Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE RESINA POLIÉSTER Y MONTMORILONITAS FUNCIONALIZADAS"

Tesis que presenta

CINTHIA ALEJANDRINA LEY LEAL

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México.
Agosto, 2007.

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, resultados y discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el periodo que se me asignó para desarrollar mi trabajo, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., y que dicha información le pertenece en los términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ellos.

Mérida Yucatán a 25 de Agosto del 2007.

Q.I. Cinthia Alejandrina Ley Leal

DEDICATORIA

❖ ***A Dios,*** *por los triunfos y tropiezos que ha puesto en mi vida, los cuales me han hecho crecer como persona y permitirme llegar a este momento especial.*

❖ ***A mis padres, Luis Antonio y Teresita,*** *por apoyarme en todo momento, educarme e inculcarme esa fuerza motivacional que me ayuda a ser mejor cada día.*

❖ ***A mis hermanos Carely, Antonio y José,*** *porque a pesar de los altibajos siempre he contado con ellos y* ***a mi sobrino Leonardo,*** *que con sus travesuras semanales, me recuerda que todo es mejor haciéndolo con gusto y diversión.*

❖ ***A mi abuela Joaquina y a mi tía Ma. Del Socorro,*** *porque siempre han estado conmigo y porque son mi ejemplo de apego a la vida a pesar de diversas circunstancias.*

AGRADECIMIENTOS

- A mi asesor, Dr. Juan V. Cauích Rodríguez, por su valiosa enseñanza, paciencia, confianza y todo su apoyo proporcionado durante la realización de mi tesis.

- A mis coasesores, Dr. Humberto Vázquez y Dra. Patricia Quintana, por sus aportaciones en experiencia y conocimientos que enriquecieron éste trabajo.

- A mi honorable comité revisor, Dr. Francis Aviles y Dr. Francisco Medellín, por sus valiosas observaciones y comentarios realizados al trabajo.

- Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y en especial a la Unidad de Materiales, en cuyas instalaciones pude desarrollar este proyecto.

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca número 185615, otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

- Al Departamento de Física Aplicada del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, (CINVESTAV-Mérida), por permitirme realizar los análisis de Rayos-X en sus instalaciones.

- A la Q.I. Rossana Vargas, por su colaboración en la obtención de las micrografías en el MEB y al I. M. César Martín por su apoyo en la realización de ésta tesis.

- A mis compañeros y amigos del CICY, en especial a Williams, Felipe, Luis, Rafael, Martha, Emilio, Guadalupe y José Luis, por las desveladas, consejos, aportaciones, y demás momentos agradables, los cuales me hicieron valorarlos cada día.

- Y por último quiero agradecer a todas esas personas que en diferentes momentos de mi vida han estado conmigo y que con sus palabras o acciones han participando en mí trabajo de manera directa o indirectamente, de corazón mil gracias.

ÍNDICE

		Pág.
LISTA DE FIGURAS		i
LISTA DE CUADROS		iii
RESUMEN		iv
ABSTRACT		v
INTRODUCCION		vi
JUSTIFICACIÓN		ix
OBJETIVOS		ix
CAPÍTULO 1		
FUNDAMENTOS TEÓRICOS		
1.1	Nanotecnología	1
1.2	Nanocompuesto	2
	1.2.1 Clasificación de los nanocompuestos	4
	1.2.2 Estructura de un nanocompuesto	5
	1.2.3 Aplicaciones de los nanocompuestos	7
	1.2.4 Síntesis de nanocompuestos polímero-arcilla	9
1.3	Arcillas	10
	1.3.1 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas	10
	1.3.2 Arcillas industriales	11
	1.3.3 Bentonitas	12
	1.3.4 Modificaciones a las arcillas	14
1.4	Resina poliéster	15
	1.4.1 Monómero de estireno	17
	1.4.2 Catalizadores y aceleradores	18
1.5	Nanocompuestosde resina poliéster/montmorilonita (MMT)	18

CAPITULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales 20

2.2 Caracterización fisicoquímica de las montmorilonitas 20

2.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo 20

2.2.2 Análisis termogravimétrico 21

2.2.3 Difracción de rayos X 21

2.2.4 Microanálisis 21

2.3 Caracterización de la resina poliéster comercial M-301 y la resina poliéster preacelerada H-834 21

2.3.1 Caracterización espectroscópica 22

2.3.2 Medición de Ángulo de Contacto 22

2.3.3 Exotermas de curado 23

2.3.4 Determinación de propiedades mecánicas 23

2.4 Preparación de nanocompuestos RP/Montmorilonita 24

2.5 Caracterización fisicoquímica de los nanocompuestos 26

2.5.1 Difracción de rayos-X 26

2.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) 27

2.6 Caracterización mecánica mediante pruebas de impacto 27

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) 28

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales 29

3.1.1 Microanálisis de los Cloisites mediante MEB-DEX 29

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo de las montmorilonitas 30

3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo de la resina comercial M-301 31

3.1.4 Análisis termogravimétrico de las montmorilonitas 32

3.1.5 Análisis termogravimétrico de la resina poliéster 34

3.1.6 Difracción de Rayos-X 35

3.1.7 Exotermas de curado de la resina poliéster 37
3.1.8 Ángulo de contacto de la resina poliéster con cantidades variables de estireno 40
3.2 Caracterización de los nanocompuestos 40
3.2.1 Nanocompuestos analizados por FTIR 40
3.2.2 Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos 42
3.2.3 Difracción de rayos-X de los nanocompuestos 44
3.2.4 Exotermas de curado de los nanocompuestos 48
3.2.5 Propiedades mecánicas de impacto de los nanocompuestos RP/Cloisite 52
3.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los nanocompuestos 54

CONCLUSIONES 56
BIBLIOGRAFÍA 58

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 1 **Pág.**

Figura 1.1 Estructuras que pueden tomar los nanocompuestos polímero/arcilla, a) microcompuestos, b) compuestos exfoliados y c) compuestos intercalados. 6

Figura 1.2 Micrografías de TEM de (a) Bentonita y (b) Montmorilonita 12

Figura 1.3 Estructura de la montmorilonita (MMT) 14

Figura 1.4 Esquema del entrecruzamiento de la resina poliéster 16

Figura 1.5 Estructura química del Monómero de Estireno 17

CAPITULO 2

Figura 2.1 Estructura del catión presente en los Cloisites 15A, Na^+ y 30B 20

Figura 2.2 Molde empleado en la elaboración de los compuestos 23

Figura 2.3 Placa obtenida de RP 24

Figura 2.4 Sistema para la extracción de burbujas de la mezcla RP/MMT 26

Figura 2.5 Dimensiones de las probetas para ensayos de impacto 28

Figura 2.6 Máquina de Impacto Izod 28

CAPITULO 3

Figura 3.1 Espectro de IR: a) Cloisite Na^+, b) Cloisite 30B y c) Cloisite 15A 30

Figura 3.2 Espectro de IR de la resina poliéster M-301 32

Figura 3.3 Termograma de TGA de la variación del porcentaje de masa con la Temperatura de los Cloisites 33

Figura 3.4 Curvas de TGA de la resina poliéster con diferentes concentraciones de estireno 35

Figura 3.5 Difractogramas de Rayos-X de los Cloisites y resina poliéster 36

Figura 3.6 Exotermas de curado de la resina poliéster M-301 a diferentes concentraciones de catalizador (P) 38

Figura 3.7 Exotermas de curado de la resina poliéster M-301 a diferentes concentraciones del acelerador 39
Figura 3.8 Espectro de IR de los materiales compuestos: 40%E/C15A, 40%E/C30B y 40%E/CNa^+ 41
Figura 3.9 Curvas de TGA de los materiales compuestos con 40% de estireno y diferentes formulaciones de Cloisites 42
Figura 3.10 Difractogramas de Rayos-X de los materiales compuestos 50%E/Cloisite 10% 44
Figura 3.11 Variación del espaciamiento $d_{(001)}$ en los nanocompuestos 45
Figura 3.12 Variación del tamaño de cristal en los nanocompuestos 45
Figura 3.13 Exotermas de curado RP30E/C15A 48
Figura 3.14 Variación de la conversión con el tiempo para RP30E/C15A 49
Figura 3.15 Propiedades mecánicas de impacto de los nanocompuestos RP/MMT: Resistencia al impacto y Energía absorbida 53
Figura 3.16 Micrografías de MEB de la superficie de fractura de los nanocompuestos: a) matriz pura, b) RP30ECNa2, c) RP30EC15A2 y d) RP30EC30B2 54

LISTA DE CUADROS

CAPÍTULO I **Pág.**

Cuadro 1.1 Aplicaciones generales de los nanocompuestos 8

CAPÍTULO II

Cuadro 2.1 Formulaciones empleadas en la preparación de la resina poliéster (RP) 22

Cuadro 2.2 Formulaciones empleadas en la elaboración de materiales compuestos 25

CAPÍTULO III

Cuadro 3.1 Composición elemental de los Cloisites 29

Cuadro 3.2 Temperaturas de inicio descomposición (T_o), al pico (T_d) y porcentajes de masa residual a 600 °C de los Cloisites 32

Cuadro 3.3 Parámetros de curado de la resina poliéster M-301 y H-834 37

Cuadro 3.4 Ángulos de contacto y energía superficial de la resina poliéster 40

Cuadro 3.5 Temperatura de descomposición (T_d) de los compuestos RP/Cloisite 43

Cuadro 3.6 Espaciamiento d_{001} y tamaños de cristal en nanocompuestos 47

Cuadro 3.7 Exotermas de curado y porcentaje de conversión de las temperaturas de curado de los MC 51

RESUMEN

Diferentes nanocompuestos fueron preparados con resina poliéster con cantidades variables de estireno y utilizando Cloisite 15A, 30B y Na^+. Los nanocompuestos fueron estudiados mediante técnicas diversas incluyendo espectroscopía de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), cinética de curado, ensayos mecánicos de impacto, difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

La presencia de Cloisites en la matriz de resina poliéster no fue fácilmente identificable mediante FTIR a pesar de que el Cloisite 15A y 30B contenían grupos orgánicos, aunque sí afectó sus parámetros de curado de manera notoria. La adición del 2 o 6% de cualquier tipo de cloisite a la resina poliéster incrementó la temperatura y el tiempo de curado. Sin embargo, al aumentar la concentración de la nanoarcilla hasta un 10%, estos parámetros disminuyeron y fueron iguales a los presentados por la resina poliéster pura.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico mostró que los nanocompuestos preparados con Cloisites 15A y 30B tuvieron una estabilidad mayor a aquéllos preparados con Cloisite Na^+. En términos mecánicos se observó que los nanocompuestos preparados con 2% de cloisite Na^+ o cloisite 15A y una matriz de resina poliéster con 30% de estireno presentaron la mayor resistencia al impacto y que ésta disminuyó cuando se empleó una resina poliéster con 50% de estireno.

Los resultados de difracción de rayos-X y de microscopia electrónica de barrido permiten concluir que no se formaron nanocompuestos exfoliados sino que se formaron predominantemente microcompuestos y nanocompuestos intercalados. Este comportamiento fue atribuido a la pobre afinidad química entre la organoarcilla y la matriz polimérica.

ABSTRACT

Nanocomposites were prepared with polyester resins containing different amounts of styrene and Cloisite 15A, 30B y Na^+. These materials were studied in terms of their curing behaviour and with various techniques such as infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), impact mechanical tests, X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM).

Cloisites 15A and 30B, which contain organic groups in their structure, were not detected in the polyester matrix using FTIR, however, their presence was evident as they affected their curing parameters. Both temperature and curing time were increased with the addition of any type of Cloisite adding 2 or 6% level. Nevertheless, when their concentration was increased up to 10%, these parameters diminished and were equal to those displayed by the neat polyester resin.

Thermogravimetric analysis showed than the nanocomposites made of Cloisite 15A and 30B exhibited a higher thermal stability when compared to those prepared with Cloisite Na^+. On the other hand, the highest impact was achieved by nanocomposites prepared with 2% of either Closite Na^+ or Cloisite 15A and a matrix of polyester resin with 30% of styrene. These properties decreased by increasing the amount of styrene up to 50%.

XRD and SEM showed that exfoliated nanocomposites were not formed by the mixing technique used in this study. Instead, microcomposites and intercalated nanocomposites were obtained. This behaviour was attributed to the poor chemical affinity between the polymeric resins and the organoclays.

INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la civilización los materiales junto con la energía han sido utilizados por el hombre para mejorar su nivel de vida. Debido al progreso de los programas de investigación y desarrollo, se están creando continuamente nuevos materiales que constituyen una parte importante de nuestra economía actual.

La producción de materiales compuestos se ha desarrollado rápidamente en todo el mundo y como referencia, se puede decir que en el año 2000 se produjeron siete millones de toneladas, correspondiendo el 95% a compuestos de gran consumo. Esta producción podría alcanzar los 10 millones de toneladas para el 2006. Los primeros materiales compuestos aparecieron durante la Segunda Guerra Mundial y, sin embargo, ya se han desarrollado más de una docena de procedimientos de aplicación. Estos materiales aportan a los usuarios importantes ventajas gracias a sus diversas propiedades como son ligereza, resistencia mecánica (rigidez, resistencia a la fatiga, impacto, etc.), ventajas química (resistencia a la corrosión), mantenimiento reducido y facilidad de formado. Éstas ventajas han abierto a los materiales compuestos importantes mercados en la fabricación de automóviles, en aeronáutica, construcción, materiales marinos, etc., integrando diversas empresas que se van adaptando a través de la innovación. Estas aplicaciones los han llevado a utilizar una gran variedad de materiales para reforzar a los materiales compuestos o compositos siendo las más comunes las fibras y las partículas [1].

En los últimos años ha surgido un nuevo tipo de compositos, los nanocompuestos, en los cuales el refuerzo del material tiene dimensiones entre 0.1-100 nanómetros y se encuentran presentes en cantidades relativamente pequeñas (menores al 10% en peso). No obstante, muy pocos nanocompuestos han sido desarrollados para aplicaciones comerciales aunque su potencial se sigue investigando [2].

El área mas estudiada en el campo de los nanocompuestos poliméricos es la de las nanoarcillas. Comercialmente, está dominado por compañías que están integradas en la producción de la materia prima. Podemos mencionar a las compañías estadounidenses PolyOne, de Avon Lake, Ohio; Nanocor, de Arlington Heights, Ilinois; RTP, Co. de Winona, Minnesota; Rockwood Specialties, subsidiaria de Southern Clay, de Gonzales, Texas, y la empresa alemana Sud-Chemie [3].

Los nanocompuestos poliméricos pueden utilizar diferentes refuerzos nanométricos, como son: nanotubos, nanofibras o nanoparticulas. Generalmente en éstos últimos, se utiliza un tipo de arcilla natural llamada montmorilonita, de tipo esmectita o bentonita. La montmorilonita es hidrofílica, lo que dificulta su exfoliación completa y su dispersión en polímeros convencionales que suelen tener un carácter hidrófobo. Por esta razón, normalmente se modifica la montmorilonita a través de la sustitución de sus iones de sodio por iones de amonio orgánico, dando como resultado un complejo organoarcilloso que sí es compatible con los materiales poliméricos. De este modo, las plaquetas individuales pueden dispersarse fácilmente en la matriz polimérica y así, facilitar la incorporación hasta niveles prácticamente moleculares; este proceso además se facilita si el polímero se prepara de forma simultánea con la introducción de los pequeños fragmentos de arcilla [4, 5].

Al existir un área de interacción muy alta entre el refuerzo mineral y el polímero, se obtienen propiedades también excepcionales en el nanocompuesto, 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 contraste con los rellenos minerales normales, en los cuales los niveles de adición deben superar el 30% para obtener buenos resultados [4].

Los productos con nanopartículas en EE.UU facturaron casi 8,000 millones de dólares en 2003 y el mercado crecerá el 30% anual hasta el 2008, según la Business Comunications Company. Países como Estados Unidos, Japón, Suiza,

Alemania, etc. han aumentado espectacularmente los recursos en investigación sobre la ciencia de la nanoescala y la tecnología que conlleva. El poder utilizar en los procesos industriales herramientas y partículas cada vez más pequeñas ha abierto un horizonte de grandes avances tecnológicos en infinidad de campos como es el de la nanotecnología.

El objetivo principal de este trabajo es determinar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas a impacto de nanocompuestos a base de resina poliéster y montmorilonita (MMT) funcionarizadas comerciales. Para esto, se siguieron diversas técnicas empleadas inicialmente para determinar las propiedades de las montmorilonitas empleadas y posteriormente para caracterizar a los materiales compuestos. Entre estas técnicas destacan la difracción de rayos-X (DRX), la cual se utilizó para analizar los cambios estructurales y determinar el nivel de delaminación y exfoliación; la espectroscopia de infrarrojo se utilizó para determinar grupos funcionales en las nanoarcillas, su evolución durante tratamientos térmicos así como su posible interacción con la matriz de resina poliéster. El análisis termogravimétrico (TGA) se empleó para conocer la estabilidad térmica, ya que éste es uno de los parámetros fácilmente afectados durante la incorporación de nanoarcillas. Finalmente, se evaluó su resistencia a la fractura por medio de ensayos a impacto Izod y las superficies de fractura fueron observadas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB).

De manera general, la tesis está dividida de la siguiente manera. Inicialmente presenta una introducción general y se describen los fundamentos teóricos que son necesarios para el entendimiento de la misma. Posteriormente, en el siguiente capítulo se presentan los materiales que se utilizaron así como también las técnicas que se emplearon para la caracterización de éstos nanocompuestos. Finalmente, se presentan los diferentes resultados obtenidos y se discuten. Los últimos capítulos corresponden a las principales conclusiones a las cuales se llegaron al final del trabajo.

JUSTIFICACIÓN

En este estudio se seleccionó a la resina poliéster ya que es una matriz termorígida ampliamente utilizadas en la fabricación de materiales compuestos, por sus buenas propiedades mecánicas y su bajo costo. La resina poliéster se emplea actualmente en la elaboración de prótesis de extremidades para pacientes amputados en combinación con textiles de nylon, algodón y fibra de carbono. Sin embargo, en esta aplicación se utilizan fracciones en volumen muy elevadas del textil lo cual las hace muy pesadas. Al emplear, nanoarcillas en bajas concentraciones se esperan buenas propiedades mecánicas y ligereza.

OBJETIVO.

Obtener y caracterizar materiales compuestos de resina poliéster con diferentes tipos de montmorilonitas con potencial uso en la elaboración de prótesis.

Objetivos Específicos

- Determinar las propiedades de montmorilonitas funcionalizadas comerciales
- Obtener materiales nanocompuestos con resina poliéster y montmorilonitas funcionalizadas con diferente grado de hidrofilicidad.
- Determinar los exotermas de polimerización durante la obtención de los nanocompuestos *in situ*.
- Determinar propiedades fisicoquímicas de los materiales compuestos.
- Determinación de propiedades mecánicas de impacto de los materiales compuestos.

CAPÍTULO I
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Nanotecnología

Hoy en día, a menudo se mencionan términos tales como compuestos nanocristalinos, nanomateriales, nanoestructuras, nanociencia, nanocompuestos, nanotecnología, nanotubos, nanopartículas, etc. y resulta casi infinita la cantidad de palabras con el prefijo "nano" que involucra al nanómetro que es equivalente a la milmillonésima parte de un metro, miles de veces más delgado que el diámetro de un cabello [6].

La nanotecnología puede ser definida como la creación, procesamiento, caracterización, y utilización de materiales, dispositivos y sistemas con dimensiones del orden de 0.1-100 nm [5].

Como materiales nanoestructurados se definen aquéllos cuyas partículas discretas tienen un diámetro por debajo de los 100 nm en el caso que éstas sean esféricas; cuando se refiere a nanotubos o nanohilos la dimensión mayor se considera de hasta 200 nm [6].

En realidad, referirse sólo al tamaño para caracterizarlos conduciría a una visión muy pobre de los mismos, ya que presentan propiedades espectaculares que dependen del tamaño y de la forma de las partículas que los componen. Se comenzó a hablar de nanotecnología en los años sesenta; sin embargo, algunos nanomateriales eran ya empleados 2000 años atrás y se recurre aquí al ejemplo más común de la copa de vidrio de Licurgo (Roma, siglo IV A.C.), hoy expuesta en el British Museum. Dicha copa cambia de color de acuerdo con la incidencia de la luz sobre la misma, observada con luz reflejada aparece verde, e iluminada desde su interior, la luz transmitida a través del vidrio hace que se la vea roja. El análisis del vidrio permitió revelar que contenía partículas muy pequeñas (~70 nm) de plata y oro, en una proporción molar de 14:1, y es justamente el tamaño de esas partículas en suspensión lo que confiere al vidrio los diferentes colores. Además

de este ejemplo de nanocompuesto obtenido casualmente, podemos citar otros con bases intencionales, como son la fabricación de partículas de negro de humo y la obtención de dióxido de silicio "fumed", en los años cuarenta. Esta época marca quizás el inicio real de la era nanotecnológica [6].

1.2 Nanocompuesto

En la ciencia de polímeros, la palabra compósito (o composite) es ampliamente conocida. En general un material compuesto se obtiene mediante la combinación de diferentes materiales, cada uno con propiedades particulares, por lo que contiene dos o más fases distintas, siendo restringida para aquellos materiales en donde una de las fases, usualmente la de relleno, funciona como agente de refuerzo [7].

Los refuerzos son pequeñas inclusiones usadas para modificar las características estructurales de un material y pueden ser: a) continuos en forma de fibras, filamentos o cintas y b) discontinuos en forma de astillas (whiskers), hojuelas o partículas. El material en el cual se encuentran los agentes de refuerzo se denomina matriz y ésta actúa como aglutinante [8].

En años recientes, compuestos rellenos de dimensiones nanométricas están siendo utilizados día a día en nuevos materiales sintéticos [9]. Uno de los últimos desarrollos tecnológicos que está emergiendo en el mundo de los materiales plásticos es el de los materiales nanocompuestos basados en capas de silicatos [10].

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales con una mínima fase de dimensión ultrafina, es decir, unos pocos nanómetros que poseen una propiedad única que no muestran los compuestos convencionales, primordialmente debido a su gran área interfacial por unidad de volumen [11].

Generalmente para estos nanocompuestos se utilizan aditivos inorgánicos (comúnmente arcillas) que son introducidos como sólidos finos en sistemas poliméricos, y actúan como rellenos o agentes reforzantes. Sin embargo, no es una simple mezcla de polímeros orgánicos y rellenos inorgánicos, sino un

compuesto en el cual dos componentes se dispersan uno en otro en una escala nanométrica. El efecto nano-escala tiende a conducir fuertes interacciones interfaciales y los nanocompuestos exhiben muchas propiedades positivas tanto físicas como mecánicas [12].

Estos rellenos inorgánicos también son empleados para diluir, por lo que reducen la cantidad final de polímero usado en estructuras formadas y, como consecuencia, reduce el alto costo de los sistemas poliméricos. Los polímeros reforzados con estos minerales muestran un incremento en propiedades tales como módulos elevados, dureza, resistencia tensil, abrasión, resistencia a la fatiga y mejora la permeabilidad a los gases [13].

Las arcillas o silicatos son minerales naturales abundantes, económicos y presentan una alta resistencia mecánica y química, por lo que se utilizan como cargas frecuentes en los nanocompuestos [14].

Existen tres características comunes que tienen todos los nanosílices: a) baja viscosidad, lo cual permite aumentar el contenido de sílice en las formulaciones, sin comprometer las propiedades de procesamiento del compuesto y beneficiándose con las mejoras en las propiedades mecánicas (resistencia a la abrasión) y térmicas (coeficiente de expansión térmica); b) claridad óptica, también con altos contenidos de sílice (65% en peso) y c) refuerzo mecánico, traducido como un aumento de la tenacidad (elongación, fractura y resistencia al impacto) y módulos elevados [15].

En general, los nanocompuestos combinan propiedades de los materiales poliméricos como resistencia y moldeabilidad con la rigidez de las nanopartículas inorgánicas. Estos materiales compuestos son comúnmente elaborados mediante el mezclado directo de la nanoarcilla con la resina polimérica, y un problema inherente a esta técnica es su pobre dispersión debido a su alta energía superficial [9].

Debido a esta pobre dispersión, se han intentado otras técnicas que incluyen polimerización por intercalación en fundido, autoensamblaje

b) No tubular, por ejemplo, capas de arcilla, láminas o en forma de cintas

1.2.2 Estructura de un nanocompuesto

Esta nueva clase de materiales involucra una dispersión a nanoescala dentro de la matriz polimérica, y esta dispersión es fundamental en las mejoras o deficiencias de las propiedades finales del nanocompuesto; sin embargo, la naturaleza hidrofílica de la superficie del material inorgánico impide la dispersión homogénea en la fase polimérica orgánica [17].

Generalmente, los nanocompuestos polímero/arcilla se pueden dar en tres diferentes formas [18], como se muestra en la Figura 1.1.

a) ***Microcompuestos***. Donde las arcillas tienen su propia región y no penetra el polímero en las lamelas (Figura 1.1 -a).

b) ***Compuestos exfoliados***. Cada capa individual de las arcillas es dispersadas dentro de la matriz polimérica (Figura 1.1-b).

c) ***Compuestos intercalados***. Donde la inserción del polímero en la arcilla ocurre por el buen espaciamiento de ésta (Figura 1.1-c).

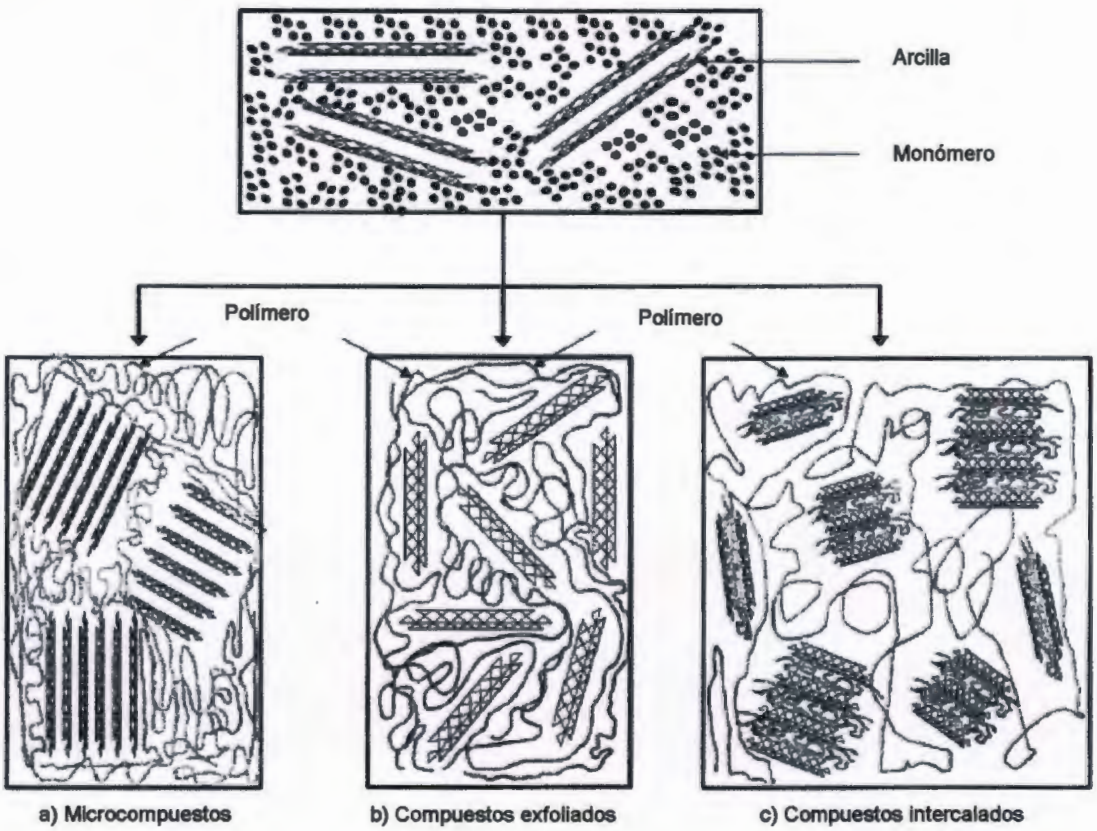


Figura 1.1. Estructuras que pueden tomar los nanocompuestos polímero/arcilla, a) microcompuestos, b) compuestos exfoliados y c) compuestos intercalados.

La intercalación se observa cuando la matriz polimérica y las capas de silicato de las arcillas no tienen suficiente interacciones atractivas, mientras que la exfoliación es observada cuando la matriz polimérica y las capas de silicato de las arcillas tienen fuertes interacciones [19].

Usualmente, el contenido de arcilla de un nanocompuesto exfoliado es mucho mas bajo que el del nanocompuesto intercalado. La exfoliación es más atrayente para la mejora de ciertas propiedades del material, debido al alto grado de dispersión y máxima área interfacial entre polímero y arcilla [17].

1.2.3. Aplicaciones de los nanocompuestos

A nivel industrial y comercial, Toyota Company, fue la primera compañía en procesar y comercializar nanocompuestos polímero-arcilla, usando como matriz nylon 6 y montmorilonita como refuerzo arcilloso. Esto se consiguió modificando una montmorilonita natural (Na-montmorilonita) por medio de una polimerización *in situ* [20]. Posteriormente, se reportó una mejoría en las propiedades de barrera de películas de poliamida con sólo la adición del 2% de montmorilonita [21].

Los nanocompuestos están teniendo mucho auge no sólo en el ramo automotriz sino también en empaques de alimentos, etc. [22]. Por ejemplo, se han obtenido envases de plástico más finos y de menor peso que progresivamente sustituirán a los de vidrio y aluminio, ya que los nanocompuestos ayudan a mantener la presión y carbonatación de las bebidas gaseosas, prolongando su conservación [23].

Una breve descripción de las aplicaciones de los nanocompuestos se cita a continuación, presentándose en seguida un resumen de otras aplicaciones en el cuadro 1:

- PVC; se han reportado aplicaciones de nanocompuestos en la manufactura de láminas flexibles de PVC plastificado, obteniéndose un mejoramiento apreciable en el módulo de elasticidad y una mayor resistencia al fuego, dependiendo del tipo de plastificante [24, 25].

- Nylon 6; los estudios han consistido en mejorar las propiedades de barrera a los gases del nylon 6 por "barrera pasiva", constituida por nanocompuestos de silicatos (montmorilonita) en forma de plaquitas ultradelgadas en escala nanométrica, incorporados durante el proceso de polimerización *in-situ*. Las plaquitas fueron pre-tratadas con un complejo orgánico de amonio para lograr una buena compatibilidad con la caprolactama (reactante principal para la fabricación de nylon 6 por reacción de policondensación) [2, 10].

- PP; La resistencia al llenado en caliente y la barrera al oxígeno de polipropileno fueron influenciados por la modificación con nanocompuestos de silicatos (montmorilonita) del tipo Cloisite 6A. Se utilizó un polipropileno de grado apropiado para el proceso de inyección-soplado de cuerpos huecos (SR256M). Se prepararon mezclas de PP con 3% en peso de nanocompuesto en una extrusora de doble tornillo del tipo WP 1097 SKD [2].

- Resina epóxica (RE); se han realizado experimentos observando el comportamiento mecánico y el modelado de la arcilla dentro de la matriz, basándose en observaciones micro y nanoestructural de las propiedades mecánicas del compuesto. El modelado ha ayudado a un mejor entendimiento de los efectos de varios parámetros en las resistencias de los compuestos [26].

Cuadro 1.1 Aplicaciones generales de los nanocompuestos*

Matriz	Nanorefuerzo	Aplicaciones
Nylon 6, 12, 66 Nylon MDX6 PP EVA RP, RE PETG PBT PP PC	**Organoarcillas** **Nanofibras** **Nanopartículas** **Nanotubos**	Películas de barrera (botellas y empaques de alimentos) Conducción eléctrica (alambres y cables) Retardante al fuego (Sistemas de combustibles) Botella de cerveza (PETG) Transportación marina

* www.plasticstechnology.com

1.2.4. Síntesis de Nanocompuestos Polímero-Arcilla

Los nanocompuestos polímero-arcilla pueden ser sintetizados principalmente por cuatro vías dependiendo de los materiales y del tipo o técnica de procesamiento. La primera vía es por una polimerización *in situ,* la cual consiste en hinchar las capas de la arcilla organofílica en presencia del monómero seguido por la polimerización. Esta puede ser iniciada por calor, radiación, por difusión de algún iniciador o catalizador adjunto al intercambio iónico de la arcilla. Una desventaja de ésta técnica es la limitación de monómeros poliméricos que pueden ser utilizados directamente para la intercalación en la arcilla [17].

La polimerización por emulsión es otro método donde las capas de silicato pueden ser dispersas en una fase acuosa en presencia de un surfactante. Este surfactante no necesariamente tiene que ser catiónico sino también puede ser aniónico o zwitterionico. El monómero, añadido a la solución, es absorbido por las capas de arcilla. La desventaja de esta técnica es que la arcilla es modificada en la misma solución donde la polimerización ocurre en lugar de funcionalizar la arcilla por separado tal y como ocurre en la polimerización *in situ* [17].

Una tercera técnica involucra disolver el polímero dentro de un disolvente, mezclarlo con la organoarcilla e intercalarlo dentro de las láminas de la arcilla. El disolvente es finalmente removido, produciendo el nanocompuesto [17].

La cuarta técnica es por intercalación en fundido, que industrialmente es más favorable debido a que son procesos ya utilizados en la producción de plásticos, pero que, debido a la aplicación de calor, resulta en la degradación de la arcilla, del polímero y en la disminución de su peso molecular. Este método consiste en calentar, estáticamente o bajo corte, una mezcla de polímero y arcilla por arriba de la temperatura de transición vítrea o temperatura de fundido del polímero. La mayoría de los nanocompuestos pueden ser sintetizados con esta técnica [17].

1.3 Arcillas

En siglos pasados las arcillas, también conocidas como filosilicatos, fueron utilizadas en la producción de materiales para la construcción y cerámicos, y por ello han jugado un papel importante en la tecnología industrial. Las arcillas se han empleado asimismo como constituyentes importantes en la industria de los plásticos y algunas substancias alimenticias, así como también en áreas tan sofisticadas como la de la catálisis heterogénea [27].

De manera general, se conoce como "arcilla" a aquel material natural constituido principalmente por minerales de grano fino del grupo de los filosilicatos. También se les conoce como "materiales funcionales", ya que pueden ser rediseñados para realizar funciones específicas, como por ejemplo, mejorar la compatibilidad entre arcilla-matriz [27].

La estructura interna y composición química de cada mineral de la arcilla le confiere unas características muy específicas de reactividad química. Sus tamaños de partícula y las morfologías específicas de sus cristales (generalmente planares y en otros casos con formas de listones y fibras) son las causas de otras propiedades físicas [27].

1.3.1. Propiedades físicoquímicas de las arcillas

Las aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en propiedades físicoquímicas tales como:

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

Como consecuencia de estos factores, presentan por una parte una elevada área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con

sustancias diversas, en especial con compuestos polares, lo que conduce a su comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido. En algunos casos, son capaces de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas [28].

Por otra parte, la existencia de cargas en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente por contacto con una solución saturada en otros cationes. A esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC) y es también la base de multitud de aplicaciones industriales [28].

Otra propiedad importante de las arcillas es que no sólo pueden fijar cationes sobre su superficie o en posiciones intracristalinas sino que, a menudo, pueden presentar moléculas orgánicas como especies adsorbidas o absorbidas. Esto hace que las arcillas puedan ser utilizadas como vehículos para el transporte de moléculas orgánicas. Existen dos tipos principales de arcilla que destacan por la variedad de sus aplicaciones, los caolines y las bentonitas. Ambas presentan en sus estructuras a los filosilicatos, pero se diferencian en la organización de sus capas y su número por unidad estructural laminar, así como en sus composiciones químicas. En este trabajo estudiaremos a las bentonitas, ya que las montmorilonitas que utilizaremos derivan de estas arcillas [27].

1.3.2. Arcillas Industriales

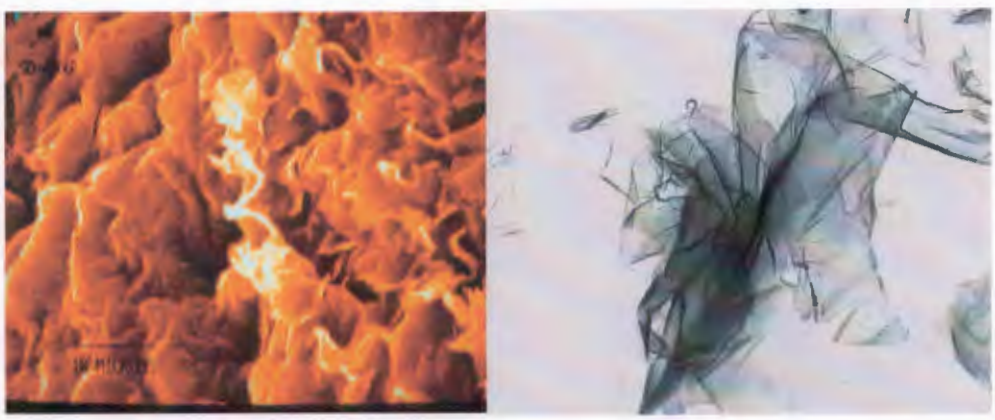
Hoy en día, las arcillas comerciales figuran entre los recursos minerales más importantes tanto por el volumen explotado como por el valor de su producción. Un 90 % de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10 % se dedica a otras industrias (fabricación de papel, caucho, pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.) [28]. En general, al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas

cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes. Estas son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente ilita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos (carbonatos, cuarzo, etc.) [28]. Al segundo tipo se les denomina arcillas especiales y son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral, donde sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Éstas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70 % del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional. Las arcillas especiales se pueden dividir en caolines y arcillas caoliníferas, bentonitas, sepiolita y paligorskita [28].

1.3.3. Bentonitas

Bentonita es el nombre genérico comercial de un grupo de minerales arcillosos cuyo componente principal lo constituyen las esmectitas (Figura 1.2 a). Son grupos de filosilicatos cuyas composiciones corresponden a la de silicatos alumínicos y/o magnésicos de Na, Ca, Fe y Li, hidratados [29].

Las especies más importantes son montmorilonita (Na o Ca) como la mostrada en la figura 1.2b, beidellita (Ca) y nontronita (Fe). El tratamiento de las bentonitas naturales mejora ciertas propiedades y produce materiales con una mayor diversidad de aplicaciones [30 y 31].



(a) (b)

Figura 1.2. Micrografías de TEM de (a) Bentonita y (b) Montmorilonita, [32].

Las bentonitas organofílicas, son el resultado del revestimiento de las partículas de esmectita sódica por moléculas orgánicas polares con cadenas largas, haciéndolas hidrofóbicas y aptas para la intercalación de moléculas orgánicas (disolventes u otros agentes) y formando una estructura gelatinosa, espesa y tixotrópica. La forma de hidratación varía con el tipo de catión, ya que, mientras las montmorilonitas sódicas tienen una capa de agua en la posición interlaminar, las cálcicas generalmente tienen dos. Estos cationes y moléculas de agua intercambiables pueden ser reemplazados por moléculas orgánicas polares tales como las del etilénglicol, aminas cuaternarias y polialcoholes, confiriéndole propiedades importantes para la obtención de algunos productos orgánico-arcillosos de gran utilidad [33].

Otra aplicación de desarrollo reciente es la utilización de las montmorilonitas sódicas en los compuestos plásticos denominados nanocompuestos. La montmorilonita es tratadas con moléculas orgánicas para que después pueda interaccionar con polímeros y posteriormente es sometida a un proceso de deslaminación para producir partículas extremadamente pequeñas y finas resulte un material muy fuerte y resistente al calor. Estos productos se están utilizando en nuestros días en ciertos componentes plásticos de los automóviles.

En la adsorción de polímeros sólo está implicada la superficie externa de las arcillas y no las posiciones interlaminares debido a la forma irregular de los polímeros [27]. La reactividad de la MMT es muy variable y la capacidad de intercambio catiónico se relaciona con su gran área superficial activa y las capas de carga negativa con los iones de oxígeno [34].

Ciertas bentonitas están constituidas sustancialmente por montmorilonita pura, pero también es posible encontrar minerales no arcillosos en su composición (menos del 10%). El proceso de formación de la montmorilonita consiste esencialmente en la eliminación del material vítreo contenido en la ceniza volcánica original y en la cristalización de la montmorilonita. En la mayor parte de los casos, las cenizas contienen un exceso de sílice y álcalis, y cuando permanece

la sílice en la arcilla da lugar a la formación de "cristobalita" un tipo de arcilla que queda íntimamente mezclada con la montmorilonita [31].

Las llamadas montmorilonitas (MMT) son capas de silicatos consistentes de dos capas tetraédricas de sílica y una octraédrica de alúmina en la estructura del cristal con una base estructural de un nanómetro de espesor y cien nanómetros de longitud [35]. Los iones de oxígeno contenidos en su estructura, que se encuentran en las capas octaédricas, también corresponden a las capas tetraédricas de la montmorilonita. Una estructura típica de una montmorilonita se muestra en la Figura 1.3 [14, 36].

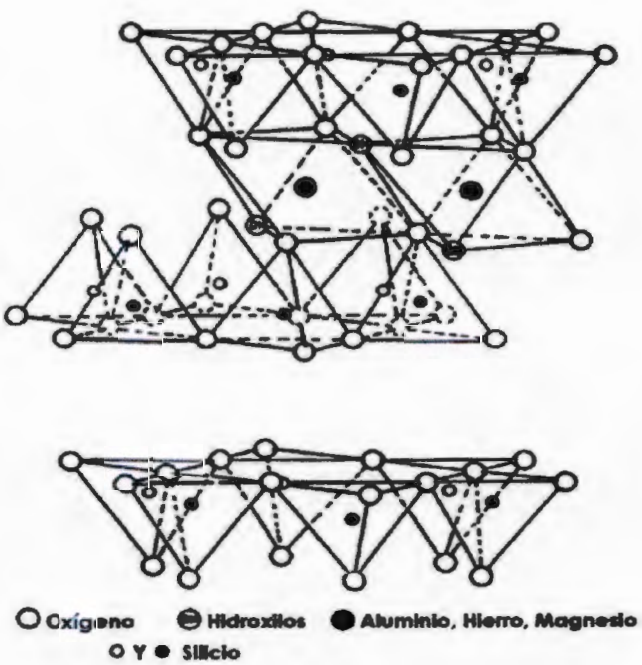


Figura 1.3. Estructura de la montmorilonita (MMT)

1.3.4. Modificaciones a las arcillas

Estudios anteriores han demostrado que las arcillas usadas para los nanocompuestos poliméricos poseen estabilidad química en modificaciones superficiales con silanos. La funcionalización de la superficie de la arcilla se da por intercambios iónicos con surfactantes catiónicos, por lo que la energía

superficial de la arcilla incrementa la compatibilidad entre la superficie y la matriz polimérica, volviéndo organofílica a la arcilla de intercambio iónico [11].

Otra forma que se ha utilizado para modificar superficialmente a la MMT es con la utilización de octadecilamina con el fin de hacerla organofílica [37]. Estos rellenos inorgánicos también han sido utilizados en la elaboración de compuestos con materiales termoplásticos como los realizados por que implicó la modificación de los compuestos de MMT/LDPE con grupos de alquilamina con más de 16 átomos de carbono en la cadena [38]. Del mismo modo, se han preparado compuestos de MMT y mezclas Nylon 6 y un copolímero Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno (SEBS) como matriz, este último funcionalizado con anhídrido maléico para grados comerciales, y en laboratorio con dietilmaleato (DEM) y peróxido de dicumilo (PDC) [39].

1.4 Resina Poliéster

La primera resina poliéster insaturada, similar a la que se usa en nuestros días, fue sintetizada en 1930 por Carlton Ellis, que encontró que el prepolímero de poliéster insaturado podría mezclarse con estireno y copolimerizar formando un polímero rígido [40].

Las resinas poliéster son materiales termorígidos ampliamente utilizados en la fabricación de materiales compuestos debido a sus propiedades mecánicas adecuadas y su bajo costo. Luego del agregado de cargas o fibras, las resinas son procesadas en un amplio rango de temperatura formando compuestos por moldeo, en masa o pultrusión. Las resinas poliéster se preparan por esterificación de diácidos (o anhídridos) con dioles, donde uno de los monómeros iniciales contiene insaturaciones en su estructura. La reacción es una típica policondensación caracterizada por un lento aumento de la masa molar de la resina. El punto final de la reacción es fijado arbitrariamente al alcanzar un valor ácido determinado (conversión). La reacción de curado ocurre a través de la polimerización por radicales libres de las dobles ligaduras >C=C< presentes en la resina poliéster y un compuesto insaturado, usualmente estireno (Figura 1.4). En

ocasiones, los productores deben formular las resinas poliéster fuera de especificaciones estándares, por ejemplo bajas conversiones debido a que se requieran menores pesos moleculares y viscosidades [41].

En la Figura 1.4, se presenta un esquema del entrecruzamiento de la resina poliéster.

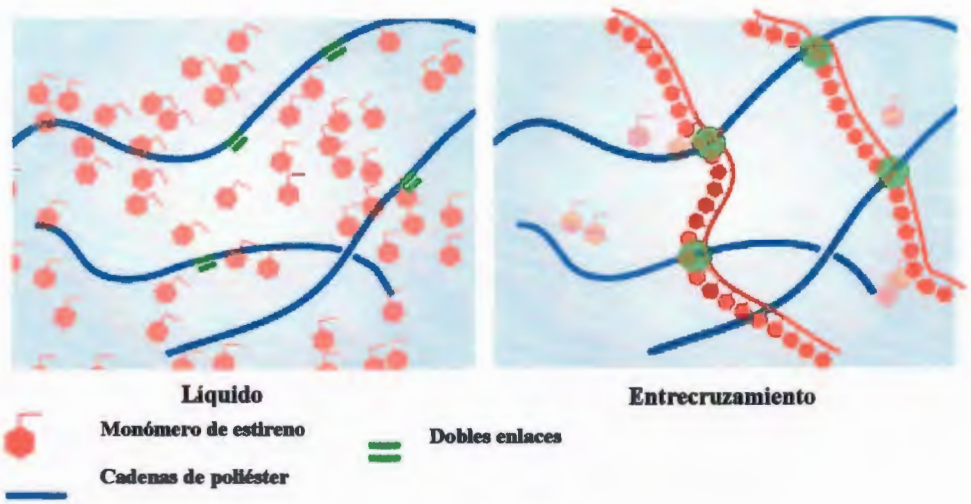


Figura 1.4. Esquema del entrecruzamiento de la resina poliéster

Las propiedades mecánicas de estas resinas dependen de la selección de sus componentes para las aplicaciones específicas, especialmente por la selección de los monómeros de dioles o ácidos dibásicos, que construyen los bloques del poliéster. Comúnmente, estas resinas son usadas en aplicaciones a temperaturas elevadas, especialmente en áreas donde sea importante la resistencia a la corrosión y eléctrica. Aunque casi siempre las resinas son reforzadas con rellenos que mejoran el comportamiento estructural a altas temperaturas, las resinas en algún punto comienzan a separarse químicamente. Esta disociación es acelerada por una reacción autoxidativa. El entrecruzamiento, independientemente de la composición del poliéster o del monómero vinílico, pasa por una descomposición cercana a los 300 °C incluso en ausencia de O_2 [42].

1.4.1 Monómero de Estireno

Los monómeros insaturados son usados para copolimerizar (entrecruzar) las cadenas lineales de los poliésteres. Las ligaduras se producen como resultado de la reacción entre los dobles enlaces de los monómeros vinílicos con las insaturaciones de los ácidos con los que se prepara la resina poliéster [43].

Por razones técnicas y económicas, el estireno es el monómero más utilizado (Figura 1.5).

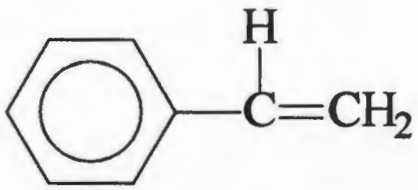


Figura 1.5. Estructura química del Monómero de Estireno

Durante el curado de la resina, se produce la formación de polímeros de poliestireno y una cierta proporción se evapora. Por todo esto, se justifica el uso de un ligero exceso molar de estireno para garantizar el curado satisfactorio de la resina. Dependiendo de la formulación de la resina poliéster, existen límites óptimos de concentración de monómero para su producción. Como regla general no debe añadirse más del 40%; en caso de que este límite sea sobrepasado, algunas propiedades se ven perjudicadas, por ejemplo:

- Un exceso de estireno provoca que las resinas sean quebradizas y sensibles al calor.

- No presentan buena resistencia a la intemperie, es decir, al cabo de unas semanas o meses de exposición al sol exhiben grietas superficiales.

1.4.2 Catalizadores y Aceleradores

Para producir un compósito, una resina poliéster tiene que fraguar, y a este proceso se le conoce como gelificación, curado o endurecimiento. Esta gelificación se consigue mediante el uso de un catalizador y un agente acelerador. Los catalizadores para las resinas poliéster son generalmente peróxidos orgánicos; los catalizadores puros son inestables químicamente y susceptibles de descomponerse con violencia explosiva. Por eso, se suministran en forma de dispersión en pasta o líquida en un plastificante, o en forma de polvo con una carga inerte. Los catalizadores más usados son el peróxido de metiletilcetona (PMEC), que es vendido en una solución al 50% en dimetilftalato y el peróxido de benzoilo (PBO) que puede ser adquirido puro o en una solución con dibutilftalato [43].

Hay muchos componentes químicos que actúan como agentes aceleradores, haciendo posible que la resina pueda fraguar sin el calor. Los mas importantes son los basados en una sal de cobalto como los SECAN 706 (octoato de cobalto) y 726 (naftenato de cobalto) y los que tienen a una amina terciaria, como la dimetilanilina y la dietilanilida [43].

1.5 Nanocompuestos Resina Poliéster/Montmorilonita (MMT)

Un gran número de matrices poliméricas se han empleado en la producción de nanocompuestos, entre ellas nylon 6, polipropileno, resina epóxica, poliuretanos, poliésteres insaturados, etc. [44]. Estos últimos son ampliamente usados como matrices en la manufactura de materiales compuestos debido a su bajo costo y fácil manejo. Es por ello que diversas arcillas, entre ellas la montmorilonita, se están utilizando como refuerzos de estas resinas con el fin de mejorar sus propiedades, y así ampliar el rango de sus aplicaciones, como por ejemplo, en artículos moldeados, en el mercado marino y automotriz, entre otras [45].

Ejemplos de estos nanocompuestos son los obtenidos por *Kornmann et al.* [46] y *Suh et al.* [47], quienes sintetizaron nanocompuestos RP-arcilla utilizando estirilamino silanos como modificadores organofílicos. Así mismo, Xiao y Qutubuddin [11], sintetizaron nanocompuestos RP/arcilla usando un surfactante polimerizable (VDAC) para funcionalizar a un tipo de montmorilonita y hacerla más compatible con la resina poliéster. En otras investigaciones realizadas por Ismael et al [48], se estudió la relación de los efectos del tamaño de partícula de las arcillas con respecto a las propiedades mecánicas determinándose que a mayor tamaño de partícula, los esfuerzos a comprensión disminuían. También se evaluó el efecto del monómero de estireno en la porosidad y absorción de agua del nanocompuesto, dando como resultado, que estas propiedades aumentaban, conforme se incrementaba el estireno en la mezcla del compuesto.

Con estos antecedentes, es posible que los nanocompuestos de resina poliéster/montmorilonita (RP/MMT) también se puedan emplear como posibles sustitutos en la elaboración de exoprótesis para pacientes que han perdido alguna extremidad. Estas se fabrican actualmente a partir de estas resinas y textiles de nylon, algodón y recientemente, fibras de carbono. Cabe mencionar, que la RP representa el 75% de las matrices termofijas empleadas para la elaboración de compuestos, esto debido a sus diferentes propiedades como: balance mecánico, químico, térmico, bajo costo y facilidad de manipular y procesar. Linqun y James Lee [49], han reportado que al incorporar las nanoarcillas a la matriz RP, éstas pueden actuar como copromotoras en la copolimerización entre la RP y el estireno, de tal manera que el tiempo de curado diminuía al adicionar las nanoarcillas a la matriz.

A continuación se describe la metodología seguida para la elaboración de este tipo de nanocompuestos y las técnicas de caracterización empleadas en estos materiales.

CAPÍTULO II
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2. 1 Materiales

En la preparación de los nanocompuestos, se utilizó como matriz una resina poliéster comercial (Poliformas M-301), peróxido de etilmetilcetona como catalizador (P) y naftenato de cobalto (Co) como activador. Con fines comparativos en la caracterización de la resina, se utilizó una resina comercial preacelerada (Poliformas H-834).

Las montmorilonitas funcionalizadas utilizadas fueron Cloisite Na^+, 30B, 15A proporcionadas por Southern Clay Products. La estructura del grupo orgánico sobre la montmorilonita se muestra en la Figura 2.1, donde la letra T se refiere a tallow (mezcla de triglicéridos).

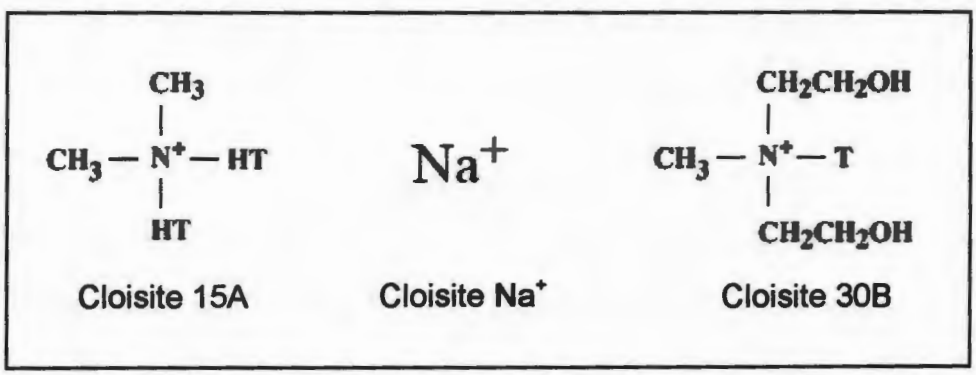


Figura 2.1. Estructura del catión presente en los Cloisites 15A, Na^+ y 30B

2.2 Caracterización fisicoquímica de las montmorilonitas

2.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Tres tipos de montmorilonitas, Cloisite Na^+, 15A y 30B fueron caracterizadas mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el fin de determinar los grupos orgánicos presentes en su superficie. Los espectros se obtuvieron por medio de pastillas de KBr con un contenido de la montmorilonita de 0.1%, ya que en experimentos preliminares se observó que

concentraciones mayores saturaban la señal del infrarrojo. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un FTIR Nicolet Protege 460 promediando 100 barridos y una resolución de 4 cm^{-1}.

2.2.2 Análisis termogravimétrico

La determinación se hizo en un TGA 7 de Perkin Elmer utilizando 10 mg de muestra, con un barrido de temperatura de 50 °C hasta 700 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera inerte.

2.2.3 Difracción de rayos-X

Los diferentes tipos de Cloisites fueron estudiados mediante difracción de rayos-X, por el método de polvos (modelo Siemens D 5000) con radiación de CuK_α (λ=1.5416 Å). La velocidad de barrido fue con un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 3 s, en un intervalo de 2 a 70 (2θ).

2.2.4 Microanálisis

Este se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360 LV acoplado a un espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos-X (INCA Energy 200) donde se determinaron las concentraciones relativas de los elementos constitutivos de los Cloisites.

2.3 Caracterización de la resina poliéster comercial M-301 y la resina poliéster preacelerada H-834.

La resina poliéster M-301 (Poliformas de Mérida) fue formulada con diferentes concentraciones de estireno y de activador-catalizador con el fin de obtener matrices de diferente hidrofobicidad pero con el mismo tiempo de curado. En el Cuadro 2.1 se resumen las formulaciones estudiadas. Se varió la concentración de catalizador (peróxido) a la resina preacelerada H-834 y se utilizó como referencia.

Cuadro 2.1 Formulaciones empleadas en la preparación de la resina poliéster (RP)

Resina Poliéster	Monómero de estireno (%)	Peroxido de etil-metil cetona (%)	Naftenato de cobalto (%)
*M-301	20	1.0	0.5
	30	1.5	0.75
	40	2.0	1.0
	50	2.5	1.25
H-834		1	
		2.5	

*Formulación empleada para los nanocompuestos

2.3.1 Caracterización espectroscópica

El espectro de infrarrojo de la resina poliéster fue obtenido colocando una gota de ésta sobre una pastilla de KBr. El espectro de infrarrojo fue obtenido mediante un FTIR Nicolet Protege 460 promediando 100 barridos.

2.3.2 Medición del ángulo de contacto

Estas mediciones se realizaron en películas de los materiales compuestos de resina poliéster con diferentes porcentajes de estireno. Los líquidos que se utilizaron para medir el ángulo de la gota fueron agua y iodometano. Sabemos que el valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados, teniendo así, como resultado, que el líquido moja la superficie. La energía superficial del sólido y la tensión superficial crítica fueron obtenidas mediante el método de Owens-Wendt.

2.3.3 Exotermas de curado

Los exotermas de curado de ambas resinas se obtuvieron en un sistema abierto a 30 °C. En el sistema abierto, el monitoreo de temperatura se siguió por medio de un termopar incrustado en un vaso de cartón, por debajo de éste. Las mediciones de temperatura se realizaron cada 15 segundos durante una hora, posteriormente se determinó la temperatura y tiempo de curado, así como la temperatura máxima de reacción utilizando la fórmula (2.1):

$$T_c = \frac{T_{\max} + T_{amb}}{2} \qquad (2.1)$$

Donde,

T_c= Temperatura de curado

T_{max}= Temperatura máxima

T_{amb}= Temperatura ambiente

2.3.4 Determinación de propiedades mecánicas

La resina poliéster, con las formulaciones indicadas en el cuadro 2, fue curada en un molde de Nylamid con dimensiones 160 x 160 x 10mm (Figura 2.2).

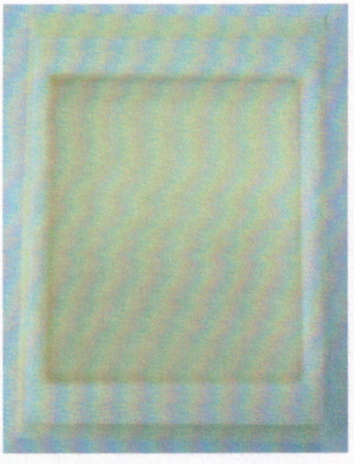


Figura 2.2. Molde empleado en la elaboración de los nanocompuestos

Las placas de resina pura fueron obtenidas con 200 g de resina poliéster y estireno desgasificados en un matraz Erlenmeyer de 1 L. Posteriormente, se añadió el catalizador (peroxido de etil metil cetona) y se desgasificó nuevamente bajo presión reducida. Finalmente, la mezcla fue vertida sobre el molde de Nylamid ligeramente engrasado. El marco del molde fue fijado con cuatro pesas en las esquinas para evitar el flujo de la mezcla fuera del molde. El curado se llevó a cabo entre 5 y 8 minutos, inmediatamente después de vaciar la mezcla; sin embargo, el compuesto fue desmoldado después de 24 horas obteniéndose una placa como se muestra en la Figura 2.3. Estas placas fueron cortadas de acuerdo a las dimensiones de las probetas usadas en el ensayo de impacto de la norma ASTM 256.

Figura 2.3. Placa obtenida de RP

2.4 Preparación de nanocompuestos RP/Montmorilonita.

En la preparación de los nanocompuestos, se utilizó resina poliéster (RP) como matriz con diferentes concentraciones de estireno (20, 30, 40 y 50%) y Cloisite Na^+, 30B y 15A. Las formulaciones empleadas para los materiales compuestos se describen en el Cuadro 2.2.

Cuadro 2.2 Formulaciones empleadas en la elaboración de materiales compuestos

Cloisite	Cantidad de Cloisite	Formulación de resina poliéster
Cloisite Na^+ Cloisite 15A Cloisite 30B	2 % 6 % 10 %	RP20 RP30 RP40 RP50

Los nanocompuestos fueron obtenidos de igual manera que las placas de RP sin relleno, mediante moldeo manual y utilizando el mismo molde de Nylamid. El procedimiento consistió en preparar la mezcla de RP a utilizar y verterla en un matraz de 1L. Posteriormente se pesó el Cloisite y se agregó de igual manera en el matraz, mezclándose manualmente hasta la desaparición de grumos y obtener la dispersión. Después se aplicó el primer vacío para la extracción de burbujas en la mezcla, al final de éste, se le añadió la cantidad precisa de catalizador y se sometió a un segundo vacío para la extracción máxima de burbujas (Figura 2.4). Inmediatamente la mezcla fue vertida en el molde y de igual manera se colocaron pesas en las esquinas, para evitar su flujo.

El tiempo de curado fue aproximadamente entre 3-5 minutos después de ser añadida al molde, se desmoldó 24 horas después. Luego se maquinaron las probetas para las pruebas de impacto izod.

Figura 2.4. Sistema para la extracción de burbujas de la mezcla RP/MMT

2.5 Caracterización fisicoquímica de los nanocompuestos.

Los estudios fisicoquímicos realizados a los materiales compuestos se llevaron a cabo con la finalidad de entender el efecto de la adición de cantidades variables de Cloisites en la resina poliéster. Principalmente se requería conocer el modo de intercalación, la forma de dispersión polímero-MMT y su efecto en su estabilidad térmica y en sus propiedades mecánicas de impacto. Para ello se utilizaron las técnicas que se mencionan a continuación.

2.5.1 Difracción de rayos-X

El estudio de la composición mineralógica y estructural se realizó por la técnica de difracción de rayos-X, la cual también se utilizó para analizar los cambios estructurales producidos en los nuevos materiales obtenidos.

Para este análisis, se realizaron películas de las diferentes formulaciones de los nanocompuestos y éstas fueron estudiadas mediante difracción de rayos X, en un difractómetro modelo Siemens D 5000, con radiación de CuK_α (λ=1.5416 Å).

La velocidad de barrido fue con un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 3 s, en un intervalo de 2 a 70 (2θ). Posteriormente se hizo un segundo barrido con un tiempo de paso de 10 segundos en un intervalo de 2 a 7 (2θ) a un paso de 0.010°, con el objetivo de ver detalladamente los picos asignados a posibles desplazamientos de las montmorilonitas en el nanocompuesto.

El espaciamiento (d) de la capa intermediaria de MMT se calculó con el ángulo del pico de difracción, según la ecuación de Bragg (2.2):

$$2d\,sen\theta = n\lambda \qquad (2.2)$$

donde 2θ es el ángulo del pico de difracción y λ= 1.5416Å.

2.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando 10 mg del nanocompuesto en un intervalo de temperatura de 50 a 700°C y en atmósfera de nitrógeno y una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

2.6 Caracterización mecánica mediante pruebas de impacto.

Las placas obtenidas fueron maquinadas con las dimensiones requeridas por el método Izod de la norma ASTM-256 modificada. Las dimensiones de las muestras usadas se describen en la Figura 2.5. En estos ensayos, fue necesario suprimir las muescas de las probetas, debido que al ensayar un blanco (solo resina poliéster) los resultados no estuvieron dentro los requerimientos de la norma, es decir, al utilizar el martillo de 0.5 J la probeta de resina poliéster se fracturó. Tomando en cuenta estas consideraciones, las probetas obtenidas fueron sometidas a ensayos de impacto tipo IZOD, utilizando un péndulo de impacto Resil 25 marca CEAST modelo 6545. Para estas pruebas se empleó un martillo de 2 Joule y una velocidad de impacto de 3.46 m/s (Figura 2.6).

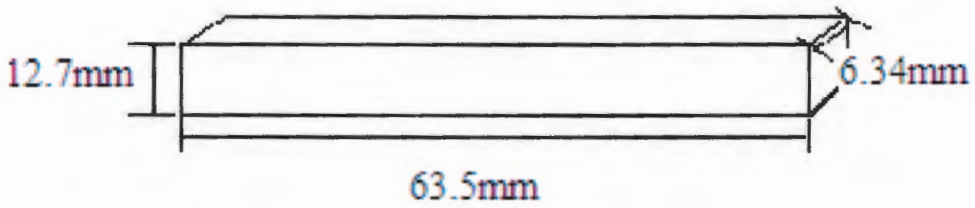


Figura 2.5. Dimensiones de las probetas para ensayos de impacto

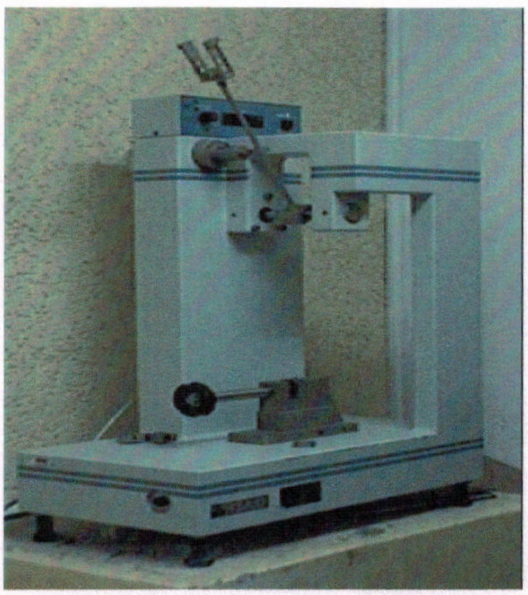


Figura 2.6. Máquina de Impacto Izod

2.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los microestructura de los nanocompuestos se obtuvo con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo 6360LV. Las superficies se recubrieron con una capa delgada de oro usando un Delton Vacuum, LLC modelo Desk II. En este análisis se observaron las superficies de fractura de los nanocompuestos previamente ensayados a impacto.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales

3.1.1 Microanálisis de los Cloisites mediante MEB-DEX

Como ya se ha mencionado en el capítulo I, las arcillas consisten en varias capas de silicatos dispuestas unas sobre otras. En la capa tetraédrica de la arcilla, los iones de silicio (Si^{+4}), pueden ser reemplazados por otros iones como son el aluminio (Al^{+3}), magnesio (Mg^{+2}), hierro (Fe^{+3}), litio (Li^{+1}), entre otros, ya sean cationes inorgánicos u orgánicos [50].

Al realizar el microanálisis de los Cloisites, para conocer su composición promedio de cada elemento (Cuadro 3.1), se cuantificaron los elementos silicio, aluminio, hierro, magnesio, silicio, sodio, cloro, carbono y oxígeno. La presencia de cloro se atribuyó al anión de la sal cuaternaria de amonio. Estos Cloisites se funcionalizaron en la fábrica (Southern Clay Products) con una sal cuaternaria de amonio, incluyendo el tallow (T), que es principalmente un triglicérido (éster formado de glicerol y ácidos grasos) de ácidos oleico, palmítico, entre otros.

Cuadro 3.1. Composición elemental de los Cloisites

Elemento / *% en peso*	Cloisite Na^+	Cloisite 15A	Cloisite 30B
Carbono	0.7	29.40	17.70
Oxígeno	43.41	31.39	36.39
Sodio	02.13	---	---
Magnesio	1.34	1.08	1.37
Aluminio	10.42	8.73	10.06
Silicio	30.46	25.0	28.91
Cloro	0.46	0.53	0.34
Hierro	4.41	3.88	5.24

Mediante análisis elemental (Analizador Perkin Elmer 2400 series II CHNS/O) también se detectó la presencia de nitrógeno en los Cloisites 15A y 30B, siendo éste de 4.2 y 2.8% en peso.

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo de las montmorilonitas.

La Figura 3.1 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos para los distintos tipos de Cloisites analizados.

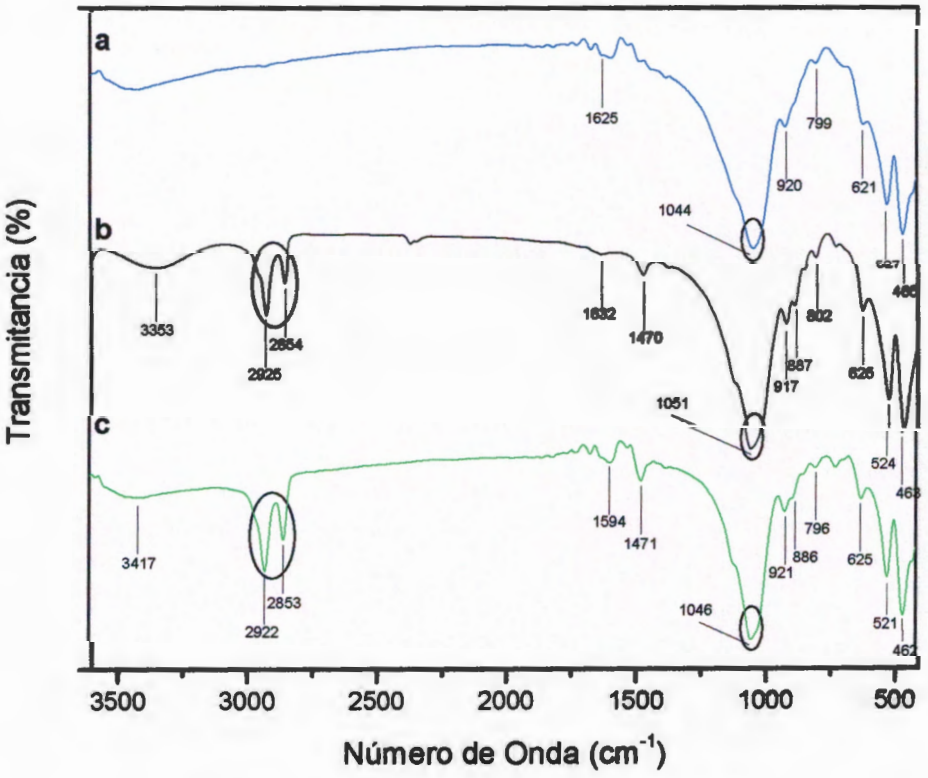


Figura 3.1 Espectro de IR: a) Cloisite Na^+, b) Cloisite 30B y c) Cloisite 15A

En todos los Cloisite estudiados, se observó una banda a 1625 atribuida a vibraciones de grupos OH de agua contenida en la estructura de la montmorilonita [25]. Entre 1043 y 1051cm^{-1} se observaron bandas correspondiente a estiramientos de enlaces silicio-oxígeno (Si-O), que se

encuentran en la superficie de la arcilla, y se corroboran con la aparición de las bandas a 462 y 465 cm^{-1}. A 916 cm^{-1} se encontraron bandas correspondientes a compuestos silicio-hidrógeno (Si-H) y compuestos de Al-O-Al. Bandas adicionales aparecen entre 518 y 523 cm^{-1}, correspondientes a deformaciones de enlaces Si-O-Al. Estos datos obtenidos fueron similares a los reportados por Gao y Heimann [51].

Algunas bandas presentes en los Cloistes 15A y 30B estuvieron ausentes en el Cloisite Na^{+}, tales como las bandas observadas alrededor de 2922, 2853 y 1470 cm^{-1}, los cuales corresponden a vibraciones de enlaces C-H de grupos metilos y metilenos (asimétricos y simétricos), asociados con los grupos sustituyentes de estos Cloisites (ver Figura 2.1). A 3353 y 3417 cm^{-1} se observó una banda ancha de baja intensidad debidas al estiramiento de grupos O-H del agua o de los grupos hidroxilos en el Cloisite 30B.

Las bandas de infrarrojo observadas son comparables a las reportadas por Celik y Müserref [52], en donde las bandas características que presentan son la de estiramiento y deformación de O-H (3630 y 3525 cm^{-1}), estiramiento de Si-O (1030 cm^{-1}), deformaciones de Si-O-Al (550 cm^{-1}) y de Si-O-Si (470 cm^{-1}).

3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo de la resina comercial M-301

En la Figura 3.2 se presenta el espectro de IR obtenido de la resina M-301. De manera general, los ésteres tienen dos bandas intensas características que se originan por enlaces C=O y C-O [53]. En este espectro se observa una banda a 1721 cm^{-1}, que corresponde a ésteres insaturados C=O y otra banda a 1267 cm^{-1} correspondiente a enlaces C-O. Las bandas de metilenos se localizaron a 2951 cm^{-1} mientras que el anillo aromático absorbió a 1643 cm^{-1}. La identificación de cada banda mostrada por el espectro es difícil por la complejidad que tiene la estructura de la resina poliéster, debido a los distintos aditivos, catalizadores y aceleradores que intervienen en cada formulación de cada resina.

Esta única temperatura de descomposición es importante ya que el Cloisite 15A se recomienda para su uso en polímeros hidrofóbicos tales como el polipropileno, los cuales son generalmente procesados a temperaturas mayores a su fusión. Esto implica que los beneficios de usar una nanoarcilla como refuerzo pueden ser opacados por su degradación durante el procesamiento. Más aún, debido a que los productos de descomposición son numerosos y diferentes en su naturaleza química pueden afectar en gran medida el desempeño del nanocompuesto obtenido. Estas observaciones son pertinentes para el caso en el que el nanocompuesto sea obtenido por intercalación en fundido, lo cual puede evitarse mediante polimerización *in situ* o mezclado en solución.

Finalmente, el Cloisite 30B presentó dos temperaturas de descomposición, donde el inicio de la primera descomposición estuvo localizada a 174.8 °C. El uso de esta nanoarcilla, por lo tanto, debe considerar su posible descomposición a la temperatura de procesado del polímero. Durante la descomposición de esta nanoarcilla, se ha reportado la presencia de H_2O, CO_2 y varios compuestos orgánicos [55].

3.1.5 Análisis termogravimétrico de la resina poliéster

La Figura 3.4 muestra los termogramas de la resina poliéster con diferentes concentraciones de estireno, las cuales fueron empleadas para la obtención de los nanocompuestos. En la degradación térmica de la resina poliéster se pudo observar que la temperatura de descomposición máxima (T_d) fue similar para todas las formulaciones. Es decir, los resultados obtenidos fueron independientes del contenido de estireno que oscilaba en el intervalo de 20% a 50%, con un promedio de temperatura de descomposición de 421.8°C. Sin embargo, el inicio de la descomposición (T_o) fue diferente en las formulaciones, debido a la cantidad de monómero residual presente. Esto es, a mayor contenido de estireno la temperatura de inicio de descomposición fue menor, variando entre 67 a 208°C.

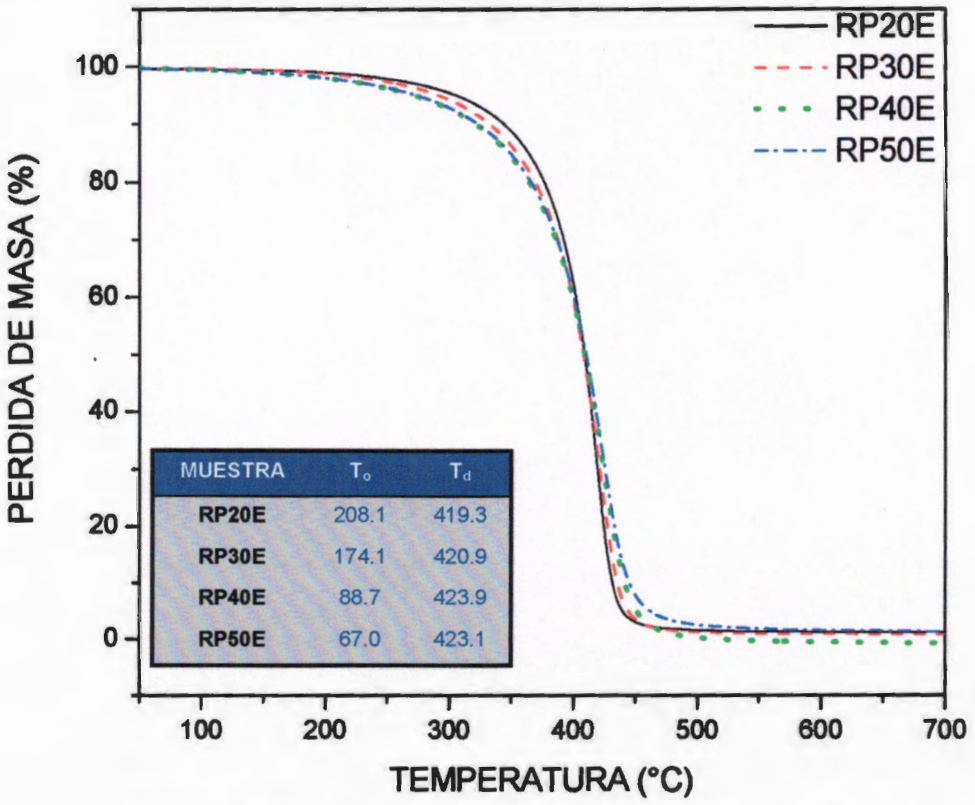


Figura 3.4 Curvas de TGA de la resina poliéster con diferentes concentraciones de estireno

3.1.6 Difracción de Rayos-X

Los picos observados entre 2θ=2 y 10 se seleccionaron para corroborar la formación del nanocompuesto debido a los siguiente criterios: a) a bajas concentraciones estos picos se observan sin dificultad alguna, b) en otros intervalos, la presencia del Cloisite se enmascaraba con la estructura de la resina poliéster y c) la distancia interlaminar indicativa de la exfoliación, se observa en esta región. La Figura 3.5 presenta los difractogramas de rayos-X de los diferentes Cloisites estudiados. En esta figura se observa que el Cloisite Na^+ mostró un pico de difracción a 2θ=7.4°; mientras que el Cloisite 15A presentó una primera difracción a 2θ=3.06°, seguida de una a 2θ=7.26°. Este desplazamiento sugiere un aumento en las distancia interlaminar del silicato por intercalación de la sal cuaternaria de amonio presente en la fórmula del Cloisite 15A. Debido

aque estos picos no desaparecieron totalmente no se obtuvieron nanocompuestos exfoliados.

En el caso, del Cloisite 30B se observó una difracción a 2θ=4.92°, sugiriendo de nuevo la apertura del espaciamiento interlaminar debido a su funcionalización.

El patrón de difracción de la resina poliéster presentó un pico ancho, con un máximo alrededor de 2θ=20° indicando que esta resina presenta regiones ordenadas aunque para efectos de la caracterización de nanocompuestos no interfiere con las difracciones presentadas por los Cloisites.

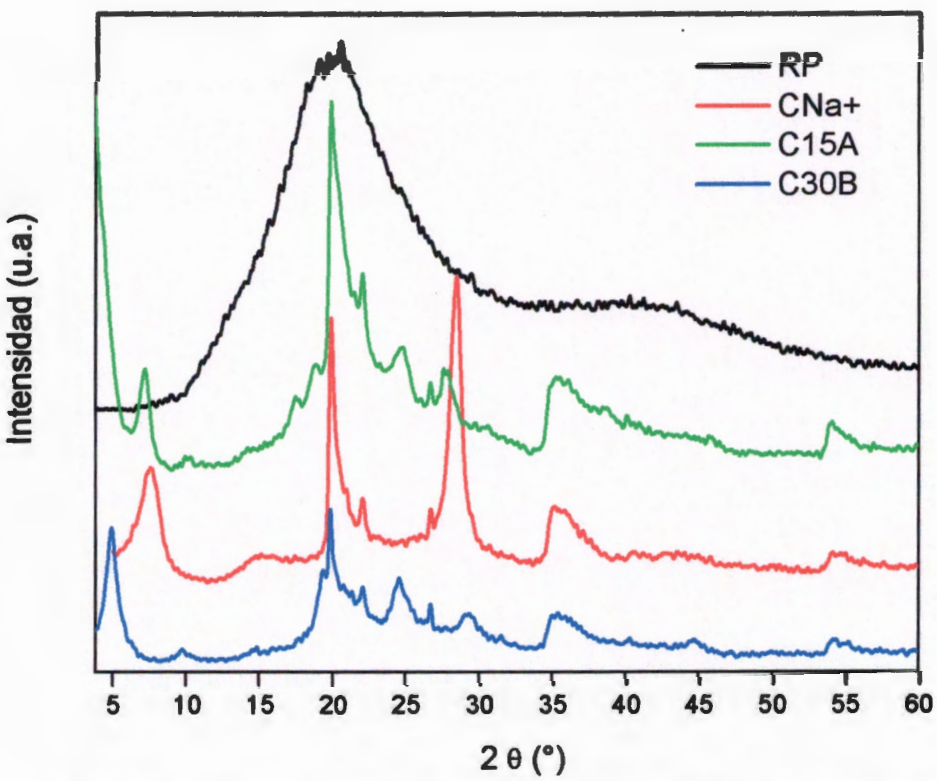


Figura 3.5 Difractogramas de rayos-X de los Cloisites y resina poliéster

3.1.7 Exotermas de curado de la resina poliéster.

Los parámetros de curado obtenidos a partir de los exotermas se presentan en el Cuadro 3.3.

Cuadro 3.3 Parámetros de curado de la resina poliéster M-301 y H-834

Formulaciones de Resina Poliéster	Sistema Abierto (Temp. Amb)			
	T_{amb} (°C)	T_{max} (°C)	T_{curad} (°C)	t_{curad} (s)
RP H-834 2.5% catalizador	28.4	163.3	95.8	248.6
RP H-834 1% catalizador	28.5	140.3	84.4	408.8
RP M-301 20%E, 1%P, 0.5%Co	30.7	122.6	76.6	1400
RP M-301 30%E, 1.5%P, 0.75%Co	30.7	139.9	85.3	1054
RP M-301 40%E, 2%P, 1%Co	28.7	149.1	88.9	1070
RP M-301 50%E, 2.5%P, 1.25%Co	28.7	131.7	80.2	962.9

Donde: Resina poliéster (RP), Estireno (E), Peroxido de etilmetilcetona (P), Naftenato de cobalto (Co), Temperatura ambiente (T_{amb}), Temperatura máxima (T_{max}), Temperatura de curado (T_{curad}), tiempo de curado (t_{curad}).

Podemos observar que para formulaciones con menor porcentaje de estireno (E), peróxido (P) y cobalto (Co) presentaron mayores tiempos de curado y menores temperaturas de curado, mientras que la temperatura máxima de la reacción fueron las más bajas. Para 30, 40 y 50% de estireno, el tiempo de curado disminuyó. Sin embargo, la temperatura de curado aumentó, hasta un 40% de estireno ya que con 50% de este monómero hubo una ligera disminución de la misma. Esto a su vez, conduciría a una mayor cantidad de monómero residual en las muestras con mayor concentración de estireno.

Para tener un punto comparativo, se realizaron exotermas de curado a una resina preacelerada, también de Poliformas de México (H-834). Estas reacciones se realizaron a dos diferentes porcentajes de catalizador (peroxido de etilmetilcetona) a 1% y a 2.5%. Los resultados mostraron que la resina comercial

H-834 requirió un menor tiempo de curado que las formulaciones con una cantidad variable de estireno; también se observó que, al aumentar la concentración de catalizador, éstas reaccionaban más rápido y la temperatura de curado aumentaba. Las diferencias observadas en los parámetros de curado entre ambas resinas (M-301y H-834) condujeron a realizar experimentos adicionales, donde en uno de ellos, se fijó la cantidad de estireno y cobalto y se varió la concentración del peróxido en 1 y 2.5%. En otra formulación, se fijó la concentración de estireno y catalizador y se varió la concentración de acelerador (naftenato de cobalto).

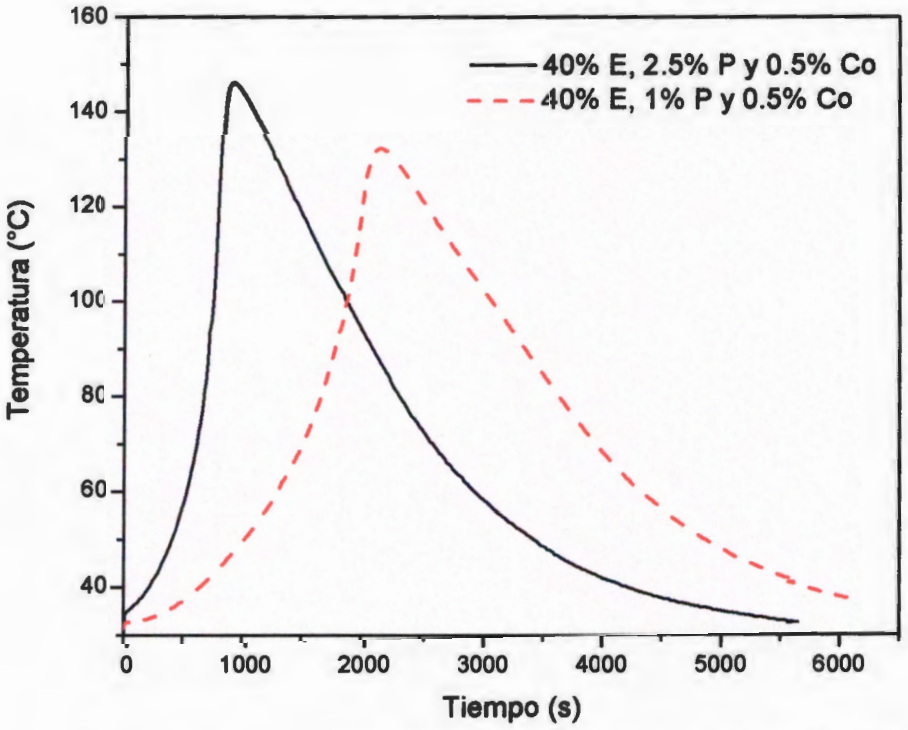


Figura 3.6 Exotermas de curado de la resina poliéster M-301 a diferentes concentraciones de catalizador (P)

En la Figura 3.6 podemos observar que la polimerización efectuada con 1% de catalizador presentó una temperatura de curado menor que la obtenida con 2.5% de catalizador, ya que al añadirle un mayor porcentaje del catalizador, se

vuelve más exotérmica y cura en tiempos menores (11.8 min. aprox.) comparada con la realizada con 1% (28.4 min. aprox.).

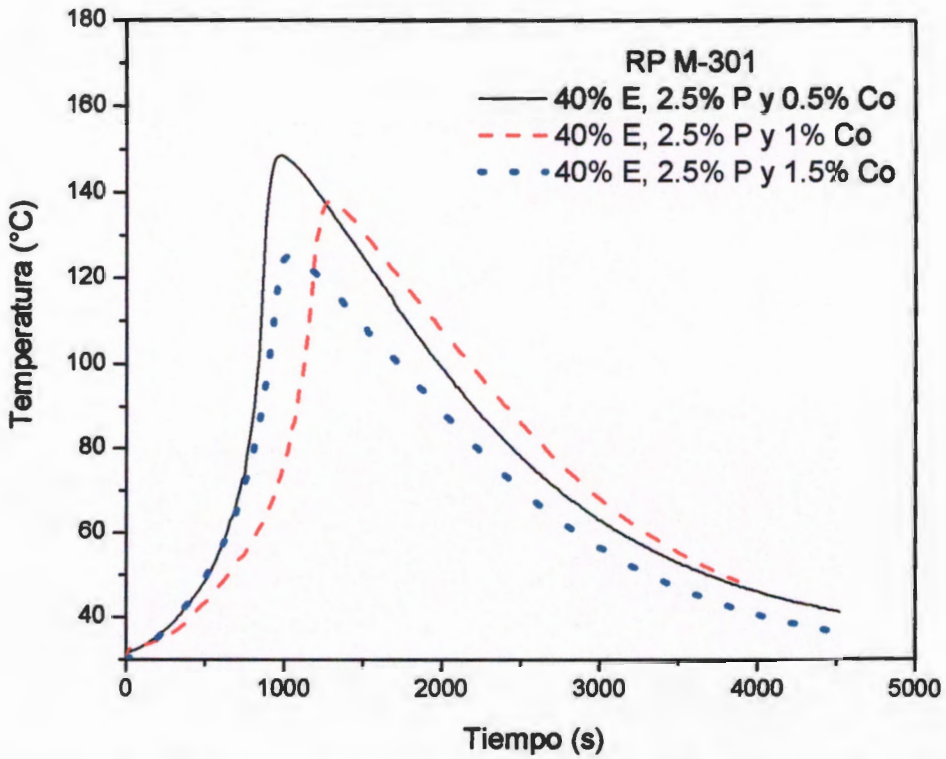


Figura 3.7. Exotermas de curado de la resina poliéster M-301 a diferentes concentraciones del acelerador

La Figura 3.7 muestra las variaciones de los exotermas con la concentración de naftenato de cobalto. En ella podemos observar que el tiempo de curado fue igual para la mínima y la máxima concentración de acelerador. Sin embargo, en el caso de la temperatura, ya sea de curado o la temperatura máxima de la reacción, se observó que, al ir aumentado el porcentaje de Co, éstas disminuyeron.

Todos estos análisis hechos a las diferentes resinas sirvieron para formular materiales compuestos con los diferentes tipos de Cloisites, y que presenten tiempos de curado razonables. Trabajos anteriores realizados por Xu y Lee, [56]

han demostrado que al incorporar el Cloisite a la resina, ésta reacciona rápidamente, es decir, que reduce el tiempo de reacción, como consecuencia de que los Cloisites actúan como copromotores en la copolimerización entre el poliéster insaturado y el estireno.

3.1.8 Ángulo de contacto de la resina poliéster con cantidades variables de estireno.

En el Cuadro 3.4 se observan los ángulo de contacto y la energía superficial del sólido (ESS) de la resina poliéster con diferentes concentraciones de estireno. De acuerdo con estos resultados, se observa la naturaleza hidrofóbica de la matriz; es decir que al contacto del agua, los ángulos fueron mayores en comparación al ser expuestos en yodometano, el cual es un componente con una contribución de baja polaridad. La ESS fue mayor cuando la matriz se formuló con un 30% de estireno, aunque su componente polar se incrementó igualmente.

Cuadro 3.4. Ángulos de contacto y energía superficial de la resina poliéster

Estireno (%)	Angulo de contacto en agua (°)	Angulo de contacto en yodometano (°)	TSC (mN/m)	ESS (mN/m)	Componente Dispersiva ((mN/m))	Componente Polar ((mN/m))
20	68.8	26.3	43.1	49.2	45.6	3.6
30	49.0	40.5	-	58.1	39.3	18.8
40	62.2	40.9	32.2	50.6	39.1	11.4
50	80.9	41.8	41.2	42.0	38.6	3.4

3.2 Caracterización de los nanocompuestos

3.2.1 Nanocompuestos analizados por FTIR

Los espectros de infrarrojo obtenidos para los nanocompuestos mostraron la presencia de señales correspondientes a cada uno de sus componentes. Sin embargo, no se observaron diferencias con la concentración de estireno, por lo

tanto, en la Figura 3.8 se presentan a manera de ejemplo los espectros típicos de las formulación de 40% estireno con los Cloisites Na^+, 15A y 30B.

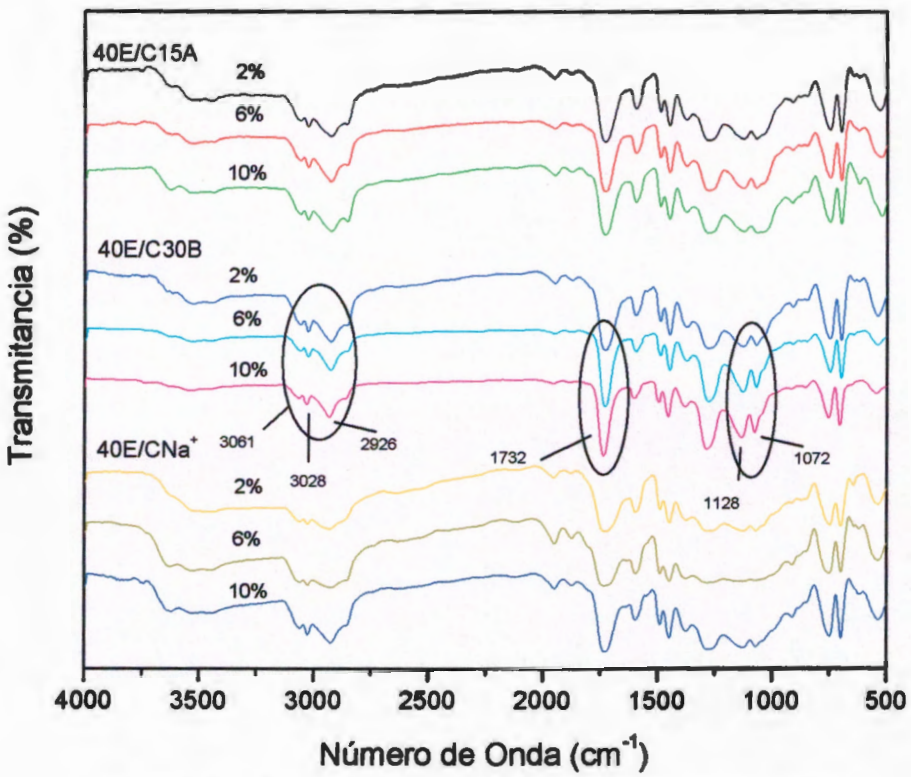


Figura 3.8 Espectro de IR de los materiales compuestos: 40%E/C15A, 40%E/C30B y 40%E/CNa^+

Los espectros obtenidos mostraron, principalmente, las bandas correspondientes a la resina poliéster y pocos detalles de las correspondientes a los Cloisites debido a la baja concentración de los mismos (4, 6 y 10%) y debido a que la fracción orgánica en cada Cloisite es muy baja. A 1729 cm^{-1} se encuentra una banda característica de poliésteres insaturados (C=O), a 2926 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a grupos metilenos y otras a 1279 y 1072 cm^{-1} correspondientes a enlaces C-O y Si-O. Sin embargo, se han reportados cambios en regiones específicas, que pueden dar información sobre las interacciones entre la matriz y la nanoarcilla. Por ejemplo, el cambio en la posición de la banda de1721 a 1729 cm^{-1} para los materiales compuestos es indicativo de la presencia

de grupos carbonilos libres o asociados. Estudios realizados por Huang y Jiang, [57], muestran que la adición de un tercer componente, de polaridad similar, resulta en un sistema más compatible. Esta situación, aunque no observada, podría esperarse con la presencia del Cloisite 30B debido a que sus grupos hidroxilos podrían interaccionar con los carbonilos del ester. Sin embargo, en el caso del Cloisite Na^+ la ausencia de estas interacciones conduciría a una mayor separación entre los componentes.

3.2.2 Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos

En la Figura 3.9, se presentan los termogramas de los nanocompuestos con 40% estireno (formulación similar a las resinas comerciales) y diferentes concentraciones de Cloisite.

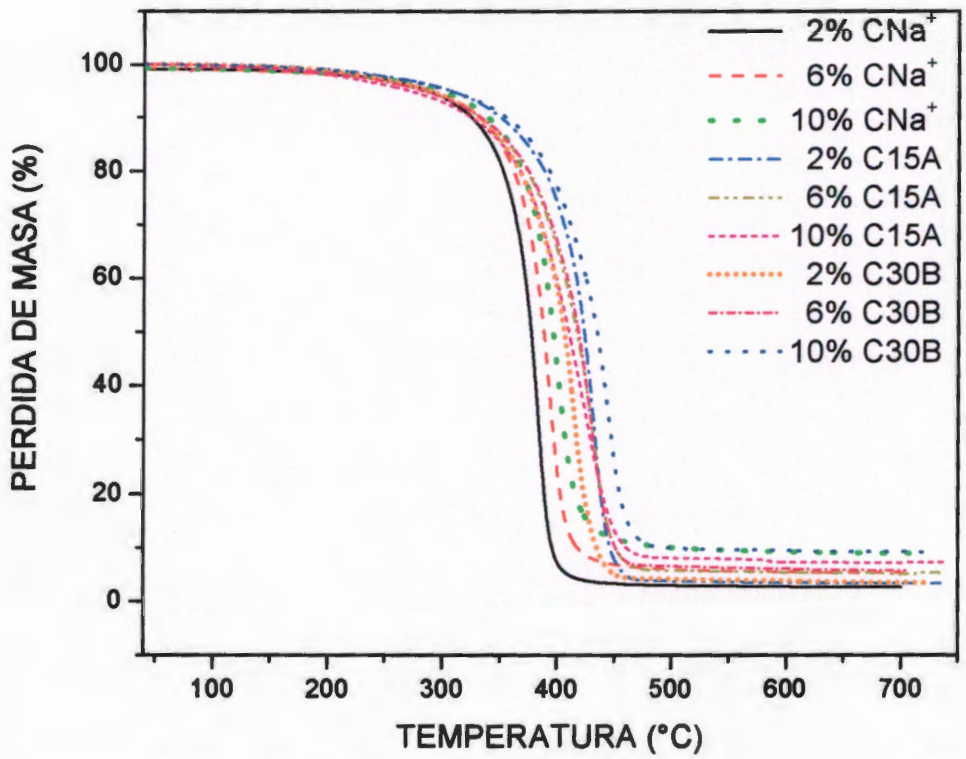


Figura 3.9 Curvas de TGA de los materiales compuestos con 40% de estireno y diferentes formulaciones de Cloisites

Los materiales compuestos elaborados con una resina poliéster con 40% de estireno presentaron un comportamiento similar a la descomposición presentada por la resina poliéster sin relleno, es decir, una sola temperatura de descomposición fue observada. Sin embargo, cuando se empleó el Cloisite 30B al 6 y 10%, la estabilidad térmica del nanocompuesto fue mejorada sugiriendo una mejor interacción entre la matriz (puentes de hidrógeno) y este tipo de organoarcilla. Un comportamiento similar fue observado cuando se empleó el Cloisite 15A en todas las concentraciones estudiadas aunque en este caso, las diferencias podrían estar asociadas con cambios en la conductividad térmica.

En el Cuadro 3.5, se resumen las temperaturas de descomposición (T_d) de los nanocompuestos con diferentes tipos de Cloisites y diferentes concentraciones de estireno en la resina poliéster. En este cuadro se puede observar que las formulaciones hechas con 50% de estireno presentan las temperaturas de descomposición más bajas debidas a un exceso de monómero residual.

Cuadro 3.5 Temperatura de descomposición (T_d) de los compuestos RP/Cloisite

Cloisite Na^+	T_d	Cloisite 15A	T_d	Cloisite 30B	T_d
20ECNa2	412.8	20EC15A2	434.3	20EC30B2	431.9
20ECNa6	430	20EC15A6	447.3	20EC30B6	433.6
20ECNa10	431.5	20EC15A10	437.4	20EC30B10	429.8
30ECNa2	421.8	30EC15A2	425.7	30EC30B2	427.5
30ECNa6	401.1	30EC15A6	430.7	30EC30B6	425.7
30ECNa10	402.5	30EC15A10	431.3	30EC30B10	431
50ECNa2	396.4	50EC15A2	421.6	50EC30B2	432.1
50ECNa6	398	50EC15A6	439.2	50EC30B6	487
50ECNa10	395.7	50EC15A10	422.5	50EC30B10	435.8

Con estos resultados se puede observar que el efecto de los Cloisites en la matriz es el de aumentar ligeramente su estabilidad térmica, ya que ésta fue superior a la de la matriz pura. El promedio de T_d de la matriz fue de 421.8 °C,

por lo que los nanocompuestos obtenidos con los Cloisites 15A y 30B mostraron un pequeño incremento en su estabilidad térmica. Estos resultados son comparables con los reportados por Cheng y Fang [13].

Sin embargo, los materiales compuestos preparados con la resina poliéster (40% de estireno) y Cloisite Na^+ mostraron un comportamiento no esperado, pues su estabilidad térmica disminuyó en comparación con los Cloisites 15A y 30B. Este comportamiento se ha observado en estudios similares [49] y fue explicado considerando que la presencia del Cloisite limita la formación de sitios de entrecruzamiento, es decir, se forma una red tridimensional menos entrecruzada al aumentar el contenido del Cloisite Na^+.

3.2.3 Difracción de rayos-X de los nanocompuestos

La Figura 3.10 muestra los difractogramas de los nanocompuestos con 50% de estireno y 10% de Cloisite, en cual fue similar al que presentaron todas las formulaciones.

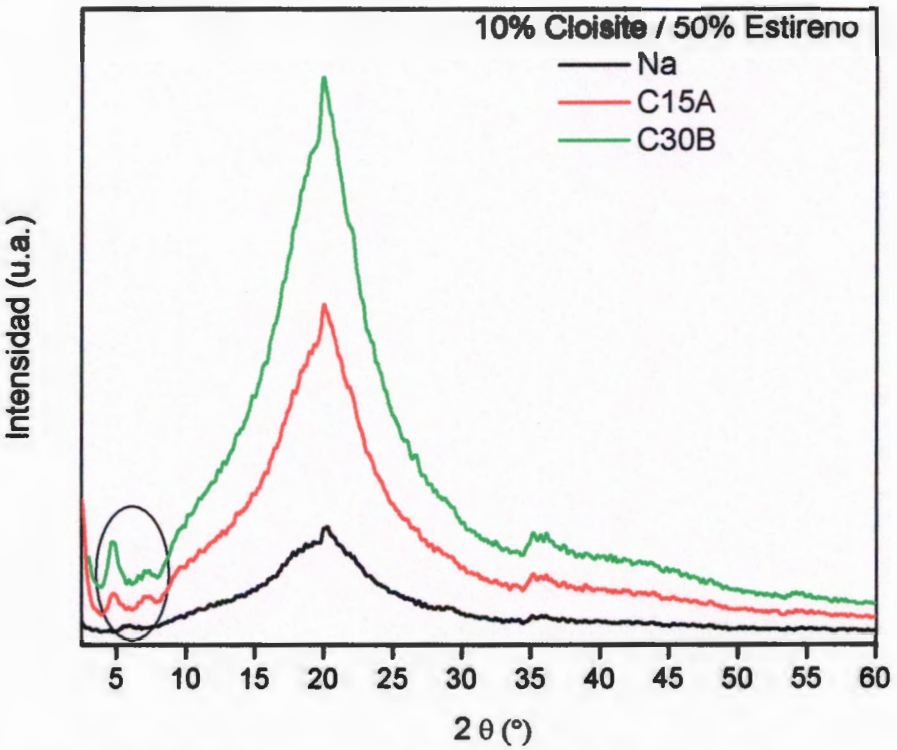


Figura 3.10 Difractogramas de rayos-X de los materiales compuestos 50%E/Cloisite 10%

En este estudio solo se observaron cambios en las intensidades de los picos y sólo se detectaron desplazamientos leves, por lo que no existe suficiente evidencia de que al introducir a la arcilla a la matriz se genere una estructura de nanocompuesto exfoliado. Esto se puede atribuir a que hubo una pobre afinidad química entre los modificantes orgánicos de los Cloisites y las matrices de resina poliéster con diferentes contenidos de estireno. El pico observado a 2θ=20° fue debido a la presencia de regiones ordenadas dentro de las regiones amorfas de la resina poliéster.

En la Figura 3.10 también puede observarse que el pico de difracción 2θ se ha movido ligeramente a un ángulo más bajo, esto es, para el C30B (de 4.9° a 4.7°), el C15A (7.18° a 4.8° y de 4.06° a 2.48°) y el CNa^+ (7.62° a 5.66°). Estos desplazamientos pueden sugerir un leve aumento en el espaciamiento de uno de los planos de la arcilla (d_{001}) y que se pueden deber a una pequeña intercalación de las cadenas del polímero entre las capas de la organoarcilla, sin perder la estructura del Cloisite, pues no se observó una exfoliación completa.

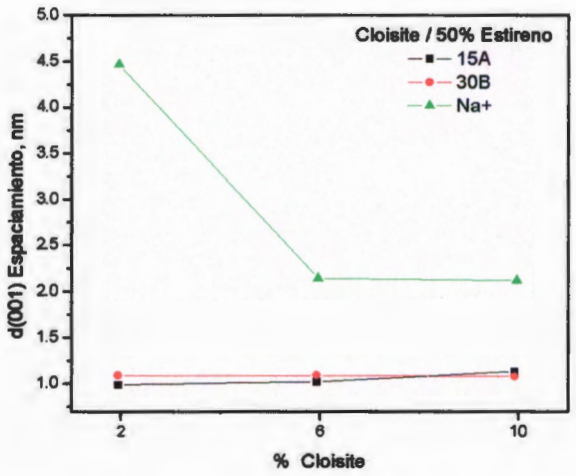


Figura 3.11 Variación del espaciamiento $d_{(001)}$ en los nanocompuestos

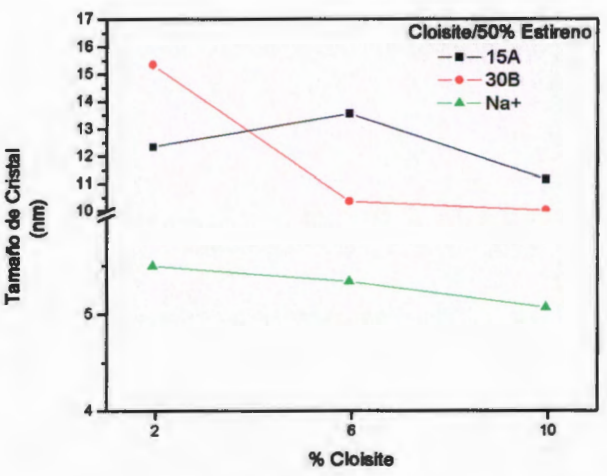


Figura 3.12 Variación del tamaño de cristal en los nanocompuestos

La Figura 3.11 muestra la variación de este espaciamiento con la concentración del Cloisite en los nanocompuestos, mientras que en la Figura 3.12 se muestra la variación de tamaño de cristal. En este sentido, no se observó alguna tendencia que permita afirmar un aumento o disminución en tamaño y que se relacionen con el espaciamiento o con la difracción en 2θ. Para los Cloisites Na^+ y C30B con un contenido de la nanoarcilla del 2% de la nanoarcilla se observaron tamaños de cristal más grandes que con un contenido del 10%. Sin embargo, para el C15A, el cristal mayor fue observado cuando el material compuesto contenía un 6% de la nanoarcilla.

En este trabajo, los datos de DRX se utilizaron para valorar el grado de intercalación o exfoliación entre una nanoarcilla con grupos funcionales variables y una matriz de resina poliéster. Debido a que solo se observaron desplazamientos en algunos picos de las nanoarcillas, sin llegar a perder su estructura cristalina (ya que solamente un plano es alterado al exfoliarse), se puede concluir que la pobre dispersión y exfoliación no solamente está relacionado con la técnica usada para mezclar los componentes sino también con el carácter de los grupos orgánicos presentes en las arcillas. De este modo, el C15A es una nanoarcilla cuya sal cuaternaria de amonio contiene grupos no polares, mientras que el C30B tiene grupos polares (-OH). Ambos tienen cadenas alifáticas que pueden favorecer una pequeña intercalación.

En el Cuadro 3.6 se resumen los espaciamientos (d_{001}) y los tamaños de cristal obtenidos para todas las formulaciones estudiadas.

Cuadro 3.6 Espaciamiento d_{001} y tamaños de cristal en nanocompuestos

Formulación			d(001) nm	Tamaño del cristal nm
20 E	CNa	2	1.325	13.25
		6	1.260	12.60
		10	1.274	12.74
	C15A	2	1.000	14.61
		6	1.007	18.41
		10	1.117	12.61
	C30B	2	1.077	8.75
		6	1.013	11.22
		10	1.002	8.91
30E	CNa	2	1.258	7.51
		6	1.302	6.35
		10	1.320	6.34
	C15A	2	1.015	15.35
		6	1.035	12.14
		10	1.163	10.22
	C30B	2	1.076	8.35
		6	1.106	10.39
		10	1.025	9.52
40E	CNa	2	1.488	8.36
		6	1.292	6.36
		10	1.241	5.19
	C15A	2	1.163	13.36
		6	1.053	10.04
		10	1.203	11.23
	C30B	2	0.989	15.92
		6	1.058	10.35
		10	1.060	9.80

3.2.4 Exotermas de curado de los nanocompuestos

La Figura 3.13 muestra exotermas de curado con un 30% de estireno para diferentes porcentajes de Cloisite 15A. En esta figura se puede observar que la adición de Cloisite reduce la temperatura de curado (T_c) y el tiempo de curado (t_c) de la resina poliéster. Cuando se añadió 2% del C15A, la temperatura de curado disminuyó de 85.3°C a 83.4 °C y el tiempo de curado de 17.5 min. a 7.6 min. Sin embargo, al aumentar la concentración de la nanoarcilla (6% o 10%) T_c y t_c aumentaron ligeramente (curvas sobrepuestas en la Figura 3.13). Este comportamiento también se observó en los nanocompuestos preparados con resina poliéster con un 20%, 40% y 50% de estireno.

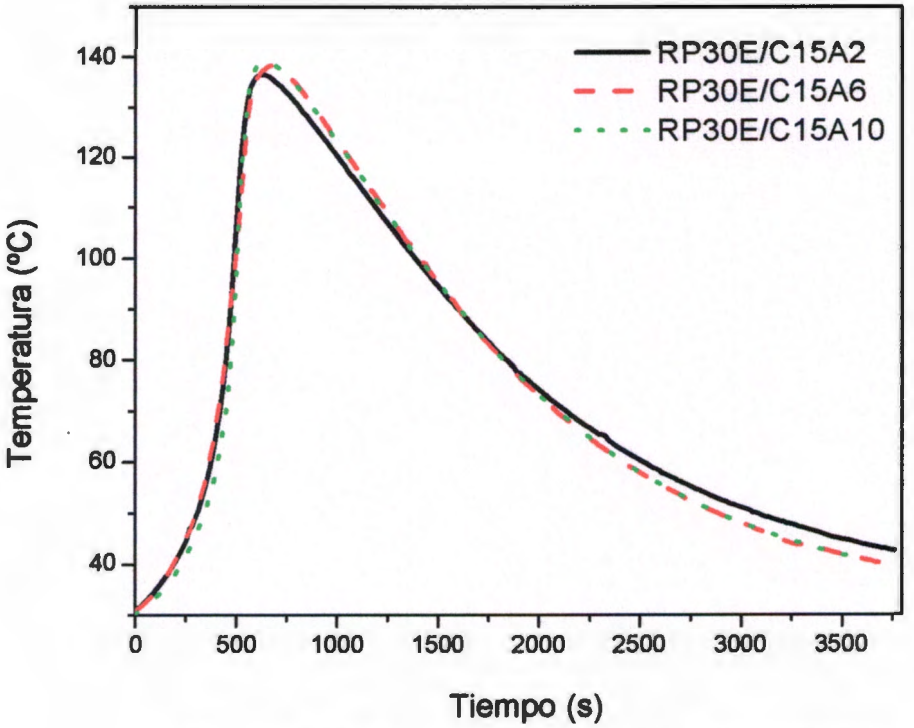


Figura 3.13 Exotermas de curado RP30E/C15A

En la Figura 3.14 y en cuadro 3.8, se presentan las Tc y los porcentajes de conversión de los MC. La conversión fue obtenida con la siguiente fórmula:

$$\beta = \frac{T_c - T_0}{T_{\max}}$$

donde:

β= conversión

T_c= Temperatura de curado

T_0= Temperatura inicial

T_{max}= Temperatura máxima

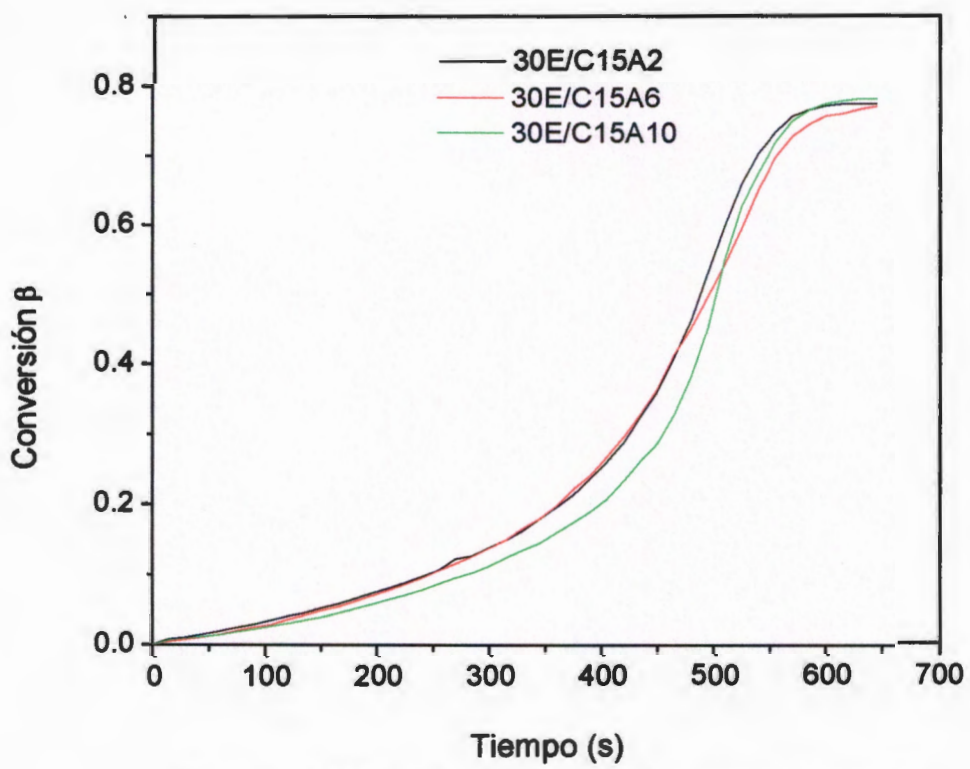


Figura 3.14 Variación de la conversión con el tiempo de curado para RP30E/C15A

La Figura 3.14 muestra que el grado de conversión estuvo entre 75 y 81% sugiriendo la presencia de una gran cantidad de monómero residual debido a la gelación de la resina. Esto, igualmente sugiere la necesidad de un poscurado en estos materiales compuestos que permitan un grado de conversión mayor. En general, se observó que las temperaturas máximas se alcanzaron cuando el compuesto contenía un 2% de Cloisite, es decir, las T_c disminuyeron mientras más Cloisite se le agregaba a la resina poliester.

Los parámetros de curado obtenidos, permiten establecer el tiempo requerido para preparar materiales compuestos de resina poliéster y las diferentes nanoarcillas comerciales. Sin embargo, estos podrían variar con el tipo de resina comercial, la técnica de mezclado y la temperatura ambiente.

En el Cuadro 3.7 se resumen las temperaturas máximas y de curado, así como también las conversiones obtenidas para los materiales compuestos de Cloisite y resina poliéster.

Cuadro 3.7 Exotermas de curado y porcentaje de conversión de las temperaturas de curado de los MC

Formulación			T_{max}	T_c	t_c	β
20 E	CNa	2	135.8	82.9	350	0.78 ± 0.05
		6	134.3	82.1	356	0.77 ± 0.05
		10	130.7	80.3	348.7	0.77 ± 0.05
	C15A	2	131.2	80.8	305.6	0.77 ± 0.05
		6	125.8	78.3	475.7	0.76 ± 0.05
		10	124.7	77.5	413.4	0.76 ± 0.05
	C30B	2	132.1	81.1	507.7	0.77 ± 0.05
		6	132.8	81.5	660.9	0.77 ± 0.05
		10	135.8	82.8	406.1	0.78 ± 0.05
30E	CNa	2	142.4	86.4	390	0.79 ± 0.05
		6	140.6	85.7	396.4	0.79 ± 0.05
		10	139.6	85	399.3	0.78 ± 0.05
	C30B	2	138.2	84	597.4	0.79 ± 0.05
		6	132.8	81.6	643	0.77 ± 0.05
		10	135.8	82.6	405.1	0.78 ± 0.05
40E	CNa	2	152.9	91.6	480	0.80 ± 0.05
		6	151.3	90.1	479.3	0.80 ± 0.05
		10	150.8	89.7	470	0.79 ± 0.05
	C15A	2	145.1	87.6	473.1	0.79 ± 0.05
		6	139.8	85.4	474.9	0.78 ± 0.05
		10	133	81.6	422.4	0.77 ± 0.05
	C30B	2	139.7	85	399.2	0.78 ± 0.05
		6	138.3	84	597.3	0.79 ± 0.05
		10	132.5	81.7	643.3	0.77 ± 0.05
50E	CNa	2	159.6	95.3	492.8	0.81 ± 0.05
		6	155.6	93.3	489.7	0.80 ± 0.05
		10	152.4	92	477.6	0.79 ± 0.05
	C15A	2	153.2	91.8	521.5	0.80 ± 0.05
		6	135.8	83.1	486.4	0.78 ± 0.05
		10	134.8	82.4	662	0.78 ± 0.05
	C30B	2	145.3	87.8	473.3	0.79 ± 0.05
		6	140	85.6	475.1	0.78 ± 0.05
		10	135.1	83.2	424.4	0.77 ± 0.05

3.2.5 Propiedades mecánicas de impacto de los nanocompuestos RP/Cloisite.

La Figura 3.15 muestra los resultados de los ensayos de impacto de los nanocompuestos RP/Cloisite. En esta figura se observa que los compuestos preparados con 2% de la nanoarcilla (Cloisite Na^+ o 15A) y RP30E, tuvieron la mayor resistencia al impacto, mientras que los compuestos obtenidos con RP50E presentaron las menores resistencias al impacto. Esto se puede deber a que los compuestos hechos con 50% de estireno forman un material más entrecruzado y, al añadirle mayor cantidad de Cloisite a la resina, ésta se vuelve más rígida, y por lo tanto, es más fácil de romper (falla total).

En el caso de la resina poliéster sin arcilla, observamos que la cantidad de estireno añadido entre 20 y 40% no presentó alguna diferencia en la resistencia al impacto. Sin embargo, en la energía absorbida (Figura 3.15) se observó un ligero aumento del 20 al 40% y de nuevo una disminución con un 50% de estireno.

Similar a la resistencia al impacto, vemos que los nanocompuestos formados por 2% de Cloisite Na^+ o 15A y RP30E necesitan mayor energía para fracturarse, mientras que las otras formulaciones, en especial la de RP50E, se mantuvieron en los mismos intervalos de absorción de energía. Esto se atribuyó a que las probetas son más rígidas y, por lo tanto, no necesitan de mucha energía para fracturarse.

En el caso de los materiales compuestos hechos con Cloisite 30B tanto la resistencia al impacto como la energía absorbida fue menor comparado con los otros tipos de Cloisite. Sin embargo, las formulaciones preparadas con 40% de estireno presentaron las mejores propiedades de impacto.

De manera general, hasta ahora hemos podido observar que los Cloisites incorporados a la matriz RP no han tenido un efecto benéfico para el nanocompuesto ya que ni la resistencia al impacto ni la energía absorbida se incrementaron considerablemente con la concentración de los Cloisites. Esto se puede deber a que los Cloisites no están bien homogenizados dentro de la mezcla polimérica, y esto no resultó una buena distribución de cargas al momento de

someterlos a las pruebas de impacto. Por lo tanto, los Cloisites no están actuando como refuerzo sobre la matriz sino sólo como un relleno.

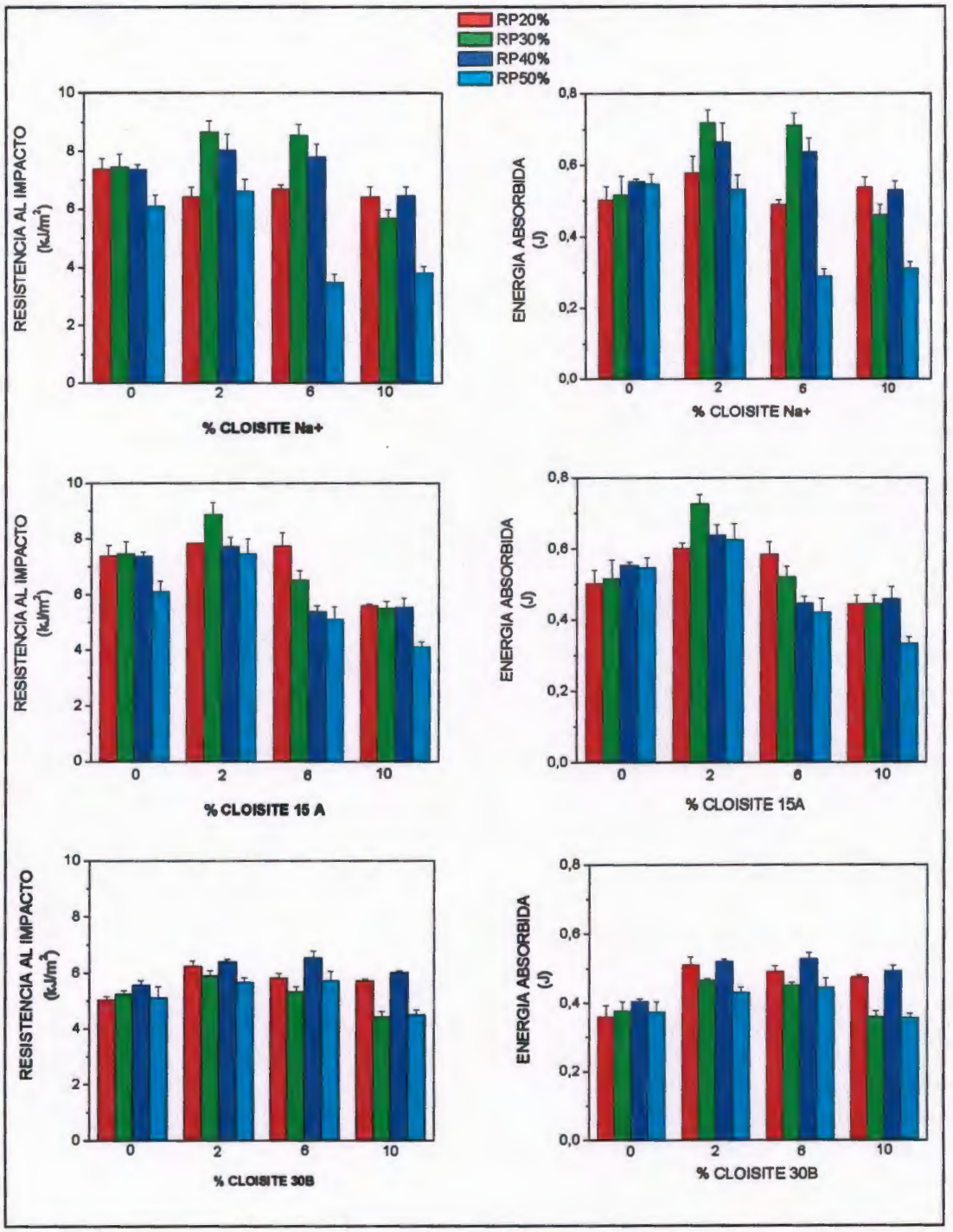


Figura 3.15 Propiedades mecánicas de impacto de los nanocompuestos RP/MMT: Resistencia al Impacto y Energía Absorbida

3.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los nanocompuestos.

La Figura 3.16 muestra las micrografías (MEB) de las superficies de fractura a impacto de los materiales compuestos. Las formulaciones que se muestran corresponden a materiales compuestos preparados con 30% de estireno y 2% de los diferentes Cloisite.

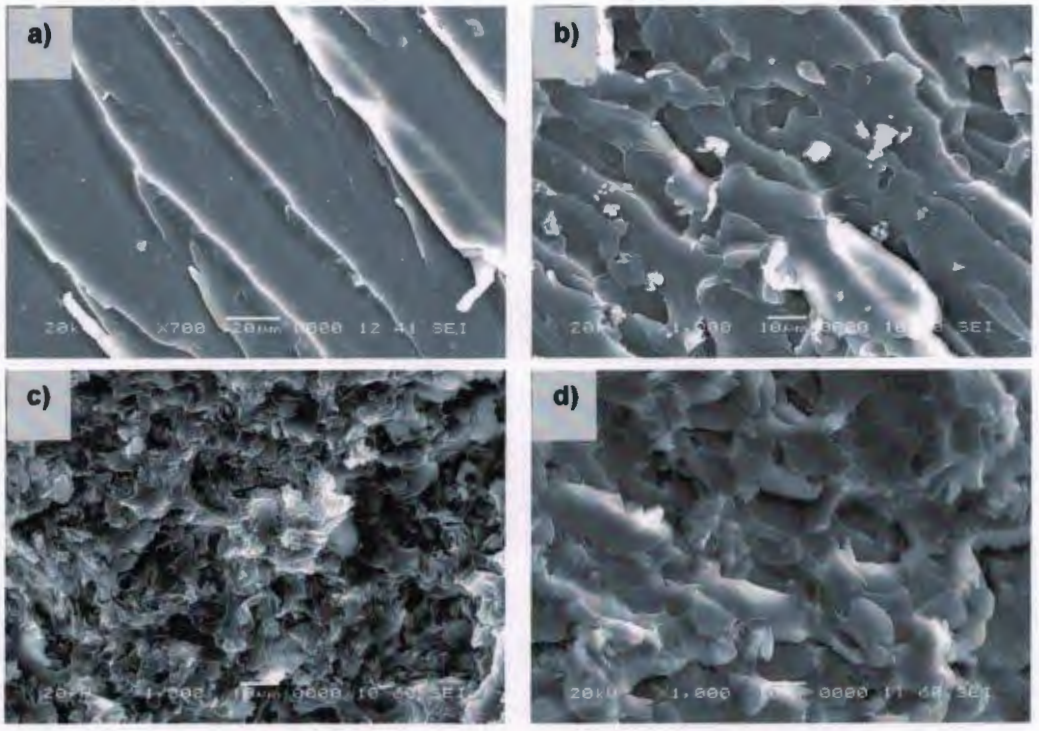


Figura 3.16 Micrografías de MEB de la superficie de fractura de los nanocompuestos: a) matriz pura, b) RP30ECNa2, c) RP30EC15A2 y d) RP30EC30B2

La Figura 3.16a muestra la superficie de fractura de la matriz pura, la cual presenta una superficie lisa y con líneas de propagación casi paralelas, por lo que la fuerza de impacto de la resina pura es baja.

Las Figuras 3.16b-d, corresponde a nanocompuestos con 2% de Cloisite Na^+, C15A y C30B respectivamente y en ellas se observan pequeñas aglomeraciones que demuestran una pobre dispersión de los Cloisites en la matriz dando lugar a un posible microcompuesto en lugar de un nanocompuesto exfoliado.

Comparando estos resultados con los obtenidos en los ensayos de impacto, el Cloisite 15A y Na^+ presentaron una mejoría con respecto a la matriz pura. Esto puede explicarse considerando que una cantidad pequeña de las arcillas logre exfoliarse para producir una mejoría mecánica; además, las micrografías muestran una menor aglomeración de partículas en estos compuestos. En contraste, la formación de aglomerados o regiones ricas en la nanoarcilla conducen generalmente a propiedades mecánicas inferiores como en el caso del Cloisite 30B. Resultados similares fueron obtenidos por Basara et al, [20].

CONCLUSIONES

- Los espectros de infrarrojo obtenidos para los nanocompuestos mostraron principalmente las bandas correspondientes a la resina poliéster. Este comportamiento fue debido principalmente a la baja concentración de los Cloisites en los cuales la fracción orgánica no excede el 40%. Por lo tanto, se recomienda centrar el estudio espectroscópico en la región de carbonilos donde se observarían las interacciones entre la matriz y la nanoarcilla.

- El análisis termogravimétrico mostró que los nanocompuesto preparados con Cloisites 15A y 30B tuvieron una estabilidad térmica ligeramente mayor a la resina poliéster. En contraste, los nanocompuestos preparados con Cloisite Na^+ exhibieron una menor estabilidad térmica probablemente debido a una pobre interacción entre la matriz (puentes de hidrógeno) y con cambios en la conductividad térmica, aunque se ha reportado que la arcilla limita los sitios de entrecruzamiento químicos en la resina poliéster.

- Los estudios sobre el curado de los nanocompuestos mostraron que el tiempo de curado y la temperatura de curado fueron incrementados con la incorporación del Cloisite. Sin embargo, al aumentar la concentración de la nanoarcilla hasta un 10%, estos parámetros disminuyen nuevamente hasta sus valores iniciales. El grado de conversión que se obtuvo para los compuestos estuvo entre 75 y 81% sugiriendo la presencia de una gran cantidad de monómero residual debido a la gelación de la resina. Esto sugiere la necesidad de un poscurado en estos materiales compuestos que permita un grado de conversión mayor.

- Las pruebas mecánicas de impacto mostraron que los nanocompuestos preparados con 2% de Cloisite Na^+, o Cloisite 15A y una matriz de resina

poliéster con 30% de estireno, presentaron la mayor resistencia al impacto izod. Ésta disminuyó cuando se empleó una resina poliéster con 50% de estireno. En el caso de la resina poliéster pura se observó que la cantidad de estireno, añadido entre 20-40%, no afectó su resistencia al impacto. Sin embargo, la energía absorbida aumentó ligeramente en el intervalo del 20 al 40% de estireno, aunque nuevamente disminuyó cuando se utilizó una concentración de estireno del 50%.

- La microscopía electrónica de barrido mostró una pobre dispersión de los diferentes Cloisites en las diferentes matrices, dando lugar a la formación de un microcompuesto. Sin embargo, los estudios de difracción de rayos-X mostraron cambios en las intensidades y desplazamientos leves en los picos correspondientes a la estructura cristalina de la nanoarcilla; lo que sugiere una intercalación de la resina poliéster. Es decir, por estos medios no se obtuvo suficiente evidencia de que la arcillas en la matriz formen un nanocompuesto exfoliado.

- De manera general, los Cloisites incorporados a la matriz RP, no han tenido un efecto benéfico para el nanocompuesto en términos mecánicos (sólo actúan como relleno) aunque sí ligeramente en su estabilidad térmica. Esto se puede atribuir a que hubo una pobre afinidad química entre los modificantes orgánicos de los Cloisites y las matrices de resina poliéster con diferentes contenidos de estireno. Adicionalmente, los Cloisites no fueron uniformemente dispersos dentro de la mezcla polimérica usando un mezclador mecánico.

- Mediante todas las técnicas utilizadas en este trabajo (FTIR, TGA, DRX, MEB) no se obtuvo evidencia de la exfoliación de las nanoarcillas Cloisite Na^+, 15A y 30B) en presencia de la resina poliéster con cantidades variables de estireno.

BIBLIOGRAFÍA

1. Chalaye, H. (2002). "Los Materiales Compuestos. Dinamismo e innovación". Le 4 Pages des Statistiques Industrielles, nº 158 (Ministerio de Economía, de Finanzas y de Industria de Francia).

2. Noriega E., María del Pilar y Valencia, Juan Felipe. (2004). "Aplicaciones exitosas de nanocompuestos en empaques plásticos". Tecnología del Plástico, Vol. 145, pp. 29 – 32.

3. Serrano C. (1999). "El submundo de los nanocompuestos: Se abren nuevas puertas para los plásticos". Tecnología del Plástico. http://www.plastico.com/

4. Zalamea L. (2003). "Nuevas tendencias en aditivos para plásticos". Tecnología del Plástico. http://www.plastico.com/

5. Chou T. W., Thostenson E. y Li C. (2004). "Nanocomposites in context". Composites Science and Technology, Vol. 65, pp. 491-516.

6. Walsöe de Reca N. (2004). "Aproximación al mundo sorprendente de los nanomateriales". Revista SAM, Publicación de la asociación argentina de materiales, Vol. 1 N° 2, pp. 18-33

7. Cervantes-Uc J. M. (1993). "Obtención de un Material Compuesto Estrucutral Utilizando el Proceso de Extrusión". Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química, pp. 16, 20-22.

8. Hull D., *An introduction to composite materials* (Cambridge, CUP, 1993).

9. Xu, G. C.; Li, A. Y.; Zhang, L. D.; Wu, G. S.; Yuan, X. Y.; Xie, T. (2003). "Síntesis and Characterization of Silica Nanocomposite *In Situ* Photopolymerization". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 837-840

10. Lopez, D., Quintana S., Mitre I., Merino J. and Pastor J. (2004). "Estudio y Caracterización de Nanocompuestos Basados en Mezclas de PA 6/m-EPDM/EPDM-MA". SLAP 2004

11. Xiao-An Fu and Syed Qutubuddin. (2004). "Synthesis of Unsatured Polyester-Clay Nanocomposites Using Reactive OrganoClays". Polymer Engineering and Science, Vol. 44, No. 2, pp. 345-351

12. Cheng Y., Chen D., Wang Ch. And He P., (2005). "Cure behavior of UP/org-MMT/MEKP/Cobalt octoate nanocomposites by the dynamic torsional vibration method". Journal Applied of Polymer Science, Vol. 97, pp. 1-7

13. Chen-Fang Ou, (2003). "Nanocomposites of Poly(trimethylene terephthalate) with organoclay". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, pp. 3315-3322

14. Akelah A. and Moet A. (1994). "Synthesis of Organophilic Polymer–Clay Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science: Aplied Polymer Symposium 55, 153-172

15. Reinecke, H. (2003). "La Magia del Nanomundo: Nanopartículas, Nanocompuestos, Nanotecnología". Tecnología del Plástico. http://www.plastico.com/

16. Ke Y. C. And Stroeve P. (2005). "Polymer –Layared Silicate and Silica Nanocomposites" 1a. Edición, Elsevier, U.K.

17. Meneguetti P. C. (2005). "Synthesis and Properties of Rubber Clay Nanocomposites". Tesis Doctoral. Case Wester Reserve University, pp. 26-28

18. Bourbigot S., Vanderhart D., Gilman J., Awad W. And Davis R. (2003). "Investigation of Nanodispersion in Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR". Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 41, pp. 3188–3213

19. Min L. K. And Dae Ch. H. (2003). "Rheology of Organoclay Nanocomposites: Effects of Polymer Matrix/Organoclay Compatibility and the Gallery Distance Of Organoclay". Journal of Macromolecules, Vol. 36, pp. 7165-7178

20. Basara C., Yilmazer U. And Bayram G. (2005). "Synthesis and Characterization of epoxy based Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, pp. 1081-1086

21. Mohamed O. A. Sabyasachi G. And Mohamed A. A. (2005). "Enviromental Durability of Polimerization of Monomer Reactants type Polyimide-Clay Nanocomposites". High Performance Polymer, Vol. 17, pp. 239-250

22. Quarmaley J. (1999). "Nanocomposites: Polymer technology for the next century" Principia Parthers, the extor, PA market research and consulting firm. www.principiaconsulting.com

23. Gallegos-Miguel A. (2006). "Nanotecnología: La revolución de lo invisible". http://www.biotecnologica.com/nanotecnologica/

24. Kalendova, K., Kovarova, L., et. al. (2002), "Modified clay in polyvinylchloride (PVC)", ANTEC 2002, Society of Plastics Engineers.

25. Jui-Ming Yeh, Ming-Yao Yu, Shir-Joe Liou. (2003). "Dehydration of Water–Alcohol Mixtures by Vapor Permeation Through PVA/Clay Nanocomposite Membrane " . Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 3632–3638

26. Luo J. J. y Daniel I. M. (2003). "Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites". Composites Science and Technology, Vol. 63, pp. 1607-1616.

27. González-López. (2000). "Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonita y arcillas escpeciales". Divulgación Científica, Universidad Zaragoza, España.

28. Garcia-Romero E. y Suarez-Barrios M. (1990). "Las Arcillas: Propiedades y Usos". Coord. J. García Guinea y J. Martínez Frias. Textos Universitarios (C.S.I.C.) 15. pp 7-14

29. Tuesta E., Vivas M, Sun R. y Gutarra A. (2005). "Modificación química de arcillas y su aplicaión en la retención de colorantes". Revista de la Sociedad Química de Perú, Vol. 7, No. 1, pp. 26-36

30. Jyh Ming Hwu, Tzu Heng Ko, Wei-Ta Yang, Jui Chi Lin, Jiang J.G., Wei Xie y Wei Ping Pan. (2003). "Synthesis and Properties of Polyestyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization". Journal Applied Polymer Science, Vol. 91, pp. 101-109

31. Cabrera La Rosa A. (1963). "Materiales No Metálicos: Bentonitas y Diatomitas", Instituto Nacional de Investigación y Fomento Minero. Serie Memorandum No. 7, Lima, Perú.

32. Paul D. R. (2005). "Polymer Nanocomposites", Course offered for Centro de Investigación Científica de Yucatán, Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute.

33. Grim R.E., Güven H. (1978) "Bentonites – geology, mineralogy, properties and uses". Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, New York, NY.

34. Chen and Curliss. (2003). "Preparation, Characterization, and Nanostructural Evolution of Epoxy Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 2276–2287

35. Parija S., Kayak S. K., Verma S. K. and Triparthy S. S. (2004). "Studies on Physico-Mechanical Properties and Thermal Characterics of Polypropylene/Layared Silicate Nanocomposites". Journal of Polymer Composites , Vol. 25, No. 6, pp. 646-652

36. Faure G. (1992). "Principles and Applications of Inorganic Geochemistry". Maxwell Mac Millan International. Republic of Singapure, Chapter 15 (Clays Minerals), pp. 283-309

37. Rosales C., Gonzalez N., Matos M. y Contreras V. (2004). "Estudio de Nanocompuestos de PP/PA". SLAP, 2004

38. Mendez L., Guerrero C., Lafleur C. And Stoeffer K. (2004). "Efect of Matrix Modification on MMT/LDPE Composites". SLAP, 2004

39. Perera R., Cafiero M., Da Silva y Rojas H. (2004). "Estudio de Nanocompuestos de PA 6 / SEBS". SLAP 2004

40. Skrifvars Mikael, (2002). "Synthetic Modification and Characterisation of Unsaturated Polyesters". Tesis Doctoral, Falcultad de ciencias, Universidad de Helsinki, Filandia.

41. Eisenberg, P.; Williams, R.; Lucas, J. C. (2002). "Resinas Poliéster Insaturada: Influencia de la masa molar en la reacción de curado con estireno y en las propiedades del material resultante". Centro de Investigaciones, Desarrollo e Investigación Tecnológica para la Industria Plástica (CITIP-INTI), INDEMAT (Universidad Nacional de San Martín) Publicaciones.

42. Nangia Sanggeta. (2005). "Behavior of Polyester Resin Composites (Mechanical properties) at Elevated Temperature". News and Views.

43. Bendezú-Reyes J. H. (2002). "Los plásticos reforzados en fibra de vidrio (PRFV), sus aplicaciones y desarrollo en la industria nacional". Tesis para obtener el título de Ingeniero Industrial, Universidad acional Mayor de San Marcos. Lima, Perú. pp. 7-16

44. Rajendra A. And Jyoti P. (2004). "Effects of Modifier Concentration on Structure and Viscoelastic Properties of Copolyester/Clay Nanocomposites". Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, Vol. B43, No. 2, pp. 421-436

45. Leaversuch R. (2002). "Nanocomposites Broaden Roles In Automotive, BarrierPackaging". http://www.plasticstechnology.com/articles/200110fa3.html

46. Kornmann X., Berglund L. A. and Sterte J. (1998). "Nanocomposites Based on Montmorillonite and Unsaturated Polyester". Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No. 8, pp. 1351-1358

47. Suh D. J., Lim Y. T. and Park O. O. (2000). "The property and formation mechanism of unsaturated polyester–layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods". Polymer, Vol. 41, pp. 8557-8563

48. Ismail M. R., Ali M. A. M., El-Milligy A. A. And Afifi M. S. (1999). "Studies on Sand/Clay Unsaturated Polyester Composites Materials". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 72, pp. 1031-1038

49. Liqun X. y James Lee L. (2005). "Kinetic análisis and mechanical properties of nanoclay reinforced unsaturated poliéster (UP) resins cured at low tempratures". Polymer Engineering and Science, Vol. 45, pp. 496-509

50. Dias Filho N. L. And Ribeiro do Ca rmo D. (2005). "Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury (II)". Elsevier, Talanta 68, pp. 919-927

51. Gao Deyu y Robert Heimann. (1994). "Structure and Mechanical Properties of Superabsorbent Poly(acrylamide)-Montmorillonite Composite Hydrogels". Polymers Gels and Networks 1, pp. 225-246

52. Melten Celik y Önal Müserref. (2004). "Synthesis and Characterization of Poly(glycidylmethacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, pp. 1532-1538

53. Spyrus A. (2003). "Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins: Using One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, pp. 1881-1888

54. Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Trujillo, Murga M, Fan R., Chavira A and Thompson A.K. (2002) "Structure-property relationships in cross- linked polyester- clay nanocomposites". Elsevier Polymer Science, Vol. 43, pp. 3699-3705

55. Edwards G., Halley P., Kerven G. and Martin D., Thermochim. Acta 429, pp. 13-18

56. Xu L. And Lee James. (2005). "Kinetic Analysis and Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Unsaturated Polyester (UP) Resins Cured at Low temperatures". Polymer Engineering and Science, pp. 496-509.

57. Huang Y. J. and Jiang W. C. (1998). "Effect of chemical composition and structure of unsaturated polyester resins on the miscibility, cured sample morphology and mechanical properties for styrene/unsaturated polyester/ low-profile additive ternary systems. 1: Miscibility and cured sample morphology". Polymer, Vol. 39, No. 25, pp. 6631-6641