

Caracterización de nanocompuestos de poliuretano-urea/montmorillonita por XRD y μ -Raman

Characterization of polyurethane-urea/montmorillonite nanocomposites using XRD and μ -Raman

Alneira Cuéllar Burgos^{1}, Fabio Augusto Mesa Rueda¹, Carlos Vargas Hernández², Jairo Ernesto Perilla Perilla³*

^{1*}Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Carrera 27 N.º 64-60, Manizales, Colombia

²Universidad Nacional de Colombia, Laboratorio de Propiedades Ópticas de Materiales (POM), Campus de La Nubia, Vía Aeropuerto Km 7, Manizales, Colombia

³Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Carrera 30 N.º 45- 03, Bogotá, Colombia

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

Resumen

En este trabajo se ha utilizado un copolímero de poliuretano urea (*PUU*) y una montmorillonita (*MMT*) modificada para obtener un nanocompuesto. El silicato modificado fue exfoliado en la matriz del *PUU* mediante el uso de la técnica de intercalación por solución y posteriormente caracterizados por *Difracción de Rayos X (XRD)* y por espectroscopia μ -Raman.

A través de la espectroscopia micro-Raman se logró identificar modos característicos tanto de la arcilla modificada como del *PUU*, siendo los más importantes para la arcilla modificada dos picos más intensos localizados en 2.850 y 2.884 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional de grupo $-\text{CH}_2-$. En la mayoría de las arcillas, la banda 800-600 cm^{-1} corresponde a modos vibracionales *Si-O-Si* conectados al SiO_4 del tetraedro, siendo el modo vibracional de control de la arcilla ubicado alrededor de 707 cm^{-1} y para *PUU* los modos asociados a las bandas 1.640 y 1.716 cm^{-1} del grupo carbonilo de la urea y el uretano respectivamente.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 6 + 887 93 00 ext. 50430, 50334, fax: + 57 + 6 + 887 93 00 ext. 50129, correo electrónico: acuellarb@unal.edu.co (A. Cuéllar Burgos)

Para el nanocompuesto se observaron cambios acentuados en la intensidad de los modos vibracionales del grupo éter simétrico y asimétrico (912 cm^{-1} y 1.200 cm^{-1}), por la incorporación de arcilla en estas fases. Por *XRD* se determinó que la arcilla modificada presentaba una morfología de exfoliación dentro de una matriz amorfa.

----- *Palabras clave:* Raman, poliuretano-urea, arcilla, montmorillonita, nanocompuesto

Abstract

In this paper, we used a copolymer of polyurethane urea (*PUU*) and modified montmorillonite (*MMT*) to obtain its corresponding nanocomposite. The modified silicate was exfoliated in the *PUU* matrix using an intercalation technique for solution and subsequently characterized by X-ray diffraction (*XRD*) and μ -Raman spectroscopy. With *micro-Raman* spectroscopy characteristic modes of both the modified clay and the *PUU* were identified. The most important ones in the modified clay were two intense peaks located at 2.850 and 2.884cm^{-1} for the vibrational mode of $-\text{CH}_2-$ group. The $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ vibrational modes corresponding to Si-O-Si connected to the SiO_4 tetrahedron and it is the vibrational mode of control of clay located around 707cm^{-1} . *PUU* modes could be identified and associated with the bands at 1.640 and 1.716 cm^{-1} carbonyl group of urea and urethane respectively.

The nanocomposite changes were observed in the intensity of the vibrational modes of the ether group symmetric and asymmetric (912 cm^{-1} and 1.200 cm^{-1}), by incorporation of clay in these phases. By *XRD* it was determined that the modified clay presented an exfoliation morphology within an amorphous matrix.

----- *Keywords:* Raman, polyurethane-urea, clay, montmorillonite, nanocomposite

Introducción

Los poliuretanos-urea (*PUU*) han existido desde antes de la segunda guerra mundial con gran número de aplicaciones a nivel comercial, que van desde la producción de fibras hasta los recubrimientos y adhesivos [1- 3]. Además, estos polímeros han incurrido en aplicaciones biomédicas como dispositivo de ayuda ventricular en cirugías cardiacas o de corazones artificiales [4, 5, 2]. Los *PUU* son copolímeros en bloque del tipo $(AB)_n$ que constan de segmentos rígidos (*A*) y flexibles (*B*), los cuales pueden ser formulados para cubrir propiedades

en el rango de los polímeros de ingeniería y los elastómeros. Estos materiales se caracterizan por sus propiedades físicas y químicas, tales como alta resistencia a la abrasión, alta dureza, resistencia a la ruptura, al impacto, flexibilidad, elasticidad y altos módulos [6]. Con diseños y combinaciones apropiadas se pueden cubrir diversas demandas en aplicaciones tales como recubrimientos, adhesivos, fibras, elastómeros termoplásticos y espumas. Sin embargo, los poliuretanos tienen algunas desventajas en su estabilidad térmica, bajas propiedades de barrera y fuerza mecánica. Para vencer estas desventajas, se han desarrollado los

sistemas nanocompuestos, que mejoran las propiedades mecánicas y permiten una alta estabilidad dimensional, térmica y reducen la permeabilidad a gases[7- 9].

Los nanocompuestos polímero/silicato en los últimos años han sido de interés debido particularmente al reforzamiento mecánico con bajos niveles de carga, como resultado de su alta relación de aspecto al introducir estos silicatos, bien sea a nivel intercalado o exfoliado en la matriz polimérica.

La *montmorillonita* (MMT) es la arcilla más usada para nanocompuestos debido a su alta área superficial, reactividad y la capacidad para hincharse al incorporar grandes cantidades de agua en su espacio interlaminar. La estructura cristalina es *TOT* (2:1), donde el aluminio se encuentra en un octaedro (*O*) en medio de dos capas tetraédricas (*T*) con silicio. Para que los silicatos sean miscibles con la matriz de *PUU*, se debe modificar la arcilla mediante un compuesto organofílico que permita la intercalación. Esto último se logra por reacciones de intercambio iónico con surfactantes catiónicos como *alquilamonio* (primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias) o cationes *alquilfosfonio*, que en algunos casos, pueden proveer grupos funcionales que permiten iniciar la polimerización del monómero o interactuar con la matriz polimérica para mejorar la fuerza de interface entre el inorgánico y la matriz polimérica [10-12].

La Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (*FTIR*) ha sido muy empleada en el estudio de estos materiales y en su caracterización. Los análisis se basan en las variaciones de las frecuencias asignadas a las bandas de absorción de los grupos carbonilos y *NH* asociados a los puentes de hidrógeno que están presentes en este polímero. Sin embargo, la versatilidad del *FTIR* se ve limitada por los requerimientos de preparación de las muestras para el análisis [2, 13].

Recientemente la espectroscopia micro-Raman ha sido introducida como un método ideal para investigar estos materiales poliméricos y con las siguientes ventajas adicionales: pequeñas cantidades de muestra, fácil preparación, utilización de celdas de vidrio u otra clase de portamuestras simples y un amplio intervalo de frecuencias [14, 15]. Por esta razón, este estudio pretende caracterizar un *PUU* sintetizado por la técnica de dos pasos, la arcilla modificada y el nanocompuesto utilizando *micro-Raman*, *XRD* y comprender los cambios químicos y estructurales ocasionados por la dispersión.

Materiales utilizados

Para el estudio se caracterizaron la arcillas comerciales tipo *montmorillonita*: *Cloisite®93A* (MMT-2) y *Cloisite®Na* (MMT) con modificante de sal de amonio y sin modificante respectivamente de la casa *Southern Clay Products, Inc*. La tabla 1 muestra las especificaciones dadas por el proveedor.

Tabla 1 Arcilla modificada y sin modificar orgánicamente^a

Nombre comercial	Tipo de modificante en la montmorillonita	Concentración modificante (meq/100g arcilla)	Humedad (% en peso)
<i>Cloisite®93A</i> Modificada con sal de Amonio	Amonio de metil hidrogenado del Tallow	90	<2
<i>Cloisite®93A</i>	Ninguno	0	4 a 9

^a Datos suministrados por el proveedor

La fórmula estructural ideal de la *montmorillonita* es $X_{0.85}(Al_{3.15}Mg_{0.85})Si_{8.00}O_{20}(OH)_4nH_2O$ y su

composición corresponde a una estructura octaédrica/tetraédrica (*octa*) (*tetra*) $O_{10}(OH)_2$

y la carga procede de los cationes divalentes Mg^{+2} y Fe^{+2} en los sitios octaédricos. Las muestras de arcilla inicialmente fueron secadas a $70^{\circ}C$ durante 48 horas para eliminar el agua libre antes de su análisis y se compararon utilizando *XRD*.

El *PUU460* es un poliuretano urea sintetizado en solución, cuya película se obtiene por *casting* y se mantiene por 170 horas a $50^{\circ}C$ con el fin de eliminar el solvente previo a cualquier análisis. El *PUU462*, es un nanocompuesto de poliuretano urea obtenido por intercalación en solución con 2% en peso de arcilla. La intercalación se realiza con una dispersión previa de arcilla y solvente a temperatura ambiente por dos horas y agitación. Posteriormente, la dispersión de arcilla se adiciona a la solución de *PUU* a una temperatura de $60^{\circ}C$ con la agitación durante tres horas y por último se obtiene la película del modo descrito para *PUU* puro.

Caracterización

La arcilla y los *PUUs* se caracterizaron a través de *XRD* y espectroscopia *micro-Raman*. Para el *XRD*, se obtuvieron espectros desde $1,5$ a 40° (2θ) a una velocidad de $0,5^{\circ}/\text{min}$ en un equipo *Rigaku Miniflex II* ($l=1,54\text{\AA}$) y se determinó el espaciado basal (d) con la *Ley de Bragg* ($l=2d\text{sen}\theta$). Por otra parte, la caracterización *micro-Raman* se llevó a cabo en un equipo *Horiba Jobin Yvon (LabRam HR-800)*, láser de $\lambda=473\text{ nm}$, potencia nominal de 10 mW , objetivo $10X$ en el intervalo de 140 a 4000 cm^{-1} .

Resultados y discusión

La figura 1 muestra el espectro Raman para la arcilla Modificada (*MMT-2*) y evidencia cuatro regiones para el silicato: $3.800-3.000$, $1.150-800$, $800-600$ y $< 600\text{ cm}^{-1}$. En la primera región, el pico en 3.625 cm^{-1} se asocia al modo vibracional del *OH* y el de 3.339 cm^{-1} corresponde al agua ligada presente en la arcilla. Además, aparecen dos picos intensos localizados en 2.850 y 2.884 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional

de grupo $-CH_2-$ simétrico y asimétrico respectivamente, correspondientes a la estructura del modificante. La región espectral de $1.150-800\text{ cm}^{-1}$ se asocia al modo vibracional *Si-O* en el tetraedro[16]. Por otra parte, aparecen dos picos característicos del modificante en 1.296 y 1.439 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales (*C-C*) de la cadena alifática y del grupo (CH_3). En la mayoría de las arcillas, la banda 800 a 600 cm^{-1} corresponde a modos vibracionales *Si-O-Si* conectados al SiO_4 del tetraedro y para el caso de *MMTs* aparece alrededor de 707 cm^{-1} . Por último, la región $<600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a movimientos complejos de cationes en el octaedro.

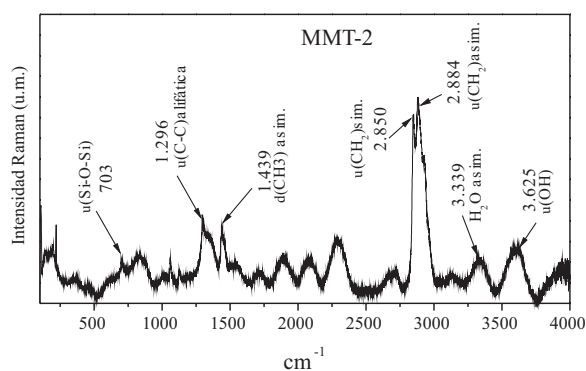


Figura 1 Espectro Raman de la arcilla modificada *MMT-2*

La figura 2 muestra el espectro *Raman* para el *PUU460* con sus correspondientes bandas características. Los picos de absorción para el grupo *NH* y el grupo carbonilo (*CO*) son muy débiles, mientras que los picos más intensos corresponden a los modos vibracionales del grupo aromático (*C=C*) y de la cadena alifática (*CH*) asimétrica y simétrica respectivamente. Otros modos vibracionales que se pueden identificar son la *amida II* ($\delta NH+v(CN)+v(C-C)$), *amida III* ($\delta NH+v(CN)$) y del grupo isocianato asimétrico alrededor de 2.270 cm^{-1} , lo cual permite determinar que el producto obtenido probablemente contenga grupos reactivos isocianatos. La tabla 2 resume la información obtenida de los modos vibracionales característicos de *PUU460*.

Tabla 2 Asignación de bandas al espectro Raman del copolímero *PUU*

<i>Grupo Funcional</i>	<i>FTIR</i> [17] (cm^{-1})	<i>Raman</i> [14] (cm^{-1})	<i>Experimental</i> (cm^{-1})
$\nu(-O-)$, Asim.	1.110 1.113[18, 19]	1.060-1.150	1.151
$\nu(CH)$			2.922
<i>CH</i> alif. Asim.	2.940[20]	3.000-3.100[21]	2.867
<i>CH</i> alif. Sim.	2.860[20]		3.062
<i>CH</i> Ar.			
$\nu(C=C)$ Ar.	1.600	1.612	1.613
$\nu(N=C=O)$	1.448		
Sim.	2.230,	1.445	1.443
Asim.	2.250[22] 2.266[23, 24]	2.275	2.274
$\delta(CH)$		1.303	1.312
$\delta(CH_2)$		1.445 (1.400-1.470)	1.454
$N(C=O)$			
<i>CO H</i> urea Orden <i>CO</i> libre	1.635		1.640
urea:	1.700		1.699
<i>CO</i> Uretano libre	1.740-1.750	1680-1820	1.743
<i>CO</i> uretano H	1.711 [21]		1.716
$\nu(NH)$	<i>NH</i> con H : 3.305-3.361 <i>NH</i> sin H: 3.450-3.550	3.300-3.500	3.200-3.450
Amida II	1.542-1.560[18]		1.555
Amida III	1.226-1.255 1.278-1.279 [21, 18]		1.278

La figura 3 presenta una comparación del nanocompuesto (*PUU462*) con los espectros obtenidos de *MMT-2* y *PUU460*, donde se observa tres picos con pérdida de intensidad en las siguientes regiones: (1) 975 a 875 cm^{-1} que contiene el modo vibracional simétrico de la fase flexible (*A*) del copolímero $\nu(-O-)$; (2) la región entre 1200 a 1000 cm^{-1} para el modo asimétrico de la misma fase y (3) la banda del modo vibracional de *Si-O-Si* alrededor de 707 cm^{-1} .

La modificación de estas bandas puede indicar un ambiente diferente tanto para la arcilla como para el segmento blando de la fase flexible (*A*) y su interacción con la arcilla [25]. Por otra parte, se puede observar el cambio en la intensidad, un poco menos evidente, para los grupos *NH* y *CO* simétricos por efectos de puentes de hidrógenos, sugiriendo que en el segmento rígido (*B*) de copolímero, probablemente no hay interacción con la arcilla[14].

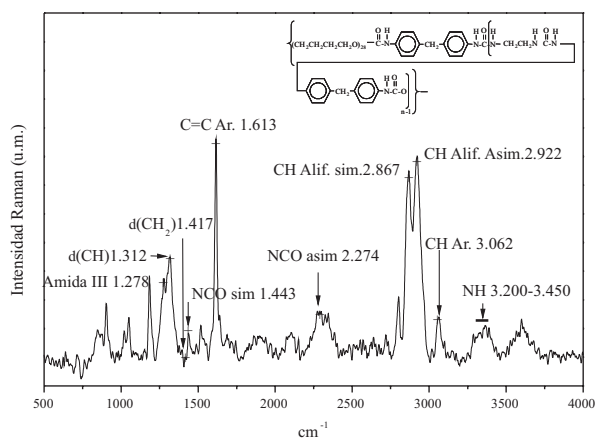


Figura 2 Espectro Raman para poliuretano urea

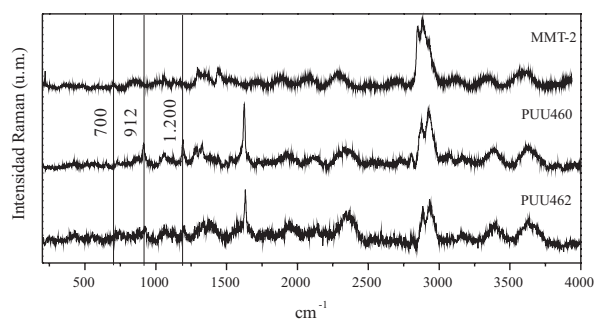


Figura 3 Espectro Raman comparando el Poliuretano urea, el nanocompuesto y MMT-2

La figura 4 presenta una comparación entre los espectros *XRD* de la arcilla sin modificar (*MMT*) y la modificada (*MMT-2*). Para la arcilla *MMT-2* el espaciado basal es de 26,18Å, el cual es bastante amplio en comparación a los 11,77Å de arcilla *MMT* [26]. Esto se debe a las dos sustituciones hidrocarbonadas de cadena larga (*Tallow* de *C*₁₈, *C*₁₆ y *C*₁₄) que presenta el modificante, las cuales muy posiblemente están ubicadas en forma parafínica tipo bicapa [27]. En términos generales, la arcilla *MMT-2* es más adecuada para la intercalación de polímeros polares, debido a que cuenta con un mayor espaciado interlaminar que facilita la difusión del polímero dentro del mismo y un mejor contacto entre el polímero-modificante. Por otra parte, termodinámicamente hablando, se facilita la interacción entre los grupos *CH*₂ de la estructura del segmento flexible (*A*) y los grupos del modificante, en comparación a una arcilla no modificada[28].

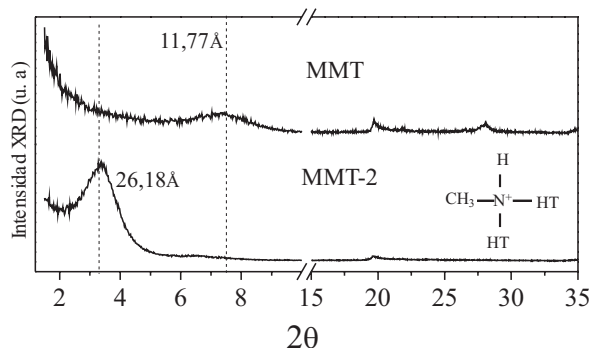


Figura 4 *XRD* arcilla modificada (*MMT-2*) y arcilla pura (*MMT*)

Por último, la figura 5 presenta los espectros *XRD* en dos regiones para las tres muestras, con el fin de observar el tipo de intercalación de la arcilla y posibles efectos de cristalización del segmento flexible en el copolímero[29]. Para el PUU462 y el PUU460 se observa el halo característico de los materiales amorfos entre 12 a 30° en 2θ[29]. Además, el espectro del PUU462 no presenta picos característicos en la región comprendida entre 1,5-10° en 2θ, sugiriendo que el material obtenido es exfoliado con una adecuada dispersión en la matriz polimérica[26].

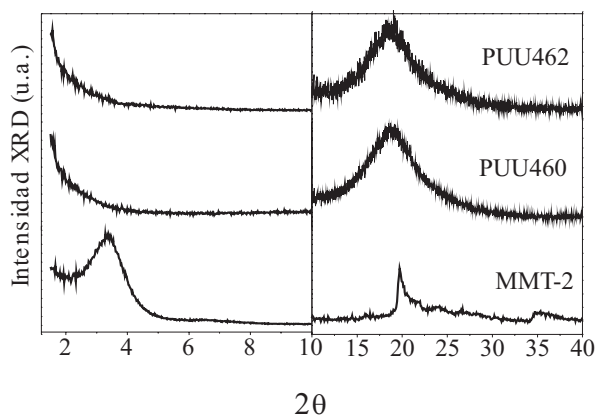


Figura 5 *XRD* arcilla modificada (*MMT-2*), polímero (*PUU460*) y nanocompuesto (*PUU462*)

Conclusiones

A través de la espectroscopía *micro-Raman* es posible caracterizar tanto la arcilla modificada como el *PUU* obtenido, ya que a partir de esta

información se determinaron algunos modos vibracionales característicos de la arcilla: grupo *O-Si-O* y el grupo *CH* del modificante. Además, se identificó los grupos característicos carbonilos y *NH* del *PUU*, a pesar de que los picos más intensos del espectro corresponden a los grupos fenilos y metilos del copolímero. Para el nanocompuesto se identifican los grupos carbonilos que presentan puentes de hidrógeno y los cambios en el modo vibracional del segmento flexible (*-O-*) en el copolímero. Es importante continuar con el estudio de estos sistemas para comprender el efecto de la temperatura, variación del segmento flexible y tipo de modificante.

Los resultados por *XRD* confirman la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica utilizando la técnica de intercalación por solución y se determina que el modificante utilizado es adecuado para dicha exfoliación. La espectroscopía *Raman* podría ser una herramienta potencial para el análisis de estos materiales ya que no requiere una preparación dispendiosa de muestra en comparación a la espectroscopía *FTIR*, se puede hacer análisis in-situ del material y se minimiza el efecto por humedad que puede ser crítico cuando se analizan arcillas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, Laboratorio de Bioproductos y Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

Referencias

1. M. McKee, T. Park, S. Unal, I. Yilgor, T. E. Long. "Electrospinning of linear and highly branched segmented poly(urethane urea)s". *Polymer*. Vol. 46. 2005. pp. 2011-2015.
2. J. T. Garrett, J. S. Lin, J. Runt. "Influence of Preparation Conditions on Microdomain Formation in Poly(urethane urea) Block Copolymers". *Macromolecules*. Vol. 35. 2002. pp. 161-168.
3. M. O'Sickey, B. D. Lawrey, G. L. Wilkes. "Structure-Property Relationships of Poly(urethane urea)s with Ultra-low Monol Content Poly(propylene glycol) Soft Segments. I. Influence of Soft Segment Molecular Weight and Hard Segment Content". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 84. 2002. pp. 229-243.
4. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, J. Runt. "New Biomedical Poly(urethane urea)-Layered Silicate Nanocomposites". *Macromolecules*. Vol. 34. 2001. pp. 337-339.
5. R. Xu, E. Manias, A. J. Snyder, J. Runt. "Low permeability biomedical polyurethane nanocomposites". *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 64. 2003. pp. 114-119.
6. K. J. Yao, M. Song, D. J. Hourston, D. Z. Luo. "Polymer / layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites". *Polymer*. Vol. 43. 2002. pp. 1017-1020.
7. U. Seah. *Biomedical Polyurethane Nanocomposites Via Nanofiller Modification*. Ph.D Thesis. University of Queensland. Department of Chemical Engineering. Queensland. 2004. pp. 1-49.
8. X. Cao, L. J. Lee, T. Widya, C. Macosko. "Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties". *Polymer*. Vol. 46. 2005. pp. 775-783.
9. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, R. Harris, E. P. Giannelis, E. Manias, D. Hilton, M. Wuthenow, S. H. Phillips. "Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites". *Chemistry of Materials*. Vol. 12. 2000. pp. 1866-1873.
10. Y. I. Tien, K. H. Wei. "High-Tensile-Property Layered Silicates/Polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicates as Pseudo Chain Extenders". *Macromolecules*. Vol. 34. 2001. pp. 9045-9052.
11. J. Xiong, Z. Zheng, H. Jiang, S. Ye, X. Wang. "Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 38. 2007. pp. 132-137.
12. F. Chavarria, D. R. Paul. "Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure". *Polymer*. Vol. 47. 2006. pp. 7760-7773.
13. N. Luo, D. N. Wang, S. K. Ying. "Phase Separation in Segmented Poly (urethane urea) Copolymers during Reaction Injection Molding (RIM) Polymerization". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. Vol. 35. 1997. pp. 865-873.

14. S. Parnell, M. Cakmak, K. Min. "Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy". *Polymer*. Vol. 44. 2003. pp. 5137-5144.
15. S. Parnell, K. Min. "Reaction kinetics of thermoplastic polyurethane polymerization in situ with poly (vinyl chloride)". *Polymer*. Vol. 46. 2005. pp. 3649-3660.
16. R. L. Frost, L. Rintoul. "Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study". *Applied Clay Science*. Vol. 11. 1996. pp. 171-183.
17. S. Zhang, Z. Ren, S. He, Y. Zhu, C. Zhu. "FTIR spectroscopic characterization of polyurethane-urea model hard segments (PUUMHS) based on three diamine chain extenders". *Spectrochimica Acta Part A*. Vol. 66. 2007. pp. 188-193.
18. D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju. "The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure". *Polymer*. Vol. 47. 2006. pp. 3814-3825.
19. F. Yeh, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, S. Michel, H. W. Siesler. "In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer". *Macromolecules*. Vol. 36. 2003. pp. 1940-1954.
20. B. Stuart. *Polymer Analysis*. Ed. John Wiley and Sons. New York. Vol. 1. 2002. pp. 275-279.
21. R. A. Nyquist. *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. Ed. Academic Press. San Diego (CA). Vol. 2. 2001. pp. 609-621.
22. N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. Gandini, C. P. Neto. "Urethanes and polyurethanes from suberin: I. Kinetic study". *Industrial Crops and Products*. Vol. 6. 1997. pp. 163-167.
23. I. Yilgor, E. Yilgor, I. G. Guler, T. C. Ward, G. L. Wilkes. "FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes". *Polymer*. Vol. 47. 2006. pp. 4105-4114.
24. I. Yilgor, B. D. Mather, S. Unal, E. Yilgor, T. E. Long. "Preparation of segmented, high molecular weight, aliphatic poly (ether-urea) copolymers in isopropanol. In-situ FTIR studies and polymer synthesis". *Polymer*. Vol. 45. 2004. pp. 5829-5836.
25. A. Ferry, P. Jacobsson, J. D.V. Heumen, J. R. Stevens. "Raman, infra-red and d.s.c. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane". *Polymer*. Vol. 37. 1996. pp. 737-744.
26. C. H. Dan, M. H. Lee, Y. D. Kim, B. H. Min, J. H. Kim. "Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites". *Polymer*. Vol. 47. 2006. pp. 6718-6730.
27. R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis. "Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates". *Chemistry of Materials*. Vol. 6. 1994. pp. 1017-1022.
28. R. A. Vaia, E. P. Giannelis. "Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment". *Macromolecules*. Vol. 30. 1997. pp. 8000-8009.
29. B. Finnigan, D. Martin, P. Halley, R. Truss, K. Campbell. "Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates". *Polymer*. Vol. 45. 2004. pp. 2249-2260.