

Estudio de propiedades mecánicas a partir de la adición de arcilla natural sin modificación, en una resina epóxica

BOLAÑOS-CRUZ, Mauro Jorge†*, MEDINA-MENDOZA, José Antonio y SÁNCHEZ-ESTRADA, Héctor Manuel

Universidad Tecnológica del Norte de Aguascalientes

Recibido Diciembre 28, 2015; Aceptado Abril 19, 2016

Resumen

Este trabajo desarrollado tuvo como propósito el estudio del compuesto formado por una resina epóxica y una arcilla natural del tipo esmectita, con porcentajes de adición de 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0% y 4.0% de contenido en peso de la arcilla natural. Se caracterizaron las muestras de resina epóxica con los diferentes porcentajes de arcilla por medio de técnicas mecánicas tales como la resistencia a la tensión, la dureza Shore y el análisis mecánico dinámico (DMA) así como la técnica de análisis termo gravimétrico (TGA), se complementó con la prueba de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo (IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas del compuesto, mostraron un decremento en la resistencia a la tensión de 47.64% y un decremento en la deformación de 69.79% y en el módulo de Young no se reportó un cambio significativo (0.8%), lo que indica que mientras más contenido de arcilla sufre menos deformación y se vuelve más frágil. Respecto a la dureza, mostró un incremento de 1.86 grados de dureza Shore escala B. De acuerdo con las pruebas de TGA se observó la primera transición de degradación a los 110°C, la siguiente a los 320°C y posteriormente a los 480°C. Después de los 550°C sólo existe presencia de arcilla. En la prueba de XRD, la gráfica comparativa mostró un comportamiento similar con los diferentes contenidos de arcilla en % peso, debido a que el material matriz es amorfo y presencia de arcilla no es notoria. Los resultados obtenidos en las pruebas de SEM determinan que la arcilla no tiene un tamaño nanométrico, ya que se encontró en un rango de 170 nm a 75 µm.

Resina, espectroscopía, Epóxica, Arcilla

Abstract

The objective of this work was to study the composite formed by an epoxy resin and natural clay of the smectite type, with addition percentages of 0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0% and 4.0% by weight of natural clay. Epoxy resin samples were characterized with different percentages of clay by means of mechanical techniques such as tensile strength, Shore hardness and dynamic mechanical analysis (DMA) as well as the thermal gravimetric analysis (TGA) technique. (XRD), infrared spectroscopy (IR), and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained from the mechanical properties of the composite showed a decrease in the tensile strength of 47.64% and a decrease in the deformation of 69.79% and in the Young's modulus a significant change (0.8%) was not reported. Indicates that the more clay content undergoes less deformation and becomes more brittle. Regarding hardness, it showed an increase of 1.86 degrees of hardness Shore scale B. According to the TGA tests the first transition of degradation was observed at 110 ° C, the next one at 320 ° C and later at 480 ° C. After 550 ° C only clay is present. In the XRD test, the comparative graph showed a similar behavior with the different clay contents in wt%, because the matrix material is amorphous and the presence of clay is not notorious. The results obtained in the tests of SEM determine that the clay does not have a nanometric size, since it was in a range of 170 nm to 75 µm.

Resin, Spectroscopy, Epoxy, Clay

Citación: BOLAÑOS-CRUZ, Mauro Jorge, MEDINA-MENDOZA, José Antonio y SÁNCHEZ-ESTRADA, Héctor Manuel. Estudio de propiedades mecánicas a partir de la adición de arcilla natural sin modificación, en una resina epóxica. Revista de Aplicaciones de la Ingeniería. 2016. 3-7: 15-26.

*Correspondencia al Autor:(Correo Electrónico: mbolanos@utna.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los nanocompuestos formados por polímeros y arcillas del tipo montmorillonita (MMT) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones debido al mejoramiento en sus propiedades mecánicas, térmicas y de barrera (Wang et al.)^{[1][2][3]}.

La investigación de los silicatos estratificados modificados orgánicamente ha abierto una ventana totalmente nueva para el desarrollo de materiales compuestos de matriz de polímero con excelentes propiedades y aplicaciones. Existen sistemas plásticos modificados llamados nanocompuestos de polímero con silicato en capas (PLSNs)^{[4][5][6]}.

Debido a muchas ventajas de polímeros nanocompuestos, se han intensificado las investigaciones. Estos nanocompuestos muestran incrementos en módulos, disminución de coeficientes de expansión térmica, reducen permeabilización de gases, incrementan la resistencia a solventes, y mejoran la conductividad iónica, cuando se comparan con los polímeros vírgenes. La mejora en propiedades es debido a los efectos sinérgicos de estructuras a nanoescala mejorada entre el polímero y el compuesto incorporado^{[7][8][9][10]}.

Objetivo general

Determinar el comportamiento de las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, módulo de Young y dureza) de una resina epóxica al agregarse una arcilla natural sin modificación.

Desarrollo experimental

Materiales.

Sikadur-52 (resina epóxica)

La resina epóxica Sikadur-52, se usa como una mezcla de dos componentes, la resina epóxica base y el agente de curado.

Arcilla. Arcilla natural sin modificación. Se trata de una arcilla natural del tipo esmectita, que debido a su movimiento geológico se ha contaminado principalmente con hierro (13.22 %, ver Tabla 1), los cual genera el color rojo.^[28]

La caracterización se realizó utilizando un método IMS (ion mobility spectrometry) que es una técnica analítica usada para separar e identificar moléculas ionizadas en la fase gaseosa de su movilidad en un gas amortiguador.

Informe del análisis IMS, arcilla, 08. nov.2013.10:14

N°	Fecha	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O%
1	08.11.13. 10:08	40.09	26.68	13.22	5.72	0.90	0.57	1.44
Media:		40.09	26.68	13.22	5.72	0.90	0.57	1.44
Cuenta:		1	1	1	1	1	1	1
Mínimo:		40.09	26.68	13.22	5.72	0.90	0.57	1.44
Máximo:		40.09	26.68	13.22	5.72	0.90	0.57	1.44

Tabla 1 Caracterización de la arcilla natural (CyCNA)

Procedimientos realizados para la preparación de probetas.

Se determinó trabajar con la Norma ASTM-D882 la cual hace referencia a probetas de láminas finas de polímeros, por lo que se apoyó en ella para determinar las dimensiones de las probetas a utilizar.^[Anexo 4]

Probetas de ensayo.

Para la obtención de las probetas de ensayo, se siguió el punto 6 de la Norma ASTM-D882.

Procedimiento para el mezclado de la resina epóxica con la arcilla.

1.- En un vaso de precipitado de 100 mL se vertió a través de una jeringa de 10 mL, dos terceras partes del producto A (resina epóxica) y una tercera parte del producto B (agente de curado). Para la mezcla con 0% de arcilla, se utilizó una velocidad de 140 rpm durante un tiempo de 10 min^[45].

Para la mezcla de 0.5% y 1% se utilizó una velocidad de 280 rpm durante un tiempo de 10 min.

2.- Para las mezclas del 2%, 3% y 4% se usó una velocidad de 280 rpm durante 15 min, debido a la cantidad de partículas en suspensión (Figuras 1 y 2).

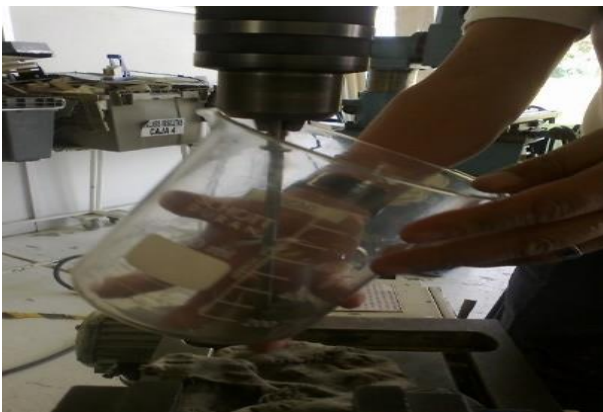


Figura 1 Mezclado en máquina fresadora



Figura 2 Agitador mecánico habilitado para el mezclado

3.- Se vertió sobre el molde la mezcla de resina epóxica con 0% de arcilla, aplicando 14 mL y con una herramienta puntiaguda (punzón) se dispersó para dejar homogéneo el moldeo además de eliminar las pocas burbujas existentes.

4.- Se preparó la mezcla de resina epóxica con 0.5 % de arcilla formando el primer compuesto.

5.- El pesado del compuesto se llevó a cabo mediante la integración de la arcilla en un vidrio de reloj el cual se pesó primeramente, registrando una tara de 1.5801 g.

6.- Se dejó curar el compuesto en el molde por un tiempo de 48 h (Figura 5)

7.- Se procedió a desmoldar la probeta mediante el uso de un desarmador.



Figura 3 Pesado de la arcilla y la resina epóxica

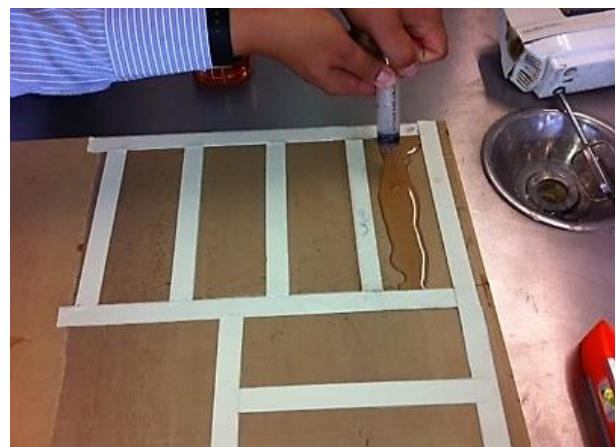


Figura 4 Llenado de moldes

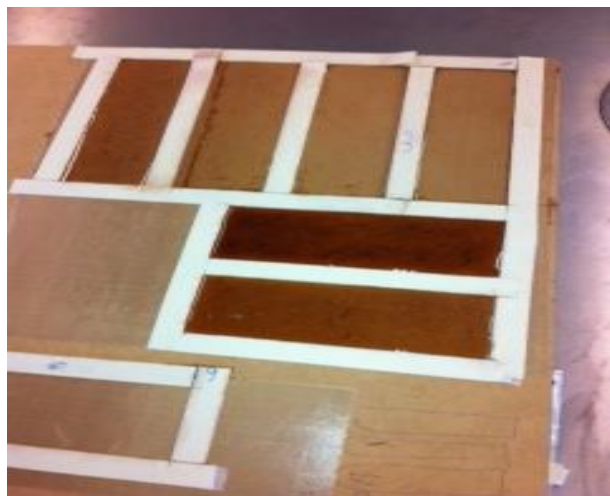


Figura 5 Curado de probetas

Pruebas de tensión

Las pruebas de tensión se realizaron en la Máquina Universal Instrón Series IX Sistem 7.27.00 (Figura 7), bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

VARIABLES DE PRUEBA	UNIDADES
Velocidad de prueba	5 mm/min
Rango de la escala de la carga	5.0 kn
Temperatura	23°C
Humedad	30%

Tabla 2 Variables de prueba Máquina Universal Instrón Sistem

El inicio de la prueba se realizó colocando la primer probeta al 0% de arcilla, bajo las condiciones descritas en la tabla 3.6, a una velocidad de 5 mm/min, de acuerdo a la norma ASTM-D882 ^[anexo 4].

Primeramente se determinó el módulo de Young ya que éste indica el límite elástico. Luego se determinó la resistencia a la tensión, la cual proporciona la deformación plástica.

Pruebas de dureza shore.

La dureza Shore es un valor característico de los materiales, definido por los estándares de la Norma ASTM D 2240. La dureza Shore se determinó utilizando un durómetro (Figura 3.9) con un penetrador de cono para la escala tipo B (Tabla 2), presionando sobre las probetas a ensayar.

Prueba de análisis de termogravimetría (TGA)

Se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) a las seis probetas en el equipo modelo SDT Q600 manufacturado por TA Instruments. Para la realización de las pruebas bajo la técnica de análisis térmico de termogravimetría (TGA), primeramente se tomó el crisol con unas pinzas adecuadas y se limpió con alcohol para eliminar cualquier impureza. Una vez limpio el crisol se taró colocándolo sobre la balanza del equipo. Luego se tomó la muestra a evaluar y con cuidado se colocó sobre el crisol dentro del equipo.

Prueba de análisis espectrográfico de rayos infrarrojos (IR)

Se colocó la probeta en el equipo de reflectancia ATR (reflexión total atenuada) con ventana de diamante de 1 mm y resolución de 4 cm^{-1} .

Pruebas de difracción XRD

Se realizó la caracterización a las seis muestras en el equipo modelo X Pert POWDER PANalytical.

Se llevó a cabo un análisis espectrográfico sobre las muestras del compuesto con concentraciones de 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0% en el equipo PANalytical (X'Pert PRO).

Para iniciar con el análisis se realizó una prueba sin muestra alguna, la cual el equipo la toma como una referencia y ajuste a cero del equipo para el análisis de las muestras.

Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

Se realizó el DMA a seis muestras en el equipo modelo RSA3 manufacturado por TA Instruments.

1.- Se obtiene la geometría de las probetas, las cuales tuvieron mediciones de ancho, largo y espesor (15 mm de ancho, 25 mm de espesor y 1.5 de espesor) que son datos muy importantes para la realización de las pruebas de DMA.

2.- Se colocan las probetas en los soportes correspondientes y se realiza la prueba de flexión en tres puntos, obteniéndose una gráfica creep en su modalidad de multicroep por el tipo de prueba.

3.- La prueba tiene cuatro etapas en donde se le aplica diferente carga, en la primera etapa que dura 10 minutos se le aplica una carga de 50 g la cual va cambiando en cada etapa y va aumentando 50 g en cada una de ellas. En la cuarta etapa terminará aplicándose una carga de 200 g a temperatura ambiente de 25°C.

Microscopía de barrido (SEM).

Se realizó a una muestra de arcilla natural el análisis SEM, para determinar el tamaño de partículas representativas en la arcilla.

Resultados y discusión

Pruebas de tensión

Se observa en la gráfica, que la resistencia a la tensión disminuyó conforme aumentó el % en peso del contenido de arcilla. Estos valores corresponden a la media aritmética.

Entre la muestra sin arcilla y la de 4% de arcilla se tiene una disminución del 47.46%, lo cual indica que a mayor contenido de arcilla, el compuesto resiste menos a la tensión. Por otro lado se comparó el resultado de las medias aritméticas de las muestras con contenido de arcilla del 0.5 al 4% en peso y dando un valor del 22.0% contra la de 0% da un valor de 29.63%. Esto es atribuible a que la interacción entre la resina epóxica y la arcilla natural es poca, como consecuencia de que la resina es hidrofóbica y la arcilla hidrofílica, no habiendo compatibilidad entre ellas. Se podrá alcanzar un incremento en la resistencia a la tensión agregando arcilla modificada entre 2.5 a 7.5% en peso.^{[41][42][43]}

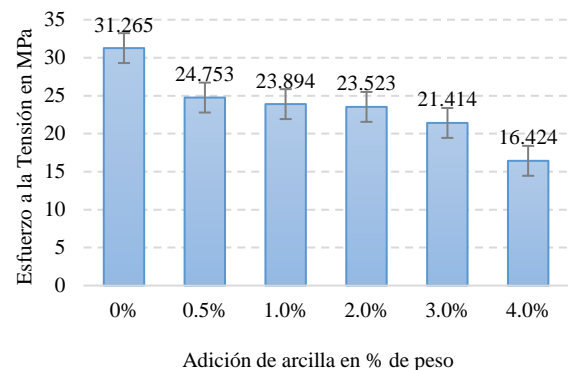


Gráfico 1 Medias de resistencia a la tensión

En los resultados de las pruebas de deformación, se puede deducir que la deformación disminuyó en un 67.67% comparando el 0% contra el 4.0% de contenido de arcilla en peso (Figura 4.2) interpretando que el compuesto se hace menos dúctil. Por otro lado se comparó el resultado de las medias aritméticas de las muestras con contenido de arcilla del 0.5 al 4% en peso dando un valor del 4.798% contra la de 0% da un valor de 53.73%. Apreciándose una tendencia de disminución en la deformación. En el caso que se modifique la arcilla y se adicione el 2.5% en peso a la resina epóxica podrá presentar un fuerte incremento en la deformación plástica.^{[40][41][42][43]}

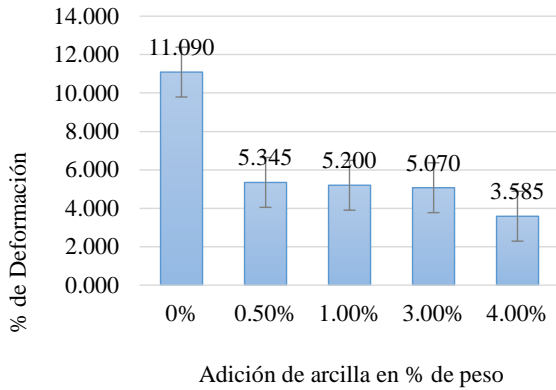


Gráfico 2 Medias de deformación

En la figura 4.3 se observa en la media aritmética de los módulos elásticos una disminución del 0.8%, lo cual se interpreta que el material se fragiliza. El módulo elástico podrá presentar un 21.8% de incremento cuando se adicione arcilla modificada en un 20.0% de contenido en peso. [43][44][45]

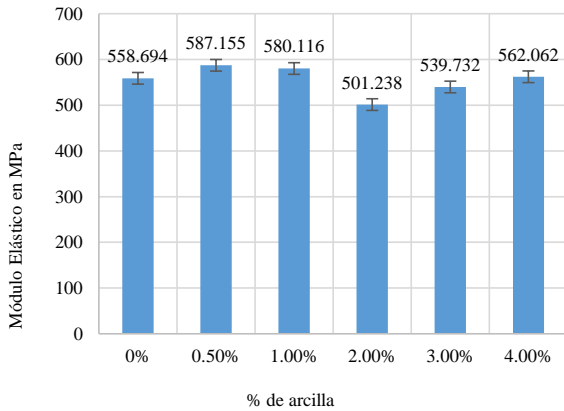


Gráfico 3 Módulos elásticos con diferentes % de arcilla

Pruebas de dureza

Los resultados de las pruebas de dureza se determinan considerando las medias de las muestras desde 0.5% hasta 4.0% dando un valor de 81.53, respecto a la media de las muestras con 0% que tiene un valor de 79.67, por lo que refleja un aumento de 1.86 grados de dureza Shore escala B (Figura 4.4).

La dureza de una resina epóxica se puede aumentar agregando hasta un 5% de arcilla intercalada en un 60.0 %, y agregando el mismo % de arcilla exfoliada en un 71.4%. [46]

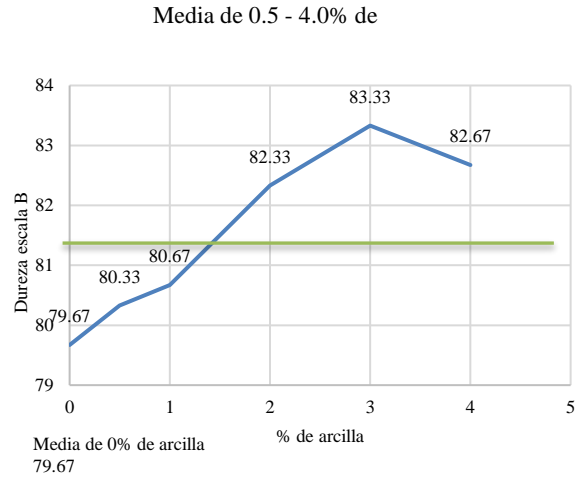


Gráfico 4 Dureza Shore escala B

Pruebas de análisis termogravimétrico TGA

Los resultados de la termogravimetría (TGA) se muestran a continuación:

En la gráfica comparativa Figura 4.5, las curvas de todas las muestras de prueba se comportan exactamente igual hasta los 110°C y no pierden peso manteniendo su estabilidad térmica, a partir de ese punto las curvas inician a caer por una degradación térmica, en sus componentes a los 256.27°C se presenta una pérdida de masa del 9.66% atribuibles a el agua en cristalización. Hay una segunda degradación y a los 354.11°C y se presenta otra pérdida de peso del 69.05% atribuibles al rompimiento de las cadenas del bisfenol A. Una tercera etapa de degradación ocurre a los 527.8°C y se pierde el 21.43% atribuible a la descomposición de compuestos aromáticos, quedando solo material inorgánico (arcilla). [47][48][49][50]

En Figura 4.5, también se observa prácticamente un comportamiento similar, respecto a la termogravimetría de la arcilla natural, donde se muestra que a los 220°C hay pérdida de peso atribuible al agua en cristalización y a partir aproximadamente de los 280°C sólo hay presencia de material inorgánico (arcilla).

Comparación muestra sin arcilla en por ciento de peso

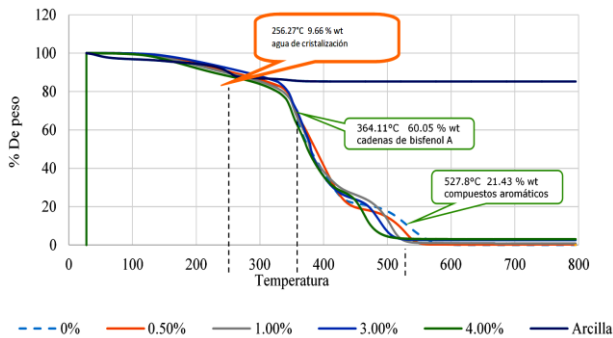


Gráfico 5 Comparación T.G.A.

Pruebas XRD

El difractograma de la Figura 4.6 corresponde a una arcilla esmectita del tipo montmorillonita (ASTM 13-259 y 29-1498), con presencia de otros minerales como impurezas: feldespato en la forma del mineral muscovita, cristobalita y cuarzo. [50][51][52][53]

De la Figura 4.6 se observa el difractograma característico de la arcilla esmectita. En la figura 4.8 se puede interpretar en el difractograma (A) que corresponde al de una resina epóxica, donde los contenidos de arcilla del 0.5% al 4.0% no se visualizan, como se observa al compararlo con el difractograma (B) de la arcilla natural. [11][64]

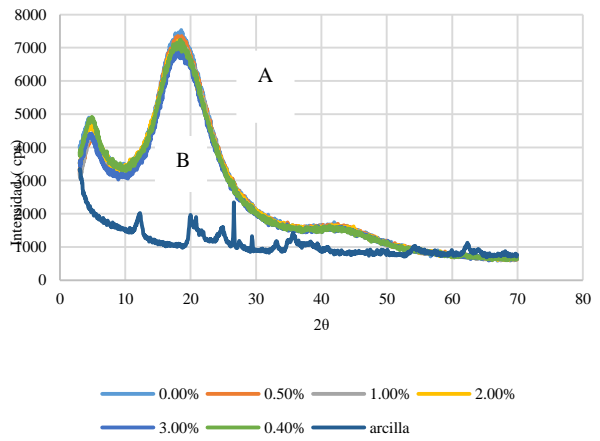


Gráfico 6 Difractograma comparativo del compuesto y arcilla natural

Resultados de IR

En los espectros de infrarrojo aparecen vibraciones características para la identificación de compuestos.

Tomando en consideración la Figura 4.12 en la que se consideraron solo las gráficas de resina epóxica, se identificaron los compuestos y grupos a los que pertenecen, así como al valor de vibración a la que aparecen. [55][56][57][58][59][60][61]

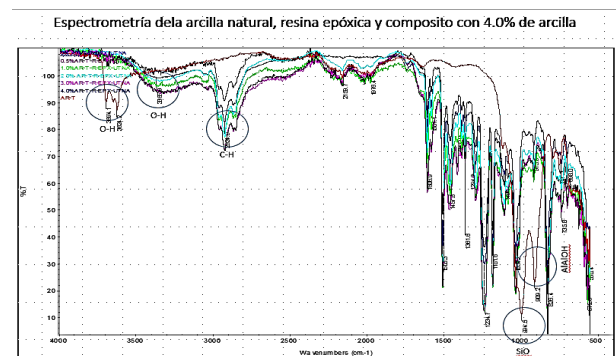


Gráfico 7 Espectrograma del compuesto

En el Gráfico 7 tanto en la gráfica de la resina epóxica al 0% como en la del 4.0% de arcilla, se aprecia un comportamiento muy similar, lo que nos indica que la arcilla en ningún momento tiene una reacción con la resina epóxica.^{[62][63]}

Resultados de SEM

La caracterización con la técnica SEM arrojó los siguientes resultados, tomando los datos de los tamaños de las partículas de las Figuras

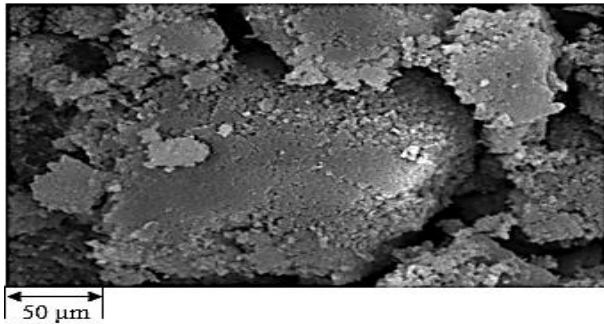


Figura 6 Tamaño de grano de arcilla

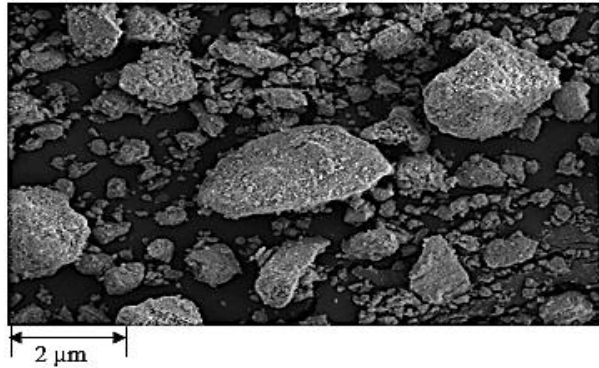


Figura 7 Tamaño de grano

El tamaño medio de la arcilla utilizada se calcula a partir de las mediciones tomadas en las anteriores.

Desviación Estándar

$$\sigma = \sqrt{\sum(X_i - \bar{T})^2 * \bar{n} / n} = \sqrt{18857.59 / 100} = \sqrt{188.5759} = 13.7322 \mu\text{m} \quad (1)$$

Se consideran los componentes con más porcentaje de participación en cada diferente arcilla.^{[64][65][66][67]}

Nº	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%	MgO%	Na ₂ O%	K ₂ O%
Media:	40.09	26.68	13.22	5.72	0.90	0.57	1.44

Tabla 3

La arcilla esmectita tiene contenidos de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃, cercanos a los encontrados en la caracterización de la arcilla natural de CyCNA por lo que se puede considerar del tipo esmectita.

Conclusiones

Con las técnicas aplicadas (pruebas de tensión y dureza) se determinó que en una resina epóxica con cargas de arcilla natural, la interacción no fue suficiente para incrementar los resultados en sus propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, deformación y módulo de Young). Solo en el caso de la dureza y la rigidez se obtuvo un incremento. El grano de la arcilla utilizada no llegó a ser de medidas nanométricas. Las temperaturas de degradación de la resina epóxica sin o con carga del 0.5 al 4.0% de arcilla natural fueron muy similares.

Trabajos futuros

- Modificar arcilla natural para mejorar interacción con la matriz
- Realizar otra forma de incorporación de arcilla en resina epóxica.

Anexos

A.S.T.M. Designación: D 638-99, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, P.A., United States.

A.S.T.M. Designación D 882-97, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting¹; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, P.A., United States.

Referencias

- [1].- G. Vázquez Huerta, J. Cardoso Martínez, O. Soria Arteché, I. González Martínez. . (2010). Obtención de un nanocompuesto con montmorillonita funcionalizada para su uso como polímero electrolito en baterías de litio . Sociedad Mexicana de Electroquímica 1, 1-54.
- [2].- V. Kumar, A. Singh. (2013). Polypropylene clay nanocomposites. Rev. Chem. Eng. 29(6), 439–448.
- [3].- B. T. Marouf. (2008). Mechanical and Thermal Properties of montmorillonite - epoxinanocomposite. International Journal of Modern Physics B, 22, Nos. 18 &19, 3247-3253.
- [4].- M. Kubouchi, S. Aoki. (2013). Nanoclay exfoliation process for epoxy/organoclay nanocomposites: effect of epoxy reactive diluents and diamine curing agents. 19th international conference on composite materials 1- 10.
- [5].- L. Baquerizo, C.Perugachi, C.Paredes, P. Tripaldi, A. Rigail. (2008). Relación estructura, propiedades térmicas y de barrera en nanocompuestos de epóxica/polamida/nanoarcilla. Revista Tecnológica ESPOL, 21, N. 1, 115-121.
- [6].- Q. Zhang, K. Wang, Y. Men and Q. Fu. (2003). Dispersion and tensile behavior of polypropylene/montmorillonite nanocomposites produced via melt intercalation. Chinese Journal of Polymer Science, 21, No. 3, 359-367.
- [7].- S. Corzana Blanco, E. Jiménez Macías, J. Blanco Fernández, M. Pérez de la Parte, E. Martínez Cámara, J. C. Sáenz Díez Muro. (2015). Modelos para caracterización de nanocompuestos . Comité Español de Automática de IFAC (591-602).
- [8].- M.L.Auad, S.R.Nutt, V.Pettarin, P.M.Frontini. (2007). Synthesis and properties of epoxy-phenolic clay nanocomposites. Express Polymer Letters, 1 No. 9, 629-639.
- [9].- J. L. Serrano Martínez. (2006). Espectroscopía infrarroja. Universidad Politécnica de Cartagena.
- [10].- C. Carrillo Castillo. (2009). Síntesis de materiales híbridos de resinas epóxicas-óxido de titanio por el proceso sol-gel. Cienciabierta, 20, 1-7.
- [11].- S. Sinha Ray, M. Okamoto. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science.
- [12].- S. Pavlidou , C.D. Papaspyrides. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Scienc, 33, 1119–1198.
- [13].- S. A. Solin. (1997). clays and clay intercalation compounds: Properties and Physical Phenomena. Annual Reviews Inc., 27, 89–115.
- [14].- L. G. Baquerizo Ibarra. (2008). Estudio de la Relación Estructura – Propiedades de Barrera en Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Arcillas. Escuela Superior Politécnica del Litoral.

- [15].- G. Choudalakis , A.D. Gotsis. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 45, 967–984.
- [16].- P. Cortés, I. Fraga , Y. Calventus , F. Román , J. M. Hutchinson, F. Ferrando. (2014). A new epoxy-based layered silicate nanocomposite using a hyperbranched polymer: Study of the curing reaction and nanostructure development. *Materials*, 7, 1830-1849.
- [17].- W.S. Wang, H.S. Chen, Y.W. Wu, T.Y. Tsai, Y.W. Chen Yang. (2008). Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphoruscontaining organoclay. *ResearchGate, Polymer* 49, 4826–4836.
- [18].- E. A. Franco Urquiza, M. L. Masposh Ruldua. (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos polimericos. *Ingenierias*, XII No. 44, 7
- [19].- M. Kubouchi, S. Aoki. (2013). Nanoclay exfoliation process for epoxy/organoclay nanocomposites: effect of epoxy reactive diluents and diamine curing agents. 19th international conference on composite materials (1- 10).
- [20].- R. Sarathi, R. Sahu, M. G. Danikas. (2009). Understanding the mechanical properties of epoxy nanocomposite insulating materials. *Journal of electrical engineering*, Vol. 60, NO. 6, 358–361.
- [21].-A. Yasmin, J. L. Abot, I. M. Daniel. (2003). Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materialia*, 49, 81-86.
- [22].- A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui. (2012). Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: *Composites Part B*, 1-13.
- [23].- O. Hara . (1990). Curing Agents for Epoxy Resin . *Technical News*, 32, 2-10.
- [24].- J. C. Ulloa Fonseca. (2003). Pisos epóxicos 100% sólidos . Universidad Nacional Autónoma de México.
- [25].- E. L. Martínez Arias. (2007). Cinética de la Cura del sistema Diglicidil Éter de Bisfenol A y Dietilenotriamina: Estudio comparativo de Diferentes Análisis Cinéticos y Efecto de la Adición de Nanopartículas de Sílica en la Cinética de Cura. Universidad Industrial de Santander.
- [26].- F. A. Mesa Rueda , A. Cuellar Burgos, Carlos Vargas Hernández, Jairo Ernesto Perilla.(2010). Cinética y Mecanismo de entrecruzamiento de diglicidil éter de bisfenol A con trimetilen glicol di-p-aminobenzoato . *Dyna*, 162, 21-29.
- [27].- Plastics Europe's PC/BPA-group. (2009). Las resinas epoxi. De European information centre on bisphenol A.
- [28].- J. M. Dominguez, I. Schifter. (1995). Las arcillas: el barro noble. Fondo de Cultura Económica.
- [29].- M. del P. Villanueva Redón. (2009). Materiales nanocompuestos basados en polietileno y filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Universitat Jaume.
- [30].- F. F. Fang, H. J. Choi, J. Joo. (2008). Conducting polymer/clay nanocomposites and their applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1559-1581.

- [31].- A. Olad. (2008). Polymer/Clay Nanocomposites. University of Tabriz, 1, 113-138.
- [32].- I. Bernal, H. Cabezas, C. Espitia, J. Mojica, J. Quintero. (2003). Análisis próximo de arcillas para cerámica. *Ingeominas, Diagonal* 53, 34-53.
- [33].- M.S.Wahab, K.W.Dalgarno, R.F.Cochrane, S.Hassan Member. (2009). Development of polymer nanocomposites for rapid prototyping process. *WCE*, 2, 978-988.
- [34].- Z. Qiang Yu, S. Li You, Z. Guo Yang, Horst Baier . (2011). Effect of surface functional modification of nano-alumina particles on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites. *Advanced composite materials*, 20, 487-502.
- [35].- P. H. Camargo, C. Satyanarayana, K. Gundappa and F. Wypych. (2009). Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.* vol.12, n.1, pp.1-39.
- [36].- B. Siddans. (2004). Epoxy/clay nanocomposites: Effect of clay and resin chemistry on cure and properties. Queensland University of Technology.
- [37].- A. B. Akbari, R. Bagheri A. (2007). Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. *European polymer journal*, 43, 782-788.
- [38].- M.G. Saglimbeni J.F.Silva . (2011). Propiedades de la estructura reticular de un nanocompuesto de epóxico curado con diferentes porcentajes de amina. Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- [39].- H. Miyagawa, M. J. Rich, L. T. Drzal . (2004). Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. The Effect of the nanoclay aspect ratio. *Composite Materials and Structures Center Sitio. Michigan State University*, 42, 4391 – 4400.
- [40].- S.M.L. Silva, C. R.C. Braga, M. V.L. Fook, C. M.O. Raposo, L. H. Carvalho, E. L. Canedo. (2000). Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites . Federal University of Campina Grande.
- [41].- M. R. Kamal, J. U.Calderon, R. B. Lennox. (2009). Surface energy of modified nanoclays and its effect on polymer/clay nanocomposites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 663-688.
- [42].- M. G. Saglimbeni Jarrín, J. F. Silva León (2011). Propiedades de la estructura reticular de un nanocompuesto de epóxico curado con diferentes porcentajes de amina. Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- [43].- V. Nigam, D. K. Setua, G. N. Mathur, K. K. Kar. (2004). Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, (2004), 2201-2210.
- [44].- I. Isik, U. Yilmazer, G. Bayram. (2003). Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization. *Science Direct. Elsevier*, 6371-6377.
- [45].- J. L. Abot, A. Yasmin, I. M. Daniel. (2003). Mechanical and thermoviscoelastic behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 740, 1-6.

- [46].- A. Villamana Pazos. (2002). Propiedades mecánicas y desgaste de nanomateriales compuestos de matriz epoxi. Universidad Carlos III de Madrid.
- [47].- A. Guevara Morales, A. C. Taylor. (2014). Mechanical and dielectric properties of epoxy-clay nanocomposites. Springer Science+Business Media, 49, 1574–1584 .
- [48].- I. Nan Jan, T. Ming Lee, K. Chan Chiou, J. Jen Lin. (2005). Comparisons of physical properties of intercalated and exfoliated clay/epoxy nanocomposites. American Chemical Society Published, 44, 2086-2090.
- [49].- G. Widmann. (2001). Información TA: Interpretación de curvas TGA. User Com, 1, 1-20.
- [50].- L. A. Mercado Roca. (2005). Resinas epoxi sililadas retardantes a la llama, síntesis, caracterización y propiedades. Universitat Rovira I Virgili.
- [51].- L. B. Manfredi . (2005). Materiales Compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica . Asociación Argentina de Materiales.
- [52].- G. Khanbabaei, J. Alaie, A. Rahmatpour, A. Khoshn, M. A. Gharabadian. (2007). Preparation and properties of epoxy-clay nanocomposites. Journal of Macromolecular Science, 46, 975–986
- [53].- J. C. Lazo , A. E. Navarro , M. R. Sun-Kou , B. P. Llanos. (2010). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbente de fenol. Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología.
- [54].- A. C. Cadena Nogales. (2013). Estudio químico de la presencia de montmorillonita en arcillas de la cuenca sedimentaria miocénica de Loja mediante técnicas de espectrografía molecular. Escuela Superior de Chimborazo.
- [55].- A. Juwono, G. Edward. (2006). A study of clay-epoxy nanocomposites consisting of unmodified clay and organoclay. Makara Sains, Vol. 10, N°.1, 6-12.
- [56].- E. G. Tuesta, M. Vivas, R. Sun, A. Gutarra. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Rev. Soc. Quím. 71, N° 1 (26-36).
- [57].- D. Ratna, N. R. Manoj, R. Varley, R. K. Singh Raman, G. P. Simon. (2003). Clay-reinforced epoxy nanocomposites. Polymer International, 52, 1403–1407.
- [58] X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund. (2001). Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. Polimer, 42, 1303–1310.
- [59].- M. L. Aua, S. R. Nut, V. Pettari, P. M. Frontini. (2007). Synthesis and properties of epoxy-phenolic clay nanocomposites. Express Polymer Letters, Vol.1, No.9, 629–639.