



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**DESARROLLO Y ANÁLISIS DE MICROPERFILES POLIMÉRICOS  
NANOCOMPUESTOS POR EL MÉTODO DE PULTRUSIÓN**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M.C. JOSÉ ALEJANDRO RIVERA GONZAGA

TUTOR

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F., MARZO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

## **Agradecimientos**

### **A la Universidad Nacional Autónoma de México**

Por brindarme, a través del Posgrado en Ciencias Químicas y del Instituto de Investigaciones en Materiales, la oportunidad y los medios necesarios para realizar mis estudios de doctorado.

### **Al CONACyT**

Por proporcionarme los recursos económicos para llevar a buen término este proyecto a través de la beca otorgada (número de registro 202517).

### **Al Dr. Octavio Manero Brito**

Por su disposición en todo momento para aclarar dudas y por la facilidades otorgadas para el desarrollo de la tesis. Por su amistad y enorme paciencia.

### **Al Dr. Antonio Sánchez Solís**

Por sus consejos y sugerencias que permitieron lograr mejoras sustanciales en el proceso de fabricación de los microperfiles poliméricos. Por su excelente sentido del humor y calidad humana.

### **A los miembros del Comité Tutor: Dra. Larissa Alexandrova y Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos**

Por las observaciones y acertados comentarios hechos durante el desarrollo del presente trabajo.

### **A los miembros del Jurado: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, Dr. David Díaz, Dr. Ángel Manzur Guzmán, Dra. Larissa Alexandrova y Dr. Eduardo Vivaldo Lima**

Por dedicar parte de su tiempo a la revisión de esta tesis y enriquecerla con sus comentarios y sugerencias.

### **Al Dr. Carlos Álvarez y Dr. Jorge Guerrero**

Por permitirme realizar las pruebas de flexión a los microperfiles poliméricos en el Posgrado de Odontología.

### **Al Dr. Ismeli Alfonso López**

Por su valiosa ayuda y orientación en la redacción de la patente.

### **A la Dra. Ma. del Pilar Carreón**

Por su gran apoyo y por los consejos brindados para realizar la caracterización por IR en el Instituto de Ciencias Nucleares.

### **Al Ing. Ernesto Sánchez**

Por efectuar la medición de los pruebas mecánicas de las muestras.

### **A la Dra. Adriana Tejeda**

Por su diligencia para las determinaciones de Difracción de Rayos X.

### **Al Dr. Omar Novelo**

Por su enorme paciencia en el análisis de las muestras en el microscopio electrónico de barrido

---

**Al Ing. Esteban Fregoso**

Por los análisis termogravimétricos realizados a las muestras de resina.

**Al Dr. Fausto Calderas**

Por su excelente trabajo en la caracterización reológica y por el apoyo brindado en la interpretación de los resultados. Por su invaluable amistad.

**Al Fis. Lázaro Huerta**

Por la realización de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

**A la Dra. Guadalupe Sánchez Olivares**

Por el apoyo brindado en la fabricación de las placas de resina poliéster y por su contribución en la publicación derivada de esta tesis. Por su gran fortaleza y sensibilidad pero sobretodo por su gran amistad.

**A la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas**

A Rosa Viñas, Mary Salazar y en especial a la Q.F.B. Josefina Tenopala, por su amable atención, orientación y apoyo en los trámites administrativos.

**Al personal del IIM**

A la Lic. Teresa Vázquez, a Caín González, a José Ramón Valdez, al Sr. Jesús Rivera y al Sr. Miguel Pineda, por su valiosa ayuda en la biblioteca, en el servicio a las computadoras, en los carteles y en la fabricación del dispositivo para elaborar los microperfiles, respectivamente.

**A Arturo Mendoza, Eladio Delgadillo, Gabriel Espinosa, Salvador Morales, Pilar Flores** y a todos aquellos que de alguna u otra manera me apoyaron para la culminación de este trabajo.

---

## **Publicación derivada de esta tesis**

Rivera-Gonzaga A., Sánchez-Solís A., Sánchez-Olivares G., Calderas F. Manero O. *Unsaturated polyester-clay slurry nanocomposites*. Journal of Polymer Engineering 32 (2012) 1-5.

## **Patente**

“Nuevos procedimientos de fabricación de materiales compuestos de resina poliéster con nanopartículas en sustrato de agua”. Patente Nacional (solicitud en trámite). Expediente MX/2009/012862. Inventores: José Alejandro Rivera Gonzaga, Antonio Sánchez Solís, Octavio Manero Brito. 27 de Noviembre (2009). Premio en el Programa para el Fomento al Patentamiento y la Innovación, que impulsa la UNAM, Promoción 2009 (Mayo, 2010).

## **Eventos académicos internacionales**

*Effect of Na-montmorillonite slurry on the mechanical, thermal and rheological properties of an unsaturated polyester resin*. Macromex 2011 Second US-México Meeting “Advances in Polymer Science” and XXIV SPM National Congress. Riviera Maya, Quintana Roo, México, December 7-10, 2011.

*A novel method to obtain unsaturated polyester-resin nanocomposites with montmorillonite clay suspended in water*. The Polymer Processing Society, 26th Annual Meeting, Banff, Canadá, July 4-8, 2010.

*Nuevo método de obtención de nanocompuestos de resina poliéster insaturada y arcilla montmorillonita suspendida en agua*. QUIMIUNAM, D.F., México, Noviembre, 2009.

*Analysis and development of polymeric nanocomposites microprofiles obtained by a pultrusion process*. The Polymer Processing Society, 24th Annual Meeting, Salerno, Italy, June 15-18, 2008.

---

*Dedicatoria*

*Dedico este trabajo a mi mamá Juanita<sup>†</sup>, a mi papá Alejandro, a mi hermana Blanca Estela, a Katia, a Diego y a toda mi familia.*

---

# ÍNDICE

**Abreviaturas y acrónimos**

**Lista de tablas y figuras**

**Resumen**

**Summary**

**Introducción**

## **Capítulo1. Generalidades y antecedentes**

1.1. Resinas poliéster insaturadas	1
1.1.1. Composición química	1
1.1.2. Entrecruzamiento de la resina poliéster	2
1.2. Nanocompuestos	4
1.2.1. Estructura de las arcillas	4
1.2.2. Tipos de nanocompuestos	5
1.2.3. Preparación de nanocompuestos resina-arcilla	8
1.2.4. Método de mezclado para resinas termofijas	9
1.3. Métodos de caracterización de nanocompuestos	10
1.3.1. Difracción de rayos X	10
1.3.2. Morfología	12
1.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido	12
1.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión	12
1.4. Propiedades mecánicas, térmicas y reológicas	13
1.4.1. Propiedades mecánicas	13
1.4.2. Propiedades térmicas	14
1.4.3. Propiedades reológicas	16
1.5. Pultrusión	17
1.6. Fibras	19
1.6.1. Fibra de vidrio	19
1.6.2. Fibra de carbón	19
Antecedentes	20

---

## **Capítulo 2. Planteamiento del problema**

Planteamiento del problema	24
2.1. Objetivos	25
2.2. Originalidad	25
2.3. Hipótesis	26

## **Capítulo 3. Experimentación**

3.1. Metodología general	27
3.2. Materiales	28
3.3. Equipo	29
3.4. Procedimientos	30
3.4.1. Modificación química de la arcilla	30
3.4.2. Preparación de las muestras con resina poliéster y montmorillonita	31
3.4.3. Preparación de microperfiles con resina poliéster, montmorillonita y fibra de vidrio por el método de pultrusión	32

## **Capítulo 4. Resultados y discusión**

4.1. Muestras elaboradas con resina poliéster y arcilla montmorillonita	34
4.1.1. Ensayo a la flexión	34
4.1.2. Ensayo a la tensión	36
4.1.3. Difracción de rayos X (XRD)	39
4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	41
4.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
4.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	44
4.1.7. Análisis reológico	45
4.1.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	49
4.2. Obtención de microperfiles por el método de pultrusión	51
4.2.1. Ensayo a la flexión	51
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53

<b>Conclusiones</b>	56
---------------------	----

<b>Trabajo a futuro</b>	57
-------------------------	----

<b>Referencias</b>	58
--------------------	----



---

## Abreviaturas y acrónimos

MMT	montmorillonita
CIC	capacidad de intercambio catiónico
Å	angstrom ( $10^{-10}$ m)
nm	nanómetro ( $10^{-9}$ m)
µm	micrómetro ( $10^{-6}$ m)
UP	resina poliéster insaturada
XRD	difracción de rayos X
$\lambda$	longitud de onda
$\theta$	ángulo
SEM	microscopía electrónica de barrido
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TGA	análisis termogravimétrico
MPa	megapascales
GPa	gigapascales
UP-MMT	mezcla de resina poliéster y arcilla montmorillonita
MMT-AUA	montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico
MMT/W	montmorillonita suspendida en agua
MEKP	peróxido de metil etil cetona
ASTM	Métodos Normalizados de Ensayos Estadounidenses (American Standards Test Method)
ANSI	Instituto Nacional de Normalización Estadounidense (American National Standards Institute)
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X
$ \eta^* $	viscosidad compleja
G'	módulo de almacenamiento
G''	módulo de pérdida
GF	fibra de vidrio

---

## Lista de Figuras y Tablas

Figura 1.1. Representación de un poliéster insaturado lineal indicando los sitios de instauración del poliéster (a) y el producto final del entrecruzamiento (b).

Figura 1.2. Estructura de arcilla mineral 2:1.

Figura 1.3. Microestructura de MMT.

Figura 1.4. Estructuras idealizadas de materiales compuestos polímero-arcilla.

Figura 1.5. La polimerización *in situ*. Las moléculas de monómero polar se difunden dentro de las láminas de silicato y una vez que polimerizan, conduce a la deslaminación de la arcilla.

Figura 1.6. Ilustración del entrecruzamiento de la UP y el monómero de estireno sin refuerzo nanométrico (a) y con silicatos laminares (b) utilizando el método de mezclado secuencial.

Figura 1.7. Difracción de Rayos X de materiales compuestos de UP y MMT modificada con una sal cuaternaria de amonio (Cloisite 10A), con un intervalo de carga de arcilla de 1 a 10 % en peso.

Figura 1.8. Imagen de TEM que muestran un nanocompuesto intercalado de resina poliéster con 24% en peso de MMT modificada con octadecilamina.

Figura 1.9. Efecto del contenido de organoarcilla (MMT- Cloruro de Metacriloxiletil Benzil Dimetil Amonio) en las propiedades mecánicas de la UP.

Figura 1.10. Termogramas de las muestras de UP con diferentes cantidades de nanoarcilla tratada, con un acercamiento en la región donde hay un 95 % de pérdida de masa (detalle).

Figura 1.11. Viscosidad del nanocompuesto de resina poliéster con 24 % en peso de organo-arcilla 1.28 MC, preparado por mezclado mecánico a altos niveles de corte y baja temperatura (80 ° C) para varias duraciones.

Figura 1.12. Dibujo esquemático del proceso de pultrusión en el cual se aprecian las distintas etapas que lo conforman.

Figura 1.13. Patrones de difracción de a) MMT- $\text{Na}^+$ , b) nylon 6 con MMT- $\text{Na}^+$  y c) nylon 6 con MMT- $\text{Na}^+$  suspendida en agua.

Figura 1.14. Reforzamiento con nanopartículas de la matriz polimérica en un material compuesto con fibras largas.

---

Figura 1.15. Imágenes de SEM de la zona de fractura de la prueba de impacto de los materiales compuestos con diferentes cargas de arcilla: (a) 0 % arcilla y (b) 5% en peso de arcilla.

Figura 3.1 Equipo de pultrusión construido en el Instituto de Investigaciones en Materiales

Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X para las muestras UP-MMT y UP-MMT/W con una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de arcilla, además de la MMT.

Figura 4.2. Micrografías de TEM en donde se muestran las láminas de silicato intercaladas en UP-MMT/W, a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.

Figura 4.3. Imágenes de SEM para UP (a), UP-MMT (b) y UP-MMT/W (c), las dos últimas a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.

Figura 4.4. Rapidez de pérdida de masa para la UP, UP-MMT/W y UP-MMT a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.

Figura 4.5. Gráfica de viscosidad compleja vs. temperatura para los diferentes sistemas (UP, UP-MMT y UP-MMT/W), donde se muestra la temperatura de inicio de la reacción de gelación.

Figura 4.6. Gráfica de viscosidad vs. rapidez de corte para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Los datos fueron tomados a una temperatura de 25°C.

Figura 4.7. Módulo viscoso como una función de la frecuencia angular para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Pruebas realizadas a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Figura 4.8. Módulo elástico como una función de la frecuencia angular para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Pruebas realizadas a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Figura 4.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para los sistemas UP (a), UP-MMT (b) y UP-MMT/W (c).

Figura 4.10. Imágenes de SEM para (a) UP-GF; (b) UP-MMT-GF y (c) UP-MMT/W-GF, las dos últimas a una concentración de 2.52 % en peso (3 phr) de MMT.

Figura 4.11. Corte transversal del microperfil UP-MMT/W-GF a una concentración de 2.52 % en peso (3 phr) de MMT.

---

Tabla 4.1. Módulo de flexión, resistencia y % deformación de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita.

Tabla 4.2. Resistencia, % deformación y módulo de flexión de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua.

Tabla 4.3. Resistencia, % deformación y módulo de flexión de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico.

Tabla 4.4. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita.

Tabla 4.5. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua.

Tabla 4.6. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico.

Tabla 4.7. Temperatura de degradación y rapidez de pérdida de masa para la UP, UP-MMT/W y UP-MMT.

Tabla 4.8. Módulo de flexión de los perfiles elaborados con fibra de vidrio y UP-MMT-GF y UP-MMT/W-GF a diferentes concentraciones de arcilla.

---

## Resumen

El objetivo principal de esta tesis es la obtención de nanocompuestos con base en una resina poliéster insaturada. Se estudiaron tres diferentes sistemas formados por resina poliéster y montmorillonita sódica, resina poliéster y montmorillonita sódica suspendida en agua, y resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico, utilizando cinco concentraciones para cada uno de estos sistemas (0.84, 1.68, 2.52, 3.32 y 4.20 % en peso, que corresponden a 1, 2, 3, 4 y 5 phr respectivamente). En este nuevo procedimiento la montmorillonita sódica primero se mezcló mecánicamente con la resina poliéster insaturada, después con estireno y un peróxido, y finalmente con octoato de cobalto para obtener el material compuesto. Se analizó el efecto de la adición de la montmorillonita sódica, de la montmorillonita sódica suspendida en agua y de la montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico en las propiedades mecánicas de la resina poliéster insaturada, encontrándose mejoras en las propiedades para el sistema constituido por la resina poliéster y la montmorillonita sódica suspendida en agua. Se registraron incrementos del 14 % en la resistencia a la flexión y del 120 % en el módulo de flexión, de igual manera el módulo de Young aumentó un 34 % en relación a la resina poliéster sin arcilla montmorillonita, cuando se utilizó una concentración de 4.2 % en peso (5 phr). Con una concentración de 2.52 % en peso (3 phr) se obtuvo una mejora del 30 % en el módulo de flexión del nanocompuesto elaborado por pultrusión con fibra de vidrio, montmorillonita sódica suspendida en agua y resina poliéster. El análisis termogravimétrico registró una menor rapidez de pérdida de masa indicando una mayor estabilidad térmica; la temperatura de gelado se incrementó 17° C en comparación a la resina poliéster sin refuerzo. La difracción de rayos X así como la microscopía electrónica de transmisión revelaron la obtención de un nanocompuesto intercalado. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron una superficie de fractura rugosa que indica la existencia de interacciones entre la nanoarcilla y la resina poliéster. Adicionalmente, las pruebas reológicas de flujo cortante simple y flujo oscilatorio revelaron la formación de una estructura entre la resina y la arcilla a bajas rapidezces de corte; la presencia de esta estructura fue evidenciada por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. La mejora en propiedades se debe a que el agua adicionada (junto con la arcilla) a la resina poliéster permitió la expansión del espacio interlaminar de la montmorillonita, lo cual fue un efecto

---

importante para lograr intercalar las cadenas poliméricas de la resina poliéster y contrarrestar de esta manera el encogimiento de la resina; al mismo tiempo propició una dispersión y distribución uniforme de la arcilla en la matriz polimérica. Un tiempo de gelado más largo en combinación con una disminución en el encogimiento condujo a estructuras más uniformes y mecánicamente más fuertes.

---

## Summary

The main objective of this thesis is the development of nanocomposites based on unsaturated polyester resin. Three different systems were prepared: polyester resin and montmorillonite, polyester resin and montmorillonite suspended in water, and polyester resin and montmorillonite modified with aminoundecanoic acid, using five concentrations for each system (0.84, 1.68, 2.52, 3.32 y 4.20 % wt) In this novel procedure, the sodium montmorillonite was first mechanically mixed with an unsaturated polyester resin, then styrene and a peroxide were added, and finally cobalt octoate was incorporated to obtain the nano-composite material. The three systems were tested measuring their mechanical properties with respect to those of the unsaturated polyester resin. Improvements in the properties of the system formed by polyester resin and montmorillonite suspended in water were found. Increases of 14 % in the flexural strength, 120 % in the flexural modulus and 34 % in the Young's modulus with respect to those of the polyester resin without nanoclay were measured at 4.20 % wt concentration. With 2.52 % wt, a 30 % improvement in the flexural modulus of the nanocomposite prepared by pultrusion fiberglass, clay suspended in water and polyester resin was found. Thermogravimetric analysis showed a slower rate of mass loss indicating a higher thermal stability; gelation temperature increased as compared to that of the un-reinforced polyester resin. X-ray diffraction and transmission electron microscopy revealed the presence of intercalated nanocomposites. The micrographs taken by scanning electron microscopy showed the fracture to be rough. This indicates interactions between nanoclay and polyester resin. Furthermore, shear and oscillatory rheological tests revealed the formation of a structure between resin and clay at low shear rates. The presence of this structure was evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Notable increases are due to the dispersing action of water in the formation of the nanocomposites. This clay slurry induces the expansion of the interlayer space of the montmorillonite, allowing the attachment of the polyester resin chains producing a uniform distribution and dispersion of clay in the polymer matrix. A longer gelation time and reduced shrinkage led to more uniform and mechanically stronger structures.

---

## Introducción

Las resinas poliéster insaturadas han sido ampliamente usadas en la industria automotriz, naval, y en la fabricación de tuberías principalmente debido a que poseen excelentes propiedades químicas y mecánicas, buena resistencia a la intemperie y a la corrosión, y un bajo costo. Además, poseen ventajas adicionales como su fácil manejo, que pueden ser pigmentadas, rellenas con materiales inorgánicos y reforzadas con fibras.

Las resinas poliéster insaturadas son sistemas constituidos por un pre-polímero que es comúnmente disuelto en monómero de estireno. En presencia de un peróxido, el sistema sufre una reacción de entrecruzamiento (curado) a una matriz insoluble, infusible. Debido a que sus productos curados son generalmente rígidos y frágiles, las resinas poliéster se pueden reforzar con otros materiales como cargas tradicionales, fibra de vidrio o arcilla o la combinación de éstas produciendo así un material compuesto. Por ejemplo, al adicionar 5 % en peso de montmorillonita químicamente modificada a una resina poliéster insaturada (curada a baja temperatura), se obtuvo una mejora del 16 % en el módulo de tensión en comparación con la resina poliéster sin relleno [1].

Estos materiales compuestos poliméricos revisten una importancia comercial significativa como materiales en aplicaciones industriales aún cuando estén basados en refuerzos a escala micrométrica; pero la incorporación del relleno inorgánico a escala nanométrica y en bajas concentraciones ha conducido a una mejora significativa en sus propiedades físicas y mecánicas [2]. Se sabe que las arcillas nanométricas poseen una alta relación superficie-volumen y que cuando se logran intercalar o exfoliar en la matriz polimérica las interacciones matriz-relleno se ven aumentadas en gran medida, siendo este hecho la causa de tales mejoras en las propiedades mecánicas. Existen diferentes rellenos inorgánicos nanométricos como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y micrométricos como la fibra de carbono que han sido incorporados a la resina poliéster y que han aumentado la resistencia a la fractura [3, 4, 5]. Sin embargo, no son utilizados comercialmente en la misma forma que las arcillas (silicatos laminares) por su costo.



---

Dependiendo del nivel de interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica se pueden producir materiales con propiedades superiores en comparación con el polímero puro. Para tal efecto las arcillas minerales, como la bentonita o la montmorillonita, son tratadas con surfactantes tales como aminas alifáticas ó surfactantes catiónicos polimerizables, entre otros [6, 7, 8]. Así mismo, se han utilizado métodos de mezclado mecánico a altas velocidades de corte o mediante ultrasonido [9] para lograr la exfoliación y distribución homogénea de la arcilla en la matriz polimérica obteniéndose buenos resultados en las propiedades mecánicas del material compuesto.

A pesar de que los plásticos reforzados con fibra de vidrio exhiben altas propiedades mecánicas, el uso de arcillas modificadas en materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio es una innovadora e interesante opción debido al efecto sinérgico que ejercen sobre las propiedades de la resina [10, 11].

Los silicatos laminares se modifican químicamente para hacerlos organofílicos y compatibles con la matriz polimérica pero también se ha usado montmorillonita sin modificar aprovechando la gran capacidad de hinchamiento que posee al ponerse en contacto con líquidos polares como el agua o el alcohol, lo que permite la expansión del espacio interlaminares y la posterior intercalación o exfoliación de la arcilla una vez efectuada la polimerización. Un ejemplo de lo anteriormente expuesto ha sido haber logrado la exfoliación de la montmorillonita en una matriz polimérica termoplástica a través de un proceso denominado “slurry compound”, en el cual se suspende primero la montmorillonita en agua para hincharla y después se mezcla con nylon 6 por extrusión [12]; mediante otras técnicas similares el agua agregada a la arcilla se sustituye por alcohol o acetona para posteriormente adicionarle un agente silanizante para modificar la arcilla y hacerla compatible con la matriz epóxica [13, 14, 15], obteniéndose de esta manera nanocompuestos epóxicos exfoliados. De forma similar se ha logrado introducir un monómero epóxico en las galerías de la arcilla, aprovechando el estado hidratado de la montmorillonita, para obtener un nanocompuesto intercalado [16].

Como se observa, gran parte de la investigación que se ha efectuado hasta la fecha en relación a nanocompuestos de resinas termofijas ha sido realizado con resinas epóxicas y arcilla químicamente modificada, siendo una minoría de autores los que han hecho estudios con resina poliéster insaturada y arcilla montmorillonita sin tratar. En

---

este trabajo el método “slurry compound” ha sido implementado para obtener nanocompuestos intercalados de resina poliéster insaturada- arcilla montmorillonita. El trabajo incluye el análisis de la influencia de la montmorillonita suspendida en agua en las propiedades mecánicas y térmicas de la resina poliéster. Además se analizan en detalle la morfología del nanocompuesto preparado con este método, los cambios efectuados en la temperatura de gelado con respecto a la resina poliéster pura, y los resultados obtenidos en las pruebas reológicas que se confirman con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

---

# Capítulo 1

## Generalidades y Antecedentes

### Generalidades

#### 1.1. Resinas poliéster insaturadas (UP)

En la actualidad las resinas poliéster insaturadas (UP) son unas de las más importantes matrices poliméricas para materiales compuestos [17]. Un material compuesto se define como una combinación de al menos dos fases químicamente distintas y distinguibles, la matriz y el refuerzo, encontrándose generalmente el segundo en escala micrométrica. En el material compuesto la matriz polimérica mantiene el refuerzo en su lugar y le transfiere las cargas externas a éste al mismo tiempo que lo protege del medio ambiente. El material compuesto exhibe un amplio rango de propiedades mecánicas, químicas y físicas, dependiendo de la composición de la resina poliéster insaturada [18].

Las resinas poliéster insaturadas tienen un importante campo de aplicación en la industria marina, eléctrica y electrónica, construcción, deportes, aparatos domésticos y sanitarios, muebles, así como militares; las resinas son muy versátiles ya que pueden procesarse para obtener un material compuesto a través de varias técnicas como moldeo manual, moldeo por aspersión, moldeo por compresión, vaciado, inyección de resina y pultrusión, entre otros [19].

##### 1.1.1. Composición química

La química básica de los poliésteres insaturados lineales [20] consiste en una mezcla de ácidos dicarboxílicos insaturados y saturados que se hace reaccionar con dioles en una reacción de policondensación. La composición más tradicional es anhídrido maleico, anhídrido ortoftálico y 1,2-propanodiol. Las propiedades del

---

producto final pueden ser variadas casi siempre cambiando la composición del poliéster insaturado.

El ajuste de las proporciones del ácido dicarboxílico insaturado y el ácido dicarboxílico saturado (relación anhídrido maleico/anhídrido ftálico) es importante para el diseño de las propiedades de la resina. Esta relación controla la reactividad de los poliésteres insaturados y también la densidad de entrecruzamiento de la red final. Si el ácido dicarboxílico saturado es usado en exceso, los enlaces insaturados reactivos serán escasos y la reactividad del poliéster insaturado será más baja. Si el ácido dicarboxílico insaturado es usado en exceso, habrá una gran cantidad de dobles enlaces en la cadena de poliéster y la reactividad será más grande, esto dará una red mucho más densa en la resina curada lo cual resultará en un material quebradizo con propiedades mecánicas pobres.

El poliéster insaturado típicamente posee una masa molecular entre 1000 y 5000 g/mol. Una masa molecular alta dará una dureza, resistencia a la tensión y a la flexión más grande en el material curado. Si la masa molecular es muy baja, las propiedades mecánicas de la resina curada serán pobres. Una masa molecular muy alta aumenta la viscosidad de la resina, lo cual causará problemas con el procesamiento de la misma, tales como aire atrapado en el laminado, pobre humectación del refuerzo y largos tiempos de llenado del molde que repercute en el tiempo de procesamiento [21].

Finalmente el prepolímero (poliéster insaturado) es mezclado con estireno para obtener una solución reactiva. El estireno actúa como un agente de entrecruzamiento y como un reductor de viscosidad para que la resina pueda ser procesada. En resinas convencionales el contenido de estireno varía entre 38 y 45 % en peso.

### **1.1.2. Entrecruzamiento de la resina poliéster**

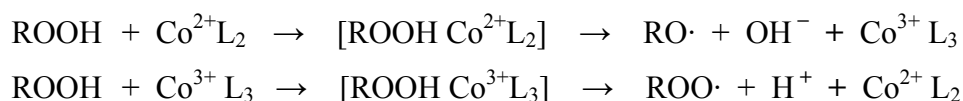
Para obtener un material estructurado rígido la solución prepolímero-estireno se entrecruza por medio de la reacción entre el monómero de estireno y los dobles enlaces del poliéster provenientes del ácido dicarboxílico insaturado. La polimerización es iniciada por peróxidos activados con sales de cobalto por una reacción redox o por calentamiento. Durante el entrecruzamiento la resina sufre gelación la cual se acompaña

---

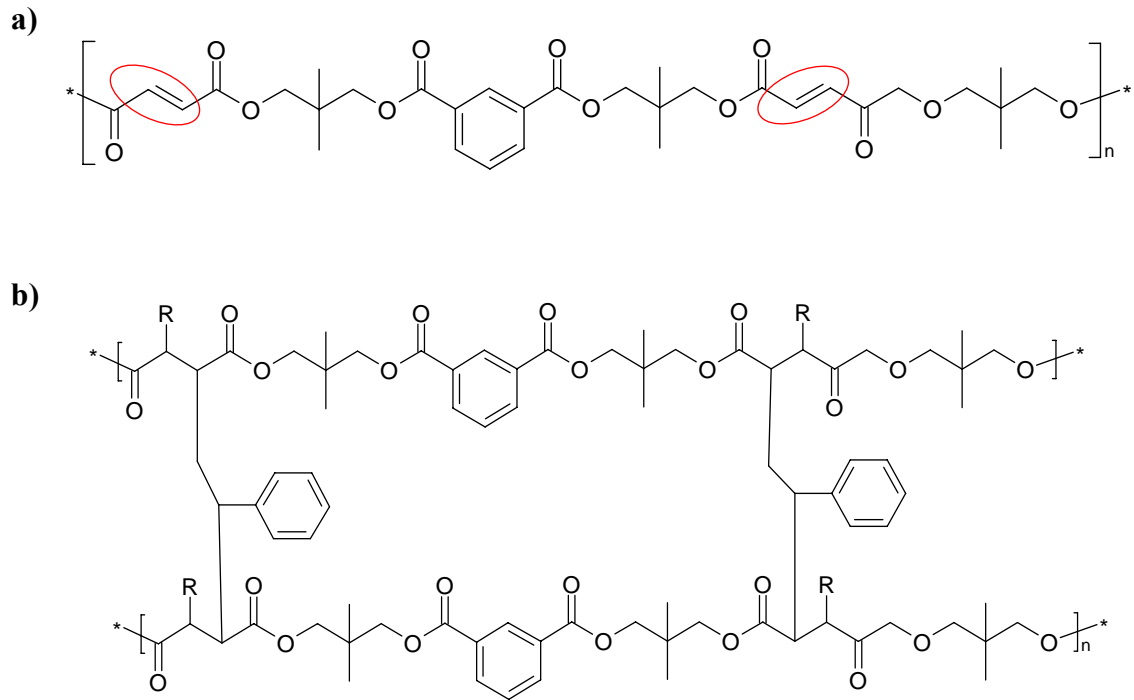
de un dramático cambio físico. La viscosidad aumenta rápidamente, la resina se vuelve elástica y empieza a comportarse como hule. El punto en el cual se forma una red molecular infinita se llama punto de gelación, y el tiempo para lograrlo es el tiempo de gelación. La reacción continúa en el estado gel y más poliésteres son ligados a la red. Cada poliéster finalmente es ligado a otro en varios puntos de la red, y se forma una molécula gigantesca. La reacción de entrecruzamiento es una reacción altamente exotérmica y la temperatura puede llegar hasta 200° C dependiendo de la composición de la resina, el iniciador y el agente de curado del sistema. Este proceso de formación de la red es a menudo llamado en la literatura como curado, y el grado de curado se considera como la densidad de entrecruzamiento [21].

Las resinas poliéster ortoftálicas, en la cual el ácido ortoftálico es usado como el ácido saturado, son conocidas como resinas de uso general. Son las menos caras de las resinas poliéster pero tienen relativamente pobre resistencia a la corrosión. Las resinas poliéster isoftálicas utilizan el ácido isoftálico como el ácido saturado y poseen un costo más alto que las resinas de uso general pero tienen mejores propiedades mecánicas, mejor resistencia a la corrosión y una temperatura de distorsión al calor más alta. La resina comercial utilizada en este trabajo de investigación es una *resina poliéster insaturada isoftálica neopentilica*.

El entrecruzamiento de poliésteres lineales involucra la reacción de los sitios de insaturación en la cadena polimérica con un monómero tipo vinílico y procede por un mecanismo vía radicales libres. Los sistemas iniciadores consisten de mezclas de peróxidos como el peróxido de metil etil cetona (MEKP) y un promotor como el octoato o naftenato de cobalto. El peróxido es descompuesto rápidamente por iones metálicos a temperatura ambiente generando radicales libres, como se ilustra a continuación:



Los radicales libres son consumidos a través del ataque de los enlaces reactivos C=C en la etapa de propagación, produciéndose así el entrecruzamiento del poliéster insaturado (ver Figura 1.1.).



**Figura 1.1. Representación de un poliéster insaturado lineal indicando los sitios de instauración del poliéster (a) y el producto final del entrecruzamiento (b).**

## 1.2. Nanocompuestos

Los nanocompuestos son un tipo de materiales compuestos en los cuales la escala de la fase dispersa se encuentra en la escala nanométrica en al menos una dimensión. Los nanocompuestos poliméricos consisten de material polimérico (termofijos o termoplásticos) y un material reforzante en nanoescala llamado nanopartículas.

Existen diferentes tipos de nanopartículas con diferente morfología, que pueden ser incorporadas en una matriz polimérica para formar nanocompuestos, tales como sílica nanométrica (esférica) [22], nanofibras de carbón [23], silicatos laminares (láminas) [24], y nanotubos de carbón (fibrilar).

### 1.2.1. Estructura de las arcillas

Los silicatos laminares comúnmente conocidos como arcillas minerales, forman parte de la gran familia de los filosilicatos. Cada arcilla mineral contiene dos tipos de

---

hojas, una tetraédrica y otra octaédrica [25]. El apilamiento de silicatos laminares conduce a un espacio regular entre las láminas llamado espacio interlaminar o galería. Las sustituciones isomórficas en las cuales se reemplaza el  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$  (hoja tetraédrica) y al  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$  o el  $\text{Mg}^{2+}$  reemplazado por el  $\text{Li}^{+}$  (hoja octaédrica) dentro de las láminas, origina cargas negativas que son balanceadas por cationes alcalinos o alcalinotérreos (por ejemplo  $\text{Na}^{+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$ ) en el interior del espacio interlaminar [26]. Este tipo de silicato laminar se caracteriza por una carga de superficie moderada conocida como Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC por sus siglas en inglés). La montmorillonita (MMT), la hectorita y la saponita son los silicatos laminares más comunes, en los cuales una hoja octaédrica se encuentra intercalada entre dos hojas tetraédricas [25], por lo que son llamados silicatos laminares 2:1 (ver Figura 1.2). El arreglo tetraédrico-octaédrico-tetraédrico constituye una lámina individual de arcilla. Un apilamiento de 5 a 10 láminas, asociadas por los cationes interlaminares, forman una partícula primaria y la agrupación de éstas a su vez forman los agregados o tactoides (ver Figura 1.3).

Para estos minerales, el espesor de la lámina es alrededor de 1 nanómetro y las dimensiones laterales pueden variar de 30 nanómetros a varios micrones. Por ejemplo, la arcilla MMT sódica se encuentra como tactoides de tamaño micrométrico, los cuales consisten de varios cientos de láminas individuales con dimensiones de  $1000 \text{ nm} \times 1000 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ .

### **1.2.2. Tipos de nanocompuestos**

Los nanocompuestos polímero-arcilla, en los cuales el relleno tiene una dimensión en la escala de nanómetros en al menos una dimensión, pueden ser divididos en dos categorías: sistemas intercalados y sistemas exfoliados. Cuando los tactoides existen en su estado original agregado sin intercalación del polímero dentro de la matriz, la arcilla actúa como un micro relleno y se tiene un material compuesto convencional. Los nanocompuestos intercalados tienen la matriz polimérica intercalada entre las láminas de silicato, estas láminas expandidas todavía se encuentran ordenadas. En los nanocompuestos exfoliados, en los cuales las láminas individuales con espesor de un nanómetro están completamente dispersas en la matriz polimérica, la estructura ordenada está totalmente destruida [27]. Algunos autores sugieren además una

estructura exfoliada ordenada que se forma arriba de una concentración crítica [28] (ver Figura 1.4.).

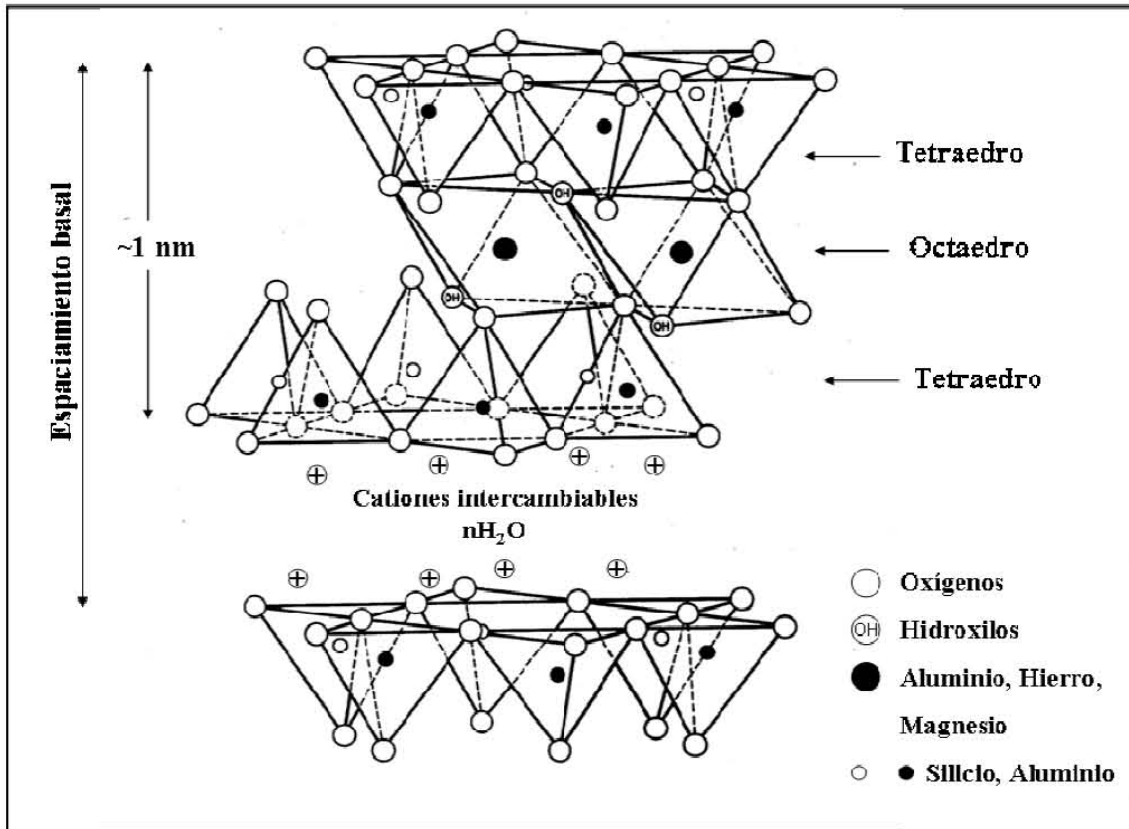


Figura 1.2. Estructura de arcilla mineral 2:1.

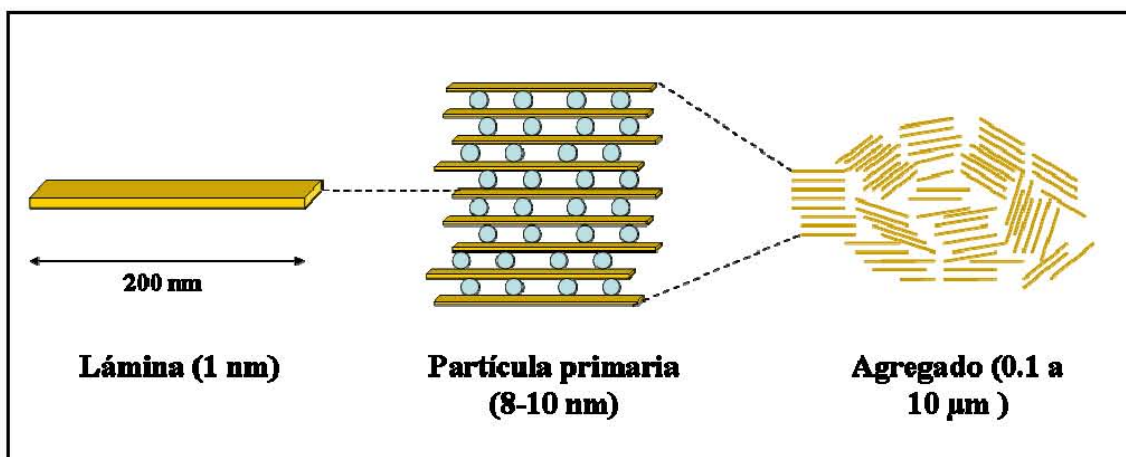
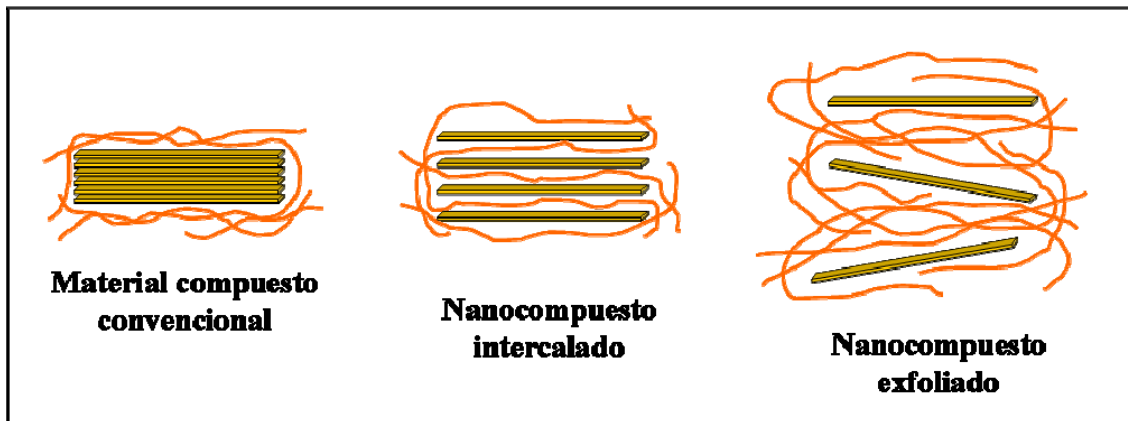


Figura 1.3. Microestructura de MMT. Los círculos en la partícula primaria representan los cationes intercalados ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ...).





**Figura 1.4. Estructuras idealizadas de materiales compuestos polímero-arcilla.**

Los nanocompuestos intercalados y exfoliados exhiben mejores propiedades comparados con el polímero puro o los materiales compuestos convencionales, sin embargo solamente la exfoliación puede maximizar el contacto interfacial entre la fase orgánica y la fase inorgánica y conducir a una dispersión homogénea y, como resultado, a los nanocompuestos con propiedades óptimas. Por lo tanto el estado morfológico más deseable para los nanocompuestos polímero-arcilla es la exfoliación (deslaminación) [29], aunque generalmente exhiben morfologías que son combinaciones de estas morfologías idealizadas.

Una gran cantidad de investigadores ha trabajado en los sectores industrial y académico para lograr la exfoliación de la arcilla. Una estrategia utilizada con frecuencia consiste en modificar químicamente la arcilla inorgánica (intercambio catiónico) usando aditivos orgánicos esperando que la compatibilidad entre el polímero hidrofóbico y la arcilla hidrofílica sea mejorada y se logre la exfoliación de la arcilla. Adicionalmente, el tratamiento químico de las arcillas modifica el tamaño de la galería original de los silicatos al introducir cationes orgánicos que a su vez facilita la intercalación del polímero. Sin embargo, la estructura de los tactoides de la arcilla a menudo permanece, incluso con la ayuda de surfactantes orgánicos, y la arcilla modificada queda más bien intercalada que exfoliada.

Se sabe que la arcilla es hidrofílica y puede formar una suspensión estable en agua, en la cual la arcilla es dispersada en láminas individuales o pequeños dominios

---

que consisten de unas cuantas láminas. Esto podría ser una forma ideal para maximizar la exfoliación si la arcilla en agua pudiera incorporarse con éxito a la resina.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características del grupo de las esmectitas. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina de silicato.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de las láminas individuales de la arcilla, teniendo como resultado un alto grado de dispersión.

El estado de dispersión de la arcilla en el polímero es en general dictado por las interacciones polímero-arcilla, relación superficie/volumen, método de procesamiento (fundido, solución o polimerización *in situ*) y la posible orientación de las láminas durante el procesamiento.

### **1.2.3. Preparación de nanocompuestos resina-arcilla**

Esencialmente existen tres diferentes formas de fabricar nanocompuestos polímero-arcilla: en fundido, en solución o polimerización *in situ*. La polimerización *in situ* resulta ser un método conveniente para la preparación de nanocompuestos con base en resinas termofijas [30]. En este método una vez que la organoarcilla ha sido hinchada en el monómero, se adiciona el agente de curado y el iniciador ocurriendo intercalación o una completa exfoliación en casos favorables (ver Figura 1.5.). De acuerdo a estudios previos [31] se cree que la polimerización propicia la exfoliación. La arcilla, debido a su alta energía de superficie, atrae a las moléculas del monómero polar en las galerías de la

arcilla hasta que se alcanza el equilibrio. Las reacciones de polimerización que ocurren entre las láminas de silicato bajan la polaridad de las moléculas intercaladas y desplazan el equilibrio. Esto permite que nuevas especies polares se difundan entre las láminas exfoliando progresivamente la arcilla. La naturaleza del agente de curado y las condiciones de curado son importantes en el proceso de exfoliación. Se pueden preparar resinas fenólicas, epóxicas y poliéster insaturadas usando este método.

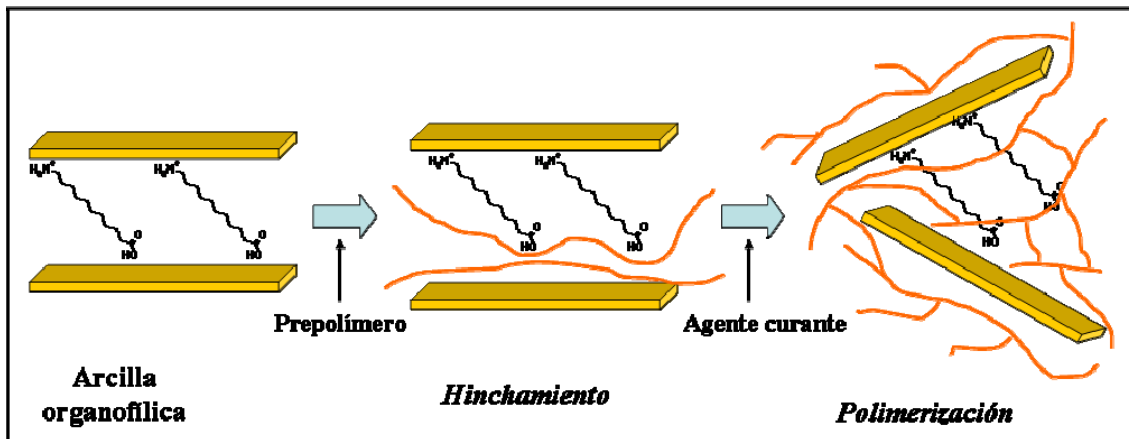


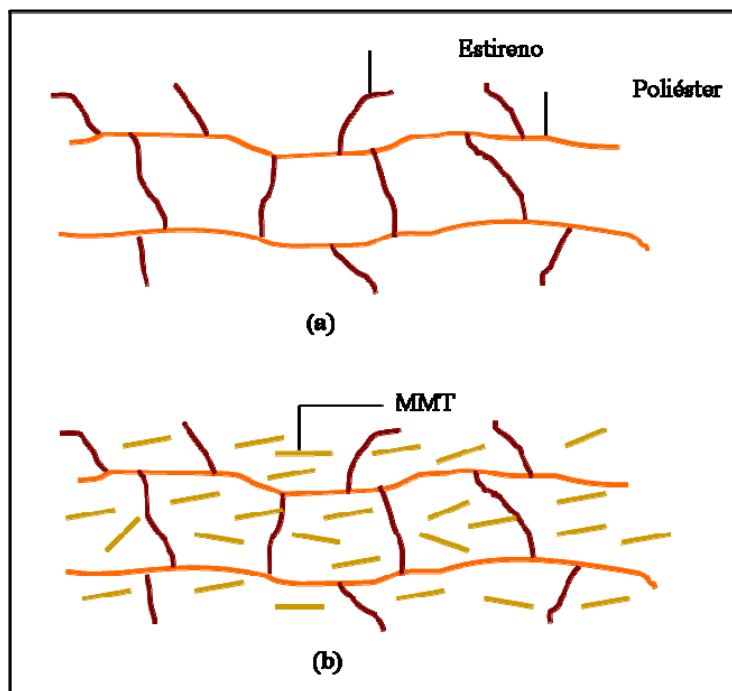
Figura 1.5. La polimerización *in situ*. Las moléculas de monómero polar se difunden dentro de las láminas de silicato y una vez que polimerizan, conduce a la deslaminación de la arcilla.

#### 1.2.4. Método de mezclado para resinas termofijas

Uno de los factores que son clave para la elaboración de un nanocompuesto es el método de mezclado. Los nanocompuestos de resinas termofijas pueden ser preparados a través de dos métodos: el método simultáneo, en el cual primero se expande la montmorillonita modificada químicamente con el monómero de estireno, seguido por la reacción de entrecruzamiento [2]. Este método es similar al método que se usa para preparar materiales compuestos convencionales con base en UP.

El segundo método es el llamado mezclado secuencial que básicamente consiste en mezclar la MMT organofílica con la UP para pre-intercalarla. Después se adiciona el estireno a la mezcla UP-MMT y entonces se agrega el agente de curado para curar el sistema. Se cree que se obtiene una reacción de entrecruzamiento más homogénea dentro y fuera de las láminas de silicato (ver Figura 1.6.). En el método simultáneo el estireno se difunde en el espacio interlaminar de la MMT organofílica mucho mas

rápido que las cadenas de UP debido a su tamaño. Si la reacción de curado inicia en estas condiciones, el homopolímero de estireno se produce principalmente en el espacio interlaminar de la MMT y la densidad de entrecruzamiento disminuye dentro y fuera de la MMT ya que los monómeros de estireno son insuficientes para el entrecruzamiento de los dobles enlaces de UP [32]. Por esta razón se prefiere intercalar inicialmente las láminas de silicato por las cadenas de UP y después por estireno y posteriormente iniciar el curado de la resina.



**Figura 1.6. Ilustración del entrecruzamiento de la UP y el monómero de estireno sin refuerzo nanométrico (a) y con silicatos laminares (b) utilizando el método de mezclado secuencial.**

### 1.3. Métodos de caracterización de nanocompuestos

#### 1.3.1. Difracción de rayos X

Se sabe que la dispersión de las nanoarcillas en la resina es un prerrequisito para la mejora en las propiedades mecánicas. La técnica de dispersión de rayos X es una técnica analítica no destructiva que proporciona información acerca de la estructura cristalográfica, composición química y propiedades físicas de varios materiales. Esta técnica se basa en la observación de la intensidad de la dispersión de un haz de rayos X que golpea una muestra, en función del ángulo incidente y dispersado, y longitud de

---

onda o energía. La ley de Bragg, que se escribe a continuación, relaciona esos parámetros para calcular el espaciamiento cristalográfico:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

donde  $n$  es un número entero determinado por el orden dado,

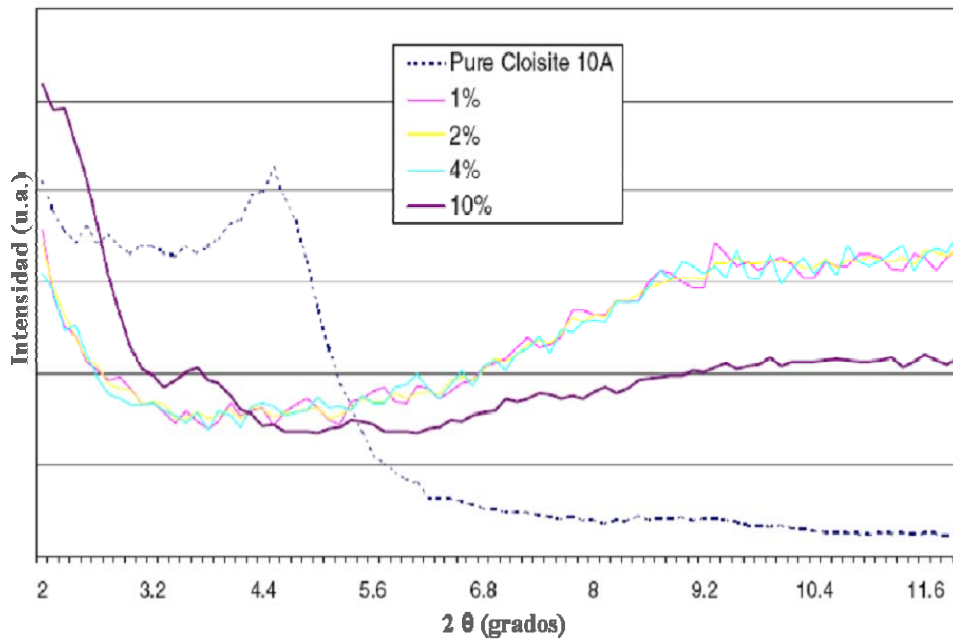
$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,

$d$  es el espaciamiento entre los planos en la red atómica, y

$\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y los planos dispersantes

La Figura 1.7. representa un resultado típico obtenido de varias pruebas de difracción de rayos X de muestras con diferentes cargas de arcilla [27]. Los resultados obtenidos son analizados utilizando la ley de Bragg para calcular el espaciamiento basal. Como se observa existe un pico de reflexión característico de la arcilla modificada (Pure Cloisite 10 A), que desaparece al incorporar 1, 2 y 4% en peso de arcilla en la resina poliéster, indicando una posible exfoliación. Cuando se adiciona 10% en peso de arcilla el pico de reflexión cambia a un ángulo menor y reduce su intensidad. Entre más bajo sea el ángulo y la intensidad del pico, el espaciamiento basal será más grande y de aquí el espacio interlaminar de las láminas de silicato. Los picos amplios con menos intensidad son una característica de una estructura intercalada, es decir indican una disminución en el grado de apilamiento de las láminas de arcilla [33]. La mejora en propiedades térmicas, mecánicas y en contracción depende del grado de intercalación y exfoliación alcanzado. El aumento en el espacio interlaminar es un indicador de una intercalación o exfoliación.

Aunque Tolle ha definido la exfoliación como un espaciamiento entre las láminas de silicato mayor a 10 nm, no existen detalles para asignar un espaciamiento específico como un punto de partida de la exfoliación. Sin embargo, un análisis relativo del pico y su intensidad proporciona suficiente información acerca del grado de dispersión de estas nanoarcillas en la resina [34].



**Figura 1.7. Difracción de Rayos X de materiales compuestos de UP y MMT modificada con una sal cuaternaria de amonio (Cloisite 10A), con un intervalo de carga de arcilla de 1 a 10 % en peso (figura tomada con permiso de Elsevier) [27].**

### 1.3.2. Morfología

#### 1.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es un tipo de microscopio electrónico que construye la imagen de la superficie de la muestra barriendo ésta con un haz de electrones de alta energía. Los electrones interactúan con los átomos que hacen que la muestra produzca señales que contienen información acerca de la topología de la superficie de la muestra, su composición y otras propiedades. Las micrografías de SEM tienen una gran profundidad de foco que produce una apariencia tridimensional muy útil para la comprensión de la estructura de la muestra. Esta gran profundidad de campo y un amplio rango de magnificaciones constituyen una extraordinaria herramienta en el estudio de nanocompuestos.

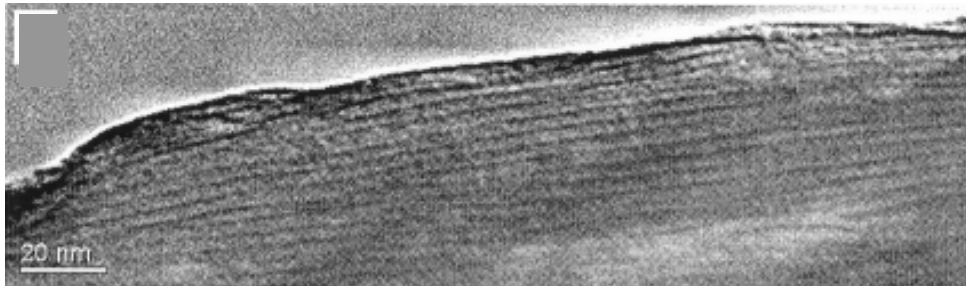
#### 1.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Es una técnica microscópica mediante la cual un haz de electrones es transmitido a través de una muestra ultra delgada (incluso con espesores de nanómetros), que interactúan con el espécimen cuando el haz pasa a través de éste. Se forma una imagen de los electrones transmitidos a través de la muestra, magnificada y enfocada por lentes,

---

que aparece en una pantalla. Existen varios inconvenientes en esta técnica [35], por ejemplo, muchos materiales requieren una exhaustiva preparación para producir una muestra lo suficientemente delgada para hacerla transparente a los electrones; también la estructura de la muestra puede ser cambiada durante el proceso de preparación o puede ser dañada por el haz de electrones. Debido a que el campo de visión es relativamente pequeño, aumenta la posibilidad de que la región analizada no pueda ser característica de la muestra total.

En la Figura 1.8. se muestra una micrografía de TEM en donde se observan estructuras intercaladas de nanocompuestos de UP con MMT organofílica [9].



**Figure 1.8. Imagen de TEM que muestra un nanocompuesto intercalado de resina poliéster con 24% en peso de MMT modificada con octadecilamina (figura tomada con permiso de Elsevier) [9].**

## **1.4. Propiedades mecánicas, térmicas y reológicas**

### **1.4.1. Propiedades mecánicas**

Se puede encontrar en la literatura una gran variedad de mediciones de la resistencia de los materiales. Los investigadores han tratado de usar pruebas de tensión [36, 37] para determinar el módulo de Young (conocido como módulo de tensión, módulo de elasticidad ó módulo elástico), así como la resistencia a la flexión. El módulo de Young es una medida de la rigidez de un material mientras que la resistencia a la flexión es una medida del esfuerzo que soporta un material antes de doblarse.

Existe un registro muy amplio en la literatura referente a que la incorporación de nanoarcillas o de nanotubos de carbón en resinas epóxicas o UP [32] ha mejorado las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tensión y el módulo de

almacenamiento. La tendencia general observada es un incremento inicial de la resistencia conforme aumenta el contenido de la arcilla hasta llegar a un punto óptimo a partir del cual empieza a disminuir (ver Figura 1.9.). El aumento inicial en rigidez esta ligado a la gran relación área/volumen de las partículas de arcilla que contribuyen al reforzamiento de la resina así como al aumento en la interacción arcilla-resina relacionada al grado de intercalación y exfoliación [38, 39]. La disminución en la resistencia de estos nanocompuestos con el incremento en el contenido de arcilla es debido a la falta de exfoliación que causa una débil adhesión de la arcilla a la resina y por lo tanto una reducción en la rigidez. La mayoría de los investigadores están de acuerdo que se obtienen buenas propiedades con un contenido de arcilla relativamente bajo (generalmente menos del 5% en peso).

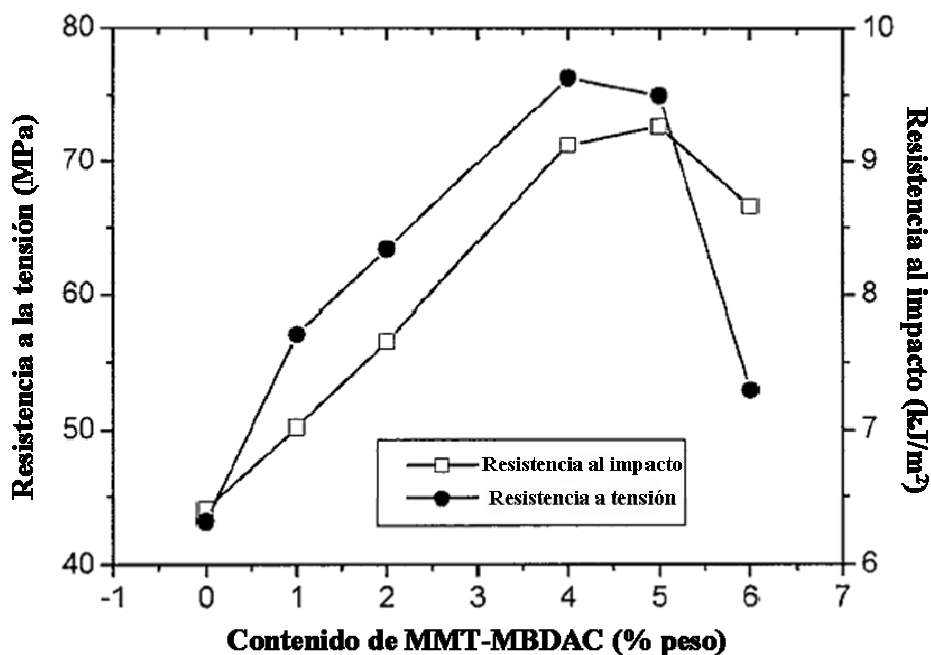


Figura 1.9. Efecto del contenido de organoarcilla (MMT- Cloruro de Metacriloxiletil Benzil Dimetil Amonio) en las propiedades mecánicas de la UP (figura tomada con permiso de Elsevier) [40].

#### 1.4.2. Propiedades térmicas

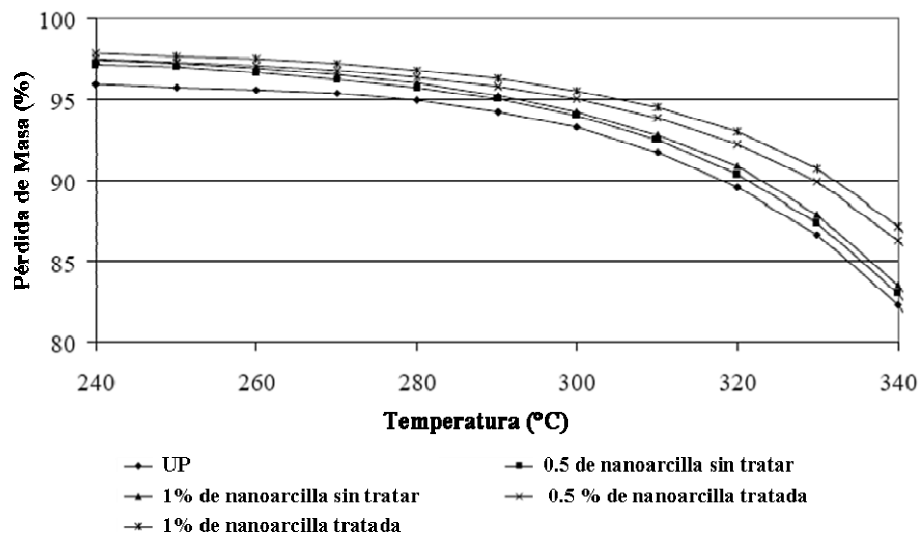
El comportamiento termogravimétrico puede ser usado como un indicador de las interacciones entre el polímero y la superficie de las nanoarcillas. El análisis



termogravimétrico (TGA) revela que la estabilidad térmica depende fuertemente del sistema nanocompuesto. La estabilidad térmica de un material polimérico es determinada por la resistencia de los enlaces covalentes entre los átomos que forman las moléculas después del entrecruzamiento. Si es fuerte, la pirólisis ocurrirá a temperaturas más altas. La adición de arcilla nanométrica también afecta el comportamiento térmico del sistema.

La intercalación o exfoliación de las nanoarcillas pueden retardar la degradación térmica debido a que existe difusión de calor más baja hacia las moléculas poliméricas. Como consecuencia, se espera que la presencia de las láminas de silicato afecte las características térmicas una vez integradas a la matriz polimérica.

Como se muestra en la Figura 1.10 la adición de arcilla organo-modificada a la resina poliéster exhibe una temperatura inicial de descomposición (determinada a 95 % de pérdida de masa) más alta y una rapidez de descomposición más baja que la resina pura lo cual indica que la formación del nanocompuesto conduce a una buena estabilidad térmica [41].



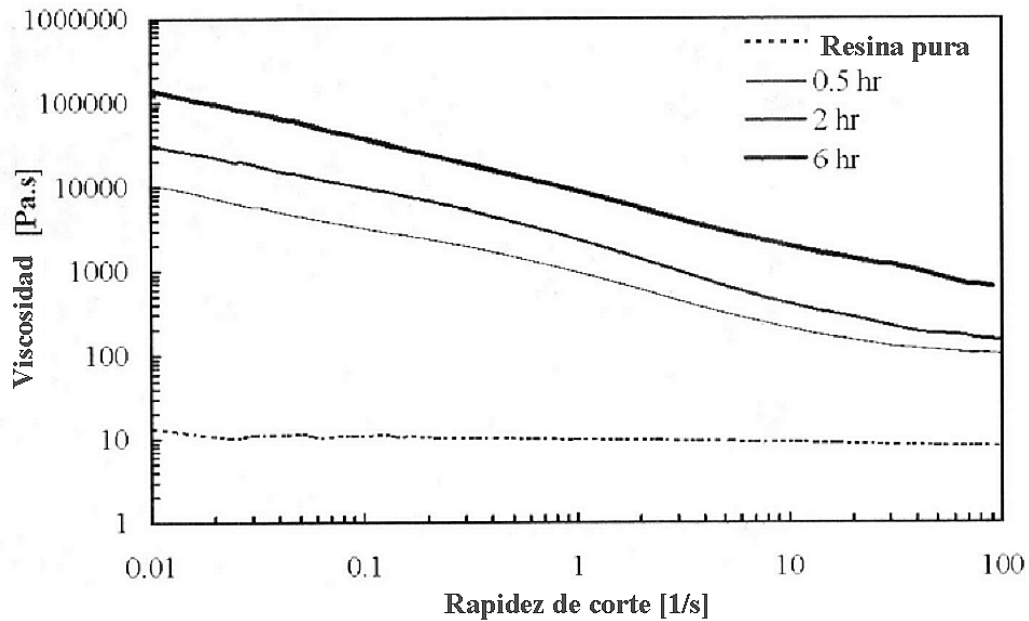
**Figura 1.10.** Termograma de las muestras de UP con diferentes cantidades de nanoarcilla tratada, con un acercamiento en la región donde hay un 95 % de pérdida de masa (permiso en trámite) [41].

---

### 1.4.3. Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de mezclas polímero-arcilla son sensibles a la estructura, forma y tamaño de partícula así como las características superficiales de la fase dispersa. Por lo tanto, la reología ofrece un medio para evaluar el estado de dispersión de las partículas en los nanocompuestos.

La viscosidad de todos los nanocompuestos con arcilla (basados en resinas poliéster y epóxicas) aumenta debido a la adición del relleno. El incremento en viscosidad se relaciona con el grado de intercalación logrado en la mezcla. Una mayor intercalación de arcilla en la mezcla implica un aumento mayor en la viscosidad [9]. También se ha observado que estos nanocompuestos exhibieron adelgazamiento al corte, lo cual ha sido relacionado con la reorientación de las capas de silicato en la dirección del flujo [42] (ver Figura 1.11.). La aplicación de corte parece ser ventajoso en lograr la ruptura de la estructura de la arcilla y la dispersión de la misma. El incremento en la viscosidad puede ser atribuido a tres procesos simultáneos. Primero, un nivel más alto de intercalación que resulta en mayor eficacia del contenido de arcilla [43]. Segundo, la exfoliación, la cual resulta en una superficie de arcilla más expuesta y por lo tanto, mayores niveles de interacción entre el polímero y la arcilla, puede detener parcialmente los movimientos de los segmentos [44]. Tercero, los valores más altos de viscosidad también son obtenidos debido a la mejor dispersión de la arcilla [45]. Generalmente, la interacción de las cadenas de polímero con el relleno puede alterar la cinética de la cadena en la región que rodea a la partícula. La interacción, física o química, entre las cadenas de polímero y la superficie del relleno restringe la movilidad molecular de las cadenas afectadas, cambia la densidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, y modifica la conformación y orientación de las cadenas en la vecindad de la superficie. Debido a la extremadamente alta área superficial de la arcilla, incluso bajos contenidos de relleno que están bien dispersos proporcionan una enorme cantidad de área interfacial a través de la cual las propiedades a granel del polímero pueden ser alteradas [36].



**Figura 1.11. Viscosidad del nanocompuesto de resina poliéster con 24 % en peso de organo-arcilla 1.28 MC, preparado por mezclado mecánico a altos niveles de corte y baja temperatura (80 ° C) para varias duraciones (figura tomada con permiso de Elsevier) [9].**

### 1.5. Pultrusión

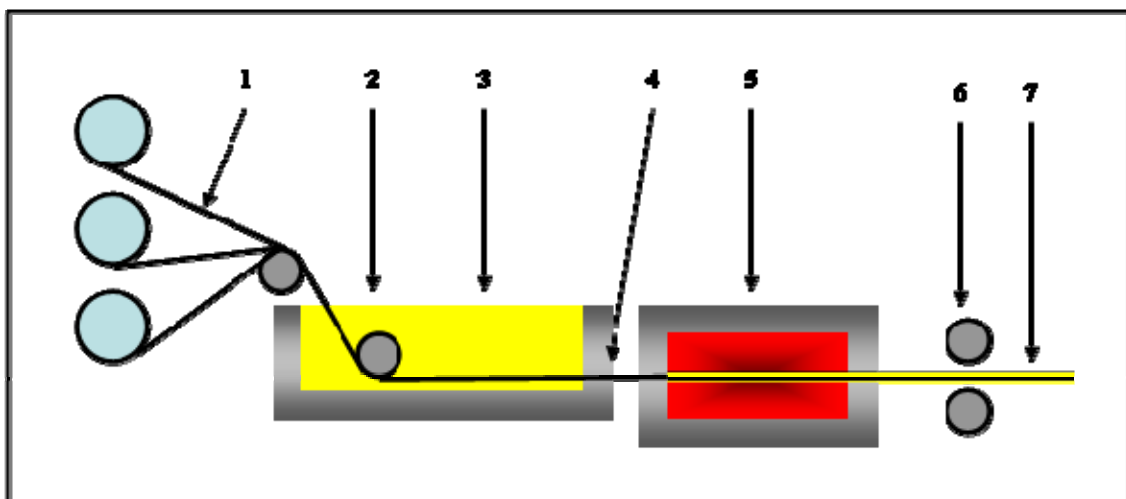
En las últimas décadas los materiales compuestos a base de resinas y fibras de refuerzo han tenido muchas aplicaciones industriales. Entre los procesos más efectivos para fabricar materiales compuestos resalta la pultrusión.

La principal ventaja de la pultrusión se debe al hecho de que es uno de los pocos procesos continuos para elaborar materiales compuestos con muy poco desperdicio de material y trabajo mínimo, que se traduce en una tremenda ventaja por los bajos costos. Por medio de la pultrusión se pueden fabricar partes tan diversas como barandales, mangos de herramientas, tubos para agua, conductos eléctricos, entarimados, canaletas y vigas estructurales para remolques. Esta gran variedad de accesorios se debe a que se pueden obtener diferentes formas: huecas (tales como tuberías), sólidas (tales como barras) y canales con geometrías complejas [46,47].

En la pultrusión de resinas termofijas la fibra de refuerzo es jalada a través de un tanque lleno de resina para humectar el refuerzo, y a través de un dado calentado para

curar el material compuesto impregnado de resina. La temperatura del proceso necesita ser monitoreada a través de estas dos etapas. La resina curada abandona el dado en la forma deseada, siendo cortada en las longitudes requeridas sin interrumpir el proceso. Aunque el proceso parece ser simple las variables tales como la temperatura inicial de la resina, la humectación de la fibra por la resina, el volumen de la fibra, la geometría del dado, la temperatura del dado de calentamiento y la rapidez de jalado pueden afectar el curado del material [48].

El perfil de temperatura sobre la longitud del dado es más importante al permitir un apropiado gelado y curado de la resina. La resina debe ser curada antes de su salida del dado, y se debe tener mucho cuidado para asegurar que la reacción exotérmica ocurra en la zona apropiada dentro del dado. Si la temperatura es muy baja, el material compuesto no cura apropiadamente resultando en propiedades mecánicas más bajas que las deseadas. De lo contrario, si la temperatura es muy alta, el material compuesto puede sufrir fractura térmica fuera del dado. Por lo tanto es normal tener un dado largo con un área transversal constante [49]. En la Figura 1.12. se puede observar un esquema del proceso de pultrusión.



1. Fibra de refuerzo

2. Rodillo

3. Baño de resina

4. Dado de preforma

5. Dado de calentamiento

6. Mecanismo de jalado

7. Perfil

**Figura 1.12. Dibujo esquemático del proceso de pultrusión en el cual se aprecian las distintas etapas que lo conforman.**

---

## **1.6. Fibras**

Los materiales compuestos convencionales son materiales constituidos por rellenos en forma de fibras inorgánicas, orgánicas o metálicas o polvos con relativamente altas resistencias y módulos, embebidos en una matriz. Las fibras son los rellenos más ampliamente utilizados, y los plásticos reforzados con fibra (FRPs por sus siglas en inglés) son los materiales compuestos más usados. En general, las fibras son los principales miembros de carga, mientras que la matriz las mantiene en la posición y orientación deseada, actúa como un medio de transferencia de carga entre ellas y las protege de factores ambientales tales como temperatura y humedad.

### **1.6.1. Fibra de vidrio**

La fibra de vidrio es, el material más usado tanto por sus propiedades como por su costo, como aislante o como refuerzo en materiales compuestos. Basado en la composición y aplicación, la fibra de vidrio puede ser clasificada en varios tipos. La fibra de vidrio tipo “E” predomina en materiales compuestos basados en matriz polimérica debido a su altas propiedades de aislamiento eléctrico, buena resistencia a la humedad, y altas propiedades mecánicas. La fibra tipo “S” tiene valores más altos de resistencia al calor, resistencia mecánica y módulos pero a un costo más alto. Otras fibras especiales son las “AR” y “R” que poseen mejor resistencia química. El diámetro típico de la fibra de vidrio es de 10-12  $\mu\text{m}$  y una gravedad específica de 2.5. El módulo elástico de la fibra de vidrio es del orden de 50-90 GPa, mucho más alto que el de los polímeros [50].

### **1.6.2. Fibra de carbón**

La fibra de carbón o fibra de grafito es otro tipo de refuerzo ampliamente usado en materiales compuestos poliméricos. El diámetro típico de las fibras de carbón es de 6-10  $\mu\text{m}$  y una gravedad específica entre 1.7 y 2.1. El módulo de tensión de las fibras de carbón es arriba de 200 GPa [51]. Comparado con la fibra de vidrio, la fibra de carbón tiene baja densidad pero una resistencia y un módulo más alto. Por lo tanto son utilizadas en partes de aviones, vehículos de alto rendimiento, equipos deportivos, aspas y otras aplicaciones que demanden alta resistencia mecánica.

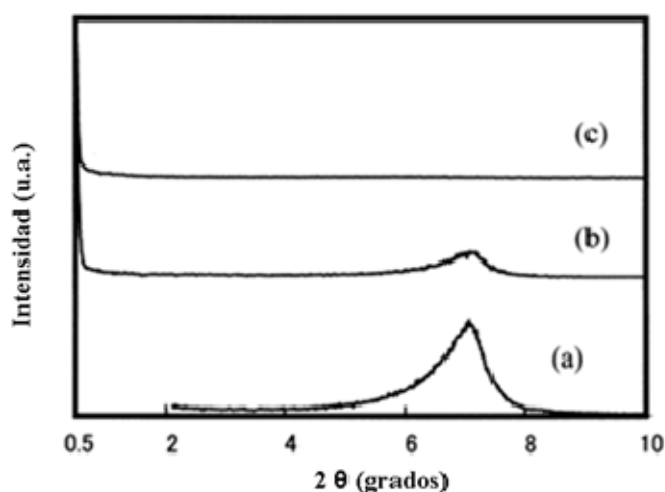
---

## Antecedentes

Existe una gran cantidad de literatura científica en relación a nanocompuestos de sistemas epoxi-silicatos laminares [52, 53, 54, 55, 56] más que a sistemas basados en resina poliéster y arcilla montmorillonita, y en ambos casos la arcilla montmorillonita utilizada en la investigación es una arcilla modificada orgánicamente. Pocos son los autores que han utilizado resinas termofijas y montmorillonita sin modificar y más aún, dentro de esta minoría de investigadores son contados los que han intentado obtener nanocompuestos con montmorillonita hidratada y montmorillonita suspendida en agua. Tal es el caso de Bongiovanni et al. [57], quienes sugieren que la forma hidratada de la MMT sódica (con un espaciamiento basal de 12.1 Å) facilita la intercalación del monómero epóxico en las galerías de la arcilla debido a las interacciones de los grupos polares del monómero con las láminas de arcilla. Bongiovanni et al. explican que cuando los iones  $\text{Na}^+$  se encuentran sin moléculas de agua a su alrededor, están fuertemente ligados a sitios negativamente cargados de las láminas de silicato, pero una vez que la hidratación ocurre, la atracción de los silicatos se debilita por lo que la interacción del monómero epóxico con el catión interlaminar aumenta dando acceso a las galerías de la arcilla y expandiendo el espacio interlaminar.

Por otro lado Hasegawa et al., [58] han logrado exfoliar la montmorillonita sódica (1.6 % en peso de MMT- $\text{Na}^+$ ) suspendiéndola en agua (clay slurry) y mezclándola con nylon 6 mediante un proceso de extrusión, seguido por la remoción de agua. La microscopía electrónica de transmisión muestra que los silicatos laminares se encuentran exfoliados y dispersos homogéneamente a nivel nanométrico en los nanocompuestos obtenidos. En la difracción de rayos X no se aprecia ningún pico cuando se utiliza nylon 6 y montmorillonita suspendida en agua, indicando que los silicatos laminares de la arcilla no poseen ningún arreglo cristalino, es decir, se encuentran exfoliados (ver Figura 1.13.). Los autores explican la dispersión y exfoliación de la arcilla de la siguiente manera: la MMT- $\text{Na}^+$  suspendida en agua es agregada al nylon 6 fundido bajo esfuerzos de corte vigorosos y durante el mezclado empieza a evaporarse el agua al entrar en contacto con el polímero fundido. En la evaporación de agua, algunas láminas de silicato son fijadas dentro del nylon y dispersas en láminas individuales, y algunos otros silicatos laminares permanecen en forma de agregados. Las propiedades de estos nanocompuestos fueron cercanamente

igual a aquellos de nanocompuestos convencionales preparadas con arcilla organofílica tratada con iones de alquilamonio.



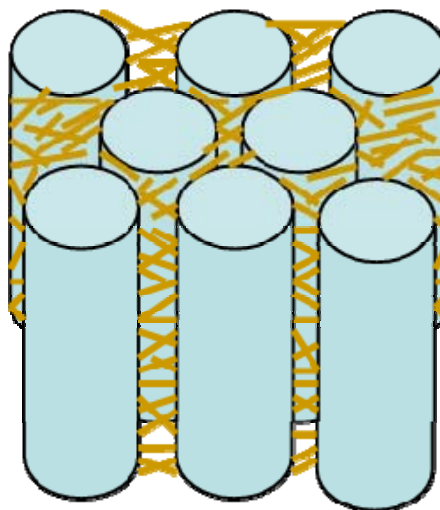
**Figura 1.13. Patrones de difracción de a) MMT-Na<sup>+</sup>, b) nylon 6 con MMT-Na<sup>+</sup> y c) nylon 6 con MMT-Na<sup>+</sup> suspendida en agua (figura tomada con permiso de Elsevier) [58].**

Wang et al [59, 60] utilizaron montmorillonita suspendida en agua y resina epóxica para obtener nanocompuestos mediante un proceso que denominaron “slurry compounding”. En este proceso la montmorillonita sódica primero se suspende en agua para exfoliarla, después se adiciona acetona o alcohol para formar una mezcla (slurry) arcilla-acetona o arcilla-alcohol seguida por una modificación química al tratar la mezcla con silano. Esta mezcla que contiene la arcilla modificada, se agrega a la resina epóxica para formar materiales compuestos epoxi/nanoarcilla. La microscopía electrónica de transmisión muestra que mediante este proceso la MMT se separa en láminas individuales o en tactoides delgados constituidos por 5 o 10 láminas de arcilla, y dispersa aleatoria y uniformemente en la matriz polimérica. Así mismo la incorporación de arcilla en la resina epóxica mejora considerablemente el módulo de Young (para una concentración de 5 % en peso, el módulo se incrementa de 1.96 a 2.74 GPa) que aumenta conforme aumenta la carga de arcilla., no así la resistencia a la tensión que disminuye ligeramente.

---

En estudios similares se encontró que la incorporación de montmorillonita sin modificar a la resina epóxica aumentó la estabilidad térmica al parecer por la existencia de arcilla intercalada o exfoliada, que actúa como un aislante y una barrera al transporte de masa para los productos volátiles generados durante la descomposición de la resina epóxica [61].

Sería deseable combinar las ventajas de los materiales nanocompuestos poliméricos y los plásticos reforzados con fibra para producir un material compuesto superior basado en fibras largas, nanopartículas y resina. Las fibras continuas pueden proporcionar buenas propiedades mecánicas a los materiales compuestos, mientras que las nanopartículas pueden fortalecer la matriz entre las fibras (Figura 1.14.) para reducir las posibles fallas beneficiando aún más las propiedades de los nanocompuestos [62].



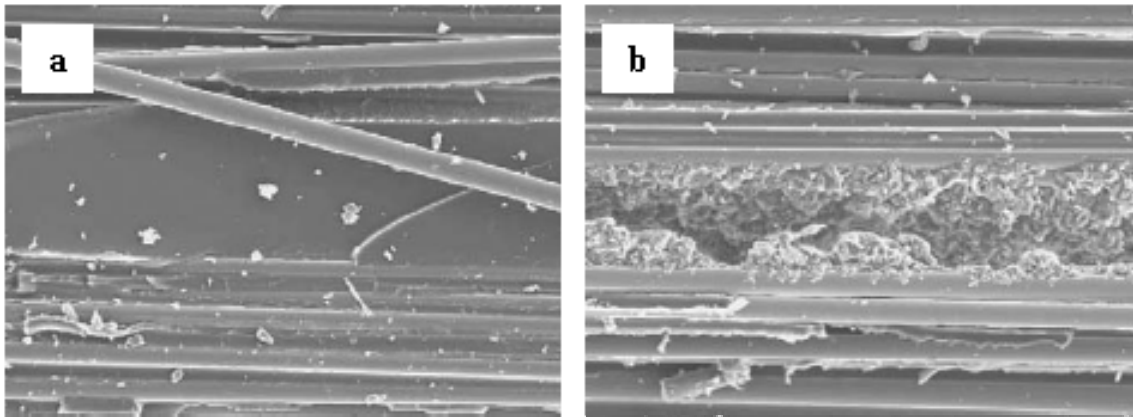
**Figura 1.14. Reforzamiento con nanopartículas de la matriz polimérica en un material compuesto con fibras largas.**

Yuan et al. [63], por ejemplo, obtuvieron incrementos del 14 % y 22 % en la resistencia y el módulo de flexión de un nanocompuesto de resina poliéster insaturada, rectorita modificada y fibra de vidrio, al adicionar 2% en peso de la arcilla, respecto al material compuesto con resina y fibra de vidrio. La mejora en las propiedades del nanocompuesto se debió a la alta rigidez de la rectorita modificada y su dispersión uniforme en la resina poliéster insaturada, así como la formación de la estructura intercalada de la arcilla, que posiblemente redujeron la contracción de volumen de la resina poliéster insaturada durante la reacción de curado.



---

Igualmente Lin et al. [64] obtuvieron nanocompuestos intercalados de resina epóxica, MMT modificada y fibra de vidrio, con aumentos significativos en el módulo de flexión y la resistencia al impacto a una concentración de 5 % en peso de montmorillonita modificada (Cloisite 15A). Los autores observaron que las arcillas fueron dispersadas entre la superficie y los intersticios que había entre las fibras. Como se observa en la Figura 1.15, las imágenes de SEM del nanocompuesto revelan una superficie rugosa en la zona de la fractura producida por la introducción de la arcilla. Los autores creen que la energía requerida para romper el material compuesto depende de las propiedades de la matriz y la interfase entre la matriz y la fibra de vidrio.



**Figura 1.15. Imágenes de SEM de la zona de fractura de la prueba de impacto de los materiales compuestos con diferentes cargas de arcilla: (a) 0 % arcilla y (b) 5 % en peso de arcilla (figura tomada con permiso de Elsevier) [64].**

---

## Capítulo 2

### **Planteamiento del problema**

La aguja hipodérmica ha logrado salvaguardar la vida de millones de personas al usarse en la aplicación de drogas y vacunas, sin embargo la maravilla médica también ha traído consigo una gran cantidad de decesos por su uso inadecuado. Los 16 billones de inyecciones administradas en los países desarrollados cada año causan 21 millones de casos de hepatitis “B”, 2 millones de casos de hepatitis “C” y 260,000 casos de VIH, según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS). Para solucionar este problema se plantea una posible alternativa: agujas de polímero para reemplazar a las costosas agujas de acero inoxidable. La punta de las agujas poliméricas se pueden quemar fácilmente para hacer imposible su reuso, eliminando de esta manera la disposición inadecuada de las mismas. Además su proceso de elaboración es relativamente más simple que las de acero inoxidable.

---

## **2.1. Objetivos**

### **2.1.1. Objetivo general:**

- Obtener nanocompuestos de resina poliéster insaturada y arcilla montmorillonita suspendida en agua.

### **2.1.2. Objetivos particulares:**

- Estudiar el efecto de la adición de la montmorillonita (sin modificar, químicamente modificada y suspendida en agua) en las propiedades mecánicas de la resina poliéster.
- Determinar la influencia de la montmorillonita y de la montmorillonita suspendida en agua en las propiedades mecánicas y térmicas así como el efecto en la temperatura de gelado en un material nanocompuesto con base en resina poliéster insaturada.
- Analizar el efecto de la montmorillonita y de la montmorillonita suspendida en agua en las propiedades mecánicas de la resina poliéster insaturada reforzada con fibra de vidrio, a través de la obtención de perfiles por el método de pultrusión.
- Analizar la viabilidad de los microperfiles elaborados para sustituir las agujas que se utilizan en los catéteres mediante pruebas de punción, como un primer acercamiento.

## **2.2 Originalidad**

Debido a la presencia de grupos polares y grupos terminales hidrofílicos, las resinas poliéster presentan una alta sensibilidad a la hidrólisis, comparadas, por ejemplo, con las resinas viniléster que contienen ésteres metacrílicos. En tales materiales, la escisión de la cadena puede tener una fuerte consecuencia directa en las propiedades mecánicas, ya que conduce a fisuras capaces de limitar seriamente la durabilidad de toda la estructura de los materiales compuestos por resina poliéster y fibra de vidrio.

---

Adicionalmente numerosos daños pueden resultar de la difusión y la absorción de agua como son pérdida de adhesión, producción de grietas, burbujas, degradación o modificación de los polímeros, fragilidad y cambios en las propiedades de los productos protegidos por los materiales poliméricos.

.La originalidad de esta investigación radica precisamente en la inclusión de agua y arcilla montmorillonita para la obtención de un nanocompuesto. Contrario a lo reportado en la literatura en relación a los posibles daños causados por la presencia de agua, en este caso sirvió primero para exfoliar la MMT y enseguida para lograr una distribución homogénea de la arcilla en la matriz polimérica. Aunado a esto, no hubo falla en la adhesión de la fibra de vidrio y la resina ya que se obtuvo una mejora en el módulo de flexión de los microperfiles obtenidos con resina poliéster, arcilla suspendida en agua, y fibra de vidrio.

### **2.3. Hipótesis**

- La suspensión de la montmorillonita en agua propiciará una distribución homogénea de la montmorillonita en la matriz polimérica, permitirá la expansión del espacio interlaminar y la intercalación de la resina poliéster, y aumentará el tiempo de gelado de la resina. Todo esto se verá reflejado en una mejora en las propiedades mecánicas y térmicas de la resina poliéster.
- La intercalación de la montmorillonita contrarrestará el encogimiento de la resina poliéster.
- La organofilización de la montmorillonita hará compatible la nano-arcilla con la matriz polimérica.
- El uso combinado de un refuerzo nanométrico como la montmorillonita y un relleno micrométrico como la fibra de vidrio, producirá un nanocompuesto con mejores propiedades mecánicas en relación al material compuesto con resina poliéster y fibra de vidrio.
- El microperfil fabricado con un módulo de flexión cercano al de la aguja de acero inoxidable podría servir como su reemplazo.

---

## Capítulo 3

### Experimentación

#### 3.1. Metodología general

##### Pruebas con resina poliéster y arcilla montmorillonita

1. Modificación química de la arcilla con ácido aminoundecanoico (MMT-AUA).
2. Mezclado mecánico de montmorillonita y agua (MMT/W).
3. Elaboración de la muestra testigo (resina poliéster sin montmorillonita, UP).
4. Elaboración de muestras utilizando una concentración de 0.84 (1 phr), 1.68 (2 phr), 2.52 (3 phr), 3.32 (4 phr) y 4.20 % en peso (5 phr) de arcilla para cada uno de los siguientes sistemas:
  - a) UP-MMT (resina poliéster y montmorillonita).
  - b) UP-MMT-AUA (resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico).
  - c) UP-MMT/W (resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua).
5. Pruebas mecánicas (ensayo a la flexión y a la tensión).
6. Elección de muestras con los valores más altos del módulo de flexión y del módulo elástico respecto a la muestra testigo (UP).
7. Caracterización de muestras mediante XRD, TEM, SEM y TGA de los sistemas UP-MMT y UP-MMT/W.
8. Análisis reológico y XPS de los sistemas seleccionados.

##### Obtención de perfiles con fibra de vidrio y los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W por el método de pultrusión.

1. Pruebas en el equipo de pultrusión para definir la temperatura de curado.
2. Obtención del perfil testigo (UP y fibra de vidrio).

- 
3. Obtención de los perfiles utilizando fibra de vidrio como macro refuerzo, UP-MMT y UP-MMT/W cada una por separado y en 5 diferentes concentraciones de montmorillonita (0.84, 1.68, 2.52, 3.32 y 4.20 % en peso).
  4. Pruebas mecánicas (ensayo a la flexión).
  5. Microscopía electrónica de barrido para los diferentes perfiles obtenidos.

### **3.2. Materiales**

La resina que se utiliza es una resina poliéster insaturada isoftálica neopentílica MI 49 (UP) con una viscosidad de 5 Pa·s, gravedad específica a 25 ° C de 1.10 y con 75% de sólidos. El agente de “entrecruzamiento” es el monómero de estireno, el iniciador es peróxido de metil etil cetona (MEKP) al 50% y el promotor es octoato de cobalto al 6%, de la compañía Poliformas Plásticas S.A., y se utilizan sin ningún tratamiento. Las cantidades que se utilizan de estireno, peróxido de metil etil cetona y de octoato de cobalto se encuentran dentro del intervalo de las recomendadas por el fabricante (12.4 %, 0.84 % y 0.42 % en peso, respectivamente).

La arcilla es montmorillonita sódica (MMT) de Nanocor y se utiliza como se recibe. Esta arcilla color canela tiene una capacidad de intercambio catiónico de 135 meq/100 g; relación longitud/espesor entre 300 y 500; gravedad específica de 2.6 y tamaño promedio de partícula de 22  $\mu$  [65].

La fibra de vidrio en su presentación de “roving”, son mechas ensambladas sin torsión, de hilos de vidrio de 10  $\mu$  de diámetro, embobinados en formato cilíndrico. Esta fibra posee un agente de acople a base de silano que la hace compatible con las resina poliéster insaturada y es de la compañía Saint-Gobain Vidrios, S.A.

El ácido 11-aminoundecanoico (AUA) es de la compañía Aldrich y se usa como se recibe.

---

### 3.3. Equipo

En la determinación de las pruebas mecánicas se aplica la norma D638 ASTM para el ensayo a tensión con una velocidad de cruceta de 5.08 mm/min, y la norma D790 ASTM para el ensayo a flexión con una velocidad de cruceta de 5.0 mm/min. Las pruebas se realizan en una máquina de pruebas universal marca INSTRON, modelo 1125; para los perfiles obtenidos por pultrusión se realiza el ensayo a flexión según los lineamientos del código ANSI/ADA especificación No. 27-1993, con una velocidad de la cruceta de 1mm/min.

La distancia interlaminar entre las láminas de la montmorillonita fue determinada en un Brucker-AXSD8-Advanced X-ray Diffractometer con una longitud de onda de 1.5418 Å CuK $\alpha$  a 35 KV y 30 mA.

Las zonas fracturadas de las probetas sometidas a tensión y a flexión se observan por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estas probetas se cortan con un ultra-microtomo con cuchilla de diamante y los cortes son analizados con un microscopio Carl Zeiss modelo EM910 con un voltaje de aceleración de 120 kV.

La morfología se realiza con un microscopio electrónico de barrido marca Leica, modelo Stereoscan-440. Se utilizan muestras cubiertas de oro y se toman para su estudio la zona fracturada de las probetas que se probaron en el ensayo a tensión.

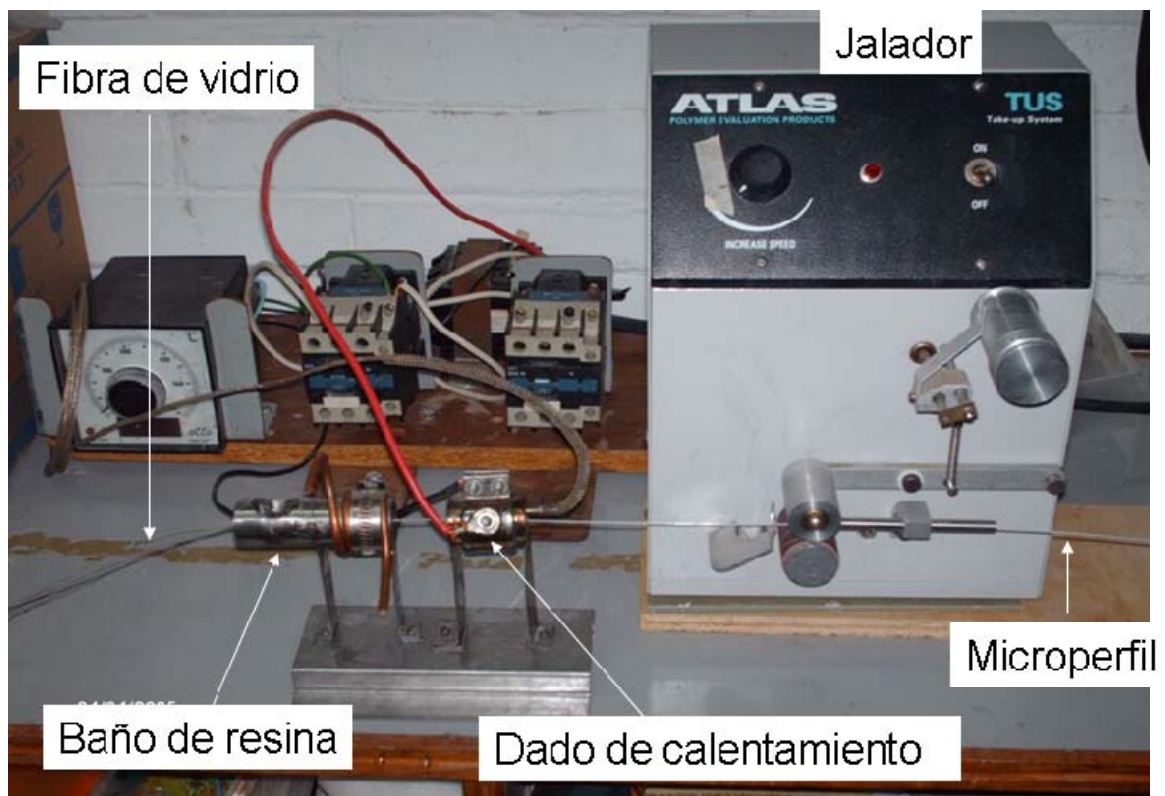
La determinación de la pérdida de masa se lleva a cabo con un equipo de análisis termogravimétrico modelo TA-Instruments-2910 en un rango de calentamiento de 25°C a 500°C y atmósfera de nitrógeno.

Los análisis reológicos se determinan con un reómetro TA-AR-1000 de esfuerzo controlado utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y una separación entre ellos de 0.75 mm, y un accesorio cono y plato de 40 mm de diámetro y ángulo del cono de 2°.

Para el análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X, XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Se utilizó un sistema de ultra alto

vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD, y una fuente de rayos X de Al  $K_{\alpha}$  ( $h\nu= 1486.6\text{eV}$ ) a 23 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 12.5 kV.

El equipo de pultrusión (Figura 3.1) fue fabricado en el Instituto de Investigaciones en Materiales, con excepción del equipo de jalado (Take-up system) que es de Atlas Polymer Evaluation Products. El diámetro del dado de calentamiento es de 0.9 mm.



**Figura 3.1. Equipo de pultrusión construido en el Instituto de Investigaciones en Materiales.**

### 3.4. Procedimientos

#### 3.4.1. Modificación química de la arcilla

La MMT se organofiliza con la sal del ácido 11-aminoundecanoico esperando que sucedan dos eventos, primero la apertura del espacio interlaminar para facilitar la



---

introducción del prepolímero; segundo la interacción de los grupos –COOH del catión orgánico con la parte polar del prepolímero mediante puentes de hidrógeno. Estos hechos propiciarían una posible intercalación y posterior exfoliación de la MMT modificada en la matriz polimérica con lo cual se obtendría un nanocompuesto con mejores propiedades mecánicas.

Así, en un litro de agua destilada y temperatura de 80°C, se ponen 5.43 g de ácido 11-aminoundecanoico (AUA) y se adiciona lentamente 2.25 ml de HCl al 37 % en peso para la formación de la sal de amonio. En 6 litros de agua destilada que se encuentra a 80°C, se dispersan 20g de MMT con agitación vigorosa. La disolución del la sal de amonio se agrega a esta dispersión y se vuelve a agitar durante 45 minutos. La arcilla intercalada se decanta y filtra. El filtrado es lavado con agua caliente y secado a una temperatura de 40°C en vacío. Finalmente la arcilla es molida y pasada a través de un tamiz de 37 micrones.

### **3.4.2. Preparación de las muestras con resina poliéster y montmorillonita**

Una reacción de entrecruzamiento más homogénea del prepolímero en el interior y exterior de la arcilla se logra si se utiliza un método de mezclado secuencial [9,32]. En el primer paso, se mezcla la resina poliéster insaturada con la montmorillonita para pre-intercalarla, en el segundo paso se adiciona el monómero y el iniciador, y en el tercer paso se agrega el promotor a la mezcla para dejar curar a temperatura ambiente.

La muestra testigo (UP) se prepara agregando 12.4 % en peso de monómero de estireno y 0.84 % en peso de iniciador (MEKP) a la resina, se agita mecánicamente y se aplica vacío durante 2 minutos; a esta mezcla se le añade 0.42 % del promotor (octoato de cobalto) y se agita, se vacía a los moldes de silicón (fabricado de acuerdo a las normas D638 y D790 ASTM) para obtener las probetas de tensión y de flexión, y se deja curar a temperatura ambiente.

Las muestras elaboradas con montmorillonita (UP-MMT) y con montmorillonita modificada con ácido amimoundecanoico (UP-MMT-AUA) se preparan de la siguiente manera: se agrega 0.84 % en peso de MMT ó MMT-AUA a la resina y se agita mecánicamente; se adiciona 12.4 % en peso de estireno y después 0.84 % en peso de

---

iniciador (MEKP) y se aplica vacío durante 2 minutos; a esta mezcla se le añade 0.42 % del promotor (octoato de cobalto) y se agita, se vacía al molde y se deja curar a temperatura ambiente.

Wang et al. [59, 60], utilizaron agua para hinchar la MMT, esta agua posteriormente la sustituyeron por alcohol o acetona y agregaron un agente silanzante para modificar la arcilla, incorporaron después la MMT modificada a la resina y posteriormente polimerizaron para obtener el nanocompuesto epóxico. En este estudio una vez que se le agregó agua a la montmorillonita sódica se incorporó a la resina poliéster (UP-MMT/W) mediante agitación mecánica; el agua utilizada permite abrir el espacio interlaminar de la MMT facilitando la introducción del prepolímero en la galería de la arcilla. Ya que se alcanzan temperaturas de hasta 185°C al llevarse a cabo la polimerización, esta agua termina evaporándose.

La muestra que contienen montmorillonita suspendida en agua (UP-MMT/W) se prepara agregando primero 1.26 % de agua a 0.84 % en peso de MMT y se agita hasta la total exfoliación de la arcilla, después se agrega la resina poliéster y se agita; se adiciona 12.4 % en peso de estireno y después 0.84 % en peso de iniciador (MEKP) y se aplica vacío durante 2 minutos. A esta mezcla se le añade 0.92 % en peso del promotor (octoato de cobalto) y se agita mecánicamente, se vacía al molde y se deja curar a temperatura ambiente.

Se utilizan concentraciones de 0.84, 1.68, 2.52, 3.32 y 4.20 % en peso de MMT, y la cantidad proporcional de agua y promotor para MMT/W, para cada una de las muestras elaboradas. La concentración de monómero, iniciador y promotor se mantienen constantes para UP-MMT y UP-MMT-AUA, es decir 12.4 %, 0.84 % y 0.42 % en peso respectivamente.

### **3.4.3. Preparación de microperfiles con resina poliéster, montmorillonita y fibra de vidrio por el método de pultrusión**

La muestra testigo se prepara agregando 12.4 % en peso de monómero de estireno y 0.84 % en peso de iniciador (MEKP) a la resina poliéster, se agita mecánicamente y se aplica vacío durante 2 minutos; esta mezcla se transfiere al tanque

---

de resina a través del cual se hace pasar primero la fibra de vidrio y después a través del dado de calentamiento con ayuda del jalador, para curar la resina y así obtener los perfiles sólidos.

Los perfiles elaborados con UP-MMT se preparan de la siguiente manera: se agrega 0.84 % en peso de montmorillonita sin modificar a la resina poliéster y se agita mecánicamente, se adiciona 12,4 % en peso de estireno y después 0.84 % en peso de iniciador (MEKP) se agita y se aplica vacío por 2 minutos; esta mezcla se transfiere al tanque de resina a través del cual se hacen pasar primero la fibra de vidrio y después a través del dado de calentamiento con ayuda del jalador, para curar la resina y así obtener los perfiles sólidos.

Los perfiles con MMT/W se preparan adicionando 0.92 % en peso de agua a 0.84 % en peso de MMT sódica, después se agrega la resina y se sigue el procedimiento descrito anteriormente.

Se utilizan concentraciones de 0.84, 1.68, 2.52, 3.32 y 4.20 % en peso de MMT, y la cantidad proporcional de agua. La concentración de iniciador y monómero se mantiene constante para todos los perfiles, 0.84 % y 12.4 % en peso, respectivamente.

Las condiciones del equipo de pultrusión, que se determinaron experimentalmente, fueron:

- Temperatura del dado de calentamiento: 130°C
- Velocidad de jalado: 40 mm/min
- Porcentaje de fibra de vidrio: 61 % en peso

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Muestras elaboradas con resina poliéster y arcilla montmorillonita.

#### 4.1.1. Ensayo a la flexión

Como se puede observar en la Tabla 4.1, la resistencia a la flexión y el módulo de flexión aumentan conforme aumenta la cantidad de MMT, logrando una mejora de hasta un 43 % en el módulo y del 27 % en la resistencia cuando la concentración es de 4.2 % en peso en relación a la muestra elaborada solamente con resina poliéster (830 MPa y 31.3 MPa respectivamente). Cuando se tiene una concentración de 3.32% y 4.2 % en peso de MMT se llega al umbral de reforzamiento de cargas micrométricas lo que propicia un aumento notable en la resistencia a la fractura y el módulo de flexión de la resina poliéster. Es decir, a partir de un contenido de arcilla de 3.32% en peso, el efecto reforzante de la MMT en la resina poliéster es remarcado si se compara con los valores de resistencia y módulo menores a esta concentración.

Los datos de resistencia a la flexión se registran como resistencia de fluencia en flexión debido a que las muestras no se rompieron en el ensayo.

**Tabla 4.1. Módulo de flexión, resistencia y % deformación de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita.**

UP-MMT		Resistencia de fluencia (MPa)	Deformación (%)	Módulo de flexión (MPa)
Concentración de arcilla (% en peso)	(phr)			
0.00	0	31.3 ( $\pm 0.2$ )	3.9 ( $\pm 0.2$ )	830 ( $\pm 8$ )
0.84	1	33.4 ( $\pm 0.6$ )	3.7 ( $\pm 0.2$ )	884 ( $\pm 4$ )
1.68	2	33.7 ( $\pm 1.4$ )	4.0 ( $\pm 0.2$ )	878 ( $\pm 55$ )
2.52	3	36.7 ( $\pm 1.1$ )	4.1 ( $\pm 0.1$ )	905 ( $\pm 66$ )
3.32	4	39.1 ( $\pm 2.3$ )	3.6 ( $\pm 0.04$ )	1163 ( $\pm 41$ )
4.20	5	39.8 ( $\pm 0.9$ )	3.4 ( $\pm 0.04$ )	1189 ( $\pm 44$ )

En la Tabla 4.2 se observa que tanto la resistencia como el módulo de flexión de UP-MMT/W (en todas sus concentraciones) es mayor que la muestra testigo; se aprecian aumentos del 32 % y del 13 % en la resistencia, así como del 57 % y del 120 % en el módulo cuando se usa una concentración de 0.84 % y 4.2 % en peso respectivamente. Estos notables resultados pueden estar relacionados a la dispersión e intercalación de la arcilla. Las propiedades mejoradas a estos contenidos de relleno atestiguan bajas concentraciones de esfuerzo debido a que hay pocos aglomerados y una distribución homogénea de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Además la intercalación de la resina en las galerías de la arcilla produce una alta interacción arcilla-polímero. Con áreas grandes de contacto se produce una eficiente transferencia de esfuerzos entre ambas partes que resulta en una mejorada resistencia a la flexión y módulo de flexión [52].

**Tabla 4.2. Resistencia, % deformación y módulo de flexión de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua.**

Concentración de arcilla		Resistencia de fluencia (MPa)	Deformación (%)	Módulo de flexión (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	31.3 ( $\pm 0.2$ )	3.9 ( $\pm 0.2$ )	830 ( $\pm 8$ )
0.84	1	41.3 ( $\pm 0.9$ )	3.2 ( $\pm 0.05$ )	1296 ( $\pm 93$ )
1.68	2	40.2 ( $\pm 0.9$ )	3.4 ( $\pm 0.1$ )	1202 ( $\pm 66$ )
2.52	3	30.0 ( $\pm 1.1$ )	3.0 ( $\pm 0.1$ )	959 ( $\pm 10$ )
3.32	4	33.2 ( $\pm 1.9$ )	3.1 ( $\pm 0.1$ )	1094 ( $\pm 46$ )
4.20	5	35.5 ( $\pm 1.2$ )	1.9 ( $\pm 0.05$ )	1821 ( $\pm 15$ )

En relación a la muestra UP-MMT-AUA, hay una mínima mejoría en el módulo (8 %) cuando se utiliza una concentración de 1.68 % en peso, obteniéndose módulos inferiores para las demás concentraciones como se aprecia en la Tabla 4.3. Esto se puede deber a que exista una pequeña interacción entre el catión orgánico (ión carboxilamonio) de la arcilla modificada y los grupos polares de la matriz polimérica, pero en mayor concentración esta arcilla se agrupa para formar tactoides y en

consecuencia ocurre una separación de fases, disminuyendo la resistencia a la flexión y el módulo de flexión.

**Tabla 4.3. Resistencia, % deformación y módulo de flexión de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico.**

UP-MMT-AUA				
Concentración de arcilla		Resistencia de fluencia (MPa)	Deformación (%)	Módulo de flexión (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	31.3 ( $\pm 0.2$ )	3.9 ( $\pm 0.2$ )	830 ( $\pm 8$ )
0.84	1	34.5 ( $\pm 1.1$ )	4.6 ( $\pm 0.1$ )	751 ( $\pm 40$ )
1.68	2	37.8 ( $\pm 1.3$ )	4.2 ( $\pm 0.04$ )	900 ( $\pm 32$ )
2.52	3	23.2 ( $\pm 0.6$ )	4.4 ( $\pm 0.1$ )	528 ( $\pm 26$ )
3.32	4	22.6 ( $\pm 2.2$ )	4.7 ( $\pm 0.05$ )	480 ( $\pm 51$ )
4.20	5	22.0 ( $\pm 1.9$ )	4.6 ( $\pm 0.1$ )	455 ( $\pm 46$ )

#### 4.1.2. Ensayo a la tensión

Para UP-MMT prácticamente la resistencia a la tensión y el módulo de Young no muestran cambios significativos e incluso en algunos casos es menor que el testigo (ver Tabla 4.4) debido a que es difícil dispersar en la resina poliéster la arcilla cuyas láminas de silicato muestran una fuerte atracción, por tanto su efecto reforzante es pobre y su interacción es débil y sólo juega el papel de microrelleno en la matriz polimérica. [36, 40].

Las nanoarcillas son muy difíciles de dispersar debido a su gran área superficial lo cual aumenta, en gran medida, las interacciones electrostáticas entre las partículas. Se ha demostrado [66] que las fuerzas de van der Waals son las fuerzas primarias que mantienen unida a las láminas de arcilla y que estas interacciones son muy fuertes pero solamente a una distancia de 0.5 nm. Estas fuerzas deben de ser vencidas durante el procesamiento de los nanocompuestos para exfoliar la arcilla en láminas individuales.

**Tabla 4.4. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita.**

UP-MMT				
Concentración de arcilla		Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Módulo de Young (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	28.0 ( $\pm 1.2$ )	11.5 ( $\pm 3.2$ )	727 ( $\pm 6$ )
0.84	1	24.6 ( $\pm 0.4$ )	7.2 ( $\pm 0.5$ )	645 ( $\pm 28$ )
1.68	2	28.2 ( $\pm 0.1$ )	8.0 ( $\pm 1.3$ )	768 ( $\pm 34$ )
2.52	3	28.2 ( $\pm 0.3$ )	7.8 ( $\pm 0.8$ )	729 ( $\pm 11$ )
3.32	4	29.0 ( $\pm 0.2$ )	8.4 ( $\pm 0.7$ )	780 ( $\pm 32$ )
4.20	5	25.5 ( $\pm 0.2$ )	6.7 ( $\pm 0.7$ )	722 ( $\pm 24$ )

Para las muestras MMT/W se obtiene un módulo de Young de 978 MPa, cuando se adicionan 4.2 % en peso a la resina poliéster, lo que representa una mejora del 34 % respecto a la UP (727 MPa), como se muestra en la Tabla 4.5. Esto se debe a que las nanoarcillas son resistentes a la deformación debido a su alto módulo. Por lo tanto, cuando una matriz relativamente más suave es reforzada con tal relleno, la matriz adyacente a la nanoarcilla se vuelve muy restringida mecánicamente [67]. El aumento en el módulo va acompañado con una reducción en la deformación en la fractura en relación a la muestra testigo, esta respuesta es característica de materiales reforzados con materiales rígidos y es particularmente notable para nanocompuestos intercalados [1]. La reducción en la deformación se relaciona con la formación de tactoides que pueden actuar como concentradores de esfuerzos, conduciendo a una reducción en la ductilidad [68].

La resistencia a la tensión y el módulo de Young tienen un máximo (34.9 MPa y 1171 MPa) a una concentración de 1.68 % en peso, que decrece porque en mayor cantidad las partículas de arcilla se encuentran a una menor distancia una de la otra por lo cual coalescen formando aglomerados más grandes que demeritan la resistencia mecánica de la resina. En cuanto a la deformación, esta muestra presenta valores más bajos respecto a UP-MMT debido a un grado más alto de adhesión de la arcilla con la

matriz [36]. El papel de las láminas de silicato es similar a aquel de la fibra de vidrio en materiales compuestos; debido a que el espesor de las láminas es mucho más pequeño que el diámetro de la fibra de vidrio se logra un buen efecto de reforzamiento que se refleja en un incremento en la resistencia a la tensión [40] (ver Tabla 4.5). Adicionalmente, los grupos hidroxilo existentes en la arcilla interactúan con la partes polares [69] que se encuentran presentes en la resina poliéster a través de la formación de puentes de hidrógeno [70] (ver Figura 4.9.).

**Tabla 4.5. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua.**

UP-MMT/W				
Concentración de arcilla		Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Módulo de Young (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	28.0 (±1.2)	11.5 (±3.2)	727 (±6)
0.84	1	25.7 (±6.4)	4.9 (±1.7)	853 (±1)
1.68	2	34.9 (±0.7)	4.1 (±0.2)	1171 (±25)
2.52	3	31.9 (±6.0)	4.6 (±1.0)	1063 (±1)
3.32	4	25.2 (±0.8)	4.2 (±0.3)	889 (±60)
4.20	5	24.0 (±0.5)	3.6 (±0.2)	978 (±14)

En la Tabla 4.6 se puede observar que casi todos los valores de resistencia a la tensión y módulo de Young para UP-MMT-AUA son inferiores a los de la resina poliéster pura. A pesar de que la MMT se modifica para hacerla organofílica, no se logra la interacción entre la parte orgánica de la arcilla (ión carboxilamónio) y la matriz polimérica. Adicionalmente, se cree que el organocación, que posee una longitud de cadena relativamente grande, se encuentra en forma paralela a la lámina de silicato formando mono o bicapas, y que los grupos -COOH terminales están interactuando con los -OH de la otra lámina que forma la galería (a través de puentes de hidrógeno), impidiendo la intercalación del prepolímero. [71].



**Tabla 4.6. Resistencia, % deformación y módulo de Young de las muestras elaboradas con resina poliéster y montmorillonita modificada con ácido aminoundecanoico.**

UP-MMT-AUA				
Concentración de arcilla		Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación en la fractura (%)	Módulo de Young (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	28.0 ( $\pm 1.2$ )	11.5 ( $\pm 3.2$ )	727 ( $\pm 6$ )
0.84	1	30.1 ( $\pm 1.1$ )	9.1 ( $\pm 0.5$ )	738 ( $\pm 52$ )
1.68	2	20.2 ( $\pm 1.0$ )	7.8 ( $\pm 3.0$ )	572 ( $\pm 30$ )
2.52	3	21.4 ( $\pm 0.6$ )	9.1 ( $\pm 1.2$ )	513 ( $\pm 38$ )
3.32	4	24.3 ( $\pm 1.5$ )	10.2 ( $\pm 2.5$ )	639 ( $\pm 89$ )
4.20	5	23.0 ( $\pm 0.5$ )	6.4 ( $\pm 1.2$ )	665 ( $\pm 50$ )

Para la caracterización de los compuestos obtenidos solamente se considerará los sistemas UP-MMT y UP-MMT/W que mostraron módulos igual o más altos que el de resina poliéster pura, y se tomará la máxima concentración de arcilla utilizada, es decir 4.2 % en peso (5 phr), para realizar la comparación entre ambos sistemas y el testigo (UP).

#### 4.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 4.1 muestra las curvas de difracción de rayos X de UP-MMT, UP-MMT/W y MMT. Se puede ver que el pico de difracción característico de la montmorillonita sódica aparece a un ángulo de  $2\theta = 6^\circ$  correspondiente a un espaciamiento basal de 1.46 nm, más grande que el reportado (1.23 nm) debido a la presencia de varias capas moleculares de agua adsorbidas en sus láminas. Los patrones de rayos X de la UP-MMT y de la UP-MMT/W exhiben un pico ancho y débil  $2\theta = 5.7^\circ$  con un espaciamiento basal de 1.55 nm y 1.56 nm respectivamente. El cambio del pico a un ángulo más bajo y una reducción en la intensidad indican, al menos, un nanocompuesto intercalado con un aumento en la separación de las láminas y un contenido reducido de láminas apiladas [72].

Un desplazamiento hacia ángulos más bajos y un pico ancho podría sugerir una intercalación de las láminas de arcilla. Incluso si el pico (en el plano 001) no es visible, puede esperarse una buena exfoliación de las láminas en la resina poliéster. Sin embargo los patrones de difracción de rayos X pueden no revelar totalmente los niveles de intercalación o exfoliación. Por ejemplo, la concentración de la arcilla puede influenciar los patrones de XRD. Algunas partículas no exhiben señales bien definidas por lo que es difícil determinar la intensidad y forma de los picos. Estas consideraciones hacen que la información proporcionada por XRD sea solamente una aproximación de la nanoestructura. De aquí, XRD es a menudo suplida o complementada con otras técnicas de caracterización tales como microscopía óptica o TEM, las cuales suministran una visualización directa de la morfología y de la distribución espacial de las láminas de la arcilla [15].

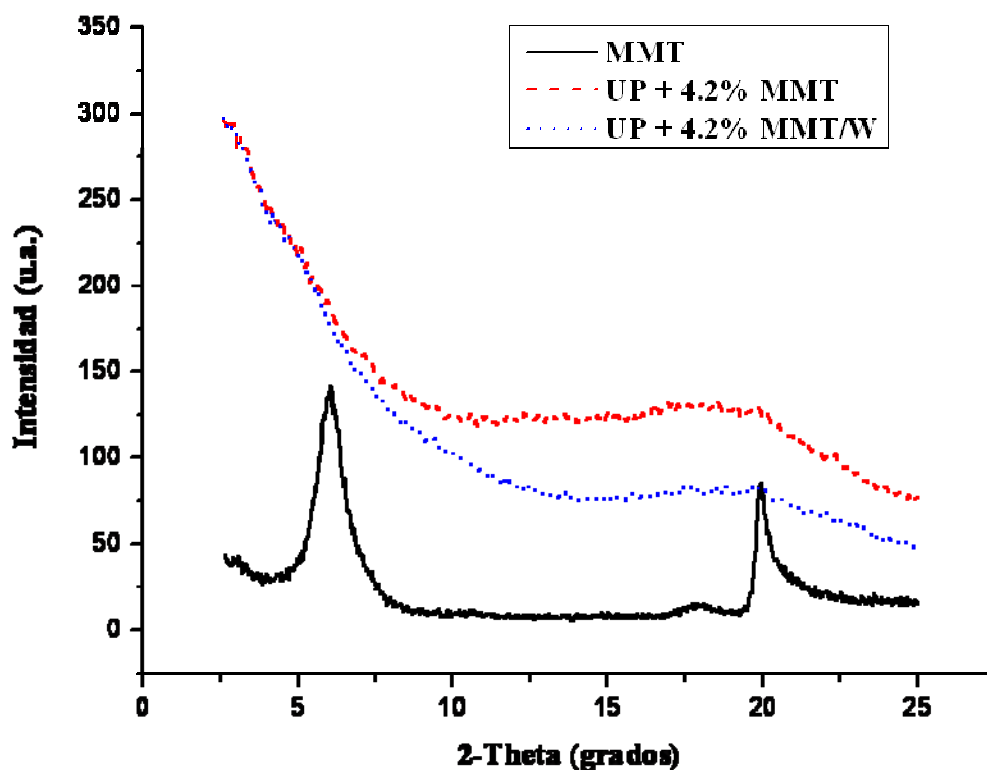


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X para las muestras UP-MMT y UP-MMT/W con una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de arcilla, además de la MMT.

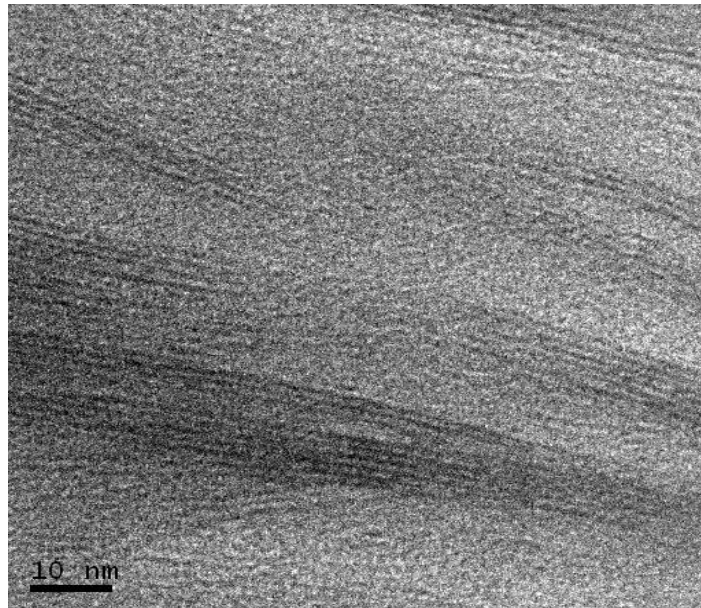
---

#### 4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite delinear de una manera más completa la morfología de los nanocompuestos. Es importante considerar la estructura jerárquica de las láminas de arcilla como un prelude para comprender la morfología de los nanocompuestos, evidenciada en las micrografías [37]. La arcilla montmorillonita se encuentra formada por estructuras ordenadas, en las cuales las láminas de silicato pueden ser consideradas como la unidad básica estructural. Varias láminas que se encuentran cara a cara con un catión en medio de ellas, conducen a un apilamiento y una aglomeración de estos apilamientos conduce a su vez a partículas micrométricas microscópicamente observables. Por lo tanto, cada partícula macroscópica de arcilla se encuentra realmente constituida de muchas láminas de silicato individuales. En consecuencia, la formación de nanocompuestos involucra el rompimiento y dispersión de los apilamientos de las láminas seguido por la separación del espacio interlaminar por la matriz polimérica [37].

La micrografía (Figura 4.3) fue tomada de la muestra UP-MMT/W con un contenido de 4.2 % en peso de arcilla suspendida en agua. En esta imagen las líneas oscuras son las láminas de silicato de la MMT de 1 nanómetro de espesor aproximadamente. Se observan arreglos de tres, cinco y seis láminas de silicato intercaladas por la resina poliéster que conservan una estructura ordenada, confirmando el análisis realizado con difracción de rayos X (XRD).

El agua agregada inicialmente a la arcilla aumenta la separación que hay entre las láminas de silicato, facilitando la introducción de la resina poliéster entre las galerías. Durante la polimerización “in situ” las galerías de la arcilla son separadas por la UP, la cual polimeriza entre las láminas de silicato formando estructuras intercaladas.



**Figura 4.2. Micrografía de TEM en la cual se muestran las láminas de silicato intercaladas en UP-MMT/W, a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.**

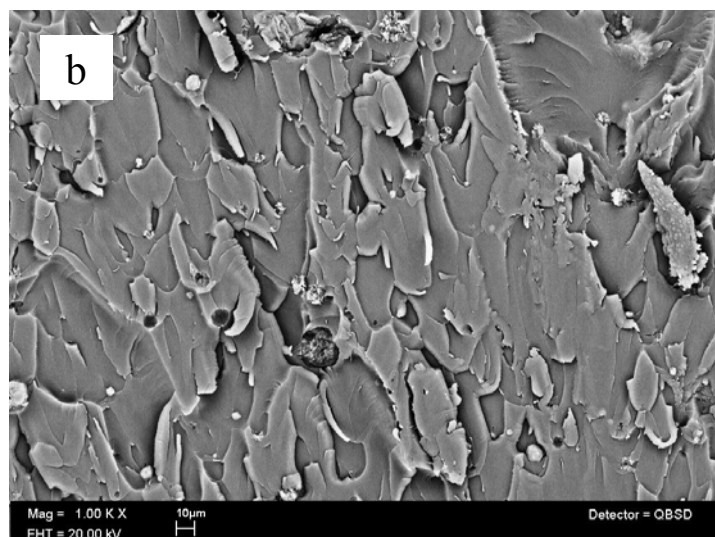
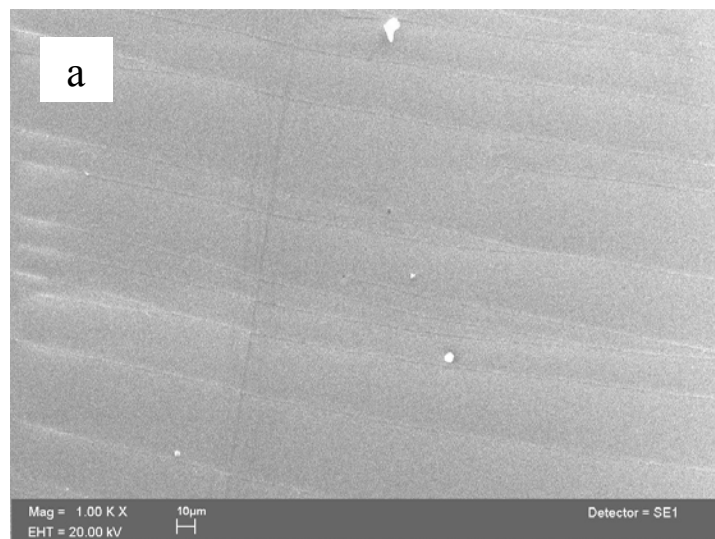
#### **4.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

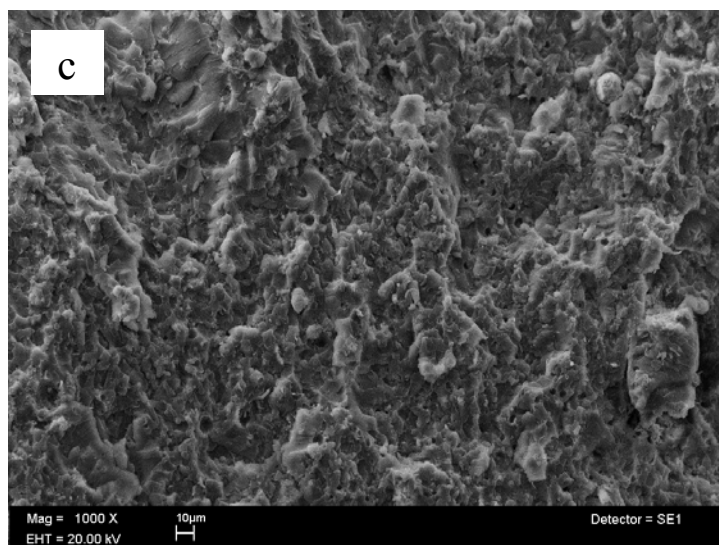
La Figura 4.3a. muestra la superficie de la fractura para la resina poliéster (UP) pura la cual revela, como era de esperarse, un comportamiento frágil y quebradizo caracterizado por áreas suaves y grandes marcas en forma de cintas en la dirección de la propagación de la fractura. Estas características son típicas para polímeros frágiles, donde la resistencia a la fractura es pobre.

En la Figura 4.3b. muestra la superficie de la fractura de la UP-MMT como una estructura parecida a hojuelas con aglomerados de arcilla que son segregados de la matriz polimérica. Para el caso en que relativamente grandes aglomerados de arcilla permanecieran en la matriz polimérica, la propagación de una grieta podría encontrar una concentración de esfuerzos y entonces inducir fácilmente la iniciación de la falla.

En contraste y como se observa en la Figura 4.3c., usando montmorillonita sódica suspendida en agua, se observa una morfología muy distinta a la de los otros sistemas, debido a la dispersión uniforme de la montmorillonita sódica en agua, en virtud de su hidrofiliidad, y subsecuente adición a la UP [73]. La superficie de la fractura es rugosa con finas facetas indicando la formación de enlaces entre la

nanoarcilla y la resina poliéster [74] Estos enlaces son atribuidos a los puentes de hidrógeno formados entre los grupos funcionales de la UP y los grupos hidroxilo de los bordes de la arcilla, que se ven favorecidos por la intercalación de la UP en las láminas de silicato. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) respalda lo anteriormente expuesto. Aún más, las láminas individuales de silicato son extremadamente fuertes con un módulo de Young entre 178 y 265 GPa [75], y es improbable que se rompan durante el crecimiento de la grieta, por lo cual obligan a la grieta a avanzar a lo largo de una ruta más tortuosa, aumentando la superficie de fractura [40] y en consecuencia la resistencia mecánica. Adicionalmente hay una reducción de la concentración de aglomerados de MMT porque se encuentran dispersos e intercalados en la resina poliéster. Esta expansión de las galerías de la arcilla podría proporcionar un mejor control en el volumen del encogimiento de la UP curada [76, 77].





**Figura 4.3.** Imágenes de SEM para UP (a), UP-MMT (b) y UP-MMT/W (c), las dos últimas a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.

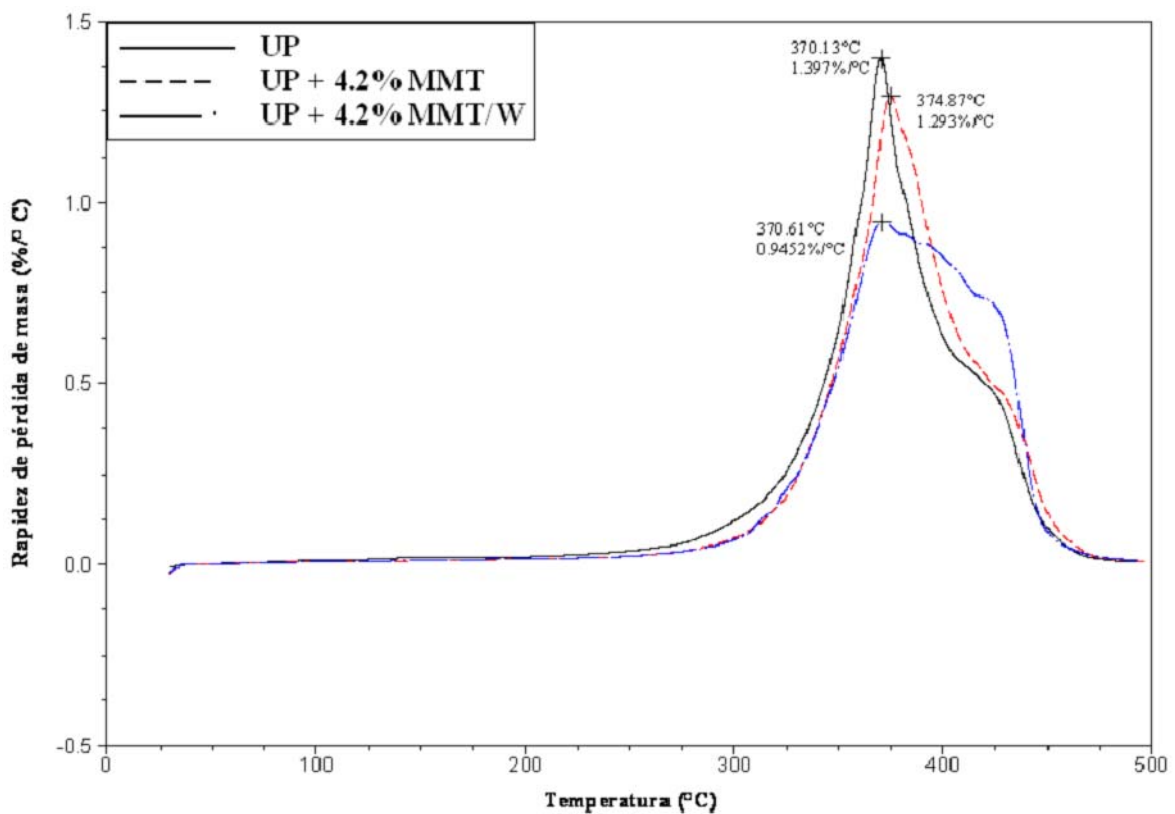
#### **4.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis de TGA de los tres sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W se muestran en la Tabla 4.7. Los sistemas UP-MMT y UP-MMT/W poseen una temperatura de degradación más alta que la resina poliéster. La intercalación o exfoliación de las nanoarcillas pueden retardar la degradación térmica debido a que existe una difusión de calor más baja hacia las moléculas poliméricas.

Como se observa en la Figura 4.4. la muestra de resina poliéster a la cual se le adicionó arcilla suspendida en agua exhibe una rapidez de descomposición más baja que la resina pura lo cual indica que la formación del nanocompuesto conduce a una buena estabilidad térmica [49]. Al parecer el aumento de la estabilidad térmica está relacionado a la existencia de láminas de arcilla exfoliadas o intercaladas, las cuales actúan como aislante y como barrera al transporte de masa para los productos volátiles generados durante la descomposición de la resina [15]. La estabilidad térmica mejorada de los nanocompuestos basados en nanoarcillas ha sido atribuida al efecto “blindaje” de láminas de arcilla bien dispersadas. La disminución en la rapidez de pérdida de masa puede ser atribuida a una disminución en permeabilidad o difusión de productos volátiles degradados debido a una matriz más compacta, en sistemas multilaminares intercalados. [78, 79].

**Tabla 4.7. Temperatura de degradación y rapidez de pérdida de masa para la UP, UP-MMT/W y UP-MMT.**

Muestra	Temperatura de degradación térmica ( °C )	Rapidez de pérdida de masa (% / °C)
UP	370.13	1.397
UP-MMT	374.87	1.293
UP-MMT/W	371.08	0.945

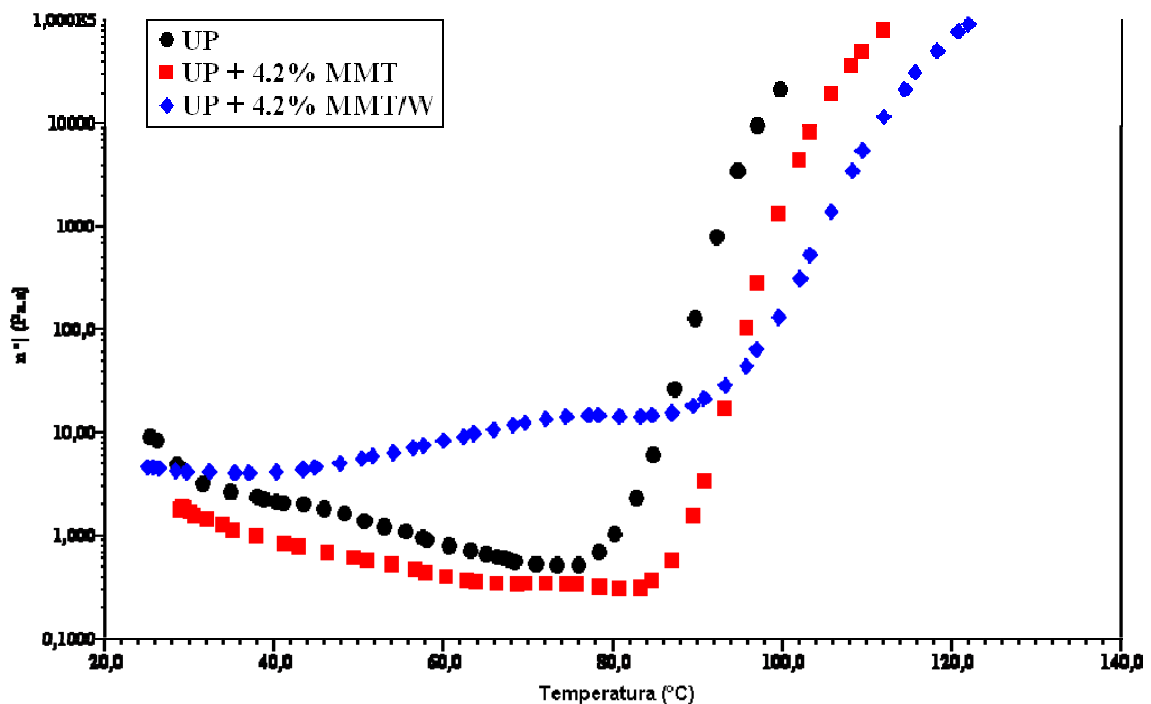


**Figura 4.4. Rapidez de pérdida de masa para la UP, UP-MMT/W y UP-MMT a una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT.**

#### 4.1.7. Análisis reológico

En la Figura 4.5. se presentan los resultados de la viscosidad compleja  $|\eta^*|$  bajo una prueba de barrido de temperatura para una rampa de calentamiento de 15°C/min. Bajo un flujo oscilatorio de pequeña amplitud, la deformación impuesta se estableció al 1 % (dentro del régimen lineal viscoelástico) y se usó una frecuencia angular de 5 rad/s en las pruebas. Estas condiciones aseguran que la estructura es preservada a lo largo del experimento. Como se observa, la temperatura para el inicio del proceso de formación

del gel pasó a una temperatura más alta (de 76°C a 85°C), debido al efecto de la arcilla suspendida. Se realizaron experimentos adicionales bajo flujo cortante simple para analizar el efecto del flujo sobre la estructura del material y se observó que el corte continuo retarda el proceso de formación del gel, de tal manera que la temperatura de gelación aumenta aún más (hasta 131°C), mientras que a bajo flujo oscilatorio, la estructura no se altera, promoviendo así el inicio de la gelación a una temperatura más baja.



**Figura 4.5. Gráfica de viscosidad compleja vs. temperatura para los diferentes sistemas (UP, UP-MMT y UP-MMT/W), donde se muestra la temperatura de inicio de la reacción de gelación.**

La temperatura de gelación (identificada como la temperatura en la cual hay un cambio abrupto en la pendiente de la viscosidad) aumenta en la muestra UP-MMT con respecto a la referencia UP (de 76° C a 85° C). La presencia de MMT modifica el tiempo de gelación de la resina, debido principalmente a la absorción del iniciador y promotor por la arcilla. Aún más, la estructura laminar de la MMT puede impedir la formación del gel [80]; de otra manera, cuando la MMT es exfoliada, se forma una estructura reticular, reflejando el incremento de las interacciones polímero-partícula, y por lo tanto el inicio de la temperatura de gelación aumenta considerablemente de 76° C a 93° C (cuando el contenido de MMT/W es de 4.2 % en peso o 5 phr) comparado con el sistema UP. Un



tiempo de gelación más largo genera estructuras más estables, expandidas e intercaladas [7].

La Figura 4.6. muestra la viscosidad en corte del sistema UP y el efecto de la adición de agua, MMT y MMT/W, a temperatura ambiente. La adición de MMT tiene poco efecto sobre la viscosidad de la UP pura y las curvas de viscosidad casi se traslapan en el sistema con arcilla. El efecto de la adición de agua solamente a la UP pura reduce la viscosidad, es decir, el agua sólo actúa como un lubricante. Sin embargo, la adición de la arcilla suspendida cambia el comportamiento reológico del sistema drásticamente, incrementando la viscosidad casi dos décadas a baja rapidez de corte (la viscosidad sube de 3 a 100 Pas) revelando la presencia de un esfuerzo de cedencia y un pronunciado adelgazamiento al corte. A altas rapidezces de corte, la viscosidad del sistema UP-MMT/W disminuye y se vuelve un poco más baja que la UP pura. Esto también es evidencia de una estructura formada por la arcilla exfoliada [81]; esta estructura es fácilmente destruida por el flujo, y a altas rapidezces de corte la nanoarcilla se alinea al flujo y actúa como un lubricante, disminuyendo la viscosidad a valores aún más bajos que la UP pura. Esta estructura exfoliada de la nanoarcilla es formada en la presencia de agua.

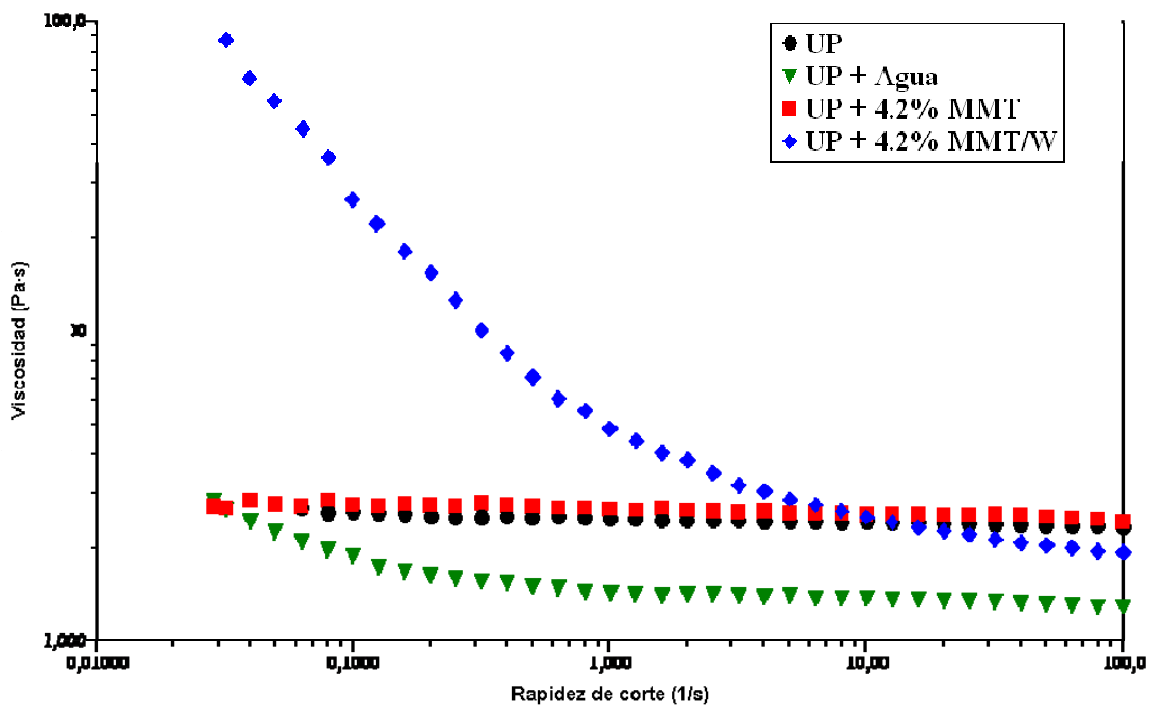


Figura 4.6. Gráfica de viscosidad vs. rapidez de corte para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Los datos fueron tomados a una temperatura de 25°C.

El comportamiento del módulo de pérdida muestra predominantemente un comportamiento viscoso en todos los sistemas (misma pendiente a baja frecuencia angular, aproximadamente 1) excepto en el sistema UP/MMT/W (Figura 4.7.). Para una frecuencia decreciente, el módulo viscoso del sistema UP-MMT/W viene a ser independiente de la frecuencia. Esto es más evidente en el módulo elástico (Figura 4.8.), el cual muestra un comportamiento tipo gel independiente de la frecuencia en todo el intervalo de frecuencias, relacionado al débil comportamiento tipo sólido del sistema en la presencia de estructuras exfoliadas de arcilla. De manera interesante, en este sistema el módulo de pérdida y el de almacenamiento muestran un comportamiento reológico tipo gel (sólido débil) a temperatura ambiente, a pesar de que la temperatura de gelación es mucho más alta (93° C). Los otros sistemas llegan a las pendientes limitantes de uno y dos para el módulo de pérdida y almacenamiento respectivamente, lo que significa que su comportamiento es el de un líquido viscoelástico.

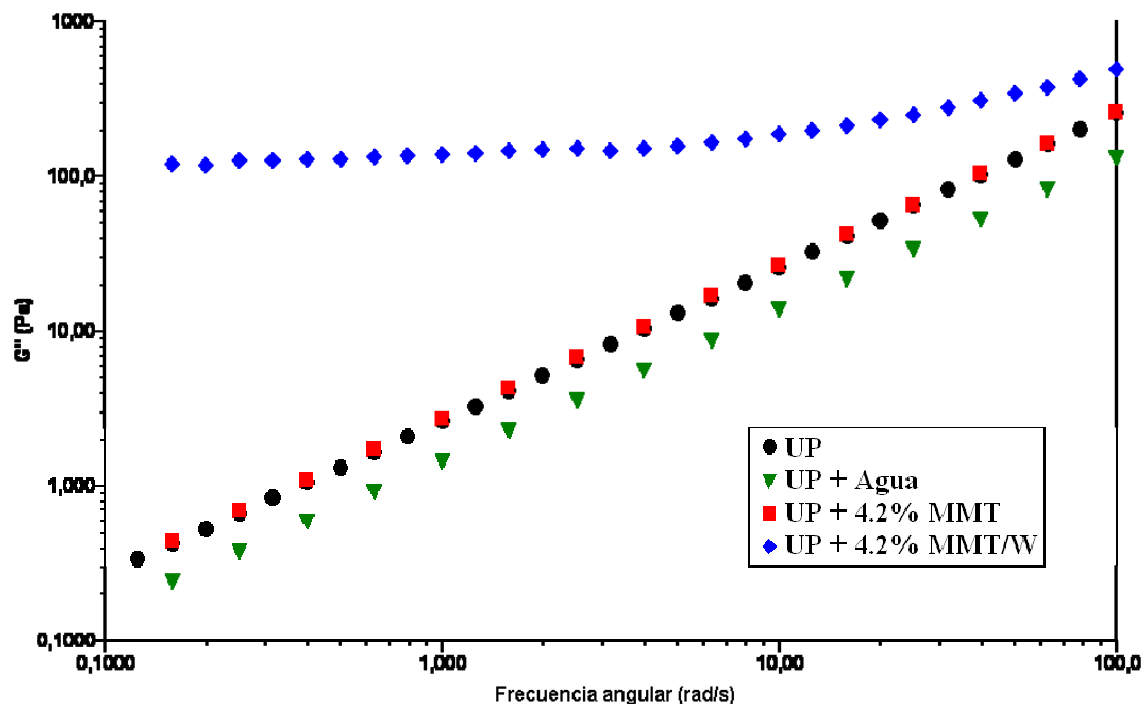


Figura 4.7. Módulo viscoso como una función de la frecuencia angular para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Pruebas realizadas a T = 25°C.

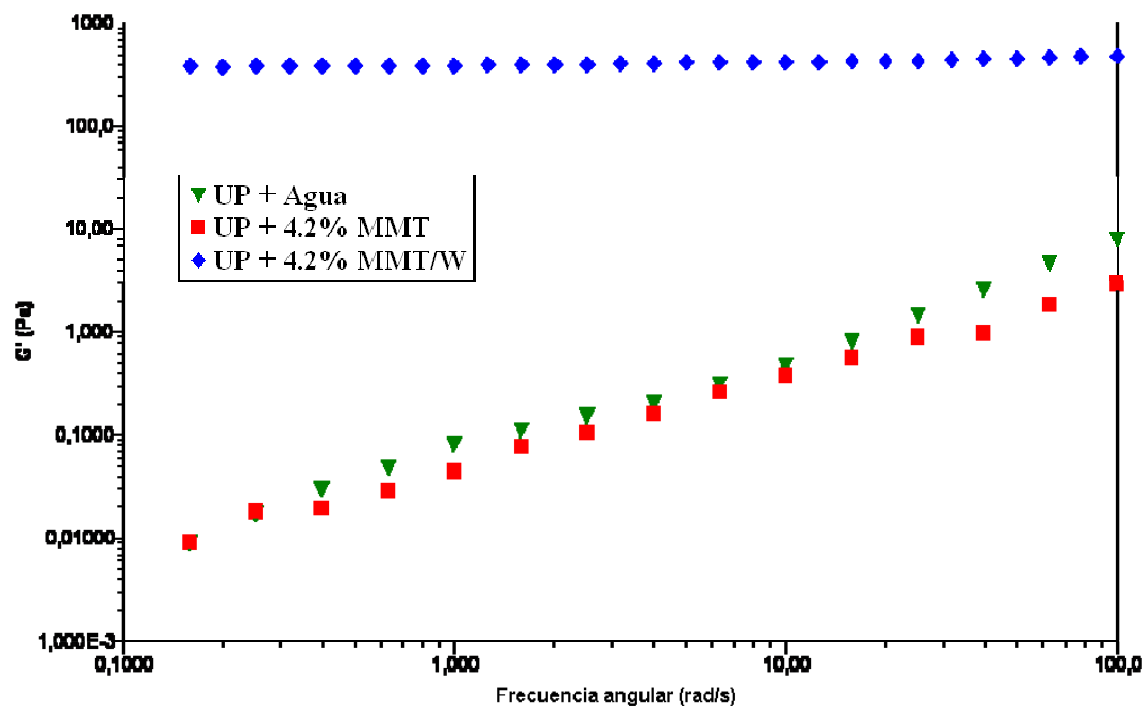


Figura 4.8. Módulo elástico como una función de la frecuencia angular para los sistemas UP, UP-MMT y UP-MMT/W. Pruebas realizadas a  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una herramienta conveniente para el análisis de superficies. La información obtenida proporciona información acerca de la constitución química y enlace de los elementos de la superficie. Generalmente, solamente se detectan los fotoelectrones generados a una profundidad de 10 nm de la capa superficial. Los picos de C1s de polímeros orgánicos tienen un intervalo de energías de 284.7 eV, para CH aromático, a 290.4 eV para el carbono OCOO [82]. Como se muestra en la Figura 4.9a., para UP, el espectro C1s está compuesto de un pico principal a 284.6 eV y tres picos pequeños a 285.4, 286.6 y 288.6 eV. Los espectros de las muestras resultan de las contribuciones asignadas al carbono aromático CH, carbono alifático  $\text{CH}_2$  a 284.6 eV, carbono C-O a 285.4 eV, y el carbono  $\text{C}=\text{O}$  a 288.8 eV. Se observaron ligeros cambios en las áreas relativas de los picos (0.8 %) de la UP-MMT en comparación a la UP pura (ver Figura 4.9b.), revelando interacciones entre los grupos  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}$  y  $\text{C}-\text{O} \cdots \text{HO}$ . Estos cambios son más evidentes en el sistema UP-MMT/W (Figura 4.9c., hasta 1.1 %) atribuidos a los puentes de hidrógeno formados entre los grupos funcionales de la UP y los grupos hidroxilo de los bordes de la arcilla.

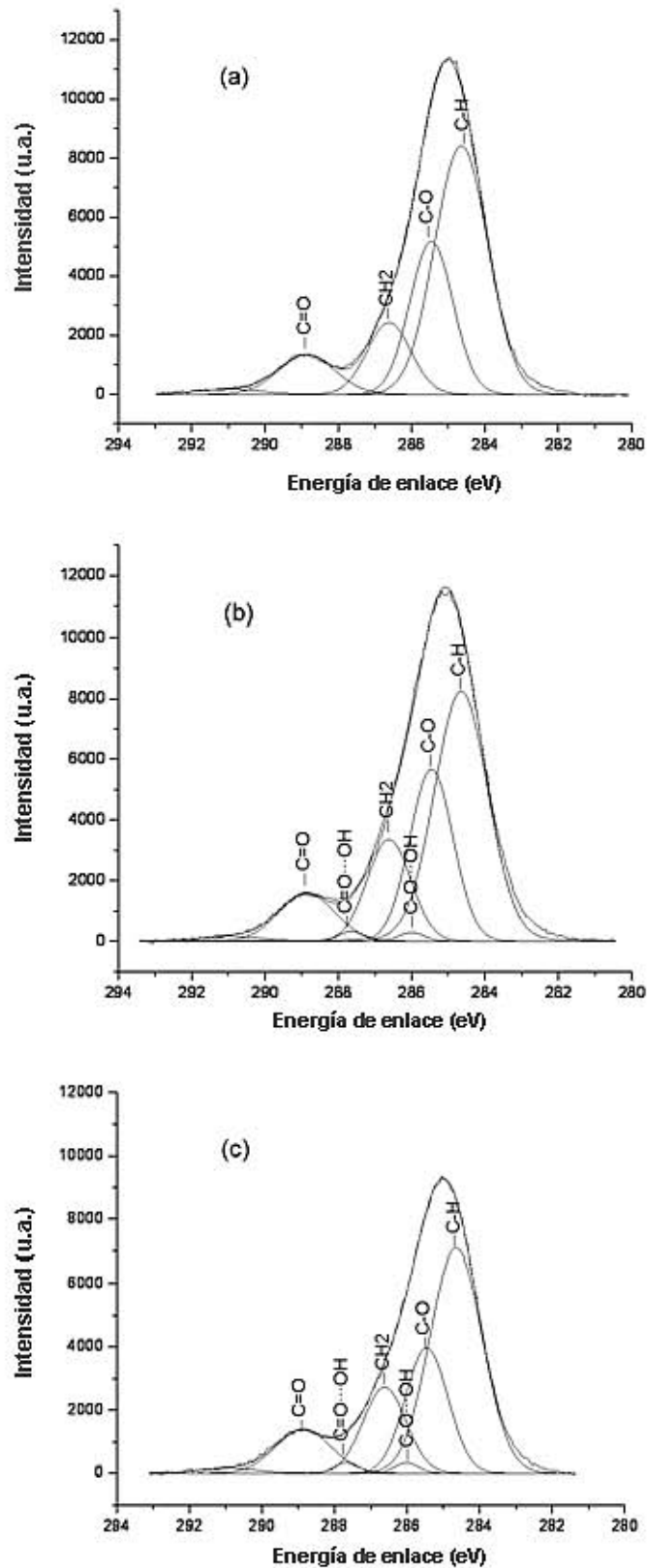


Figura 4.9. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para los sistemas UP (a), UP-MMT (b) y UP-MMT/W (c).

---

## 4.2. Obtención de microperfiles por el método de pultrusión

De las pruebas realizadas con anterioridad se escogieron los sistemas formados por la resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua (UP-MMT/W) y resina poliéster y montmorillonita (UP-MMT), además de la resina poliéster pura (UP) que sirve como testigo. Como se mencionó con anterioridad, se utilizan estas mezclas para embeber la fibra de vidrio (GF) sin el promotor (octoato de cobalto) ya que el curado de los perfiles se hace por medio de calor en el equipo de pultrusión.

### 4.2.1. Ensayo a la flexión

En la Tabla 4.8 se muestra el valor del módulo de flexión de los microperfiles UP-GF, UP-MMT-GF y UP-MMT/W-GF. Se puede observar que no hay un cambio significativo en el microperfil UP-MMT-GF ya que presenta una ligera mejora del 14 % a una concentración de MMT de 3.32 % en peso (44420 MPa) en relación al microperfil testigo (UP-GF, 38788 MPa) debido quizás, a que el mezclado logra dispersar uniformemente y reducir el tamaño de los tactoides de arcilla distorsionando la ruta de propagación de la fractura [83].

En cuanto al microperfil formado por la resina poliéster y montmorillonita suspendida en agua (UP-MMT/W-GF), todos los módulos son superiores que el microperfil testigo a excepción del microperfil con una concentración de 3.32 % en peso en el cual el módulo de flexión es ligeramente más bajo (37417 MPa) que el perfil testigo, tal vez debido a una falta de humectación de la arcilla por la resina, lo que provoca una segregación parcial de la MMT. Se obtuvo un perfil con un módulo de 50900 MPa a una concentración de MMT de 2.52 % en peso, que representa una mejora superior al 30 % respecto al microperfil testigo (UP-GF, 38788 MPa).

La principal razón para la mejora en el módulo de flexión es la alta rigidez de la arcilla y la dispersión uniforme de la montmorillonita en la resina poliéster [74]. Las microestructuras cohesivas nanoarcilla/fibra de vidrio/ resina pueden también restringir la movilidad de la matriz en la interfase entre la matriz y la fibra o entre la arcilla y la

matriz, permitiendo mejor transferencia de esfuerzos a la fibra de vidrio lo que conduce a un aumento en el módulo de flexión [64].

La razón de la disminución del módulo cuando el contenido de arcilla es mayor que 2.52 % en peso, es que la subsecuente adición de MMT tiene un efecto negativo por la pobre humectación de la arcilla debido al aumento de viscosidad de la matriz polimérica y la relativa reducción del material polimérico por la arcilla, que puede deteriorar la adhesión interfacial entre la fibra y la resina poliéster [84].

Adicionalmente se tiene que tomar en cuenta que existen grupos –OH en la arcilla MMT que interactúan con los grupos funcionales de las cadenas poliméricas en una baja concentración, pero a mayor concentración esta arcilla tiende a formar aglomerados indeseables los cuales reducen la eficiencia en el reforzamiento de la arcilla; estos aglomerados no distribuidos uniformemente en la matriz pueden actuar como sitios de iniciación de fracturas (ver Figura 4.3b. y 4.10b.), causando la disminución en el módulo de flexión del nanocompuesto [63].

**Tabla 4.8. Módulo de flexión de los perfiles elaborados con UP-MMT-GF y UP-MMT/W-GF a diferentes concentraciones de arcilla.**

Concentración de arcilla		UP (MPa)	UP-MMT-GF (MPa)	UP-MMT/W-GF (MPa)
(% en peso)	(phr)			
0.00	0	38788 (±144)	----	----
0.84	1	---	40732 (± 130)	42218 (± 291)
1.68	2	---	39011 (± 394)	45356 (± 1406)
2.52	3	---	35661 (± 50)	50900 (± 1476)
3.32	4	---	44420 (± 569)	37417 (± 992)
4.20	5	---	36700 (± 444)	41644 (± 71)

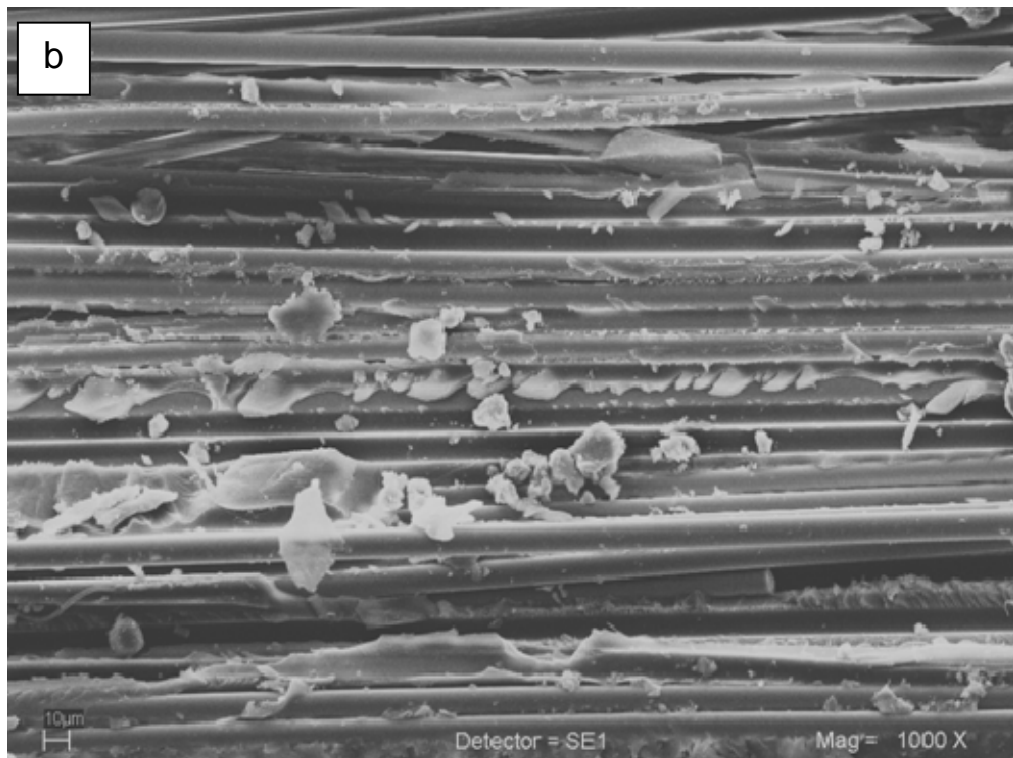
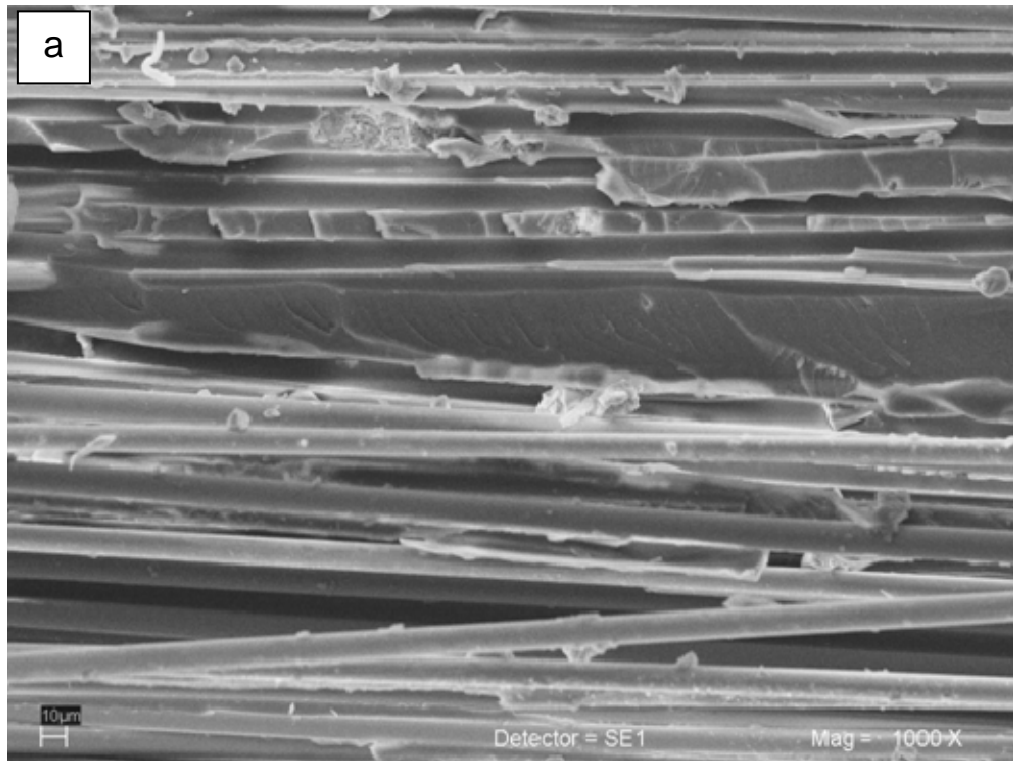
---

#### 4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para apreciar la morfología en el interior del microperfil, se hace un corte longitudinal a los microperfiles que tienen una concentración de 2.52 % en peso de MMT por ser esta la concentración en donde se obtuvo el módulo de flexión más alto respecto al testigo, a saber: UP-GF (testigo, 38635 MPa), UP-MMT-GF (35661 MPa) y UP-MMT/W-GF (50463 MPa). Este corte se hace intencionalmente debido a que ninguno de los perfiles se fractura al someterlo a carga.

En la Figura 4.10a (UP-GF) se aprecia que sólo algunas fibras se encuentran impregnadas de resina indicando poca adherencia a pesar de que la fibra de vidrio tiene un tratamiento a base de agentes acoplantes (silano) que mejora la adhesión en la interfase entre la fibra de vidrio y la resina poliéster [85]. En cuanto al perfil UP-MMT-GF (Figura 4.10b) se observan fibras limpias, sin estar impregnadas de polímero, y a la arcilla montmorillonita formando agregados. Se aprecian también zonas de resina que muestran una superficie lisa, debido a que la montmorillonita forma agregados que no interaccionan con la matriz polimérica y sólo funge como un simple relleno de la matriz polimérica. La Figura 4.10c muestra la micrografía del perfil UP-MMT/W-GF; en esta micrografía se aprecia que la resina poliéster impregna una mayor cantidad de fibra de vidrio, debido a que la MMT promueve una buena adhesión entre la fibra y la resina poliéster incrementando sus propiedades mecánicas [86]. Se observa también una superficie rugosa y burda que indica una mayor fuerza de adhesión interfacial [87]. Es interesante observar en la micrografía de UP-GF que la resina presenta una superficie lisa en comparación a la morfología donde de la UP-MMT/W-GF, en la cual la superficie es gruesa y rugosa.

Al hacer un corte transversal al microperfil UP-MMT/W-GF (Figura 4.11) se observa que los filamentos de la fibra de vidrio se encuentran compactados, sin intersticios, indicando que hubo una buena adhesión entre la fibra y la matriz polimérica propiciada por la presencia de la nanoarcilla [86].





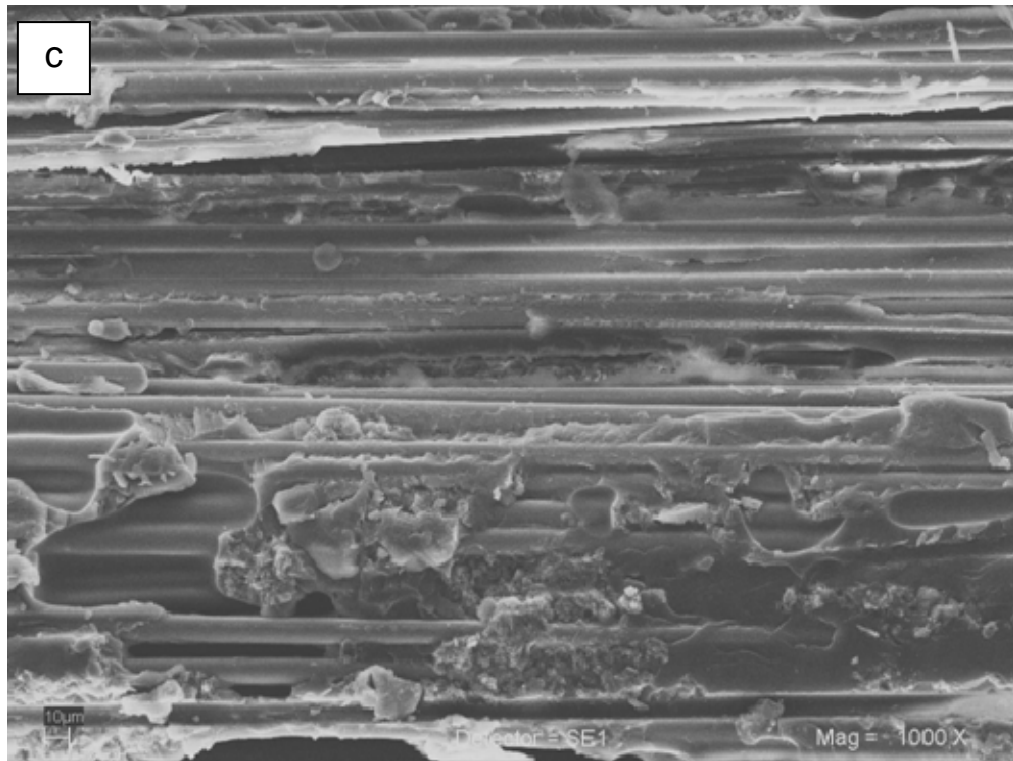


Figura 4.10. Imágenes de SEM para (a) UP-GF; (b) UP-MMT-GF y (c) UP-MMT/W-GF, las dos últimas a una concentración de 2.52 % en peso ( 5 phr) de MMT.

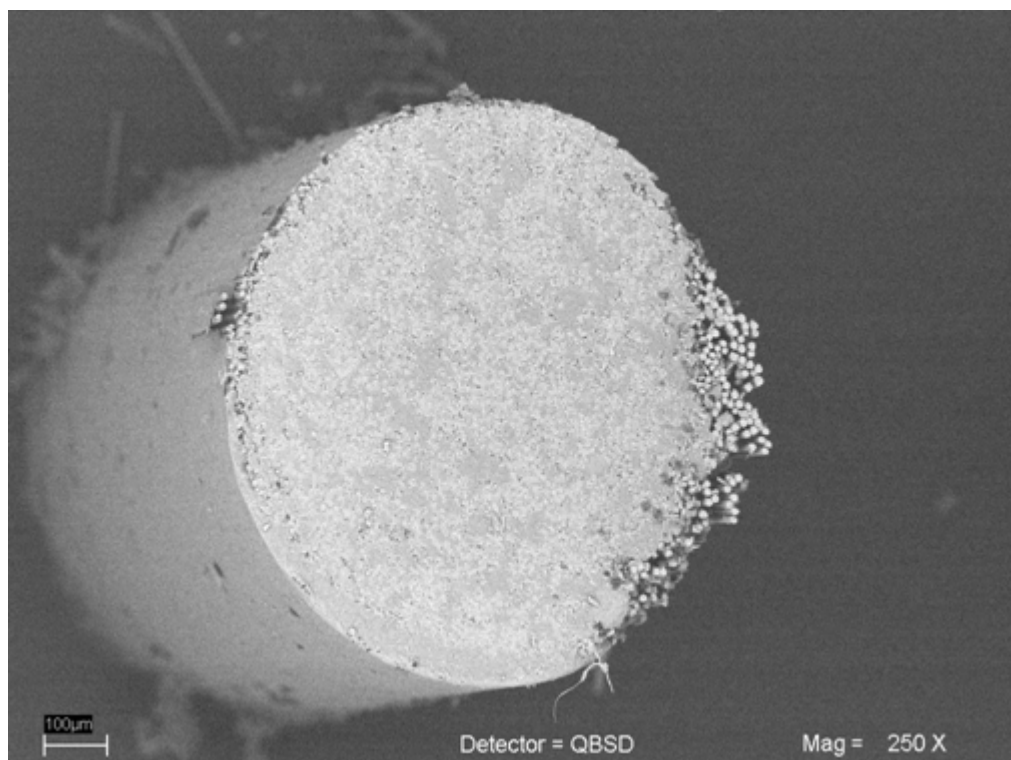


Figura 4.11. Corte transversal del microperfil UP-MMT/W-GF a una concentración de 2.52 % en peso (3 phr) de MMT.

---

## Conclusiones

- Con una concentración de 4.2 % en peso (5 phr) de MMT suspendida en agua, el procedimiento para obtener nanocompuestos basados en resinas poliéster insaturadas condujo a mejoras del orden del 120% en el módulo de flexión, 14% en la resistencia a la flexión y 34% en el módulo de Young para la muestra UP-MMT/W.
- La estabilidad térmica aumenta y la temperatura de gelado se incrementa hasta 17°C en comparación con los correspondientes valores de la UP.
- Se cree que la adición de agua a la montmorillonita permite una mejor intercalación de las cadenas de polímero en el espacio interlamilar de la arcilla.
- La adición de agua a la arcilla montmorillonita para formar una suspensión, mejora su dispersión y distribución en la resina poliéster.
- Este hecho junto con un tiempo de gelado más largo conduce a estructuras más uniformes y mecánicamente más fuertes.
- De los tres sistemas que se probaron, el formado por la resina poliéster y la arcilla montmorillonita suspendida en agua (UP-MMT/W) muestra un pronunciado adelgazamiento al corte y la presencia de un esfuerzo de cedencia, que indica la estructura tipo gel entre la arcilla montmorillonita y la resina poliéster.
- La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) evidencia interacciones que surgen entre los grupos carboxilo de la resina y los grupos hidroxilo de los bordes de la arcilla.
- En relación a los perfiles elaborados por pultrusión, se observó que para el sistema UP-MMT/W-GF y con una concentración de 2.52 % en peso (3 phr) de arcilla montmorillonita, se obtuvo una mejora del 30% en el módulo de flexión en relación al perfil formado por la resina poliéster y fibra de vidrio.

---

## Trabajo a futuro

- Aplicar ultrasonido para tratar de distribuir de manera homogénea la arcilla en la resina, además puede lograrse también la exfoliación de la MMT.
- Formar nanoemulsiones con ayuda de un surfactante, que estabilice por más tiempo la mezcla, evitando así la separación de la MMT. Si se logra obtener la nanoemulsión cuando se cure la resina se formarán nanohuecos, que contribuyen a la reducción del encogimiento de la resina lo que puede provocar la disminución de la concentración de esfuerzos y, por lo tanto, un aumento en las propiedades mecánicas.
- Analizar por UV las muestras para observar con más detalle las interacciones de la MMT con la UP.
- Realizar pruebas de “pull-out” que permitan observar la adhesión de las fibras a la resina poliéster.
- Elaborar perfiles con fibras de carbón o de basalto para obtener perfiles con módulos más altos.
- Modificar el equipo de pultrusión para obtener perfiles huecos.
- Maquinar la punta del perfil con chorro de agua a alta presión o corte con disco de diamante, para realizar pruebas de punción y ver si es factible la sustitución de las agujas de acero inoxidable usadas en las jeringas, por estos perfiles poliméricos.

---

## Referencias

- [1] Xu L., Lee J. *Kinetic analysis and mechanical properties of nanoclay reinforced unsaturated polyester resins cured at low temperatures*. Polymer Engineering and Science. 45 (2005) 496-509.
- [2] Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J., Giannelis E.P. *Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester*. Polymer Engineering and Science. 38 (1998) 1351-1358.
- [3] Evora V.M.F., Shukla A. *Fabrication, characterization and dynamic behavior of polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites*. Materials Science and Engineering A 361 (2003) 358-366
- [4] Zhang M., Singh R.P. *Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Materials Letters 58 (2004) 408-412
- [5] Gamsdet E.K., Skrifvars M., Jacobsen T.K., Pyrz R. *Synthesis of unsaturated polyester for improved interfacial strength in carbon fibre composites*. Composites Part A 33 (2002) 1239-1252
- [6] Olekssy M., Henecskowski M., Galina H. *Chemosetting resins containing fillers. I. Unsaturated polyester resin compositions containing modified smectites*. Journal of Applied Polymer Science 96 (2005) 793-801
- [7] Fu X., Qutubuddin S. *Synthesis of unsaturated polyester-clay nanocomposites using reactive organoclays*. Polymer Engineering and Science 44 (2004) 345-351
- [8] Salahuddin N.A. *Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties*. Polymer for Advanced Technologies 15 (2004) 251-259
- [9] Mironi-Harpaz I., Narkis M., Siegmann A. *Nanocomposite system based on unsaturated polyester and organoclay*. Polymer Engineering and Science 45 (2005) 174-185
- [10] Kornmann X., Rees M., Thomann Y., Necola A., Barbezat M., Thomann R. *Epoxy-layered silicate nanocomposites as matrix in glass fibre-reinforced composites*. Composites Science and Technology 65 (2005) 2259-2268
- [11] Akkapedi M.K., *Glass fiber reinforced polyamide-6 nanocomposites* Polymer Composites 21 (2000) 576-585
- [12] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N. *Nylon 6/Nanmontmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Nanmontmorillonite slurry*. Polymer 44 (2003) 2933-2937

- 
- [13] Wang K., Wang L., Wu J., Chen L., He Ch. *Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by “slurry compounding”: process and mechanisms.* Langmuir 21 (2005) 3613-3618
- [14] Wang K., Wu J., Chen L., Toh M.L., He Ch., Yee A.F. *Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms.* Macromolecules 38 (2005) 788-800
- [15] Wang K., Chen L., Kotaki M., He Ch. *Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 38 (2007) 192-197
- [16] Bongiovanni R., Mazza D., Ronchetti S., Turcato E.A. *The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite.* Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 515-519
- [17] Zaske O.C., Goodman S.H., *Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins Handbook of Thermoset Plastics, 2nd Ed.,* Noyes Publication, Westwood, 1998
- [18] Matthews F.L., Rawlings R.D., *Composite Materials: Engineering and Science,* Chapman & Hall, London, 1994
- [19] Astrom B.T., *Manufacturing of Polymer Composites,* Chapman & Hall, London, 1997
- [20] Makhlof J., *Unsaturated Polyesters* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1982
- [21] Skrifvars M., *Synthetic modification and characterisation of unsaturated polyester.* Tesis de doctorado 2000, Helsinki
- [22] Chen Q., Chasiotis I., Chen Ch., Roy A. *Nanoscale and effective mechanical behavior and fracture of silica nanocomposites.* Composites Science and Technology 68 (2008) 3137–3144
- [23] Zhou Y., Pervin F., Rangari VK., Jeelani S. *Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite.* Materials Engineering and Science 426 (2006) 221-228
- [24] Kornmann X., Thomann R. Mulhaupt R., Finter J., Berglund L.A. *High Performance Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites.* Polymer Engineering and Science 42 (2002) 1815-1826
- [25] Scott M.A., Carrodo K.A., Dutta P.K., *Handbook of Layered Materials,* Marcel Dekker, New York, 2004

- 
- [26] Sinha R.S., Okamoto M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress Polymer Science 28 (2003) 1539–1641
- [27] Schubel P.J., Johnson M.S., Warrior N.A., Rudd C.D. *Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III – Shrinkage control via nanoscale reinforcement*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (2006) 1757-1772
- [28] Vaia R.A., Lincoln D., Wang Z.G., Hsiao B.S. *Crystallization of Polymers in Confined Environments: Structural Development of Semi-crystalline Polymer– Layered Silicate Nanocomposites*. Conference Proceedings. Polymeric Materials: Science & Engineering 82 (2000) 257-258
- [29] Koo J.H., *Polymer Nanocomposites – Processing, Characterization, and Applications*, McGraw-Hill, New York/Chicago/San Francisco, 2006
- [30] Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. *Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites*. Chemistry of Materials 7 (1995) 2144-2150
- [31] Kornmann X, Lindberg H, Berglund L.A. *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure*. Polymer 42 (2001) 1303-1310
- [32] Suh D.J., Lim Y.T., Park O.O. *The property and formation of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposites depending on fabrication methods*. Polymer 41 (2000) 8557-8563
- [33] Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P. *Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites*. Chemistry of Materials 8 (1996) 2628–2635
- [34] Tolle T.B., Anderson D.P. *Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites* Composites Science and Technology 62 (2002) 1033–1041
- [35] Monticelli O., Musina Z., Russo S., Bals S. *On the use of TEM in the characterization of nanocomposites*. Materials Letters 61 (2007) 3446–3450
- [36] Inceoglu A.B., Yilmazer U. *Synthesis and mechanical properties of unsaturated polyester based nanocomposites*. Polymer Engineering and Science 43 (2003) 661-669
- [37] Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Trujillo C., Murga M. *Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites*. Polymer 43 (2002) 3699–705
- [38] Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R.. *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*. Polymer 42 (2001) 9929-9940

- 
- [39] Ragosta G., Abate M., Musto P., Scarinzi G., Mascia L. *Epoxy-silica particulate nanocomposites: chemical interactions, reinforcement and fracture toughness* Polymer 46 (2005) 10506–10516
- [40] Zhang Y., Cai Q., Jiang Z., Gong K. *Preparation and properties of unsaturated polyester-montmorillonite intercalated hybrid*. Journal of Applied Polymer Science 92 (2004) 2038-2044
- [41] See S.Ch., Zhang Z.H., Dhakal H.N, Richardson M.O. *Nanomechanical behaviour and thermal degradation of nanoclays and supernanoclays enhanced marine gelcoat system* International Journal of Materials Engineering Innovation 1 (2009) 21–39
- [42] Bensadoun F., Kchit N., Billotte C., Bickerton S., Trochu T, and Ruiz E. *A study of nanoclay reinforcement of biocomposites made by liquid composite molding*. International Journal of Polymer Science. (2011) DOI:10.1155/2011/964193. Recuperado de: <http://www.hindawi.com/journals/ijps/2011/964193/> el 14 de Abril de 2012.
- [43] Huang H., Lewis S., Brittain W.J., Vaia R.A. *Synthesis of Polycarbonate- Layered Silicate Nanocomposites via Cyclic Oligomers*. Macromolecules 33 (2000) 2000
- [44] Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials 5 (1993)1694
- [45] Hyun Y.H., Lim S.T., Choi H.J., Jhon M.S. *Rheology of Poly(ethylene oxide)/Organoclay Nanocomposites* Macromolecules 34 (2001) 8084
- [46] Bannister M. *Challenges for composites into the next millennium - a reinforcement perspective*. Composites: Part A 32 (2001) 901-910
- [47] Paciornick S., Martinho F.M., de Mauricio M.P.H., d'Almeida J.R.M. *Analysis of the mechanical behavior and characterization of pultruded glass fiber–resin matrix composites*. Composites Science and Technology 63 (2003) 295-304
- [48] Joshi S.C., Lam Y.C., Win Tun U. *Improved cure optimization in pultrusion with pre-heating and die-cooler temperature*. Composites: Part A 34 (2003) 1151-1159
- [49] Joshi S.C., Lam Y.C. *Integrated approach for modelling cure and crystallization kinetics of different polymers in 3D pultrusion simulation*. Journal of Materials Processing Technology 174 (2006) 178-182
- [50] Biron M., *Thermosets and Composites – Technical Information for Plastics Users* Elsevier, Oxford/New York/Tokyo, 2004

- 
- [51] Loewenstein K.L., *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers* Elsevier Scientific, New York, 1973
- [52] Wetze I B., Hauptert F., Zhang M.Q. *Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance*. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2055–2067
- [53] Gam K.T., Miyamoto M., Nishimura R., Sue H.J. *Fracture behavior of core-shell rubber-modified clay-epoxy nanocomposites*. *Polymer Engineering and Science* 43 (2003) 1635-1645
- [54] Salahuddin N.A. *Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties*. *Polymers for Advanced Technologies* 15 (2004) 251-259
- [55] Koerner H., Misra D., Tan A., Drummy L., Mirau P., Vaia R. *Montmorillonite-thermoset nanocomposites via cryo-compounding*. *Polymer* 47 (2006) 3426–3435
- [56] Gârea S-A., Iovu H., Bulearca A. *New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites*. *Polymer Testing* 27 (2008) 100–113
- [57] Bongiovanni R., Mazza D., Ronchetti S., Turcato E.A. *The influence of water on the intercalation of epoxy monomers in Na-montmorillonite*. *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006) 515-519
- [58] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N. *Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry*. *Polymer* 44 (2003) 2933-2937
- [59] Wang K., Wang L., Wu J., Chen L., He Ch. *Preparation of exfoliated epoxy/clay nanocomposites by “slurry compounding”: process and mechanisms* *Langmuir* 21 (2005) 3613-3618
- [60] Wang K., Wu J., Chen L., Toh M.L., He Ch., Yee A.F. *Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms* *Macromolecules* 38 (2005) 788-800
- [61] Wang K., Chen. L, Kotaki M., He Ch. *Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38 (2007) 192-197
- [62] Vlasveld D.P.N., Bersee H.E.N., Picken S.J. *Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength*. *Polymer* 46 (2005) 10269–10278



- 
- [63] Yuan L., Ma X-Y., Liang G-Z., Yan H-X. *Fibre reinforced organic rectorite/unsaturated polyester composites*. Composites Science and Technology 67 (2007) 2311–2322
- [64] Lin Y-L., Lee J-H., Hong Ch-E., Yoo G-H., Advani S.G. *Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)*. 66 (2006) 2116-2125
- [65] Información tomada de [http://www.nanocor.com/tech\\_sheets/G105.pdf](http://www.nanocor.com/tech_sheets/G105.pdf) el 2 de Abril de 2012
- [66] Heinz, H., Vaia, R., Farmer, B. *Free Energy of Exfoliation Between Layered Silicate Sheets* Conference Proceedings. Polymeric Materials: Science & Engineering 93 (2005) 921-922
- [67] Esfahani J.M., Sabet A.R., Esfandeh M. *Assessment of nanocomposites based on unsaturated polyester resin/nanoclay under impact loading*. Polymer Advanced Technologies 23 (2012) 817-824
- [68] Zerda A., Lesser A.J. *Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 39 (2001) 1137–1146
- [69] Ismail M.R., Ali M.A.M., El-Milligy A.A., Afifi M.S., *Studies on sand/clay unsaturated polyester composite materials*. Journal of Applied Polymer Science 72 (1999) 1031-1038
- [70] You Ch-J., Xu J-G., Zeng Y-Z., Li Y., Jia D-M., Nishi T. *Morphology and performance of unsaturated polyester nanocomposite modified with nanoclay and thermoplastic polyurethane*. Chinese Journal of Polymer Science 28 (2010) 913-922
- [71] Pavlidou S., Papaspyrides C.D. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites* Progress in Polymer Science 33 (2008) 1119–1198
- [72] Zeng C., Lee J.L. *Poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization*. Macromolecules 34 (2001) 4098-4103
- [73] Shen J., Cao X., Lee J.L. *Synthesis and foaming of water expandable polystyrene-clay nanocomposites*. Polymer 47 (2006) 6303-6310
- [74] Jawahar P., Balasubramanian M. *Preparation and properties of polyester-based nanocomposite gel coat system*. Journal of Nanomaterials (2006) 1-7
- [75] Chen B., Evans J.R.G. *Elastic moduli of clay platelets* Scripta Materialia 54 (2006) 1581–1585

- 
- [76] Xu L., Lee J.L. *Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester resin cured at room temperature*. Polymer (2004) 7325-7334
- [77] Al-Khanbashi A., El-Gamal M., Moet A. *Reduced shrinkage polyester-montmorillonite nanocomposite*. Journal of Applied Polymer Science 98 (2005) 767-773
- [78] Morote-Martínez V., Torregrosa-Coque R., Martín-Martínez J.M. *Addition of unmodified nanoclay to improve the performance of unsaturated polyester resin coating on natural stone*. International Journal of Adhesion & Adhesives 31(2011)154–163.
- [79] Sen S. *Effect of both silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay in structural, thermal, and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites*. Polymer Composites 31 (2010) 482–490
- [80] Zhou Y., Yang X., Jia D. *Cure behavior of unsaturated polyester/modified montmorillonite nanocomposites*. Polymer International 56 (2007) 267-274
- [81] Bensadoun F., Kchit N., Billotte C., Trochu T, and Ruiz E. *A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin*. (2011) DOI:10.1155/2011/406087. Recuperado de: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/406087/> el 14 de Abril de 2012
- [82] Serré C., Vayer M., Erre R., Ollive C. *Morphology of the outermost layer of a compression molded composite based on unsaturated polyester resin*. Journal of Materials Science 34 (1999) 4203 – 4208
- [83] Becker O., Varley R.J., Asimos G.P., *Use of layered silicates to supplementary toughen high performance epoxy-carbon fiber nanocomposites*. Journal of Materials Science Letters 22 (2003) 1411-1414
- [84] Siddiqui NA, Woo RSC, Kim J-K, Leung CCK, Munir A. *Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 38 (2007) 449-460
- [85] Park S.-J., Jin J.-S. *Effect of silane agent coupling on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites*. Journal of Colloid and Interface Science. 242 (2001) 174-179
- [86] Chowdhury FH, Hosur MV, Jeelani S. *Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon/nanoclay-epoxy laminates*. Materials Science and Engineering A. 421 (2006) 298-306

---

[87] Haque A., Shamsuzzoha M., Hussain F., Dean D. S-2 *Glass/epoxy polymer nanocomposites: manufacturing, structures, thermal and mechanical properties.* Journal of Composite Materials 37 (2003) 1821-1837

# Unsaturated polyester-clay slurry nanocomposites

Alejandro Rivera-Gonzaga<sup>1</sup>, Antonio Sanchez-Solis<sup>1,\*</sup>,  
Guadalupe Sanchez-Olivares<sup>2</sup>, Fausto Calderas<sup>1</sup>  
and Octavio Manero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, D. F., 04510, México, e-mail: sanchez@unam.mx

<sup>2</sup>CIATEC, A.C. Omega 201-Fracc. Industrial Delta 37545 León, Gto. México

\*Corresponding author

## Abstract

In this work, nanocomposites were produced with an unsaturated polyester resin and sodium montmorillonite (MMT) slurry. Upon increasing the clay content [from 1 to 5 parts per hundred resin (phr)] increments of 57% and up to 120% were found in the flexural modulus, with respect to that of the resin alone. Using clay slurry, the cross-linking reaction was affected by the clay, in such a way that the gelation temperature and the thermal stability increased. Using transmission and scanning electron microscopy, resin intercalation into the MMT silicate layers was observed and the fracture morphology revealed the effect of the clay slurry on the nanocomposite morphology. Furthermore, shear and oscillatory rheological tests revealed the formation of a structure between resin and clay at low shear rates, and the presence of this structure was evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements.

**Keywords:** montmorillonite slurry; nanocomposites; polyester resin.

## 1. Introduction

Unsaturated polyester resins are produced by a cross-linking reaction initiated with peroxides of a pre-polymer dissolved in styrene. This curing reaction renders an insoluble and infusible cross-linked matrix with high rigidity, but fragile. This resin is usually reinforced with glass fibers or fillers of micrometric size. Since the mechanical properties of such materials depend strongly on the interaction among phases, attention has been given to the analysis of matrix-filler interactions. On this field, it is well-known that nano-layered silicates and nanoclays possessing high surface to volume ratio, may improve the mechanical properties of the polymer-nanoclay system, if they achieve an optimum degree of intercalation or exfoliation. For instance, the effect of high-shear mechanical mixing and sonication methods on the physical properties of the nanocomposites has been analyzed [1] using modified clays with a quaternary ammonium salt and calcium carbonate [2], and also

using silane-treated clays [3]. Although the nanoclay is usually chemically-modified to make it organophilic and compatible with the polymer matrix, untreated MMT was also used, taking advantage of its high swelling capacity in polar liquids like water or alcohol, allowing the expansion of the interlaminar spacing and the subsequent monomer and/or polymer intercalation or exfoliation of the clay after polymerization. Exfoliation of MMT in the polymer matrix has been shown to occur through a process called “slurry compounding”, in which the montmorillonite swells in water, and is then mixed with a polymer [4]. Other techniques include the addition of MMT to water and subsequently, the replacement of water by an alcohol or acetone, with further addition of a silane agent to modify the clay and make it compatible with the polymer matrix [5–7].

In this work, this slurry preparation method is implemented to obtain polyester resin-clay nanocomposites. This work includes the analysis of the influence of MMT slurry on the cross-linking reaction with the unsaturated polyester resin, and the effect of the clay on the thermal, mechanical and rheological properties of the resulting nanocomposites.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Materials

An isophthalic neopentyl unsaturated polyester resin MI 49 (UP) with a viscosity of 5 Pa.s, specific gravity of 1.1 at 25°C and with 75 wt% solids content was used. The cross-linking agent (styrene monomer), the initiator [50 wt% solution of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP)] and catalyst (6 wt% solution of cobalt octoate). All reagents from Poliformas Plásticas, S.A (D.F., Mexico) were used as received. Sodium MMT clay from Nanocor Inc. (Arlington Heights, IL, USA) with ionic interchange capacity of 135 meq/100 g, specific gravity of 2.6 and mean particle size of 22 µm [8] was employed as the dispersed phase. This clay contained 15 wt% adsorbed water (water molecules solvating Na<sup>+</sup> cations).

### 2.2. Equipment

Transmission electron micrographs were taken with a (Carl Zeiss NTS, LLC, Thornwood, New York, USA) EM910 apparatus at an acceleration voltage of 120 kV. Flexural mechanical tests were carried out in an Instron-1125 machine (Instron, Norwood, Massachusetts, USA) under the ASTM D790 norm. The interlayer distance among the clay platelets was determined in a Bruker-AXSD8-advanced X-ray diffractometer (Bruker AXS, Siemens Industrial Park, Karlsruhe, Germany) with a wavelength of CuK<sub>α</sub> 1.5418 Å at 35 kV and 30 mA. The rheological tests were carried out in a TA-AR-1000 (TA, New Castle, Delaware, USA) controlled stress rheometer equipped with 25 mm parallel plates

of 0.75 mm gap and a cone and plate fixture of 40 mm diameter and 2° cone angle. The thermal analysis determinations were performed in a TA-Instruments-2910 differential scanning calorimeter (Dupont, Wilmington, Delaware, USA). The chemical analysis was performed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). This equipment has an ultra-high vacuum system (UHV) of VG Microtech ESCA2000 Multilab (VG Microtech, East Grinstead, UK), with a CLAM4 detector analyzer and Al K $\alpha$  (h $\nu$ =1486.6 eV) X-ray source. The energy position is calibrated with the orbital of Ag 3d $^{5/2}$  at 367.3 eV with a resolution (FWHM) of 1.10 eV and with C 1s at 285.00 eV. Deconvoluted spectra were obtained with the SDPv4.1 software (XPS International, LLC, Mountain View, California, USA).

### 2.3. Sample preparation procedure

The reference sample (labeled “UP”) was prepared by adding 15 parts per hundred of resin (phr) styrene monomer and 1 phr of initiator (MEKP) to the unsaturated polyester resin under stirring (22000 rpm) for 5 min under vacuum. To this sample, 0.5 phr of catalyst (cobalt octoate) were added under stirring and the resulting solution was poured into a mold and left curing at room temperature. Two samples of the resin and MMT (labeled “UP-MMT”) were prepared with 1 and 5 phr of MMT content in the resin. To each sample, 15 phr of styrene and subsequently 1 phr of initiator (MEKP) were added under stirring and vacuum. To each solution, 0.5 phr of cobalt octoate were poured, placed in a mold and left curing at room temperature. Also, two samples using MMT slurry (labeled “UP-MMT/W”) were prepared following a similar procedure as before, adding 1 phr of MMT to 1.5 phr of water and 5 phr of MMT to 7.5 phr of water. The polyester resin was subsequently added to each clay slurry sample under continuous stirring. Then, 15 phr styrene and 1 phr initiator (MEKP) were poured in the mixtures. Finally, 1.1 phr of catalyst (cobalt octoate) was added to each solution. The final solutions were poured into a mold and each solution was left curing at room temperature. The sample UP-water (without clay) was prepared following the same UP-MMT/W procedure. For all samples, the same stirring time and speed were applied. It is important to point out that the cross-linking reaction efficiency depends strongly on the preparation procedure as reported elsewhere [1, 9].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Flexural properties

With respect to the reference polyester sample (UP), which exhibited a flexural modulus of 830 MPa, samples of UP-MMT with 1 and 5 phr clay content showed increases of 6% and 43%, respectively (see Table 1). The moduli of UP-MMT/W samples improved above those of the reference sample (UP), with increases of 57% and 120% in the systems prepared with 1 and 5 phr clay slurry, respectively. Also, the reinforcement effect of the clay particles was observed in the

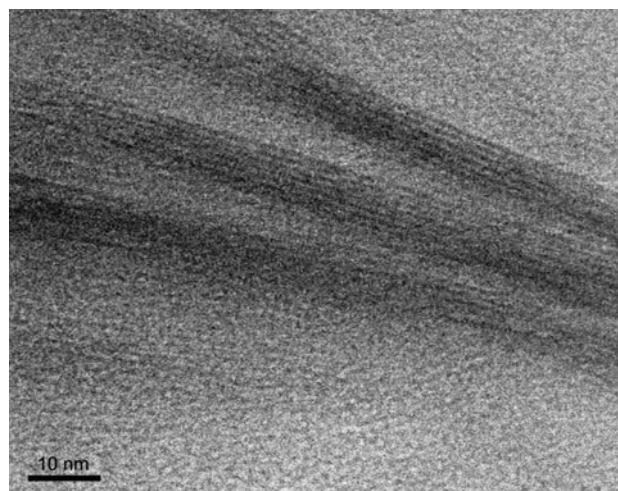
**Table 1** Flexural modulus and flexural strength of the samples made with polyester resin, resin-montmorillonite and montmorillonite slurry.

Clay concentration (phr)	UP-MMT	
	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
0	31.3 ( $\pm$ 0.6)	830.6 ( $\pm$ 1.0)
1	33.4 ( $\pm$ 1.9)	884.7 ( $\pm$ 0.5)
5	39.8 ( $\pm$ 2.4)	1189.2 ( $\pm$ 3.7)
		UP-MMT/W
0	31.3 ( $\pm$ 0.6)	830.6 ( $\pm$ 1.0)
1	41.3 ( $\pm$ 2.2)	1296.8 ( $\pm$ 7.2)
5	35.5 ( $\pm$ 3.4)	1821.0 ( $\pm$ 0.8)

augmented flexural strength at 5 phr for UP-MMT and 1 phr for UP-MMT/W. These improvements may be related to the dispersion state and intercalation of the clay. The improved properties obtained at these filler contents, reflect lower stress concentrations due to few clay agglomerates and to the homogeneous distribution of nanoclay within the matrix. Furthermore, intercalation of the resin in the clay galleries also reflects higher clay-polymer interactions. Larger contact areas promote an efficient stress transfer between the phases, resulting in improved flexural strength [10] and flexural modulus.

### 3.2. Transmission electron microscopy

In the MMT clay, ordered structures consist of individual aluminosilicate layers, namely, the basic structural units. These layers form agglomerate stacks named tactoids, which break, disperse and distribute under processing. Figure 1 shows a transmission electron microscopy (TEM) image of the UP-MMT/W with 5 phr clay slurry content. In this image, the dark lines are MMT silicate layers, with about 1 nm thickness, some of which have been intercalated and dispersed in the polymeric matrix. Water induces separation of the clay



**Figure 1** Intercalated UP-MMT/W with 5 phr clay.

platelets that facilitate the diffusion of the resin between galleries. The cross-linking reaction of the resin occurring in the galleries produces swelling and dispersion, inducing formation of intercalated structures.

### 3.3. X-ray diffraction

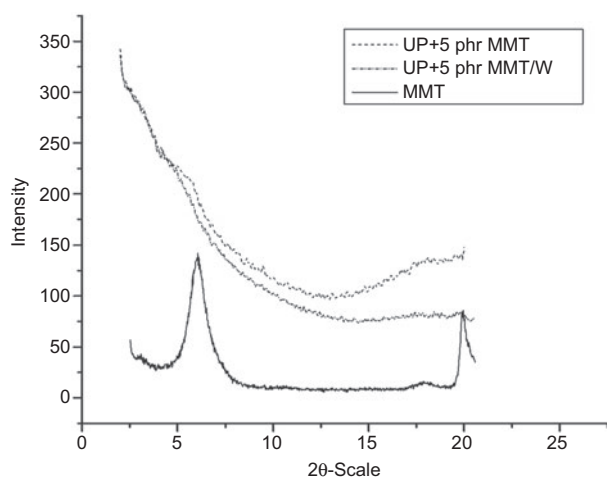
Samples of UP-MMT (5 phr), UP-MMT/W (5 phr), and MMT clay were tested. Figure 2 shows a diffraction peak at  $2\theta=6^\circ$  with basal spacing of 1.46 nm, indicating one or more water layers located between the MMT layers. The XRD patterns of the UP-MMT and UP-MMT/W composites depict a very weak and broad peak at  $2\theta=5.7^\circ$  with basal spacing of 1.55 nm and 1.56 nm, respectively, indicating an intercalated-exfoliated nanocomposite with reduced layer stacking content [11].

### 3.4. Thermogravimetric analysis

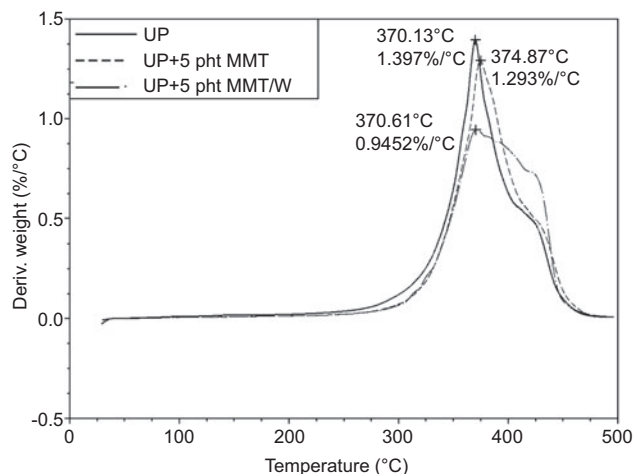
UP-MMT (5 phr), UP-MMT/W (5 phr) and pure UP were considered for this test. As seen in Figure 3, thermal degradation of UP, UP-MMT and UP-MMT/W is similar, with the exception of the rate of mass loss of UP-MMT/W, which is the lowest of the three systems. This retardation in the thermal degradation suggests formation of nano-composites [12]. Upon UP intercalation, increased interaction between UP and the clay surface may be induced through carboxylic groups in the chain ends and van der Waals interactions among the UP ester group and the clay surface. These interactions lead to reductions in the mass loss rate and better thermal stability.

### 3.5. Rheological analysis

In Figure 4, results of the complex viscosity under a flow-temperature sweep test are presented for a heating ramp of  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Under small-amplitude oscillatory flow, the imposed strain was set at 1% (within the lineal viscoelastic



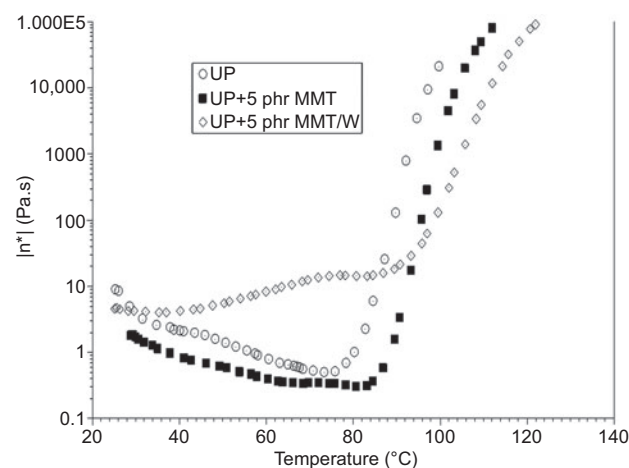
**Figure 2** X-ray diffraction plot for MMT, UP-MMT and UP-MMT/W samples.



**Figure 3** Thermograms of the three systems indicated in the inset.

regime) and a constant frequency of 5 rad/s was used in the tests. These conditions ensure that structure is preserved throughout the experiment. As observed, the temperature for the onset of the gel formation process shifted to a higher temperature, due to the effect of the clay slurry. Additional experiments were carried out under simple shear flow to analyze the effect of the flow on the structure of the material (not shown). Continuous shear retards the gel formation process, in such a way that the gelation temperature increases even more, while under oscillatory flow, structure is undisturbed, thus promoting the onset for gelation at a lower temperature.

The gelation temperature (here identified as the temperature of the steep increase of viscosity) augments in the UP-MMT sample (with 5 phr of clay) with respect to the UP reference (from  $76^\circ\text{C}$  to  $85^\circ\text{C}$ ). The presence of MMT modifies the gelation time of the resin, mainly due to the absorption of the initiator and catalyst by the clay. Moreover, the layered structure

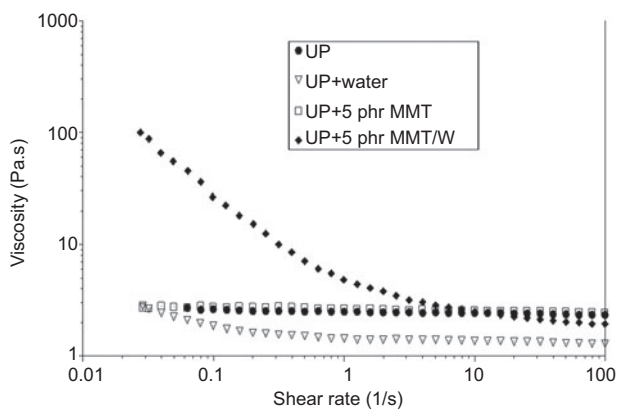


**Figure 4** Complex viscosity vs. temperature for the different systems, revealing the temperature for the onset of the gelation reaction.

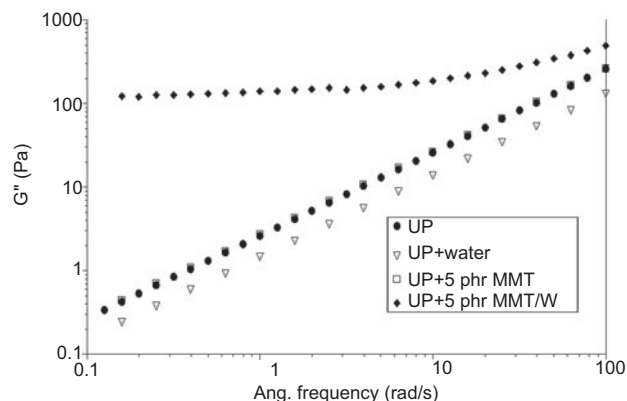
of MMT may prevent gel generation [13]; otherwise, when the MMT is exfoliated, a network structure is formed, reflecting increased polymer-particle interactions, and thus the onset temperature for gelation is increased considerably from 76°C to 93°C (when the clay slurry (MMT/W) content is 5 phr as compared to the pristine UP system). A longer gelation time generates more stable, expanded, intercalated structures [14].

Figure 5 shows the shear viscosity of the UP system and the effect of adding water, MMT and slurry at ambient temperature. The addition of MMT has little effect on the viscosity of pure UP resin and the curves of viscosity almost overlap in the system with clay. The effect of adding only water to the pure UP resin reduces the viscosity, i.e., water only acts as a lubricant. However, the addition of the clay slurry changes the rheological behaviour of the system drastically increasing the viscosity at low shear rates from 3 to 100 Pa.s, revealing the presence of yield stress and pronounced shear-thinning phenomena. At high shear rates, the viscosity of the UP-MMT/W system decreases and becomes a little lower than that of the pure UP resin. This is also evidence of a structure formed by the exfoliated clay; this structure is easily destroyed by flow, and at high shear rates the nanoclay becomes aligned to the flow and acts as a lubricant decreasing the viscosity to values even lower than that of pure UP. This exfoliated nanoclay structure is formed in the presence of water.

The behavior of the loss modulus shows a predominantly viscous behavior in all systems (same low-frequency slope, approx. 1) except in the UP-MMT/W system (Figure 6). For decreasing frequency, the viscous modulus of the UP-MMT/W system becomes frequency independent. This is more evident in the elastic modulus (Figure 7) which shows a gel-like behavior independent of the frequency throughout the frequency range, related to the weak solid-like behavior of the system in the presence of exfoliated clay structures. Interestingly, in this system both the loss and storage modulus show a rheological gel-like behavior (weak solid) at ambient temperature, although the gelation temperature is much higher (93°C). The other systems achieve the limiting slopes of one and two for the loss and storage modulus, respectively.



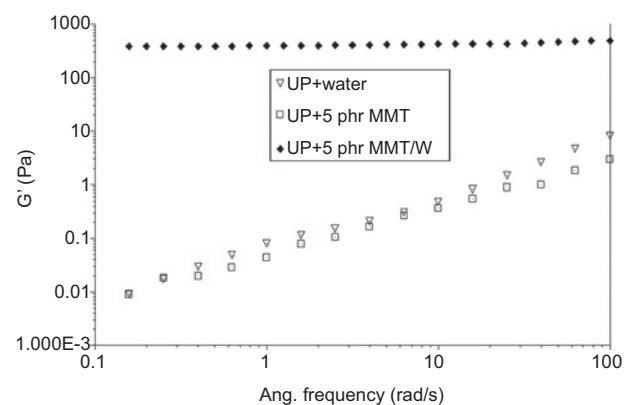
**Figure 5** Shear viscosity vs. shear rate for various UP systems. Data taken at 25°C.



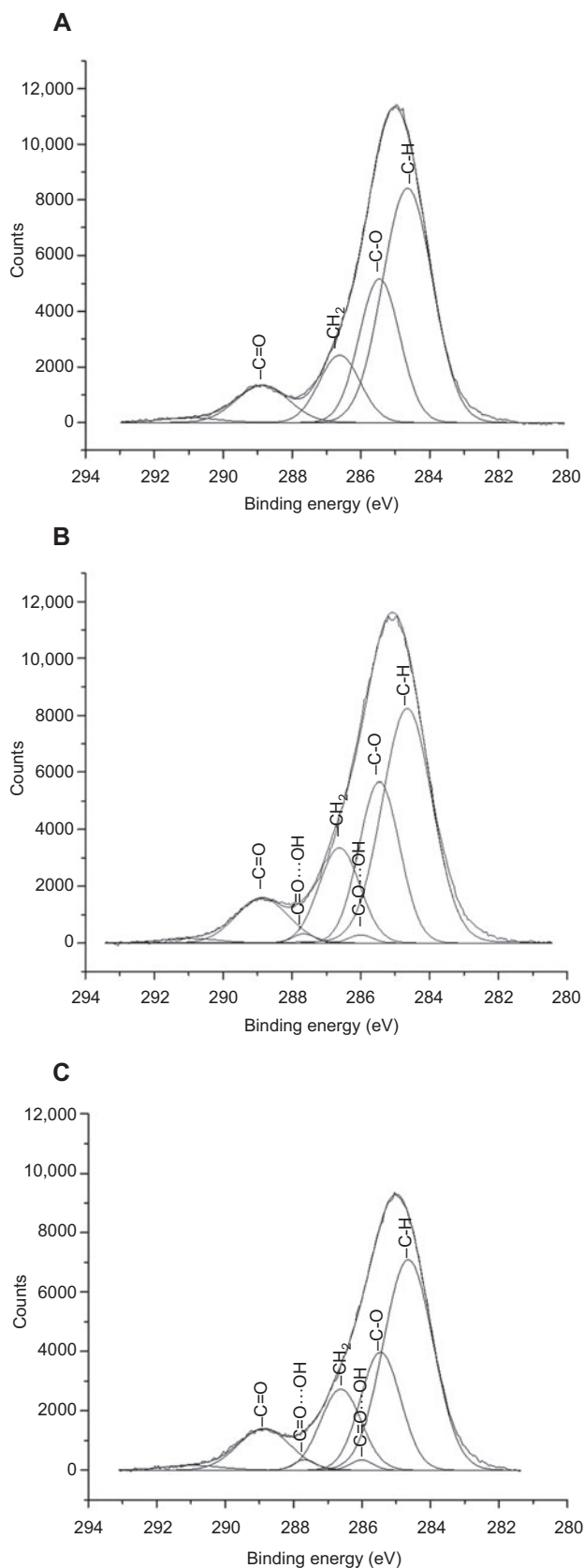
**Figure 6** Viscous modulus as a function of frequency for the systems shown in Figure 4 T=25°C.

### 3.6. XPS

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a convenient tool for surface analysis. Data obtained hereby provide information about the chemical constitution and bonding of the surface elements. Generally, only photoelectrons generated within the outermost 10 nm surface layer are detected. The C1s peaks of organic polymers have energies ranging from 284.7 eV for aromatic CH to 290.4 eV for the OCOO carbon [15]. As shown in Figure 8(A) (UP), the C1s spectrum is composed of a main peak at 284.6 eV and three small peaks at 285.4, 286.6 and 288.6 eV. The spectra of the samples results from contributions assigned to the C-H aromatic carbon, CH<sub>2</sub> aliphatic carbon at 284.6 eV, C-O carbon at 285.4 eV, and the C=O carbon at 288.8 eV. Slight changes in the relative peak areas (0.8%) of the UP as compared to UP-MMT [Figure 8(B)] were observed, revealing interactions between the C=O...HO and C-O...HO groups. These changes are more evident in the UP-MMT/W system with added clay slurry [Figure 8(C), up to 1.1%] attributed to UP resin hydrogen bonds between the UP functional groups and hydroxyl groups at the clay edges.



**Figure 7** Elastic modulus as a function of frequency for the systems shown in Figure 4 T=25°C.



**Figure 8** X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of the samples: (A) UP; (B) UP-MMT; and (C) UP-MMT/W.

## 4. Conclusions

The procedure to obtain nanocomposites, based on unsaturated polyester resins-clay slurry illustrated in this work, leads to improvements of the order of 120% in the flexural modulus and 14% in flexural strength for UP-MMT/W (with 5 phr of clay slurry content). Thermal stability augments and the gelation temperature increases 17°C, as compared to that of the resin. It is apparent that the addition of water to MMT clays allows better intercalation of polymer chains in the inter-lamellar space. Because clay is first suspended in water, and this improves dispersion and distribution of the particles in the resin matrix, longer gelation times lead to more uniform and mechanically stronger structures. As observed, UP-MMT/W showed a shear-thinning viscosity, the presence of yield stress and moduli behavior indicative of a gel-like structure arranged between clay and polymer. XPS determinations evidenced interactions arising between the carboxyl groups of the resin and hydroxyl groups at the clay edges.

## Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the project IN116510 (DGAPA-UNAM) and a PhD grant (202517) from CONACYT. Also, authors wish to thank E. Sánchez, E. Fregoso, M. Canseco, O. Novelo, A. Tejada and L. Huerta for their work in the mechanical, thermal, morphological, rheological, DRX and XPS measurements, respectively.

## References

- [1] Mironi-Harpaz I, Narkis M, Siegmann A. *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 174–186.
- [2] Xu L, Lee LJ. *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 496–509.
- [3] Kornmann X, Berglund LA, Sterte J, Giannelis EP. *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 1351–1358.
- [4] Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A, Sato N. *Polymer* 2003, 44, 2933–2937.
- [5] Wang K, Wang L, Wu J, Chen L, He Ch. *Langmuir* 2005, 21, 3613–3618.
- [6] Wang K, Wu J, Chen L, Toh ML, He Ch, Yee AF. *Macromolecules* 2005, 38, 788–800.
- [7] Wang K, Chen L, Kotaki M, He Ch. *Compos. Part A Appl. Sci. Manufac.* 2007, 38, 192–197.
- [8] Nanocor Inc. [http://www.nanocor.com/tech\\_sheets/G105](http://www.nanocor.com/tech_sheets/G105). Revised 01/01/10.
- [9] Suh DJ, Lim YT, Park OO. *Polymer* 2000, 41, 8557–8563.
- [10] Wetzel B, Hauptert F, Zhang MQ. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 2055–2067.
- [11] Zeng C, Lee LJ. *Macromolecules* 2001, 34, 4098–4103.
- [12] Bharadwaj RK, Mehrabi AR, Hamilton C, Trujillo C, Murga M, Fan R, Chavira A, Thompson AK. *Polymer* 2002, 43, 3699–3705.
- [13] Zhou Y, Yang X, Jia D. *Polym. Int.* 2007, 56, 267–274.
- [14] Fu X, Qutubuddin S. *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 345–351.
- [15] Serre C, Vayer M, Erre R, Ollive C. *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 4203–4208.