

# Efecto de ciclos térmicos en la permeabilidad y propiedades térmicas de compuestos nanoarcilla-epoxi



## Effects of thermal cycling on permeability and thermal properties of nanoclay-epoxy composites

• Salvador Naya-Fernández  
• Sofía Martínez-Vilarino  
• Ramón Artiaga-Díaz

Doctor Ingeniero Industrial  
Ingeniero Industrial  
Doctor en Ciencias Químicas

Escuela Politécnica Superior. Universidad de A Coruña  
Pegasus International.  
Escuela Politécnica Superior. Universidad de A Coruña

Recibido: 07/04/08 • Aceptado: 07/01/09

### ABSTRACT

- In this work, the characterization of nanoclay-epoxy composites, using two types of epoxy resin, was done. The effects of type of resin and nanoclay content were evaluated on the permeability properties, glass transition temperature and thermal stability. It was also applied a thermal treatment at extreme temperatures to the samples. Its effect was evaluated on the properties of the nanocomposites. Experimental design techniques were used, introducing an original methodology that allows for a simultaneous study of discrete and continuous factors.
- **Keywords:** Nanoclay, epoxy, experimental design, permeability.

### RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización de compuestos de nanoarcillas-epoxi, en los cuales se utilizaron dos resinas epoxi diferentes. Se evaluó el efecto del tipo de resina y proporción de nanoarcilla en las propiedades de permeabilidad, temperatura de transición vítrea y estabilidad térmica. También se aplicó un tratamiento térmico a temperaturas extremas y se evaluó el efecto de este tratamiento en las propiedades de los nanocompuestos. Se utilizaron técnicas de diseño de experimentos introduciendo una metodología original que permitió el estudio simultáneo de factores de tipo discreto y continuo.

**Palabras clave:** Nanoarcillas, diseño de experimentos, permeabilidad.

### 1.- INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha habido un gran desarrollo de las técnicas de síntesis, caracterización y modelado de nuevos materiales. Esto ha contribuido enormemente al crecimiento de la investigación en el campo de los nanomateriales.

El creciente interés reside en el hecho de que los nanomateriales prometen un gran futuro. Las propiedades de los materiales compuestos cuando son modificados con nanopartículas difieren de las que se obtienen

cuando la modificación se realiza con macropartículas. Una de las razones puede estar en que como las partículas que se añaden son más pequeñas, en al menos una dimensión, que la longitud característica de un determinado fenómeno, se obtienen nuevos comportamientos químicos y físicos de estos nuevos materiales.

Dependiendo de la geometría de las nanopartículas se podría clasificar a los nanomateriales en tres categorías según el número de dimensiones en el rango de los nanómetros. Existen nanopartículas en donde las tres dimensiones pertenecen a la nanoescala. También se pueden encontrar estructuras alargadas, como los nanotubos, en donde dos dimensiones están en el rango de los nanómetros y por último, hay partículas en forma de láminas que presentan una sola dimensión en la nanoescala.

Las nanoarcillas pertenecen a este último grupo. La ventaja de las nanoarcillas reside en su forma de lámina con grosores de aproximadamente un nanómetro y longitudes en el rango de cientos de nanómetros. Debido a esta elevada área superficial, incluso un mínimo porcentaje disperso en la matriz consigue una notable mejora de las propiedades del nanocompuesto.

Los nanocompuestos formados por polímeros y láminas de arcilla tienen distintas propiedades y aplicaciones dependiendo del

tipo de resina y nanoarcilla utilizado. La utilización de arcillas modificadas químicamente como precursores en la formación del nanocompuesto se ha extendido a diferentes sistemas poliméricos, incluyendo epoxi, poliuretano, poliimidas, poliéster, polipropileno, poliestireno y polisiloxano entre otros (Le Baron, et al. 1999 y Galgali, et al., 2004).

La elección de la resina utilizada dependerá de la aplicación final. Por ejemplo, los nanocompuestos de poliamidas modificadas se utilizan en la industria electrónica debido a que las propiedades térmicas y mecánicas de las poliamidas mejoran con la adición de las láminas de arcilla (Hwu, et al., 2002). Estos nanocompuestos se utilizan también en la industria automovilística debido a las grandes prestaciones y reducción en peso que proporcionan ayudando a conseguir vehículos más eficientes y ambientalmente menos contaminantes (Zhang et al., 2004). Recientemente han sido objeto de estudio los materiales compuestos de epoxi modificada con nanoarcillas. Las mejoras observadas en el módulo y en otras propiedades mecánicas hacen que sean muy prometedores en aplicaciones estructurales, embalajes y aplicaciones automovilísticas (véanse los trabajos de Agag, et al., 2001; Chen, et al., 2002 y Nigam, et al., 2004).

La modificación con nanoarcillas tiene efectos positivos en muchas de las propiedades de los materiales compuestos, como por ejemplo, estabilidad térmica, retardantes de llama, propiedades mecánicas y permeabilidad (Alexandre y Dubois 2000; Schmidt, et al., 2002; Sinha-Ray, 2003 y Jawahar, et al., 2006). Sin embargo, el comportamiento de los materiales compuestos con nanoarcillas a temperaturas extremas no se comprende bien todavía. Zhang (Zhang, et al., 2004, pp. 7579–7587) estudió el comportamiento de poliimidas modificadas con nanoarcillas a temperaturas criogénicas y descubrió que la adición de nanoarcillas podría incrementar la resistencia del material compuesto debido a que la adhesión interfacial de la

algunos depósitos de combustible líquido de vehículos espaciales para los que se pensó que se podría reducir la permeabilidad de los compuestos epoxi/carbón mediante la adición de nanoarcillas. Además, se busca que puedan proporcionar esta ventaja sin disminuir las propiedades mecánicas y térmicas del material. Para entender cómo se ven afectadas las propiedades del material, este trabajo se centró en el estudio de las propiedades térmicas de materiales compuestos de epoxi-nanoarcillas sometidos a un ciclo térmico extremo.

## 2.- EXPERIMENTAL

### 2.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales compuestos fueron preparados en el *NASA Glenn Research Center*. Las muestras se componen de dos tipos distintos de resinas epoxi, *Epon<sup>TM</sup>826* y *Epon<sup>TM</sup>862*, modificadas con dos tipos distintos de nanoarcillas: Cloisite®30B de Productos *Southern Clay* y las nanoarcillas denominadas B18, modificadas orgánicamente en *Michigan State University*. La cantidad de nanoarcillas añadida varía del 2 al 5% en peso, considerando también el caso de resinas sin nanoarcillas.

En todos los experimentos se utilizaron cápsulas abiertas de platino. Los experimentos fueron realizados en una atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/ minuto, desde temperatura ambiente hasta los 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto y seguido de un periodo isoterma de 10 minutos a 600°C. Todos los experimentos se repitieron varias veces, siguiendo técnicas de diseño experimental, con objeto de medir la variabilidad y poder analizar los resultados desde el punto de vista estadístico. La denominación de las muestras, su grosor y sus temperaturas de transición vítrea se muestran en la Tabla 1.

| Muestra   | Resina    | Nanoarcillas    | Grosor (m) | Tg (°C) Antes Ciclo Térmico | Tg (°C) Después Ciclo Térmico |
|-----------|-----------|-----------------|------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 826-0     | EponTM826 | 0               | 0.00140    | 65.03                       | 83.17                         |
| 826-30B-2 | EponTM826 | 2% Cloisite®30B | 0.00237    | 77.28                       | 80.86                         |
| 826-30B-5 | EponTM826 | 5% Cloisite®30B | 0.00247    | 77.42                       | 80.96                         |
| 826-B18-2 | EponTM826 | 2% B18          | 0.00234    | 77.31                       | 79.79                         |
| 826-B18-5 | EponTM826 | 5% B18          | 0.00145    | 71.23                       | 79.00                         |
| 862-0     | EponTM862 | 0               | 0.00105    | 107.41                      | 117.21                        |
| 862-30B-2 | EponTM862 | 2% Cloisite®30B | 0.00228    | 108.60                      | 114.59                        |
| 862-30B-5 | EponTM862 | 5% Cloisite®30B | 0.00180    | 109.63                      | 115.51                        |
| 862-B18-2 | EponTM862 | 2% B18          | 0.00202    | 109.29                      | 113.72                        |
| 862-B18-5 | EponTM862 | 5% B18          | 0.00125    | 104.84                      | 112.26                        |

Tabla 1. Composición de las muestras y Temperaturas de transición vítrea alcanzadas antes y después del ciclo térmico.

arcilla y el polímero es más fuerte a temperaturas criogénicas que a temperatura ambiente.

Cuando las nanoarcillas se dispersan adecuadamente en una matriz termoestable pueden reducir la permeabilidad a determinadas sustancias. Esto tiene gran interés en el caso de

### 2.2.- DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

Los materiales fueron caracterizados mediante DSC, TGA y permeabilidad al helio antes y después de someterlos a un ciclo térmico. La temperatura de transición vítrea (Tg) se obtuvo a partir de ensayos de calorimetría diferencial de

barrido (DSC) en un 2910 MDSC de TA Instruments. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire y cápsulas de aluminio. La Tg fue calculada como el punto de inflexión en el cambio de pendiente de las curvas DSC.

La degradación térmica de las muestras fue estudiada mediante análisis termogravimétrico (TGA), utilizando un 2050 TGA de TA Instruments. Las muestras fueron cortadas en piezas de aproximadamente 24 miligramos. En todos los experimentos se utilizaron cápsulas abiertas de platino. Los experimentos fueron realizados en una atmósfera de aire con un flujo de 100 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y seguido de un periodo isoterma de 10 minutos a 600°C. Todos los experimentos se repitieron dos veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

Se midió la permeabilidad de las muestras mediante un detector de fugas Varian 979. Las muestras, de forma circular con un diámetro de aproximado de 2 cm (Figura 1, izquierda), se colocaron en un soporte especialmente diseñado para el experimento (Figura 1, derecha) en donde el helio fue suministrado por un lado de las muestras y la cantidad que traspasa a través del grosor de las muestras se midió por el lado opuesto con el detector de fugas.



Figura 1. Nanocompuesto arcilla/epoxi y detalle del soporte para la medida de permeabilidad al helio

La medida de la permeabilidad de las muestras se obtuvo del detector de fugas como valores de flujo del Helio en atm•cm³/s. Se midió el área a través de la cual se produce el flujo y se calculó el coeficiente de permeabilidad en metros cuadrados para cada muestra utilizando la *ley de Darcy*. La fórmula utilizada en el cálculo fue la siguiente:

$$K_p = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta p}$$

En donde  $Q$  es el flujo de gas por área de la muestra, obtenido con el detector de fugas después de que se haya alcanzado el valor estable. Las unidades son en m/s. La viscosidad del Helio es  $\mu = 1.78 \cdot 10^{-5}$  Pa·s. El grosor de las muestras es  $L$ , medido en metros en cinco puntos diferentes de las muestras y una vez hecha la media. La presión diferencial es  $\Delta p = 1.38 \cdot 10^5$  Pa.

El ciclo térmico fue realizado en una máquina diseñada y construida en el Centro FAST, de la Universidad de Prairie View. Las muestras fueron colocadas en un recipiente y se programó automáticamente la entrada y salida de las muestras

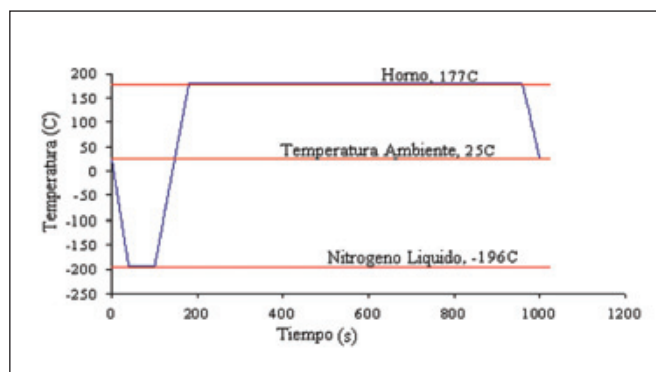


Figura 2. Ciclo térmico aplicado

entre la cámara criogénica y el horno de convección repetidamente durante 140 ciclos. El ciclo térmico se realizó entre 177°C del horno y -196°C del baño de nitrógeno líquido. El perfil del ciclo se puede observar en la Figura 2.

Con objeto de planificar los experimentos se realizó un diseño experimental de tipo factorial, en el que las respuestas fueron la permeabilidad de los materiales al helio, la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura de descomposición de los nanocompuestos. Como factores se estudiaron el tipo de resina, el tipo de nanoarcilla y la proporción de nanoarcillas en los compuestos.

Para establecer la duración de los experimentos de permeabilidad se realizaron previamente experimentos exploratorios a 12 y a 20 horas. Como resultado del análisis de los resultados de estos experimentos preliminares, se concluyó que los ensayos se realizarían con una duración de 12 horas.

### 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1.- ANÁLISIS TÉRMICO

A la vista de los ensayos en DSC, se pudo observar, antes de aplicar el ciclo térmico, que la modificación con nanoarcillas aumentó ligeramente el valor de la Tg, cuando se compararon los valores con la resina sin modificar, excepto en el caso de la resina Epon™862 modificada con un 5% de B18. Los resultados se pueden observar en la Figura 3.

La Figura 4 muestra las curvas DTG (derivada respecto a la temperatura de las curvas TGA) de nanocompuestos de Epon™826 antes del ciclo térmico. Los picos representan máximos en la velocidad de degradación de las muestras. En el caso de los nanocompuestos hechos con la resina Epon™862 la estabilidad térmica decreció ligeramente cuando se añadieron las nanoarcillas.

**Todos los experimentos se repitieron dos veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados**

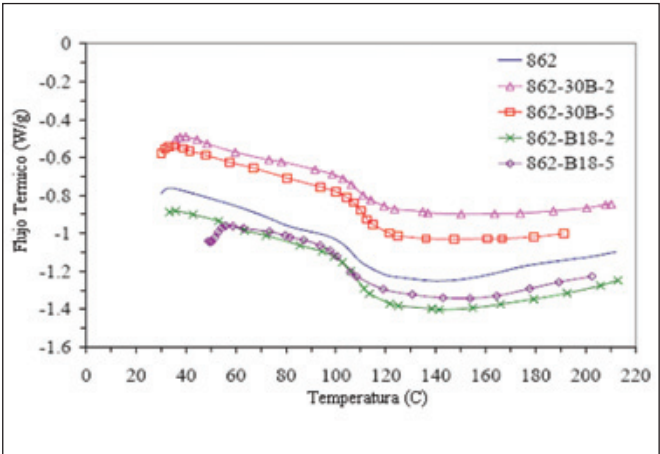


Figura 3. Valores del DSC antes del ciclo térmico para la resina Epon™862

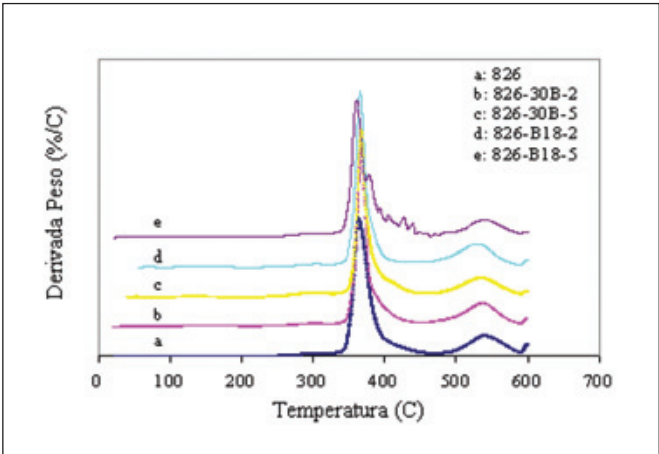


Figura 4. DTG de los nanocompuestos Epon™826, antes del ciclo térmico

3.2.- PERMEABILIDAD Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

La Tabla 2 muestra los parámetros experimentales y resultados de los ensayos de permeabilidad antes y después de aplicar el ciclo térmico a la muestras.

En un primer experimento se utilizó un Análisis de la Varianza de dos factores (*ANOVA*) con el objeto de descomponer la varianza de la respuesta, permeabilidad, en dos componentes: una componente entre grupos y una componente

dentro de los grupos. El p-valor del contraste, o test F, resultó inferior a 0.05, con lo que se pudo concluir que existe una diferencia estadísticamente significativa, para un nivel de confianza del 95%, entre la permeabilidad en función de los niveles analizados de los factores. Como paso posterior al estudio *ANOVA*, se realizaron diferentes contrastes sobre las diferencias medias de los factores. Algunos de los resultados pueden apreciarse en las Figuras 5 y 6.

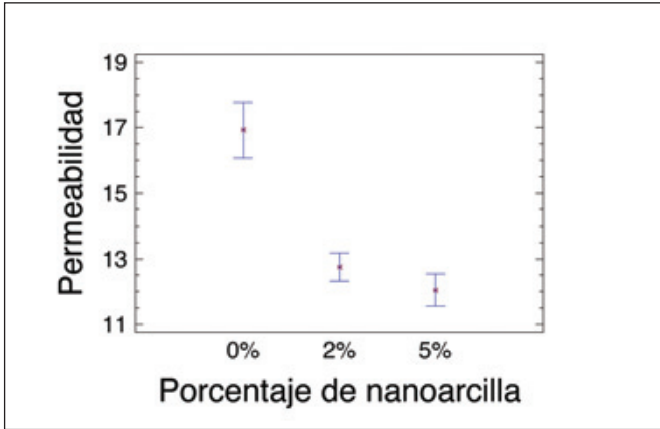


Figura 5. Media e intervalos de confianza al 95% para la permeabilidad con respecto al porcentaje de nanoarcilla 0%, 2% y 5% (permeabilidad en (m²)\*10<sup>22</sup>)

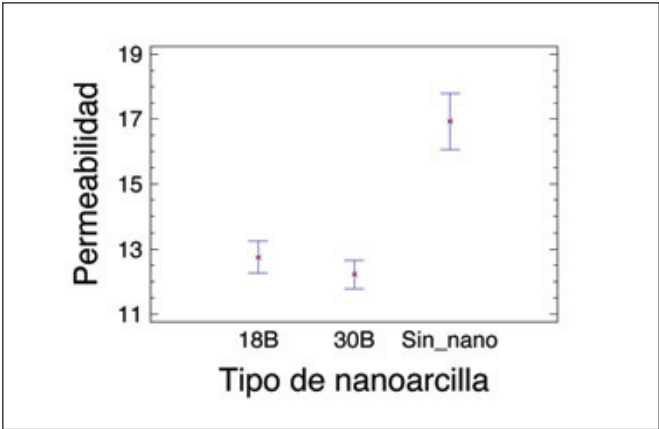


Figura 6. Media e intervalos de confianza al 95% para la permeabilidad con respecto al tipo de nanoarcilla 18B y 30B (permeabilidad en (m²)\*10<sup>22</sup>).

| Muestras  | Coefficiente de permeabilidad antes del ciclo m².10 <sup>-22</sup> | Desviación típica | Coefficiente de permeabilidad después del ciclo m².10 <sup>-22</sup> | Desviación típica |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 826-0     | 16.93                                                              | 1.05              | 10.65                                                                | 0.49              |
| 826-30B-2 | 14.25                                                              | 0.1               | 9.8                                                                  | 0.93              |
| 826-30B-5 | 11.9                                                               | 1.16              | 9.21                                                                 | 0.94              |
| 826-B18-2 | 13.58                                                              | 0.79              | 9.43                                                                 | 0.57              |
| 826-B18-5 | 12.68                                                              | 0.6               | 8.8                                                                  | 0.27              |
| 862-0     | 13.28                                                              | 0.57              | 8.11                                                                 | 0.81              |
| 862-30B-2 | 11.18                                                              | 0.75              | 8.15                                                                 | 0.41              |
| 862-30B-5 | 11.55                                                              | 0.56              | 8.36                                                                 | 0.58              |
| 862-B18-2 | 12.03                                                              | 0.65              | 8.21                                                                 | 0.45              |
| 862-B18-5 | 10.72                                                              | 0.82              | 8.14                                                                 | 0.83              |

Tabla 2. Valores medios del coeficiente de permeabilidad al Helio



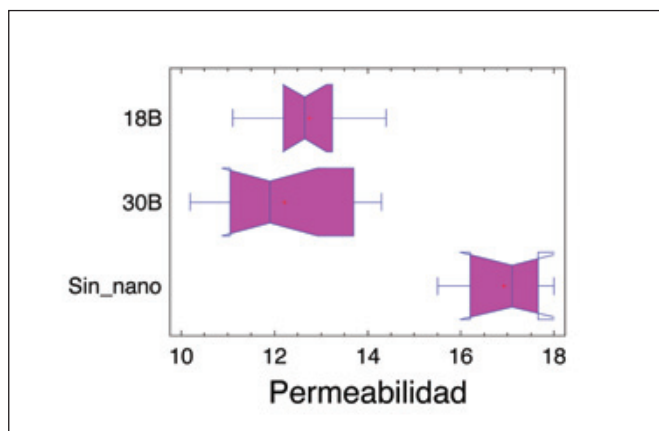


Figura 7. Gráfico de cajas para la permeabilidad en función del tipo de nanoarcilla Cloisite® 18B o Cloisite® 30B (18B o 30B).

Debido a que se apreció una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones típicas para un nivel de confianza del 95% (puede verse en la Figura 7), lo que infringe una de las asunciones importantes que subyacen en el análisis de la varianza, se realizó un contraste de **Kruskal-Wallis**, para comprobar la hipótesis nula de igualdad de las medianas de la permeabilidad dentro de cada uno de los 3 niveles de tiponano. Este contraste permitió afirmar que no hay diferencia estadísticamente significativa entre las medianas a un nivel de confianza del 95% para el tipo de nanoarcilla 18B y 30B, aunque si existe en el caso de no incluir nanoarcilla a la muestra, también se observa como disminuye la permeabilidad en el material modificado con nanoarcillas.

Por otra parte, el *F-test* del correspondiente *ANOVA* permitió verificar que si hay diferencia significativa entre las medias para el factor tipo de resina. Esto puede apreciarse en la Figura 8, que muestra los gráficos de cajas para la permeabilidad en función del tipo de resina, puede observarse que la resina con la etiqueta 1 presenta una menor permeabilidad que la resina número 2.

#### 4.- EFECTO DEL CICLO TÉRMICO

Después de aplicar el ciclo térmico, fue analizado el efecto de las nanoarcillas en la estabilidad de las muestras. Se pudo notar que se mantuvo la tendencia observada antes del ciclo térmico. Las muestras fabricadas con *Epon*<sup>TM</sup>826 mostraron en general un aumento de la temperatura de degradación cuando se añadieron las nanoarcillas, mientras que en el caso de muestras de *Epon*<sup>TM</sup>862 la tendencia fue la contraria.

El ciclo térmico redujo la permeabilidad de las muestras en todos los casos. Los resultados se pueden observar en el gráfico de la Figura 9. En el caso de las muestras de resina sin modificar *Epon*<sup>TM</sup>862 y la misma resina modificada con un 5% en peso de B18, el ciclo térmico produjo grietas en las mismas y los resultados de la permeabilidad no se muestran en el gráfico debido a que las fugas saturan la sensibilidad del detector.

Las muestras hechas con la resina *Epon*<sup>TM</sup>826 mostraron en general una reducción de la permeabilidad mayor que en el caso de muestras de *Epon*<sup>TM</sup>862. La mayor reducción de la

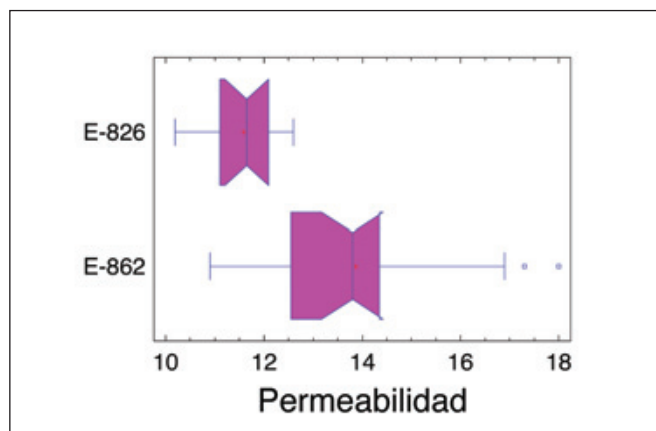


Figura 8. Gráfico de cajas para la permeabilidad en función del tipo de resina Epon<sup>TM</sup>826 (E-826) y Epon<sup>TM</sup>862 (E-862).

permeabilidad cuando se compararon los resultados con la resina sin modificar se observó en las muestras de *Epon*<sup>TM</sup>826 modificados con un 5% en peso de nanoarcillas *Cloisite*<sup>®</sup>30B, donde se observó una reducción del coeficiente de permeabilidad del 29%. Se comprobó que, en general, la adición de un 5% en peso de nanoarcillas es más efectiva que el 2%. Se suele asumir que la disposición desordenada de las nanoarcillas en la matriz polimérica aumenta el camino de difusión del gas en la muestra y por lo tanto disminuye la permeabilidad. Sin embargo, una dispersión adecuada de las nanoarcillas es vital para conseguir las mejoras deseadas. La cantidad de nanoarcillas añadidas también juega un papel importante, pues cuando la cantidad de nanopartículas es demasiado elevada, se empieza a producir la aglomeración de las mismas y disminuyen por tanto los beneficios que produce su adición.

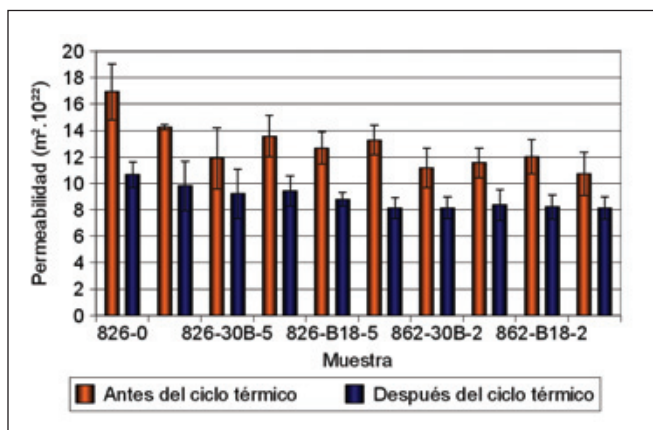


Figura 9. Valores medios de permeabilidad obtenidos con las distintas muestras.

En el caso de muestras de *Epon*<sup>TM</sup>826 sin modificar se observó una reducción de la permeabilidad del 37% tras el ciclo térmico. En muestras modificadas con las nanoarcillas se pudo notar que la disminución media de la permeabilidad fue del 30%. En muestras de *Epon*<sup>TM</sup>862 fue del 27%.

El ciclo térmico produjo cambios en la temperatura de transición vítrea, como se puede observar en la Figura 10.

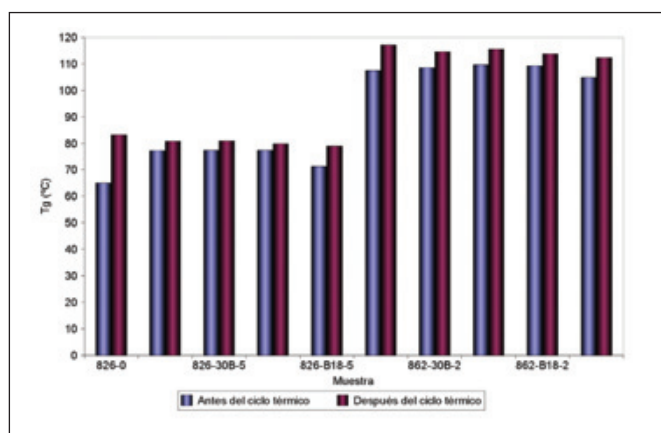


Figure 10. Valores de las Temperaturas de transición ( $T_g$ ) antes y después del ciclo térmico.

Durante el ciclo, el material primero entró en un estado criogénico a  $-196^{\circ}\text{C}$  en donde las cadenas poliméricas están en un estado “congelado” con movilidad segmental reducida. Tras este estado se pasó a un estado en donde la temperatura se incrementó a  $177^{\circ}\text{C}$ , incrementando los movimientos segmentales. El ciclo se repitió 140 veces. Durante el proceso de enfriamiento final (desde  $177^{\circ}\text{C}$  hasta  $25^{\circ}\text{C}$ ) los nanocompuestos tuvieron mayor tiempo para alcanzar el equilibrio y se consiguió una reducción del volumen libre, que resultó en el incremento de la  $T_g$ . Después del ciclo térmico, las muestras modificadas con 5% de B18 en ambas resinas mostraron un comportamiento diferente al resto de los nanocompuestos. La modificación de la resina con 5% de B18 produjo un incremento menor en la  $T_g$  comparado con las otras muestras. Después del tratamiento cíclico el incremento relativo de la  $T_g$  fue mayor que en las otras muestras comparado con los valores previos al ciclo térmico.

## 5.- CONCLUSIONES

Como conclusiones al estudio se puede afirmar que el efecto de la adición de nanoarcillas en las propiedades de los nanocompuestos dependió del tipo de resina estudiado. En el caso de *Epon<sup>TM</sup>826*, la temperatura de degradación aumentó al añadir las nanoarcillas, sin embargo la tendencia observada fue la contraria en el caso de nanocompuestos de *Epon<sup>TM</sup>862*. Además, se observó en todas las muestras, que el ciclo térmico aplicado entre  $177^{\circ}\text{C}$  y  $-196^{\circ}\text{C}$  causó una disminución de la temperatura de degradación. Sin embargo, la adición de nanoarcillas no modificó el comportamiento de los nanocompuestos tras el ciclo térmico, la temperatura de degradación disminuyó independientemente de la presencia de las nanoarcillas.

Finalmente, se observó que la modificación con nanoarcillas de las resinas epoxi aumentó la temperatura de transición vítrea. Además, la  $T_g$  aumentó tras el ciclo térmico en todos los nanocompuestos. En la resina sin modificar de *Epon<sup>TM</sup>826* se notó un aumento en la  $T_g$  del 27%, mientras que en la resina *Epon<sup>TM</sup>862* fue del 9%. En las muestras modificadas con nanoarcillas el incremento notado fue de un 4-5%. Las muestras con nanoarcillas mostraron un aumento

relativo menor en la  $T_g$  cuando se compararon con muestras de resina pura.

## 6.- AGRADECIMIENTOS

Los autores de la investigación agradecen la ayuda aportada por los proyectos MTM2005-00429 y MTM2008-00166 del *Ministerio de Ciencia e Innovación*, así como las subvenciones aportadas por la *NASA* a través de las siguientes becas: NCC9-114, NCC-01-02003 y NNM05AA26C. También agradecen las interesantes sugerencias de los referees del artículo.

## 7.- BIBLIOGRAFÍA

- Agag T, Koga T, Takeichi T. “Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites”. *Polymer*. 2001, 42, pp. 3399-3408.
- Alexandre M, Dubois P. “Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials”. *Materials Science and Engineering*. 2000, 28, p.1-63. Le Baron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. “Polymerlayered silicate nanocomposites: an overview”. *Applied Clay Science*. 1999, 15, pp.11–29.
- Chen KH, Yang SM. “Synthesis of epoxy-montmorillonite nanocomposite”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 86, pp. 414-421.
- Galgali G, Agarwal S, Lele A. “A Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene-nanoclay composites”. *Polymer*. 2004, 45, pp. 6059-6069.
- Hwu JM, Jiang GJ, Gao ZM et al. “The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 83, pp. 1702-1710.
- Jawahar P, Gnanamoorthy R, Balasubramanian M. “Tribological behavior of clay-thermoset polyester nanocomposites”. *Wear*. 2006; 261, pp. 835-840.
- Le Baron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. “Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview”. *Applied Clay Science*. 1999, 15, pp. 11–29.
- Nigam V, Setua DK, Mathur GN et al. “Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization”. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, 93, pp. 2201-2210.
- Schmidt D, Shah D, Giannelis EP. “New advances in polymer/layered silicate nanocomposites”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002, 6, pp. 205–212.
- Sinha-Ray S. “Polymer Layered silicate Nanocomposites: a review from preparation to Processing”. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, pp. 1539–1641.
- Zhang YH, Wu JT, Fu SY. et al. “Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films”. *Polymer*. 2004, 45, pp. 7579–7587.