General MSDS Assistance: (713) 235-6432

Technical Information: (512) 459-6543

2. COMPOSITION AND INFORMATION ON INGREDIENTS

THE CRITERIA FOR LISTING COMPONENTS IN THE COMPOSITION SECTION ARE AS FOLLOWS: CARCINOGENS ARE LISTED WHEN PRESENT AT 0.1 % OR GREATER; COMPONENTS WHICH ARE OTHERWISE HAZARDOUS ACCORDING TO OSHA ARE LISTED WHEN PRESENT AT 1.0 % OR GREATER; NON-HAZARDOUS COMPONENTS ARE LISTED AT 3.0 % OR GREATER. THIS IS NOT INTENDED TO BE COMPLETE COMPOSITIONAL DISCLOSURE. REFER TO SECTION 14 FOR APPLICABLE STATES' RIGHT TO KNOW AND OTHER REGULATORY INFORMATION.

Product and/or Component(s) Carcinogenic According to:

OSHA IARC NTP OTHER NONE X

Composition:

Chemical Name	CAS Number	Exposure Limits	Range in %
Poly(oxy(methyl-1,2-ethanediyI)),alpha-(2-aminomethylethyl)omega-(2-aminomethylethoxy)-	9046-10-0		100.00

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

3. HAZARD IDENTIFICATION

EMERGENCY OVERVIEW

Appearance:

Colorless to slightly yellow liquid with a slight haze

Odor:

Ammonia-like

WARNING STATEMENT

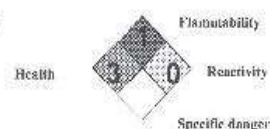
DANGER !

CORROSIVE - CAUSES EYE AND SKIN BURNS
 HARMFUL OR FATAL IF SWALLOWED
 CAUSES RESPIRATORY TRACT IRRITATION AND CAN CAUSE DAMAGE
 ASPIRATION HAZARD IF SWALLOWED -
 CAN ENTER LUNGS AND CAUSE DAMAGE

Hazardous Material
 Information System
 (United States)

Health	3
Fire	1
Reactivity	0
Personal protection	2

National Fire Protection
 Association NFPA
 (United States)



POTENTIAL HEALTH EFFECTS

Primary Route of Exposure

Eye X Skin X Inhalation X Ingestion

Effects of Overexposure

Acute:

Eyes: Causes irritation, experienced as pain, with excess blinking and tear production, and seen as extreme redness and swelling of the eye and chemical burns of the eye. Severe eye damage may cause blindness.
Skin: Causes severe irritation with pain, severe excess redness and swelling with chemical burns, blister formation, and possible tissue destruction. Other than the potential skin irritation effects noted above, acute (short term) adverse effects are not expected from brief skin contact; see other effects, below, and Section 11 for information regarding potential long term effects.
Inhalation: Vapors or mist, especially as generated from heating the material or as from exposure in poorly ventilated areas or confined spaces, are irritating and cause nasal discharge, coughing, and discomfort in nose and throat. Prolonged or repeated overexposure may result in lung damage.
Ingestion: Causes burning of mouth, throat, and stomach with abdominal and chest pain, nausea, vomiting, diarrhea, thirst, weakness, and collapse. Aspiration may occur during swallowing or vomiting, resulting in lung damage.

Sensitization Properties: This product is not expected to be a human skin sensitizer based on animal data.

Chronic:

Repeated skin contact may cause a persistent irritation or dermatitis. Repeated inhalation may cause lung damage.

Medical Conditions Aggravated by Exposure:

Skin contact may aggravate an existing dermatitis (skin condition). Overexposure to vapor, dust or mist may aggravate existing respiratory conditions, such as asthma, bronchitis, and inflammatory or fibrotic respiratory disease.

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

Other Remarks:

This product contains one or more amines which may produce temporary and reversible hazy or blurred vision. Symptoms disappear when exposure is terminated.

4. FIRST AID MEASURES

Eyes:

Immediately flush eyes with large amounts of running water for at least 15 minutes. Hold eyelids apart while flushing to rinse entire surface of eye and lids with water. Do not attempt to neutralize with chemical agents. Obtain medical attention immediately. Continue flushing for an additional 15 minutes if medical attention is not immediately available.

Skin:

Immediately remove contaminated clothing and shoes. Under a safety shower, flush skin thoroughly with large amounts of running water for at least 15 minutes. Do not attempt to neutralize with chemical agents. Get medical attention immediately. Discard or decontaminate clothing and shoes before reuse.

Ingestion:

If person is conscious and can swallow, immediately give two glasses of water (16 oz.), but do not induce vomiting. This material is corrosive. If vomiting occurs, give fluids again. Have a physician determine if condition of patient will permit induction of vomiting or evacuation of stomach. Do not give anything by mouth to an unconscious or convulsing person.

Inhalation:

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing or in respiratory distress, clear person's airway and start artificial respiration. With a physician's advice, give supplemental oxygen using a bag-valve mask or manually triggered oxygen supply.

Other Instructions:

Swallowing of this corrosive material may result in severe ulceration, inflammation, and possible perforation of the upper alimentary tract, with hemorrhage and fluid loss. Aspiration of this product during induced emesis can result in severe lung injury. If evacuation of stomach is necessary, use method least likely to cause aspiration, such as gastric lavage after endotracheal intubation. Contact a Poison Control Center for additional treatment information.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Ignition Temperature - AIT (degrees C):

Not determined.

Flash Point (degrees C):

121.1 (250°F) (PMCC)

Flammable Limits % (Lower-Upper):

Lower: Not determined.

Upper: Not determined.

Recommended Fire Extinguishing Agents And Special Procedures:

Use water spray, dry chemical, foam or carbon dioxide to extinguish flames. Use water spray to cool fire-exposed containers. Water or foam may cause frothing.

Unusual or Explosive Hazards:

None

Special Protective Equipment for Firefighters:

Wear special chemical protective clothing and positive pressure self-contained breathing apparatus. Approach fire from upwind to avoid hazardous vapors and toxic decomposition products. Decontaminate or discard any clothing that may contain chemical residues.

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES (Transportation Spills: CHEMTREC (800)424-9300)

Procedures in Case of Accidental Release, Breakage or Leakage:

Ventilate area. Avoid breathing vapor. Wear appropriate personal protective equipment, including appropriate respiratory protection. Contain spill if possible. Wipe up or absorb on suitable material and shovel up. Prevent entry into sewers and waterways. Avoid contact with skin, eyes or clothing.

7. HANDLING AND STORAGE

Precautions to be Taken in

Handling:

Minimum feasible handling temperatures should be maintained. Eye wash and safety shower should be available nearby when this product is handled or used.

Storage:

Periods of exposure to high temperatures should be minimized. Water contamination should be avoided. If stored above 100°F, a nitrogen atmosphere is recommended.

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Protective Equipment (Type)

Eye/Face Protection:

Avoid eye contact. Chemical type goggles with face shield must be worn. Do not wear contact lenses.

Skin Protection:

Protective clothing such as coveralls or lab coats should be worn. Launder or dry-clean when soiled. Gloves resistant to chemicals and petroleum distillates required. When handling large quantities, impervious suits, gloves, and rubber boots must be worn. Remove and dry-clean or launder clothing soaked or soiled with this material before reuse. Dry cleaning of contaminated clothing may be more effective than normal laundering. Inform individuals responsible for cleaning of potential hazards associated with handling contaminated clothing.

Respiratory Protection:

Airborne concentrations should be kept to lowest levels possible. If vapor, mist or dust is generated and the occupational exposure limit of the product, or any component of the product, is exceeded, use appropriate NIOSH approved air purifying or air supplied respirator after determining the airborne concentration of the contaminant. Air supplied respirators should always be worn when airborne concentration of the contaminant or oxygen content is unknown.

Ventilation:

Local exhaust ventilation recommended if generating vapor, dust, or mist. If exhaust ventilation is not available or inadequate, use NIOSH approved respirator as appropriate.

Exposure Limit for the Total Product:

None established for product.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance:

Colorless to slightly yellow liquid with a slight haze

Odor:

Ammonia-like

Boiling Point (degrees C):

260 (500°F)

Melting/Freezing Point (degrees C):

Not determined.

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

Specific Gravity (water=1):

0.948 @ 20/20°C

pH:

11.7 (5% aqueous)

Vapor Pressure:

1 mmHg at 100°C (212°F)

Viscosity:

9.5 cSt at 25°C (77°F)

VOC Content:

25% by ASTM D 2369

Vapor Density (Air=1):

>1

Solubility in Water (%):

>10

Other:

None

10. STABILITY AND REACTIVITY

This Material Reacts Violently With:

Air Water Heat Strong Oxidizers Others X None of these

Comments:

This material reacts violently with acids.

Products Evolved When Subjected to Heat or Combustion:

Toxic levels of ammonia, combustion products of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, irritating aldehydes and ketones may be formed on burning in a limited air supply.

Hazardous Polymerizations:

DO NOT OCCUR

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

TOXICOLOGICAL INFORMATION (ANIMAL TOXICITY DATA)

Oral:

LD50 2.88 g/kg (rat) slightly toxic

Dermal:

LD50 2.98 g/kg (rabbit) practically non-toxic

Inhalation:

Not determined

IRRITATION INDEX, ESTIMATION OF IRRITATION (SPECIES)

Eyes:

(Draize) Believed to be > 80.00 / 110.00 / 110 (rabbit) extremely irritating

Skin:

(Draize) Believed to be > 6.50 / 8.00 / 8.0 (rabbit) corrosive

Sensitization:

(Buehler) Negative - skin (guinea pig)

Other:

None

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

12. DISPOSAL CONSIDERATIONS:

Waste Disposal Methods:

This product has been evaluated for RCRA characteristics and does not meet the criteria of a hazardous waste if discarded in its purchased form. Under RCRA, it is the responsibility of the user of the product to determine at the time of disposal, whether the product meets RCRA criteria for hazardous waste. This is because product uses, transformations, mixtures, processes, etc. may render the resulting materials hazardous.

Remarks:

None

13. TRANSPORT INFORMATION

Transportation

DOT:

Proper Shipping Name:
Amines, liquid, corrosive, n.o.s. (polyoxypropylene diamine)

Hazard Class:
Class 8: Corrosive material

Identification Number:
UN2735

Packing Group:
III

Label Required:
Class 8: Corrosive

IMDG:

Proper Shipping Name:
AMINES, LIQUID, CORROSIVE, N.O.S. (polyoxypropylene diamine)

Hazard Class
Class 8

Identification Number
UN2735

Packing Group
III

Label Required
Class 8 - Corrosive substances

ICAO:

Proper Shipping Name:
Amines, liquid, corrosive, n.o.s. (polyoxypropylene diamine)

Hazard Class
Class 8

Identification Number
UN2735

Packing Group
III

Label Required
Class 8 - Corrosive

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

TDG

Proper Shipping Name:
Corrosive liquid, n.o.s. (polyoxypropylene diamine)

Hazard Class:
8

Identification Number:
UN1760

Packing Group:
III

Label Required:
Corrosive

14. REGULATORY INFORMATION

Federal Regulations:

SARA Title III:

Section 302/304 Extremely Hazardous Substances:

Chemical Name	CAS Number	Range in %	TPQ	RQ
None.				

Section 311 Hazardous Categorization:

Acute X Chronic Fire Pressure Reactive N/A

Section 313 Toxic Chemical

Chemical Name	CAS Number	Concentration
None.		

CERCLA 102(a)(1) DOT Hazardous Substances:

Chemical Name	CAS Number	Range in %	RQ
None.			

States Right-to-Know Regulations:

Chemical Name	State Right-to-know
None.	

California Prop. 65:

The following detectable components of this product are substances, or belong to classes of substances, known to the State of California to cause cancer and/or reproductive toxicity.

Chemical Name	CAS Number
None.	

INTERNATIONAL REGULATIONS:

TSCA Inventory Status:

This product, or its components, are listed on or are exempt from the Toxic Substance Control Act (TSCA) Chemical Substance Inventory.

WHMIS Classification:

Class E: Corrosive

Canadian Inventory Status:

MSDS CODE AND NAME : JAD230 JEFFAMINE® D-230
DATE ISSUED : 3/31/2003
DATE PRINTED : 3/31/2003
COMPANY : HUNTSMAN

This product, or its components, are listed on or are exempt from the Canadian Domestic Substance List (DSL).

EINECS Inventory Status:

This product, or its components, are listed on or are exempt from the European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS) or the European List of Notified Chemical Substances (ELINCS).

Australian Inventory Status:

This product, or its components, are listed on or are exempt from the Australian Inventory of Chemical Substances (AICS).

Japan Inventory Status:

This product, or its components, are listed on or are exempt from the Japan Ministry of International Trade and Industry (MITI) inventory.

15. ENVIRONMENTAL INFORMATION

Aquatic Toxicity:

Not determined.

Mobility:

Not determined.

Persistence and Biodegradability:

Not determined.

Potential to Bioaccumulate:

Not determined.

Remarks:

None

16. OTHER INFORMATION 3/31/2003

None

THE INFORMATION CONTAINED HEREIN IS BELIEVED TO BE ACCURATE. IT IS PROVIDED INDEPENDENTLY OF ANY SALE OF THE PRODUCT FOR PURPOSE OF HAZARD COMMUNICATION AS PART OF HUNTSMAN'S PRODUCT SAFETY PROGRAM. IT IS NOT INTENDED TO CONSTITUTE PERFORMANCE INFORMATION CONCERNING THE PRODUCT. NO EXPRESS WARRANTY, OR IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE IS MADE WITH RESPECT TO THE PRODUCT OR THE INFORMATION CONTAINED HEREIN. DATA SHEETS ARE AVAILABLE FOR ALL HUNTSMAN PRODUCTS. YOU ARE URGED TO OBTAIN DATA SHEETS FOR ALL HUNTSMAN PRODUCTS YOU BUY, PROCESS, USE OR DISTRIBUTE AND YOU ARE ENCOURAGED AND REQUESTED TO ADVISE THOSE WHO MAY COME IN CONTACT WITH SUCH PRODUCTS OF THE INFORMATION CONTAINED HEREIN.

TO DETERMINE APPLICABILITY OR EFFECTS OF ANY LAW OR REGULATION WITH RESPECT TO THE PRODUCT, USER SHOULD CONSULT HIS LEGAL ADVISOR OR THE APPROPRIATE GOVERNMENT AGENCY. HUNTSMAN DOES NOT UNDERTAKE TO FURNISH ADVICE ON SUCH MATTERS.

Date Issued: 3/31/2003.

Inquiries regarding MSDS should be directed to:

HUNTSMAN
Coordinator, Product Safety
P.O. Box 27707
Houston, TX 77227-7707

APÉNDICE C

HOJAS TÉCNICAS DE LAS NANOARCILLAS CLOISITE 20A Y CLOISITE 30B.

CLOISITE® 20A

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN

Description:

Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

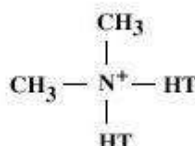


Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6μ	13μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Specific Gravity, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: d₀₀₁ = 24.2Å

Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629 USA
Phone: (830) 672-2891 Fax: (830) 672-1903 US Toll Free: 1-800-324-2891

CLOISITE® 30B

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES BULLETIN

Description:

Cloisite® 30B is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.



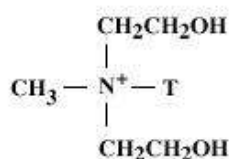
Not registered for supply to the European Union

Designed Used:

Cloisite® 30B is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 30B	MT2EtOT	90 meq/100g clay	< 2%	30%



Where T is Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)
Anion: Chloride

(1) MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2 μ	6 μ	13 μ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Specific Gravity, g/cc
14.25	22.71	1.98

X Ray Results: d₀₀₁ = 18.5Å

Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, Texas 78629 USA
Phone: (830) 672-2891 Fax: (830) 672-1903 US Toll Free: 1-800-324-2891



MATERIAL SAFETY DATA SHEET

(Complies with OSHA CFR 1910.1200, ANSI Z 400.1-1993, Canada's WHMIS, EEC Directives and Mexico Requirements)

SECTION 1: CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Chemical product identification: Alkyl Quaternary Ammonium Bentonite
Trade Name(s): **Cloisite® 30B**
Product use: **Plastics Additive**
Manufacturer Identification:
Name: Southern Clay Products, Inc.
Address: 1212 Church Street
Gonzales, Texas USA 78629
Telephone: (830) 672-2891; 8 a.m. - 5 p.m. (CST)

SECTION 2: COMPOSITION, INFORMATION ON INGREDIENTS

<u>Chemical Names</u>	<u>CAS No.</u>
Alkyl Quaternary Ammonium Bentonite	341537-63-1

Hazardous Ingredients:

crystalline silica (quartz, 14808-60-7) is present at <0.5% as a naturally occurring component not removed from the clay ore in processing. See Section 11 for further information.

SECTION 3: HAZARDS IDENTIFICATION

HMIS Rating: **Health=1*** (possible hazard from chronic exposure to dust, see Section 11)
Flammability=1, Reactivity=1, Personal Protective Equipment=E

EMERGENCY OVERVIEW: Under normal usage or contained spills this material should not pose a significant emergency risk. If high dust levels are generated (dust clouds obscuring vision), this material has a potential to be a flammable and explosive hazard. (See Section 5). Large spills should be contained with water mist and cleaned up using a method that will not generate excessive dust levels. This material is also very slippery when wetted with water, oils or solvents. Appropriate precautions should be taken to avoid slips and falls.

POTENTIAL HEALTH EFFECTS:

Eyes: May cause slight eye irritation. Direct contact should be avoided to prevent physical damage.

Skin: There is limited evidence of skin irritation of this product, however this material is a potential allergen due to its content of quaternary amine. Quaternary amine content of this product may cause dermatitis or itching in some individuals. Chronic dermal exposure effects for quaternary amine are not known.

Inhalation: Short term exposure to high dust levels could cause minor irritation. Long term dust exposure should be avoided due to the presence of quartz which can cause lung damage when inhaled. Control dust levels with engineering controls (local exhaust ventilation). Prevent dust inhalation with use of a NIOSH approved dust respirator if engineering controls are inadequate.

Carcinogenicity: IARC has classified crystalline silica as a human carcinogen.

Target Organs: Lungs

SECTION 4 : HAZARDS IDENTIFICATION

Skin: Wash off with soap and water.
Eyes: Flush with tepid water for 15 minutes. If irritation or pain persist, seek medical attention.
Inhalation: Remove person to fresh air. Seek medical attention if shortness of breath or irritation persists.
Ingestion: Could result in intestinal blockage. If large amounts are swallowed seek medical attention.
Notes to Physician: Mixture is orally non-toxic. See Section 11 for additional toxicological data.

SECTION 5 : FIRE FIGHTING MEASURES

Excessive airborne dust may be a fire and explosion hazard.

Flashpoint:	Not applicable
Upper Explosive Limit:	Not applicable
Lower Explosive Limit:	0.05 oz/ft ³ (50g/m ³) airborne dust concentrations may ignite at 470°C.
Autoignition Temperature:	Not determined
Thin-film Ignition Temperature:	190°C.
Known or anticipated hazardous products of combustion:	Nitrogen oxides, carbon monoxide, hydrogen chloride
Basic fire fighting guidance:	Normal precautions for organic dusts should be provided. Avoid high dust concentrations and ensure all equipment is properly grounded to prevent static discharges.
Extinguishing media:	Water mist/fog, dry chemical, foam, carbon dioxide. AVOID water jets.

SECTION 6 : ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Wet down large spills with water mist to avoid generating excessive dust levels. Remove ignition and static electricity sources if large amounts of airborne dust are present. Caution: This material is very slippery when wet. Appropriate precautions should be taken avoid slips and falls.

Clean-up procedures and equipment: Use of a dustless vacuum system or shoveling. Flushing with water is also an acceptable method. Avoid dry sweeping or other methods that may generate high dust concentrations. Wear NIOSH approved dust respirator.

SECTION 7: HANDLING AND STORAGE

Handling: Adequate ventilation is necessary in handling areas to prevent excessive airborne dust. Explosion-proof equipment is recommended. Take precautions to ensure that all equipment is properly grounded in order to avoid static discharge. Do not allow dust to collect on surfaces, in order to prevent explosion hazards. Keep away from ignition sources, open flames and excessive heat. Store separately from strong oxidizers and acids.

Storage: Store in closed containers in a dry area away from flames.

SECTION 8: EXPOSURE CONTROLS, PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls

Provide general or local ventilation adequate to maintain airborne levels below occupational exposure limits.

Personal Protection Equipment:

Eyes/face: Use safety glasses or goggles.
Skin: Use chemical resistant gloves.
Respiratory: Use a NIOSH approved, air purifying dust respirator if dust levels are above exposure limits. Half-masks are sufficient for normal use.

SECTION 9: PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance:	tan powder
Odor:	mild
Physical State:	solid
pH:	not applicable
Vapor Pressure:	not applicable
Vapor Density:	not applicable
Boiling Point:	not applicable
Melting Point:	decomposes at approx. 200°C.
Solubility in Water:	negligible
Specific Gravity:	1.9 – 2.1g/cc

SECTION 10: STABILITY AND REACTIVITY

Incompatibilities: Avoid contact with strong oxidizers or acids.

Conditions to avoid: Heat and open flame.

Stability: This material is stable under normal storage and handling conditions.

Hazardous Polymerization: not applicable

SECTION 11: TOXICOLOGICAL INFORMATION

The International Agency of Research on Cancer has determined that over exposure to crystalline silica can cause lung cancer in humans. Health affects from exposure to crystalline silica occur only when it is inhaled.

Inhalation Effects: Crystalline silica has been shown to cause silicosis, a lung disease. Crystalline silica only causes these conditions when inhaled.

Skin Contact: Prolonged skin contact may lead to drying or cracking of the skin due to water absorption properties of the clay.

Eye Contact: As with any dust, may be irritating to the eyes due to physical abrasion.

Medical Conditions Aggravated: Respiratory disorders. May pose as an allergen for persons who are strongly allergic to quaternary amines.

Occupational Exposure Limits: Studies have shown that the crystalline silica is evenly distributed throughout all particle sizes of this product. Keep dust levels below permissible limits

ACGIH TWA	ACGIH STEL	OSHA PEL (Respirable)	OSHA PEL (Total Dust)
0.1 mg/m ³ (as quartz)	N.A.	<u>10 mg/m³</u> % SiO ₂ + 2	<u>30 mg/m³</u> % SiO ₂ + 2

SECTION 12: ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicological Information: None known.

SECTION 13: DISPOSAL CONSIDERATIONS

Although not classified as a hazardous waste, this material is unsuitable for incineration, chemical or biological degradation. Dispose of in a manner in accordance with local and federal regulations. This information applies to materials as manufactured; contamination or processing may change waste characteristics and requirements.

SECTION 14: TRANSPORT INFORMATION

This material is not regulated by the Department of Transportation

SECTION 15: REGULATORY INFORMATION

SARA 313:	None known
US TSCA Inventory:	Statutory mixture - All ingredients are listed on the inventory
European Inventory:	All ingredients are listed on the inventory
Canadian DSL:	All ingredients are listed on the inventory
Australian AICS:	All ingredients are listed on the inventory
Japanese ENCS:	All ingredients are listed on the inventory

California Proposition 65: Crystalline silica in airborne particles of respirable size is known to the state of California to cause cancer.

Europe

Quartz: Occupational Exposure Limits	
Belgium = 0.1 mg/m ³ (TWA)	Finland = 0.2 mg/m ³ (TWA)
Denmark = 0.1 mg/m ³ (TWA)	Germany = 0.2 mg/m ³ (TWA)
Sweden = 0.1 mg/m ³ (TWA)	
U.K. = 0.1 mg/m ³ (respirable)	Switzerland = 0.15 mg/m ³ (TWA)
U.K. = 0.3 mg/m ³ (total dust)	
Russia = 14.0 mg/m ³ (STEL)	
Thailand = 10.0 mg/m ³ (respirable); 30.0 mg/m ³ (total dust)	

Note: Different countries apply quartz occupational exposure limits in different manners, depending on how they define "respirable" fraction, and mass percentage of a total mixture; consult local authorities for application.

SECTION 16: OTHER INFORMATION

Prepared by: Quality Engineering Department, Southern Clay Products, Inc.
Date of issue: Revision 6: January 20, 2005

APÉNDICE D

HOJA TÉCNICA DE PARAFINA HISTOSEC.

111609 Histosec® pastillas

punto de solidificación 56-58°C medio de inclusión para histología

Información general del producto			
Número HS	2712 20 90	WGK	nwg (no contaminante del agua)
Clase de almacenamiento VCI	10-13 Otros líquidos y sustancias sólidas		
Número de artículo	Embalaje		Cantidad
1.11609.9025	Cartón corrugad.		25 kg
Datos químicos / físicos			
Solubilidad en agua	(20 °C) casi insoluble	Temperatura de inflamabilidad	> 100 °C
Información de seguridad			
WGK	nwg (no contaminante del agua)		
Almacenamiento / transporte			
Número HS	2712 20 90	Clase de almacenamiento VCI	10-13 Otros líquidos y sustancias sólidas
WGK	nwg (no contaminante del agua)		
Datos toxicológicos			
LD 50 oral	DL 50 oral rata > 5000 mg/kg	LD 50 dérmica	DL 50 dermal conejo > 3000 mg/kg
Especificaciones			
Solidification point (rotating thermometer method)			56 - 58 °C
Effect of heating (at 60 °C/100 g)			clear melt within max. 20 hours
Solubility in xylene (at 20 °C/0.1 g in 5 ml)			clear solution within max. 20 hours
Cutting results (4 µm slices)			conforms
Solubility of slices in xylene			< 50 seconds

APÉNDICE E

HOJA TÉCNICA DEL APLICADOR DE PELÍCULA GARDCO

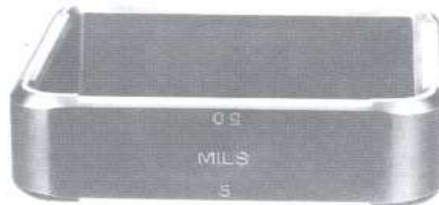
APPLICATION

8-PATH WET FILM APPLICATORS

For laying down wet films of materials in predetermined thicknesses. These precision wet film applicators are used in conjunction with paper charts, hiding power charts, plate glass or any other smooth, flat surfaces. They are simple, accurate experimental or quality control devices that require no adjustments.

GENERAL INSTRUCTIONS

A small quantity (depending on length and thickness of film required) of the material to be checked is placed on the inside of the channel near the correct opening for the thickness desired. The applicator is then drawn down over the chart or other surface and a uniform



thickness of film is produced for observation and test. A path with a depth or a clearance of one mil will lay down a film approximately 1/2 mil thick. A latex film will shrink considerably more, so paths of greater depths are required in order to obtain a dry film thick enough to check flexibility and toughness.

Film thicknesses deposited may vary from 40% to 80% of the actual clearance.

- Adhesives
- Board
- Ceramic Colors
- Cosmetics
- Driers
- Duplicating Inks
- Resins
- Lacquers
- Cellulose
- Oils
- Pigments
- Plastics
- Printing Inks
- Waxes & Hot Melts
- Metallic Powders
- Floor Polishes
- Varnishes
- Fillers
- Emulsions

The 8-Path applicators are available in three widths

CAT. NO.	Overall Width	Path Width	Actual Path Depth, Mils	Approx. Wet Film Thickness	Stainless Steel
1	3"	2"		0.5, 1, 1.5, 2,	\$198.00
14	4"	3"	1, 2, 3, 4, 5, 6,	2.5, 3, 3.5,	238.00
15	5"	4"	7, 8 mils	4 mils	280.00
2	3"	2"		2.5, 5, 7.5	\$207.00
24	4"	3"	5, 10, 15, 20,	10, 12.5, 15,	247.00
25	5"	4"	25, 30, 40, 50	20, 25	291.00
3	3"	2"	0.5, 1, 1.5,	0.25, 0.5, 0.75,	\$215.00
34	4"	3"	2, 3, 4, 5, 6	1, 1.5, 2, 2.5, 3	290.00
35	5"	4"			329.00

ORDER INFORMATION: To order please use the following example.
AP - (CAT. NO.) SS

Paul N. Gardner Company, Inc.

316 NE 1st ST., POMPANO BCH, FL 33060
1-800-762-2478 • (954) 946-9454 • FAX (954) 946-9309

APÉNDICE F

NORMAS ASTM & INEN

ASTM D 823 – 95 (Reapproved 2001)

ASTM D 2794 – 93 (Reapproved 2004)

INEN 1001 (Basada en ASTM D 1474 – 68)

ASTM D 522 – 93a (Reapproved 2001)

ASTM D 1653 – 03

ASTM D 570 – 81 (Reapproved 1988)

ASTM D 1654 – 92 (Reapproved 2000)

ASTM B 117 – 03

Norma Ecuatoriana	PINTURAS Y PRODUCTOS AFINES. DETERMINACION DE LA DUREZA DE PELICULA. METODO DEL LAPIZ.	INEN 1 001 1983-04
----------------------	--	-----------------------

DIRECCION NACIONAL DE
NORMALIZACION

INEN

1. OBJETO

1.1 Esta norma establece el método de ensayo para determinar la dureza de películas, igualmente la resistencia de la película a la ruptura y al rasgado combinado con la adherencia de la película al sustrato.

2. METODOS DE ENSAYO

2.1 Resumen. El lápiz o mina de lápices se pasa por la superficie hasta cuando uno de estos rompa la película de pintura.

2.2 Aparatos

2.2.1 Un juego de lápices de dibujo o minas de lápices con dureza de 7 B hasta B, HB, F y H son considerados estándar.

2.3 Preparación de la muestra

2.3.1 Se prepara un panel de vidrio o una lámina de acero laminada en frío, cuyas dimensiones son 190 x 115 x 0,8 mm, previamente limpiada con un disolvente apropiado. El espesor de película seca debe ser de 25,4 μ m.

2.4 Procedimiento

2.4.1 Tajar los lápices removiendo la madera de la mina desnuda, de modo que se extienda 5 mm fuera de la madera. Debe tenerse cuidado de no raspar el borde de la mina. Lijar luego el extremo de la mina perpendicularmente a su eje hasta que esté plano, liso y de sección circular.

2.4.2 El lápiz se sostiene firmemente a un ángulo de 45° y se empuja sobre la película en dirección contraria del probador. Mientras el lápiz es empujado sobre la película de pintura, debe aplicarse suficiente presión hacia abajo para cortar la película hasta el sustrato o hasta aplastar el borde agudo del lápiz. La estria debe tener un mínimo de 6 mm de largo. El proceso se repite usando sucesivamente lápices de diferente dureza, hasta encontrar el lápiz más duro que no produzca estria en la película. La dureza de este lápiz expresa la dureza de la película. Al efectuar la prueba, si el borde agudo de la mina se repone o se aplasta, deberá afilarse nuevamente.

2.5 Informe de resultados

2.5.1 La dureza se reporta como aquella comprendida entre la del primer lápiz que rompe la película y el inmediato anterior.

2.5.1.1 El informe deberá tener:

2.5.1.2 Dureza de la pintura.

2.5.1.3 Fecha del ensayo.

2.5.1.4 Número de ensayos.

2.5.1.5 Identificación del producto, muestra y fabricante.

2.5.1.6 Nombre del analista.

(Continúa)

APENDICE Z

Z.1 NORMAS A CONSULTAR

INEN 1 006. *Pinturas y productos afines. Determinación de la adherencia.*

INEN 1 010. *Pinturas y productos afines. Determinación del poder cubritivo. Método del criptómetro.*

INEN 1 011. *Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento.*

INEN 1 012. *Pinturas y productos afines. Determinación del espesor de película seca. Mediante el micrómetro.*

Z.2 BASES DE ESTUDIO

Norma ASTM D 1474 - 68. *Identification Hardness of organic coatings.* American Society for Testing and Materials. Filadelfia, 1970, part 21.



Standard Test Method for Water Absorption of Plastics¹

This standard is issued under the fixed designation D 570; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This test method has been approved for use by agencies of the Department of Defense. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

¹ NOTE—Sections 1.3 and 2 were added editorially October 1988.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the relative rate of absorption of water by plastics when immersed. The test method is intended to apply to the testing of all types of plastics, including cast, hot-molded, and cold-molded resinous products, and both homogeneous and laminated plastics in rod and tube form and in sheets 0.13 mm (0.005 in.) or greater in thickness.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values stated in parentheses are for information purposes only.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Document

2.1 ASTM Standard:

D 647 Practice for Design of Molds for Test Specimens of Plastic Molding Materials²

3. Significance and Use

3.1 The test method for rate of water absorption has two chief functions: first, as a guide to the proportion of water absorbed by a material and consequently, in those cases where the relationships between moisture and electrical or mechanical properties, dimensions, or appearance have been determined, as a guide to the effects of exposure to water or humid conditions on such properties; and second, as a control test on the uniformity of a product. This second function is particularly applicable to sheet, rod, and tube arms when the test is made on the finished product.

3.2 Comparison of water absorption values of various plastics can be made on the basis of values obtained in accordance with 7.1 and 7.4.

3.3 The moisture content of a plastic is very intimately related to such properties as electrical insulation resistance,

dielectric losses, mechanical strength, appearance, and dimensions. The effect upon these properties of change in moisture content due to water absorption depends largely on the type of exposure (by immersion in water or by exposure to high humidity), shape of the part, and inherent properties of the plastic. With nonhomogeneous materials, such as laminated forms, the rate of water absorption may be widely different through each edge and surface. Even for otherwise homogeneous materials, it may be slightly greater through cut edges than through molded surfaces. Consequently, attempts to correlate water absorption with the surface area must generally be limited to closely related materials and to similarly shaped specimens. For materials of widely varying density, relation between water-absorption values on a volume as well as a weight basis may need to be considered.

4. Apparatus

4.1 *Balance*—An analytical balance capable of reading 0.0001 g.

4.2 *Oven*, capable of maintaining uniform temperatures of $50 \pm 3^\circ\text{C}$ ($122 \pm 5.4^\circ\text{F}$) and of 105 to 110°C (221 to 230°F).

5. Test Specimen

5.1 The test specimen for molded plastics shall be in the form of a disk 50.8 mm (2 in.) in diameter and 3.2 mm ($\frac{1}{8}$ in.) in thickness (Note 1). Permissible variations in thickness are ± 0.18 mm (± 0.007 in.) for hot-molded and ± 0.30 mm (± 0.012 in.) for cold-molded or cast materials.

NOTE 1—The disk mold prescribed in the Molds for Disk Test Specimens Section of Practice D 647 is suitable for molding disk test specimens of thermosetting materials but not thermoplastic materials.

5.2 The test specimen for sheets shall be in the form of a bar 76.2 mm (3 in.) long by 25.4 mm (1 in.) wide by the thickness of the material. When comparison of absorption values with molded plastics is desired, specimens 3.2 mm ($\frac{1}{8}$ in.) thick should be used. Permissible variations in thickness shall be 0.20 mm (± 0.008 in.) except for asbestos-fabric-base phenolic laminated materials or other materials which have greater standard commercial tolerances.

5.3 The test specimen for rods shall be 25.4 mm (1 in.) long for rods 25.4 mm (1 in.) in diameter or under, and 12.7 mm ($\frac{1}{2}$ in.) long for larger-diameter rods. The diameter of the specimen shall be the diameter of the finished rod.

5.4 The test specimen for tubes less than 76 mm (3 in.) in inside diameter shall be the full section of the tube and 25.4

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-20 on Plastics and is the direct responsibility of Subcommittee D 20.50 on Permanence Properties.

Current edition approved Oct. 30, 1981. Published December 1981. Originally published as D 570 - 40 T. Last previous edition D 570 - 77.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.01.

mm (1 in.) long. For tubes 76 mm (3 in.) or more in inside diameter, a rectangular specimen shall be cut 76 mm (3 in.) in length in the circumferential direction of the tube and 25.4 mm (1 in.) in width lengthwise of the tube.

5.5 The test specimens for sheets, rods, and tubes shall be machined, sawed, or sheared from the sample so as to have smooth edges free from cracks. The cut edges shall be made smooth by finishing with No. 0 or finer sandpaper or emery cloth. Sawing, machining, and sandpapering operations shall be slow enough so that the material is not heated appreciably.

NOTE 2—If there is any oil on the surface of the specimen when received or as a result of machining operations, wash the specimen with a cloth wet with gasoline to remove oil, wipe with a dry cloth, and allow to stand in air for 2 h to permit evaporation of the gasoline. If gasoline attacks the plastic, use some suitable solvent or detergent that will evaporate within the 2-h period.

5.6 The dimensions listed in the following table for the various specimens shall be measured to the nearest 0.025 mm (0.001 in.). Dimensions not listed shall be measured within 0.8 mm ($\pm 1/32$ in.).

Type of Specimen	Dimensions to be Measured to the Nearest 0.025 mm (0.001 in.)
Molded disk	thickness
Sheet	thickness
Rod	length and diameter
Tube	inside and outside diameter, and wall thickness

6. Conditioning

6.1 Three specimens shall be conditioned as follows:

6.1.1 Specimens of materials whose water-absorption value would be appreciably affected by temperatures in the neighborhood of 110 °C (230°F), shall be dried in an oven for 24 h at 50 $\pm$ 3 °C (122 $\pm$ 54°F), cooled in a desiccator, and immediately weighed to the nearest 0.001 g.

NOTE 3—If a static charge interferes with the weighing, lightly rub the surface of the specimens with a grounded conductor.

6.1.2 Specimens of materials, such as phenolic laminated plastics and other products whose water-absorption value has been shown not to be appreciably affected by temperatures up to 110 °C (230°F), shall be dried in an oven for 1 h at 105 to 110 °C (221 to 230°F).

6.1.3 When data for comparison with absorption values for other plastics are desired, the specimens shall be dried in an oven for 24 h at 50 $\pm$ 3 °C (122 $\pm$ 5.4°F), cooled in a desiccator, and immediately weighed to the nearest 0.001 g.

7. Procedure

7.1 *24-h Immersion*—The conditioned specimens shall be placed in a container of distilled water maintained at a temperature of 23 $\pm$ 1 °C (73.4 $\pm$ 1.8°F), and shall rest on edge and be entirely immersed. At the end of 24, $\pm 1/2$, ± 0 h, the specimens shall be removed from the water one at a time, all surface water wiped off with a dry cloth, and weighed to the nearest 0.001 g immediately. If the specimen is $1/16$ in. or less in thickness, it shall be put in a weighing bottle immediately after wiping and weighed in the bottle.

7.2 *2-h Immersion*—For all thicknesses of materials having a relatively high rate of absorption, and for thin specimens of other materials which may show a significant weight increase in 2 h, the specimens shall be tested as

described in 7.1 except that the time of immersion shall be reduced to 120 $\pm$ 4 min.

7.3 *Repeated Immersion*—A specimen may be weighed to the nearest 0.001 g after 2-h immersion, replaced in the water, and weighed again after 24 h.

NOTE 4—In using this method the amount of water absorbed in 24 h may be less than it would have been had the immersion not been interrupted.

7.4 *Long-Term Immersion*—To determine the total water absorbed when substantially saturated, the conditioned specimens shall be tested as described in 7.1 except that at the end of 24 h they shall be removed from the water, wiped free of surface moisture with a dry cloth, weighed to the nearest 0.001 g immediately, and then replaced in the water. The weighings shall be repeated at the end of the first week and every two weeks thereafter until the increase in weight per two-week period, as shown by three consecutive weighings, averages less than 1 % of the total increase in weight, or 5 mg, whichever is greater; the specimen shall then be considered substantially saturated. The difference between the substantially saturated weight and the dry weight shall be considered as the water absorbed when substantially saturated.

7.5 *2-h Boiling Water Immersion*—The conditioned specimens shall be placed in a container of boiling distilled water, and shall be supported on edge and be entirely immersed. At the end of 120 $\pm$ 4 min, the specimens shall be removed from the water and cooled in distilled water maintained at room temperature. After 15 $\pm$ 1 min, the specimens shall be removed from the water, one at a time, all surface water removed with a dry cloth, and the specimens weighed to the nearest 0.001 g immediately. If the specimen is $1/16$ in. or less in thickness, it shall be weighed in a weighing bottle.

7.6 *1/2-h Boiling Water Immersion*—For all thicknesses of materials having a relatively high rate of absorption, and for thin specimens of other materials which may show a significant weight increase in $1/2$ h the specimens shall be tested as described in 7.5, except that the time of immersion shall be reduced to 30 $\pm$ 1 min.

7.7 *Immersion at 50°C*—The conditioned specimens shall be tested as described in 7.5, except that the time and temperature of immersion shall be 48 $\pm$ 1 h and 50 $\pm$ 1 °C (122.0 $\pm$ 1.8°F), respectively, and cooling in water before weighing shall be omitted.

7.8 When data for comparison with absorption values for other plastics are desired, the 24-h immersion procedure described in 7.1 and the equilibrium value determined in 7.4 shall be used.

8. Reconditioning

8.1 When materials are known or suspected to contain any appreciable amount of water-soluble ingredients, the specimens, after immersion, shall be weighed, and then reconditioned for the same time and temperature as used in the original drying period. They shall then be cooled in a desiccator and immediately reweighed. If the reconditioned weight is lower than the conditioned weight, the difference shall be considered as water-soluble matter lost during the immersion test. For such materials, the water-absorption value shall be taken as the sum of the increase in weight on

immersion and of the weight of the water-soluble matter.

9. Calculation and Report

9.1 The report shall include the values for each specimen and the average for the three specimens as follows:

9.1.1 Dimensions of the specimens before test, measured

in accordance with 5.6, and reported to the nearest 0.001 in.,

9.1.2 Conditioning time and temperature,

9.1.3 Immersion procedure used,

9.1.4 Time of immersion (long-term immersion procedure only),

9.1.5 Percentage increase in weight during immersion, calculated to the nearest 0.01 % as follows:

$$\text{Increase in weight, \%} = \frac{\text{wet wt} - \text{conditioned wt}}{\text{conditioned wt}} \times 100$$

9.1.6 Percentage of soluble matter lost during immersion, if determined, calculated to the nearest 0.01 % as follows (Note 5):

$$\text{Soluble matter lost, \%} = \frac{\text{conditioned wt} - \text{reconditioned wt}}{\text{conditioned wt}} \times 100$$

NOTE 5—When the weight on reconditioning the specimen after immersion in water exceeds the conditioned weight prior to immersion, report "none" under 9.1.6.

9.1.7 The percentage of water absorbed, which is the sum of the values in 9.1.5 and 9.1.6, and

9.1.8 Any observations as to warping, cracking, or change in appearance of the specimens.

10. Precision and Bias³

10.1 *Precision*—An interlaboratory test program was carried out using the procedure outlined in 7.1, involving three laboratories and three materials. Analysis of this data yields the following coefficients of variation (average of three replicates).

	Within Laboratories	Between Laboratories
Average absorption above 1 % (2 materials)	2.33 %	4.89 %
Average absorption below 0.2 % (1 material)	9.01 %	16.63 %

10.2 *Bias*—No justifiable statement on the bias of this test method can be made, since the true value of the property cannot be established by an accepted referee method.

³ Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR: D 20 1064.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.



Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments¹

This standard is issued under the fixed designation D 1654, the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the treatment of previously painted or coated specimens for accelerated and atmospheric exposure tests and their subsequent evaluation in respect to corrosion, blistering associated with corrosion, loss of adhesion at a scribe mark, or other film failure.

1.2 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of whoever uses this standard to consult and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- B 117 Practice for Operating Salt Spray (Fog) Testing Apparatus²
- D 610 Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces³
- D 714 Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints⁴
- D 870 Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion⁴
- D 1014 Practice for Conducting Exterior Exposure Tests of Paints on Steel⁴
- D 1735 Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus⁴
- D 2247 Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity⁴
- D 2803 Guide for Filiform Corrosion Resistance of Organic Coatings on Metal⁴
- D 4141 Practice for Conducting Accelerated Outdoor Exposure Tests of Coatings⁴
- D 4585 Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Controlled Condensation⁴
- D 4587 Practice for Conducting Tests on Paint and Related

Coatings and Materials Using a Fluorescent UV-Condensation Light- and Water-Exposure Apparatus⁴

G 23 Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Carbon-Arc Type) With and Without Water for Exposure of Nonmetallic Materials⁵

G 26 Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) With and Without Water for Exposure of Nonmetallic Materials⁵

G 85 Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing⁶

G 87 Practice for Conducting Moist SO₂ Tests⁶

2.2 ANSI Standard:

B94.50 Single-Point Cutting Tools, Basic Nomenclature and Definitions for⁷

3. Significance and Use

3.1 This method provides a means of evaluating and comparing basic corrosion performance of the substrate, pretreatment, or coating system, or combination thereof, after exposure to corrosive environments.

4. Apparatus

4.1 *Scribing Tool*—A straight-shank tungsten carbide tip, lathe cutting tool (ANSI B94.50, Style E) or carbide-tipped pencil-type tool is recommended. Any other type of scribing instrument such as a scalpel, razor blade, knife, or other sharp pointed tool is unacceptable unless agreed upon between the producer and the user.

4.2 *Straightedge*—Any straightedge of sufficient length and rigidity to guide the scribing tool in a straight line.

4.3 *Air Source*—A source of compressed air capable of delivering at least 10 ft³/min (4.72 L/s) at 80 psi (552 kPa).

4.4 *Air Gun*—An air dusting gun and nozzle combination⁸ to meet the following specification:

Air Consumption, ft ³ /min (m ³ /min)	Pressure, psi (kPa)	Nozzle Diameter, in. (mm)
--	------------------------	------------------------------

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.25 on Evaluation of Weathering Effects.

² Discontinued: G 23 replaced by G 152 and G 153; G 26 replaced by G 155. See 2000 Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.04.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

⁴ Available from American National Standards Institute, 13th Floor, 11 W. 42nd St., New York, NY 10036.

⁵ Spray gun and nozzles, Model No. AA23LTP0020 have been found satisfactory and may be obtained from Spray Systems Co., North Avenue at Schmale Road, Wheaton, IL 60187. Equivalents may be used.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.02.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

4.4.1 A guard consisting of barriers, baffles, or screens is required to protect the operator and other individuals near the area where the air is being used. The guard must be placed between the air nozzle and the operator. A device such as a sand-blasting cabinet has been found to be acceptable.

Note 1—The use of an air gun without a guard is in violation of the U.S. Occupational Safety and Health Administration regulation.

4.5 **Scraping Tool**—A rigid spatula, knife, or similar instrument with no sharp edges or sharp corners.

4.6 **Scale**—Any rule with 1-mm divisions.

5. Preliminary Treatment of Test Specimens

5.1 Scribed Specimens:

5.1.1 Where specified or agreed upon, prepare each specimen for testing by scribing it in such a manner that the scribe can be exposed lengthwise when positioned in the test cabinet. This position will allow solution droplets to run lengthwise along the scribe.

5.1.2 Scribe the specimen by holding the tool at approximately a 45° angle to the surface. Position the tool so that only the carbide tip is in contact with the surface. Pull the scribing tool to obtain a uniform V-cut through the coating that is being tested. Inspect the tool frequently for dulling, chipping or wear and replace or repair as needed. The scribe should be of sufficient length to cover the significant test area, but should not contact the edge of the specimen. The scribe must penetrate all organic coating layers on the metal, leaving a uniformly bright line of burrs. The extent of scribe penetration through metallic coatings should be agreed upon between the producer and user. Quality of the scribe may be observed with the aid of low-power magnification. Note, mark, and describe defects, coding, and flaws that may affect results.

5.1.3 Scribe lines other than those of a single, straight nature may be used if agreed upon between the producer and the user.

5.1.4 Expose scribed specimens in accordance with 6.1 and rate in accordance with Section 7.

5.2 **Unscribed Specimens**—Specimens coated with paint undercoats, oils, or waxes may be evaluated without a scribe. Expose such specimens in accordance with Section 6 and rate for corrosion of the general surface in accordance with Section 8.

5.3 **Cut Edges**—Cut edges of panels may be exposed during testing, or protected by wax, tape, or other means as agreed upon between the producer and the user. If left unprotected, method of shearing panel edges should be agreed upon between the producer and user, noting whether edges are oriented in the "burr up" or "burr down" configuration.

5.4 **Deformation**—Deformation of test panels prior to exposure, if desired, should be agreed upon between the producer and user.

6. Exposure of Test Specimens

6.1 Expose test specimens in accordance with one or more of the following test methods or practices: B 117, D 610, D 714, D 870, D 1014, D 1735, D 2247, D 2803, D 4141, D 4585, D 4587, G 23, G 26, G 85, G 87, or any other applicable test method, as agreed upon between the producer and

the user. The length of test and evaluation intervals should be agreed upon prior to exposure of specimens.

7. Procedure A—Evaluation of Scribed Specimens

7.1 **Method 1 (Air Blow-Off)**—Rinse each specimen after completion of the exposure period, using a gentle stream of water at a temperature up to 110°F (45°C). Holding the nozzle at approximately a 45° angle, blow along the entire scribe line, disturbing the surface adjacent to the scribe mechanically by the air nozzle to ensure an opening for the air blast. Complete the air blasting within 15 min of specimen removal from the exposure cabinet. If the air blasting cannot be completed within the prescribed time, immerse the specimens in water at room temperature or store in a plastic bag to avoid any drying effect.

7.2 **Method 2 (Scraping)**—Rinse the specimen after completion of the exposure period, using a gentle stream of water at a temperature up to 110°F (45°C). Scrape the specimen vigorously with an instrument described in 4.5 while under the gentle stream of the rinse water. Hold the scraper with its face perpendicular to the specimen surface and parallel to the scribe, moving it back and forth across the scribe to remove the coating that has been undercut and has suffered loss of adhesion only, not to remove the coating that still has adhesion. Complete the scraping within 15 min of specimen removal from the exposure cabinet. If scraping cannot be completed within the prescribed time, immerse the specimens in water at room temperature or store in a plastic bag to avoid any drying effect.

Note 2—Rinsing, scraping, or air blow off may not be appropriate in all cases, such as for interim ratings in continuing tests. Alternative methods may be used if agreed upon between the producer and the user.

7.3 **Rating**—Rate the corrosion or loss of paint extending from a scribe mark as prescribed in Table 1. Record the representative mean, maximum, and minimum creepage from the scribe, and note whether or not the maximum is an isolated spot. Record creep values in millimeters, inches, or rating numbers, as agreed upon between producer and user.

7.3.1 Unless otherwise agreed upon by the producer and user, scribe creepage is defined as "one sided", that is, from the original scribe line to the creepage front. Also, rate in accordance with Table 2 the prevalence of corrosion on areas removed from the scribe.

8. Procedure B—Evaluation of Unscribed Areas

8.1 Rinse the specimen after completion of the exposure

TABLE 1 Rating of Failure at Scribe (Procedure A)

Representative Mean Creepage From Scribe		
Millimetres	Inches (Approximate)	Rating Number
Zero	0	10
Over 0 to 0.5	0 to 1/16	9
Over 0.5 to 1.0	1/16 to 1/32	8
Over 1.0 to 2.0	1/32 to 1/16	7
Over 2.0 to 3.0	1/16 to 1/8	6
Over 3.0 to 5.0	1/8 to 3/16	5
Over 5.0 to 7.0	3/16 to 1/4	4
Over 7.0 to 10.0	1/4 to 3/8	3
Over 10.0 to 13.0	3/8 to 1/2	2
Over 13.0 to 16.0	1/2 to 3/4	1
Over 16.0 to more	3/4 to more	0

TABLE 2 Rating of Unscribed Areas (Procedure B)

Area Failed, %	Rating Number
No failure	10
0 to 1	9
2 to 3	8
4 to 6	7
7 to 10	6
11 to 20	5
21 to 30	4
31 to 40	3
41 to 55	2
56 to 75	1
Over 75	0

period (Section 6), using a gentle stream of water at a temperature up to 100°F (40°C). Dry the surface of the specimen with paper towels or compressed air. Drying should be done in such a manner that the corrosion on the specimen surface is not disturbed.

8.2 Evaluate unscribed specimens for corrosion spots, blisters, and any other types of failure that may occur. Where the character of the failure permits, the photographic blister standards given in Test Method D 714 may be used to describe the results of the exposure test, with respect to size of blisters or corroded areas, while Method D 610 may serve to describe the frequency and distribution of rusting. Record the size, frequency, or area affected. Discount corrosion within 1/2 in. (12.7 mm) of edges.

8.3 Rating—Record percent failed area or convert percent failure to rating numbers in accordance with Table 2 as agreed upon between the producer and user.

NOTE 3—Formation of under-film corrosion may be evaluated and reported in accordance with Table 2 if the film is first carefully stripped with a neutral stripper. Exercise care to avoid alteration of the corrosion pattern or pretreatment.

NOTE 4—Where the character of the failure permits, the photographic blister standards given in Test Method D 714 may be used to describe the

results of the exposure test, in respect to size of blisters or corroded areas while Method D 610 may serve to describe the frequency and distribution, if desired.

9. Procedure C—Evaluation of Unprotected Edges

9.1 If paint creepage from cut edges is tested, rate the corrosion or loss of paint extending from a cut edge in the same manner described for scribes in Procedure A.

10. Procedure D—Evaluation of Formed Areas

10.1 If tested samples contain bends, dimples, or other formed areas of interest, rate the extent of failure at these areas separately in the same manner described in Procedure B, or as agreed upon between the producer and user.

11. Report

11.1 The report shall include the following information, unless otherwise agreed upon between the producer and user:

11.1.1 All pertinent information regarding the conduct of each corrosion test, as prescribed in the specifications for each test.

11.1.2 Methods of scribing, shearing, or forming, or combination thereof, or test specimens.

11.1.3 Ratings of test specimens, including procedure(s) employed.

12. Precision and Bias

12.1 Precision—Since this is a method of evaluation based on measurements after various tests, the statement of precision applicable to each specific method of exposure to corrosive environments applies.

13. Keywords

13.1 blistering; corrosion; paints/related coatings/materials; creepage; edge/scribe; rust

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).



ASTM
100 BARR HARBOR DRIVE
WEST CONSHOHOCKEN, PA 19428-2959
610-832-9585 (PHONE)
610-832-9555 (FAX)
SERVICE@ASTM.ORG (E-MAIL)
WWW.ASTM.ORG (WEBSITE)



Designation: B 117 – 03

Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus¹

This standard is issued under the fixed designation B 117; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This practice covers the apparatus, procedure, and conditions required to create and maintain the salt spray (fog) test environment. Suitable apparatus which may be used is described in Appendix X1.

1.2 This practice does not prescribe the type of test specimen or exposure periods to be used for a specific product, nor the interpretation to be given to the results.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. The inch-pound units in parentheses are provided for information and may be approximate.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

B 368 Method for Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray (Fog) Testing (CASS Test)²

D 609 Practice for Preparation of Cold-Rolled Steel Panels for Testing Paint, Varnish, Conversion Coatings, and Related Coating Products³

D 1193 Specification for Reagent Water⁴

D 1654 Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments³

E 70 Test Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode⁵

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method⁶

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals and is the direct responsibility of Subcommittee G01.05 on Laboratory Corrosion Tests.

Current edition approved October 1, 2003. Published October 2003. Originally approved in 1939. Last previous edition approved in 2002 as B 117 – 02.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 02.05.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.05.

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

G 85 Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing⁷

3. Significance and Use

3.1 This practice provides a controlled corrosive environment which has been utilized to produce relative corrosion resistance information for specimens of metals and coated metals exposed in a given test chamber.

3.2 Prediction of performance in natural environments has seldom been correlated with salt spray results when used as stand alone data.

3.2.1 Correlation and extrapolation of corrosion performance based on exposure to the test environment provided by this practice are not always predictable.

3.2.2 Correlation and extrapolation should be considered only in cases where appropriate corroborating long-term atmospheric exposures have been conducted.

3.3 The reproducibility of results in the salt spray exposure is highly dependent on the type of specimens tested and the evaluation criteria selected, as well as the control of the operating variables. In any testing program, sufficient replicates should be included to establish the variability of the results. Variability has been observed when similar specimens are tested in different fog chambers even though the testing conditions are nominally similar and within the ranges specified in this practice.

4. Apparatus

4.1 The apparatus required for salt spray (fog) exposure consists of a fog chamber, a salt solution reservoir, a supply of suitably conditioned compressed air, one or more atomizing nozzles, specimen supports, provision for heating the chamber, and necessary means of control. The size and detailed construction of the apparatus are optional, provided the conditions obtained meet the requirements of this practice.

4.2 Drops of solution which accumulate on the ceiling or cover of the chamber shall not be permitted to fall on the specimens being exposed.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.02.

4.3 Drops of solution which fall from the specimens shall not be returned to the solution reservoir for respraying.

4.4 Material of construction shall be such that it will not affect the corrosiveness of the fog.

4.5 All water used for this practice shall conform to Type IV water in Specification D 1193 (except that for this practice limits for chlorides and sodium may be ignored). This does not apply to running tap water. All other water will be referred to as reagent grade.

5. Test Specimens

5.1 The type and number of test specimens to be used, as well as the criteria for the evaluation of the test results, shall be defined in the specifications covering the material or product being exposed or shall be mutually agreed upon between the purchaser and the seller.

6. Preparation of Test Specimens

6.1 Specimens shall be suitably cleaned. The cleaning method shall be optional depending on the nature of the surface and the contaminants. Care shall be taken that specimens are not recontaminated after cleaning by excessive or careless handling.

6.2 Specimens for the evaluation of paints and other organic coatings shall be prepared in accordance with applicable specification(s) for the material(s) being exposed, or as agreed upon between the purchaser and the supplier. Otherwise, the test specimens shall consist of steel meeting the requirements of Practice D 609 and shall be cleaned and prepared for coating in accordance with the applicable procedure of Practice D 609.

6.3 Specimens coated with paints or nonmetallic coatings shall not be cleaned or handled excessively prior to test.

6.4 Whenever it is desired to determine the development of corrosion from an abraded area in the paint or organic coating, a scratch or scribed line shall be made through the coating with a sharp instrument so as to expose the underlying metal before testing. The conditions of making the scratch shall be as defined in Test Method D 1654, unless otherwise agreed upon between the purchaser and the seller.

6.5 Unless otherwise specified, the cut edges of plated, coated, or duplex materials and areas containing identification marks or in contact with the racks or supports shall be protected with a suitable coating stable under the conditions of the practice.

Note 1—Should it be desirable to cut test specimens from parts or from preplated, painted, or otherwise coated steel sheet, the cut edges shall be protected by coating them with paint, wax, tape, or other effective media so that the development of a galvanic effect between such edges and the adjacent plated or otherwise coated metal surfaces, is prevented.

7. Position of Specimens During Exposure

7.1 The position of the specimens in the salt spray chamber during the test shall be such that the following conditions are met:

7.1.1 Unless otherwise specified, the specimens shall be supported or suspended between 15 and 30° from the vertical and preferably parallel to the principal direction of flow of fog through the chamber, based upon the dominant surface being tested.

7.1.2 The specimens shall not contact each other or any metallic material or any material capable of acting as a wick.

7.1.3 Each specimen shall be placed to permit unencumbered exposure to the fog.

7.1.4 Salt solution from one specimen shall not drip on any other specimen.

Note 2—Suitable materials for the construction or coating of racks and supports are glass, rubber, plastic, or suitably coated wood. Bare metal shall not be used. Specimens shall preferably be supported from the bottom or the side. Slotted wooden strips are suitable for the support of flat panels. Suspension from glass hooks or waxed string may be used as long as the specified position of the specimens is obtained, if necessary by means of secondary support at the bottom of the specimens.

8. Salt Solution

8.1 The salt solution shall be prepared by dissolving 5 ± 1 parts by mass of sodium chloride in 95 parts of water conforming to Type IV water in Specification D 1193 (except that for this practice limits for chlorides and sodium may be ignored). Careful attention should be given to the chemical content of the salt. The salt used shall be sodium chloride with not more than 0.3 % by mass of total impurities. Halides (Bromide, Fluoride, and Iodide) other than Chloride shall constitute less than 0.1 % by mass of the salt content. Copper content shall be less than 0.3 ppm by mass. Sodium chloride containing anti-caking agents shall not be used because such agents may act as corrosion inhibitors. See Table 1 for a listing of these impurity restrictions. Upon agreement between the purchaser and the seller, analysis may be required and limits established for elements or compounds not specified in the chemical composition given above.

TABLE 1 Maximum Allowable Limits for Impurity Levels in Sodium Chloride^{A,B}

Impurity Description	Allowable Amount
Total Impurities	$\leq 0.3\%$
Halides (Bromide, Fluoride and Iodide) excluding Chloride	$\leq 0.1\%$
Copper	< 0.3 ppm
Anti-caking Agents	0.0 %

^A A common formula used to calculate the amount of salt required by mass to achieve a 5 % salt solution of a known mass of water is:

$.053 \times \text{Mass of Water} = \text{Mass of NaCl required}$

The mass of water is 1 g per 1 mL. To calculate the mass of salt required in grams to mix 1 L of a 5 % salt solution, multiply .053 by 1000 g (35.27 oz., the mass of 1 L of water). This formula yields a result of 53 g (1.87 oz.) of NaCl required for each liter of water to achieve a 5 % salt solution by mass.

The 0.053 multiplier for the sodium chloride used above is derived by the following:

1000 g (mass of a full L of water) divided by 0.95

(water is only 95 % of the total mixture by mass) yields 1053 g

This 1053 g is the total mass of the mixture of one L of water with a 5 % sodium chloride concentration. 1053 g minus the original weight of the L of water, 1000 g, yields 53 g for the weight of the sodium chloride. 53 g of total sodium chloride divided by the original 1000 g of water yields a 0.053 multiplier for the sodium chloride.

As an example: to mix the equivalent of 200 L (52.83 gal) of 5 % sodium chloride solution, mix 10.6 kg (23.37 lb) of sodium chloride into 200 L (52.83 gal) of water. 200 L of water weighs 200,000 g. $200,000 \text{ g of water} \times .053$ (sodium chloride multiplier) = 10,600 g of sodium chloride, or 10.6 kg.

^B In order to ensure that the proper salt concentration was achieved when mixing the solution, it is recommended that the solution be checked with either a salimeter hydrometer or specific gravity hydrometer. When using a salimeter hydrometer, the measurement should be between 4 and 6 % at 25°C (77°F). When using a specific gravity hydrometer, the measurement should be between 1.0255 and 1.0400 at 25°C (77°F).

8.2 The pH of the salt solution shall be such that when atomized at 35°C (95°F) the collected solution will be in the pH range from 6.5 to 7.2 (Note 3). Before the solution is atomized it shall be free of suspended solids (Note 4). The pH measurement shall be made at 25°C (77°F) using a suitable glass pH-sensing electrode, reference electrode, and pH meter system in accordance with Test Method E 70.

Note 3—Temperature affects the pH of a salt solution prepared from water saturated with carbon dioxide at room temperature and pH adjustment may be made by the following three methods:

(1) When the pH of a salt solution is adjusted at room temperature, and atomized at 35°C (95°F), the pH of the collected solution will be higher than the original solution due to the loss of carbon dioxide at the higher temperature. When the pH of the salt solution is adjusted at room temperature, it is therefore necessary to adjust it below 6.5 so the collected solution after atomizing at 35°C (95°F) will meet the pH limits of 6.5 to 7.2. Take about a 50-mL sample of the salt solution as prepared at room temperature, boil gently for 30 s, cool, and determine the pH. When the pH of the salt solution is adjusted to 6.5 to 7.2 by this procedure, the pH of the atomized and collected solution at 35°C (95°F) will come within this range.

(2) Heating the salt solution to boiling and cooling to 35°C (95°F) and maintaining it at 35°C (95°F) for approximately 48 h before adjusting the pH produces a solution the pH of which does not materially change when atomized at 35°C (95°F).

(3) Heating the water from which the salt solution is prepared to 35°C (95°F) or above, to expel carbon dioxide, and adjusting the pH of the salt solution within the limits of 6.5 to 7.2 produces a solution the pH of which does not materially change when atomized at 35°C (95°F).

Note 4—The freshly prepared salt solution may be filtered or decanted before it is placed in the reservoir, or the end of the tube leading from the solution to the atomizer may be covered with a double layer of cheesecloth to prevent plugging of the nozzle.

Note 5—The pH can be adjusted by additions of dilute ACS reagent grade hydrochloric acid or sodium hydroxide solutions.

9. Air Supply

9.1 The compressed air supply to the Air Saturator Tower shall be free of grease, oil, and dirt before use by passing through well-maintained filters. (Note 6) This air should be maintained at a sufficient pressure at the base of the Air Saturator Tower to meet the suggested pressures of Table 2 at the top of the Air Saturator Tower.

Note 6—The air supply may be freed from oil and dirt by passing it through a suitable oil water extractor (that is commercially available) to stop any oil from reaching the Air Saturator Tower. Many oil/water extractors have an expiration indicator, proper preventive maintenance intervals should take these into account.

9.2 The compressed air supply to the atomizer nozzle or nozzles shall be conditioned by introducing it into the bottom of a tower filled with water. A common method of introducing the air is through an air dispersion device (X1.4.1). The level of the water must be maintained automatically to ensure adequate humidification. It is common practice to maintain the temperature in this tower between 46 and 49°C (114–121°F) to offset the cooling effect of expansion to atmospheric pressure during the atomization process. Table 2 in 9.3 of this practice shows the temperature, at different pressures, that are commonly used to offset the cooling effect of expansion to atmospheric pressure.

9.3 Careful attention should be given to the relationship of tower temperature to pressure since this relationship can have

a direct impact to maintaining proper collection rates (Note 7). It is preferable to saturate the air at temperatures well above the chamber temperature as insurance of a wet fog as listed in Table 2.

TABLE 2 Suggested Temperature and Pressure guideline for the top of the Air Saturator Tower for the operation of a test at 35°C (95°F)

Air Pressure, kPa	Temperature, °C	Air Pressure, PSI	Temperature, °F
83	46	12	114
96	47	14	117
110	48	16	119
124	49	18	121

Note 7—If the tower is run outside of these suggested temperature and pressure ranges to achieve proper collection rates as described in 10.2 of this practice, other means of verifying the proper corrosion rate in the chamber should be investigated, such as the use of control specimens (panels of known performance in the test conducted). It is preferred that control panels be provided that bracket the expected test specimen performance. The controls allow for the normalization of test conditions during repeated running of the test and will also allow comparisons of test results from different repeats of the same test. (Refer to Appendix X3, Evaluation of Corrosive Conditions, for mass loss procedures).

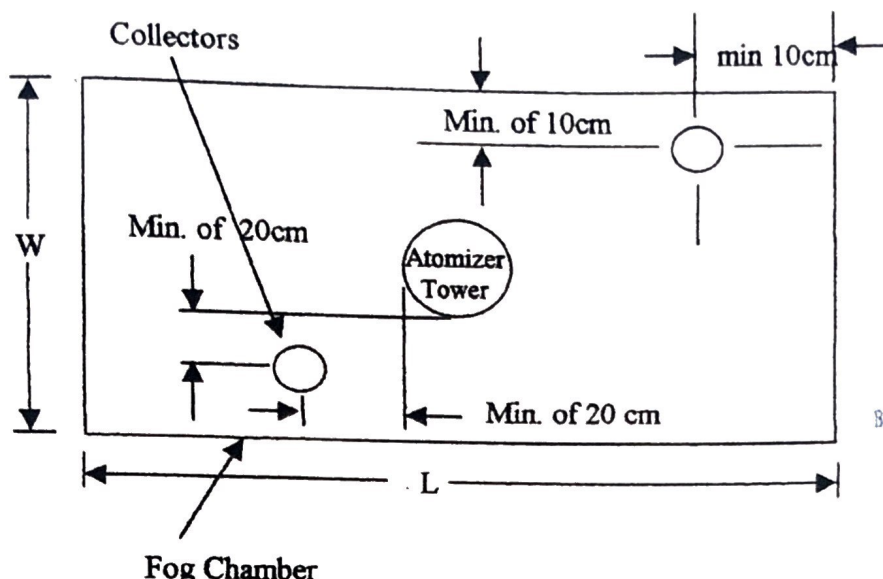
10. Conditions in the Salt Spray Chamber

10.1 *Temperature*—The exposure zone of the salt spray chamber shall be maintained at 35 ± 1.1–1.7°C (95 ± 2–3°F). Each set point and its tolerance represents an operational control point for equilibrium conditions at a single location in the cabinet which may not necessarily represent the uniformity of conditions throughout the cabinet. The temperature within the exposure zone of the closed cabinet shall be recorded (Note 8) at least twice a day at least 7 h apart (except on Saturdays, Sundays, and holidays when the salt spray test is not interrupted for exposing, rearranging, or removing test specimens or to check and replenish the solution in the reservoir).

Note 8—A suitable method to record the temperature is by a continuous recording device or by a thermometer which can be read from outside the closed cabinet. The recorded temperature must be obtained with the salt spray chamber closed to avoid a false low reading because of wet-bulb effect when the chamber is open.

10.2 *Atomization and Quantity of Fog*—Place at least two clean fog collectors per atomizer tower within the exposure zone so that no drops of solution will be collected from the test specimens or any other source. Position the collectors in the proximity of the test specimens, one nearest to any nozzle and the other farthest from all nozzles. A typical arrangement is shown in Fig. 1. The fog shall be such that for each 80 cm² (12.4 in.²) of horizontal collecting area, there will be collected from 1.0 to 2.0 mL of solution per hour based on an average run of at least 16 h (Note 9). The sodium chloride concentration of the collected solution shall be 5 ± 1 mass % (Notes 9–11). The pH of the collected solution shall be 6.5 to 7.2. The pH measurement shall be made as described in 8.2 (Note 3).

Note 9—Suitable collecting devices are glass or plastic funnels with



NOTE—This figure shows a typical fog collector arrangement for a single atomizer tower cabinet. The same fog collector arrangement is also applicable for multiple atomizer tower and horizontal ("T" type) atomizer tower cabinet constructions as well.

FIG. 1 Arrangement of Fog Collectors

the stems inserted through stoppers into graduated cylinders, or crystallizing dishes. Funnels and dishes with a diameter of 10 cm (3.94 in.) have an area of about 80 cm² (12.4 in.²).

NOTE 10—A solution having a specific gravity of 1.0255 to 1.0400 at 25°C (77°F) will meet the concentration requirement. The sodium chloride concentration may also be determined using a suitable salinity meter (for example, utilizing a sodium ion-selective glass electrode) or colorimetrically as follows. Dilute 5 mL of the collected solution to 100 mL with distilled water and mix thoroughly; pipet a 10-mL aliquot into an evaporating dish or casserole; add 40 mL of distilled water and 1 mL of 1% potassium chromate solution (chloride-free) and titrate with 0.1 N silver nitrate solution to the first appearance of a permanent red coloration. A solution that requires between 3.4 and 5.1 mL of 0.1 N silver nitrate solution will meet the concentration requirements.

NOTE 11—Salt solutions from 2 to 6% will give the same results, though for uniformity the limits are set at 4 to 6%.

10.3 The nozzle or nozzles shall be so directed or baffled that none of the spray can impinge directly on the test specimens.

11. Continuity of Exposure

11.1 Unless otherwise specified in the specifications covering the material or product being tested, the test shall be continuous for the duration of the entire test period. Continuous operation implies that the chamber be closed and the spray operating continuously except for the short daily interruptions necessary to inspect, rearrange, or remove test specimens, to check and replenish the solution in the reservoir, and to make necessary recordings as described in Section 10. Operations shall be so scheduled that these interruptions are held to a minimum.

12. Period of Exposure

12.1 The period of exposure shall be as designated by the specifications covering the material or product being tested or as mutually agreed upon between the purchaser and the seller.

NOTE 12—Recommended exposure periods are to be as agreed upon between the purchaser and the seller, but exposure periods of multiples of 24 h are suggested.

13. Cleaning of Tested Specimens

13.1 Unless otherwise specified in the specifications covering the material or product being tested, specimens shall be treated as follows at the end of the test:

13.1.1 The specimens shall be carefully removed.

13.2 Specimens may be gently washed or dipped in clean running water not warmer than 38°C (100°F) to remove salt deposits from their surface, and then immediately dried.

14. Evaluation of Results

14.1 A careful and immediate examination shall be made as required by the specifications covering the material or product being tested or by agreement between the purchaser and the seller.

15. Records and Reports

15.1 The following information shall be recorded, unless otherwise prescribed in the specifications covering the material or product being tested:

15.1.1 Type of salt and water used in preparing the salt solution,

15.1.2 All readings of temperature within the exposure zone of the chamber,

15.1.3 Daily records of data obtained from each fog-collecting device including the following:

15.1.3.1 Volume of salt solution collected in millilitres per hour per 80 cm² (12.4 in.²).

15.1.3.2 Concentration or specific gravity at 35°C (95°F) of solution collected, and

15.1.3.3 pH of collected solution.

- 15.2 Type of specimen and its dimensions, or number or description of part.
- 15.3 Method of cleaning specimens before and after testing.
- 15.4 Method of supporting or suspending article in the salt spray chamber.
- 15.5 Description of protection used as required in 6.5.
- 15.6 Exposure period.
- 15.7 Interruptions in exposure, cause, and length of time, and

15.8 Results of all inspections.

Note 13—If any of the atomized salt solution which has not contacted the test specimens is returned to the reservoir, it is advisable to record the concentration or specific gravity of this solution also.

16. Keywords

16.1 controlled corrosive environment; corrosive conditions; determining mass loss; salt spray (fog) exposure

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

XI. CONSTRUCTION OF APPARATUS

X1.1 Cabinets

X1.1.1 Standard salt spray cabinets are available from several suppliers, but certain pertinent accessories are required before they will function according to this practice and provide consistent control for duplication of results.

X1.1.2 The salt spray cabinet consists of the basic chamber, an air-saturator tower, a salt solution reservoir, atomizing nozzles, specimen supports, provisions for heating the chamber, and suitable controls for maintaining the desired temperature.

X1.1.3 Accessories such as a suitable adjustable baffle or central fog tower, automatic level control for the salt reservoir, and automatic level control for the air-saturator tower are pertinent parts of the apparatus.

X1.1.4 The size and shape of the cabinet shall be such that the atomization and quantity of collected solution is within the limits of this practice.

X1.1.5 The chamber shall be made of suitably inert materials such as plastic, glass, or stone, or constructed of metal and lined with impervious plastics, rubber, or epoxy-type materials or equivalent.

X1.1.6 All piping that contacts the salt solution or spray should be of inert materials such as plastic. Vent piping should be of sufficient size so that a minimum of back pressure exists and should be installed so that no solution is trapped. The exposed end of the vent pipe should be shielded from extreme air currents that may cause fluctuation of pressure or vacuum in the cabinet.

X1.2 Temperature Control

X1.2.1 The maintenance of temperature within the salt chamber can be accomplished by several methods. It is generally desirable to control the temperature of the surroundings of the salt spray chamber and to maintain it as stable as possible. This may be accomplished by placing the apparatus in a constant-temperature room, but may also be achieved by surrounding the basic chamber of a jacket containing water or air at a controlled temperature.

X1.2.2 The use of immersion heaters in an internal salt solution reservoir or within the chamber is detrimental where

heat losses are appreciable because of solution evaporation and radiant heat on the specimens.

X1.3 Spray Nozzles

X1.3.1 Satisfactory nozzles may be made of hard rubber, plastic, or other inert materials. The most commonly used type is made of plastic. Nozzles calibrated for air consumption and solution-atomized are available. The operating characteristics of a typical nozzle are given in Table X1.1.

X1.3.2 It can readily be seen that air consumption is relatively stable at the pressures normally used, but a marked reduction in solution sprayed occurs if the level of the solution is allowed to drop appreciably during the test. Thus, the level of the solution in the salt reservoir must be maintained automatically to ensure uniform fog delivery during the test.⁸

X1.3.3 If the nozzle selected does not atomize the salt solution into uniform droplets, it will be necessary to direct the spray at a baffle or wall to pick up the larger drops and prevent them from impinging on the test specimens. Pending a complete understanding of air-pressure effects, and so forth, it is important that the nozzle selected shall produce the desired

⁸ A suitable device for maintaining the level of liquid in either the saturator tower or reservoir of test solution may be designed by a local engineering group, or may be purchased from manufacturers of test cabinets as an accessory.

TABLE X1.1 Operating Characteristics of Typical Spray Nozzle

Siphon Height cm	Air Flow, dm ³ /min				Solution Consumption, cm ³ /h			
	Air Pressure, kPa				Air Pressure, kPa			
	34	69	103	138	34	69	103	138
10	19	26.5	31.5	36	2100	3840	4584	5256
20	19	26.5	31.5	36	636	2760	3720	4320
30	19	26.5	31.5	36	0	1380	3000	3710
40	19	26.6	31.5	36	0	780	2124	2904

Siphon Height in.	Air Flow, L/min				Solution Consumption, mL/h			
	Air Pressure, psi				Air Pressure, psi			
	5	10	15	20	5	10	15	20
4	19	26.5	31.5	36	2100	3840	4584	5256
8	19	26.5	31.5	36	636	2760	3720	4320
12	19	26.5	31.5	36	0	1380	3000	3710
16	19	26.6	31.5	36	0	780	2124	2904

condition when operated at the air pressure selected. Nozzles are not necessarily located at one end, but may be placed in the center and can also be directed vertically up through a suitable tower.

X1.4 Air for Atomization

X1.4.1 The air used for atomization must be free of grease, oil, and dirt before use by passing through well-maintained filters. Room air may be compressed, heated, humidified, and washed in a water-sealed rotary pump if the temperature of the water is suitably controlled. Otherwise cleaned air may be introduced into the bottom of a tower filled with water through a porous stone or multiple nozzles. The level of the water must be maintained automatically to ensure adequate humidification. A chamber operated in accordance with this method and Appendix X1 will have a relative humidity between 95 and 98 %. Since salt solutions from 2 to 6 % will give the same results (though for uniformity the limits are set at 4 to 6 %), it is preferable to saturate the air at temperatures well above the chamber temperature as insurance of a wet fog. Table X1.2 shows the temperatures, at different pressures, that are required to offset the cooling effect of expansion to atmospheric pressure.

TABLE X1.2 Temperature and Pressure Requirements for Operation of Test at 95°F

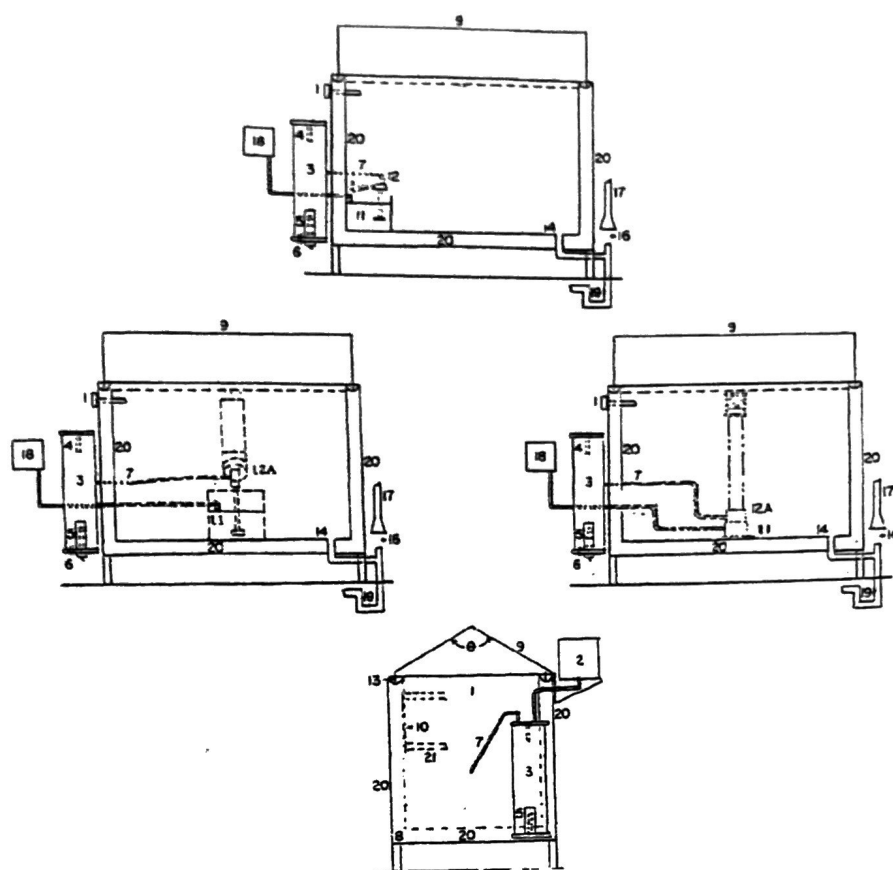
	Air Pressure, kPa			
	83	96	110	124
Temperature, °C	46	47	48	49
	Air Pressure, psi			
	12	14	16	18
Temperature, °F	114	117	119	121

X1.4.2 Experience has shown that most uniform spray chamber atmospheres are obtained by increasing the atomizing air temperature sufficiently to offset heat losses, except those that can be replaced otherwise at very low-temperature gradients.

X1.5 Types of Construction

X1.5.1 A modern laboratory cabinet is shown in Fig. X1.1. Walk-in chambers are usually constructed with a sloping ceiling. Suitably located and directed spray nozzles avoid ceiling accumulation and drip. Nozzles may be located at the ceiling, or 0.91 m (3 ft) from the floor directed upward at 30 to 60° over a passageway. The number of nozzles depends on type and capacity and is related to the area of the test space. An 11 to 19 L (3 to 5-gal) reservoir is required within the chamber, with the level controlled. The major features of a walk-in type cabinet, which differs significantly from the laboratory type, are illustrated in Fig. X1.2. Construction of a plastic nozzle, such as is furnished by several suppliers, is shown in Fig. X1.3.



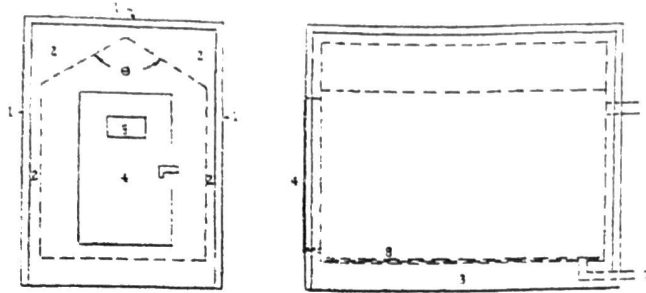


NOTE 1—0—Angle of lid, 90 to 125°

- 1—Thermometer and thermostat for controlling heater (Item No. 8) in base
- 2—Automatic water leveling device
- 3—Humidifying tower
- 4—Automatic temperature regulator for controlling heater (Item No. 5)
- 5—Immersion heater, nonrusting
- 6—Air inlet, multiple openings
- 7—Air tube to spray nozzle
- 8—Heater in base
- 9—Hinged top, hydraulically operated, or counterbalanced
- 10—Brackets for rods supporting specimens, or test table
- 11—Internal reservoir
- 12—Spray nozzle above reservoir, suitably designed, located, and baffled
- 12A—Spray nozzle housed in dispersion tower located preferably in center of cabinet (typical examples)
- 13—Water seal
- 14—Combination drain and exhaust. Exhaust at opposite side of test space from spray nozzle (Item 12), but preferably in combination with drain, waste trap, and forced draft waste pipe (Items 16, 17, and 19).
- 16—Complete separation between forced draft waste pipe (Item 17) and combination drain and exhaust (Items 14 and 19) to avoid undesirable suction or back pressure.
- 17—Forced draft waste pipe
- 18—Automatic leveling device for reservoir
- 19—Waste trap
- 20—Air space or water jacket
- 21—Test table or rack, well below roof area

NOTE 2—This figure shows the various components including alternate arrangements of the spray nozzles and solution reservoir.

FIG. X1.1 Typical Salt Spray Cabinet



NOTE—The controls are the same, in general as for the smaller laboratory type cabinet (Fig. X1.1), but are sized to care for the larger cube. The chamber has the following features:

- 0—Angle of ceiling, 90 to 125°
- 1—Heavy insulated outer panels
- 2—Air space
- 3—Low-watt density heaters, or steam coils
- 4—Single- or double-, full-opening door (refrigeration type), with inward sloping door sill
- 5—Viewing window/s
- 6—Inner chamber vent
- 7—Inner chamber drain
- 8—Duct boards on floor

FIG. X1.2 Walk-in Chamber, 1.5 by 2.4 m (5 by 8 ft) and Upward in Overall Size

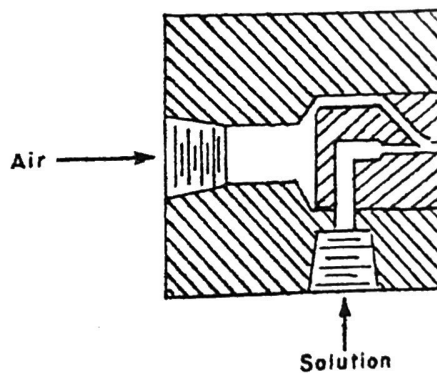


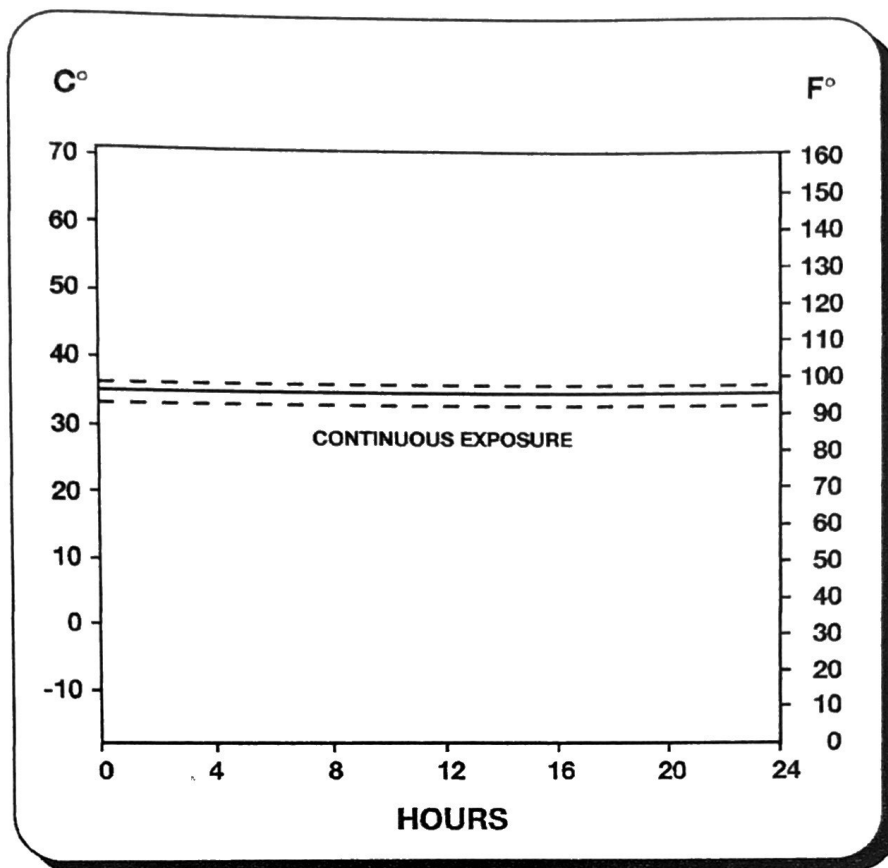
FIG. X1.3 Typical Spray Nozzle

X2. USE OF THE SALT SPRAY (FOG) TEST IN RESEARCH

X2.1 This practice is primarily used for process qualification and quality acceptance. Regarding any new applications, it is essential to correlate the results of this practice with actual field exposure results. (See Fig. X2.1.)

X2.2 The salt spray has been used to a considerable extent for the purpose of comparing different materials or finishes. It should be noted there is usually not a direct relation between salt spray (fog) resistance and resistance to corrosion in other media, because the chemistry of the reactions, including the formation of films and their protective value, frequently varies greatly with the precise conditions encountered. Informed personnel are aware of the erratic composition of basic alloys, the possibility of wide variations in quality and thickness of plated items produced on the same racks at the same time, and the consequent need for a mathematical determination of the

number of specimens required to constitute an adequate sample for test purposes. In this connection it is well to point out that Practice B 117 is not applicable to the study or testing of decorative chromium plate (nickel-chromium) on steel or on zinc-base die castings or of cadmium plate on steel. For this purpose Method B 368 and Practice G 85 are available, which are also considered by some to be superior for comparison of chemically treated aluminum (chromated, phosphated, or anodized), although final conclusions regarding the validity of test results related to service experience have not been reached. Practice B 117 and Practice G 85 are considered to be most useful in estimating the relative behavior of closely related materials in marine atmospheres, since it simulates the basic conditions with some acceleration due to either wetness or temperature, or both.



- (1) Salt Solution: 5 ± 1 parts by mass of sodium chloride (NaCl) in 95 parts by mass of Specification D 1193 Type IV water.
 (2) pH 6.5 to 7.2 of collected solution.
 (3) The exposure zone of the salt spray chamber shall be maintained at $35 \pm 1.1 - 1.7^{\circ}\text{C}$ ($95 \pm 2 - 3^{\circ}\text{F}$). Each set point and its tolerance represents an operational control point for equilibrium conditions at a single location in the cabinet which may not necessarily represent the uniformity of conditions throughout the cabinet.
 (4) Fog at a rate of 1.0 to 2.0 mL/hr per 80 cm² of horizontal collection area.

Note: Dashed chart lines indicate temperature tolerance limits.
 Note: Reprinted with permission.

FIG. X2.1 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus

X3. EVALUATION OF CORROSIVE CONDITIONS

X3.1 General—This appendix covers test panels and procedures for evaluating the corrosive conditions within a salt spray cabinet. The procedure involves the exposure of steel test panels and the determination of their mass losses in a specified period of time. This may be done monthly or more frequently to ensure consistent operation over time. It is also useful for correlating the corrosive conditions among different cabinets.

X3.2 Test Panels—The required test panels, 76 by 127 by 0.8 mm (3.0 by 5.0 by .0315 in.), are made from SAE 1008 commercial-grade cold-rolled carbon steel (UNS G10080).

X3.3 Preparation of Panels Before Testing—Clean panels before testing by degreasing only, so that the surfaces are free of dirt, oil, or other foreign matter that could influence the test results. After cleaning, weigh each panel on an analytical balance to the nearest 1.0 mg and record the mass.

X3.4 Positioning of Test Panels—Place a minimum of two weighed panels in the cabinet, with the 127-mm (5.0 in.) length supported 30° from vertical. Place the panels in the proximity of the condensate collectors. (See Section 6.)

X3.5 Duration of Test—Expose panels to the salt fog for 48 to 168 h.

X3.6 Cleaning of Test Panels After Exposure—After removal of the panels from the cabinet, rinse each panel immediately with running tap water to remove salt, and rinse in reagent grade water (see Specification D 1193, Type IV). Chemically clean each panel for 10 min at 20 to 25°C in a fresh solution prepared as follows:

Mix 1000 mL of hydrochloric acid (sp gr 1.19) with 1000 mL reagent grade water (D 1193, Type IV) and add 10 g of hexamethylene tetramine. After cleaning, rinse each panel with reagent grade water (Type IV) and dry (see 13.2).

X3.7 Determining Mass Loss—Immediately after drying, determine the mass loss by reweighing and subtracting panel mass after exposure from its original mass.

TABLE X3.1 Repeatability Statistics

NOTE—Based on two replicates in every test run. No. = number of different salt spray cabinets in test program; r = 95 % repeatability limits, g; C_v = S_p /avg. coefficient of variation, %; and S_p = repeatability standard deviations, g.

Materials	Test Duration, h	Average Mass Loss, g	S_p , g	C_v , %	r , g	No.
QP1	48	0.8170	0.0588	7.20	0.1646	12
QP1	96	1.5347	0.1048	7.28	0.2934	12
QP1	168	2.5996	0.2498	9.61	0.6994	12
AP	48	0.7787	0.0403	5.17	0.1128	10
AP	96	1.4094	0.0923	6.55	0.2584	10
AP	168	2.4309	0.1594	6.56	0.4463	10
QP2	48	0.8566	0.0686	8.01	0.1921	5
QP2	96	1.5720	0.0976	6.21	0.2733	5
QP2	168	2.7600	0.2588	9.38	0.7246	5

TABLE X3.2 Reproducibility Statistics

NOTE—No. = number of different salt spray cabinets in test program; R = 95 % reproducibility limits, g; C_v = S_R /avg. coefficient of variation, %; and S_R = reproducibility standard deviation, g.

Materials	Test Duration, h	Average Mass Loss, g	S_R , g	C_v , %	R , g	No.
QP1	48	0.8170	0.0947	11.58	0.2652	12
QP1	96	1.5347	0.2019	14.02	0.5653	12
QP1	168	2.5996	0.3255	12.52	0.9114	12
AP	48	0.7787	0.0805	10.33	0.2254	10
AP	96	1.4094	0.1626	11.54	0.4553	10
AP	168	2.4309	0.3402	14.00	0.9526	10
QP2	48	0.8566	0.1529	17.85	0.4281	5
QP2	96	1.5720	0.1319	8.39	0.3693	5
QP2	168	2.7600	0.3873	14.03	1.0844	5

X3.7.1 Data generated in the interlaboratory study using this method are available from ASTM as a Research Report.⁹

⁹ Available from ASTM Headquarters. Request RR No. G1-1003.

X3.8 Precision and Bias—Steel Panel Test

X3.8.1 An interlaboratory test program using three different sets of UNS G10080 steel panels, 76 by 127 by 0.8 mm (3.0 by 5.0 by .0315 in.) has shown that the repeatability of the mass loss of the steel panels, that is, the consistency in mass loss results that may be expected when replicate panels are run simultaneously in a salt spray cabinet, is dependent upon exposure time and the panel lot or source. The interlaboratory program yielded repeatability standard deviations, S_p , from which 95 % repeatability limits, r , were calculated as follows (see Practice E 691):

$$r = 2.8 S_p \quad (X3.1)$$

The values of S_p and r are reported in Table X3.1. Note that the corrosion rate of steel in this environment is approximately constant over the exposure interval and that the ratio of the standard deviation to the average mass loss, the coefficient of variation, C_v , varies between 5 and 10 % with a weighted average of 7.4 % and an r of ± 21 % of the average mass loss.

X3.8.2 This interlaboratory program also produced results on the reproducibility of results, that is, the consistency of mass loss results in tests in different laboratories or in different cabinets in the same facility. This program yielded reproducibility standard deviations, S_R , from which 95 % reproducibility limits, R , were calculated as follows (see Practice E 691):

$$R = 2.8 S_R \quad (X3.2)$$

The values of S_R and R are reported in Table X3.2. Note that the ratio of standard deviation to the average mass loss, the coefficient of variation, C_v , varies between 8 to 18 % with a weighted average of 12.7 % and an R of ± 36 % of the average mass loss.

X3.8.3 The mass loss of steel in this salt spray practice is dependent upon the area of steel exposed, the temperature, time of exposure, salt solution make up and purity, pH, spray conditions, and the metallurgy of the steel. The procedure in Appendix X3 for measuring the corrosivity of neutral salt spray cabinets with steel panels has no bias because the value of corrosivity of the salt spray is defined only in terms of this practice.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

BIBLIOGRAFÍA

1. NACE, Coatings and Linings for Immersion Service, Chapter 8, Houston – Texas – USA, 1987.
2. DELL'ANNO GIUSEPPE, "Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres" (Tesis, Universidad de Pisa, Italia, 2004).
3. CARRADO KATHLEEN A., Advanced Polymeric Materials, Chapter 10, CRC Press - USA, 2003.
4. DANIEL I., MIYAGAWA H., GDOUTOS E., LUO J., Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites, Society for Experimental Mechanics, Vol. 43, No. 3, Pag. 350, 2003.
5. BROWN JANIS, CURLISS DAVID, VAIA RICHARD, Thermoset-Layered Silicate Nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with Primary Diamine Cured Epoxies, Chem. Mater. 12, Pag. 3377, 2000.

6. CHANDLER CHRISTOPHE, Report on Cortec VCI-329, VCI-368, VCI-369 Salt Spray Chamber Test, Cortec Reports, 1990.
7. JIMENEZ M. JOSÉ, Tecnología de los recubrimientos de superficies, Ediciones URMO, Bilbao – España, 1970.
8. GONZÁLEZ MARTÍN, La pintura como recubrimiento Protector, A. Madrid Vicente Ediciones, Madrid – España, 1994.
9. JORDENS KURT, Hybrid inorganic-organic materials: Novel Poly(propylene oxide) based ceramers, Abrasion resistant Sol-gel coatings for metals, and Epoxy-clay nanocomposites (PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999).
10. LANGE J., NICOLAS B., GALY J., GERARD J., Influence of structure and chemical composition on oxygen permeability of crosslinked epoxy-amine coatings. Elsevier, Polymer 43, 5985 – 5994, 2002.
11. SANGAJ N. S., MALSHE V. C., Permeability of polymers in protective organic coatings, Elsevier, Progress in Organic Coatings 50, 28 – 39, 2004.

12. VAIA RICHARD, TEUKOLSKY RACHEL, GIANNELIS EMMANUEL,
Interlayer structure and molecular environment of Alkylammonium layered
silicates. Chem. Mater., 1017 – 1022, 1994.
13. BURGENTZLÉ D., DUCHET J., GERARD J., JUPIN A., FILLON B.,
Solvent-based nanocomposite coatings. Dispersion of organophilic
montmorillonite in organic solvents., Elsevier, Article in press, 2004.
14. L. B. MANFREDI, J. A. CLARO, J. M. KENNY, I. MONDRAGÓN EGAÑA
AND A. VÁZQUEZ, Processing and Properties of Blends of Resol and
Epoxy Blends for Resin Transfer Molding, Elsevier, Polymer Composites
20, 1999.
15. KORNMANN X., LINDBERG H., BERLUND L. A., Synthesis of epoxy-clay
nanocomposites: Influence of the nature of the clay on structure., Elsevier,
Polymer 42, 1303 – 1310, 2001.
16. CHENGGANG CHENG, MOHAMMAD KHOBAID, CURLIS DAVID, Epoxy
layered-silicate nanocomposites, Elsevier, Progress in Organic Coatings
47, 367 – 383, 2003.

17. JANG-KYO KIM, CHUGANG HU, RICKY S.C. WOO, MAN-LUNG SHAM,
Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites,
Elsevier, Composites Science and Technology 65, 805 – 813, 2005.

