

Efeito da incorporação de argila purificada modificada com diferentes teores de surfactantes nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PET

Itamara F. Leite¹, Anna P. S. Soares², Oscar M. L. Malta³, Suédina M. L. Silva²

Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB, suedina@yahoo.com.br

¹DEMAT/CT/UFPB, ²UEAMa/CCT/UFCG, ³DQF/CCEN/UFPE

Resumo

Uma bentonita purificada modificada organicamente com diferentes teores dos sais alquil amônio e alquil fosfônio foi empregada como carga na preparação de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno)(PET). Concentrados de PET/bentonitas organofílicas foram preparados em um reômetro de torque Haake a 260°C, 60 rpm por 10 minutos. Em seguida, os concentrados obtidos foram misturados ao PET, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 1% em massa de bentonita, em extrusora dupla rosca contra-rotativa a 275°C em todas as zonas de aquecimento e 60 rpm. Posteriormente, as misturas foram injetadas (Arburg All Rounder), na forma de corpos de prova de tração (ASTM D638). O efeito da incorporação deste tipo de carga nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PET será investigado. A incorporação de diferentes tipos de argilas organofílicas ao PET resultou em nanocompósitos intercalados e parcialmente esfoliados. A morfologia intercalada proporcionou maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: argila purificada, alquil amônio, alquil fosfônio e nanocompósitos de PET.

Introdução

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camada são correntemente preparados por três métodos. Dentre eles, o método de intercalação por fusão é o mais atrativo de todos devido ao seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento existentes na indústria (Davis *et al.*, 2002; Pegoretti *et al.*, 2004; Ammala *et al.*, 2008). Porém, a principal limitação do processamento por fusão é a

decomposição térmica dos modificadores orgânicos, principalmente, a base de alquil amônio quando elevadas temperaturas estão envolvidas no processamento (Xie *et al.*, 2001; Zanetti *et al.*, 2002; Davis *et al.*, 2003).

É sabido que quando nanocompósitos de PET são preparados por fusão, elevadas temperaturas, na faixa de 280°C são necessárias e poderá resultar na decomposição dos cátions alquil amônio empregado comumente na modificação orgânica das argilas, que por sua vez poderá alterar não apenas a interface entre a carga e a matriz polimérica, mas também induzir a degradação do poliéster (Xie *et al.*, 2001; Xiao *et al.*, 2005). No entanto, a estrutura química do sal orgânico como comprimento e número de cadeias alquílicas é também o fator determinante na estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos (Xie *et al.*, 2001). Portanto, argilas organofílicas preparadas com modificadores orgânicos estáveis termicamente para uso em nanocompósitos são necessárias e têm sido reportadas na literatura (Gilman *et al.*, 2002; Xie *et al.*, 2002; Awad *et al.*, 2004; Patel *et al.*, 2007; Leszczynska *et al.*, 2007). Visando superar tal limitação, mistura dos sais alquil amônio e alquil fosfônio foram realizadas e usadas na modificação orgânica da argila e, em seguida, incorporadas ao polímero PET por fusão. A morfologia e as propriedades térmicas dos híbridos de PET foram investigadas.

Materiais e Métodos

O poli(tereftalato de etileno) (PET), BG1180-W, grau garrafa, fornecido pela Braskem/BA sob a forma de *pellets* de coloração branca, foi usado como matriz polimérica para a preparação dos nanocompósitos.

A bentonita Argel purificada (AP) foi fornecida pelo Laboratório de Mineração e Geologia da Universidade Federal de Campina Grande, cuja capacidade de troca catiônica (CTC) foi de 92 meq/100 g de argila conforme método descrito por Chen *et al.* (1974).

Os sais orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (A) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (P), fornecidos pela Vetec e Sigma-Aldrich, respectivamente, foram usados na modificação orgânica da bentonita purificada.

Modificação Orgânica das Argilas

A bentonita purificada (AP) foi modificada organicamente com a mistura dos sais orgânicos alquil amônio (A), alquil fosfônio (P) a uma razão em massa de 1:1, 3:1 e 9:1 dos sais A e P, respectivamente, por reação de troca iônica, segundo procedimento descrito na literatura (Leite *et al.*, 2010). A bentonita purificada modificada organicamente com a mistura dos sais A-P contendo variados teores de A e P foi codificada como $\text{APO}_x\text{A}_y\text{P}$ onde $x:y$ é 1:1, 3:1 e 9:1, respectivamente.

Preparação dos Nanocompósitos de PET

Para a obtenção dos híbridos de PET/ $\text{APO}_x\text{A}_y\text{P}$, foram preparados concentrados (44 g de PET e 6 g de argila organofílica) em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90, operando a 260°C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram misturados à matriz polimérica PET, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 1% em massa de bentonita, em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake, operando a 275°C em todas as zonas de aquecimento com velocidade das roscas de 60 rpm. Posteriormente, as misturas foram injetadas em Injetora Arburg All Rounder, modelo M-250 na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638), utilizando as seguintes condições de processamento: temperaturas de 260, 270, 275, 280 e 285°C em cada uma das zonas de aquecimento.

Caracterização

Difratometria de Raios X: As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A bentonita purificada, bentonitas organofílicas e os híbridos de PET foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 12° a 2°/min.

Análise Termogravimétrica: As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se em torno de 15 mg de amostra, cadinho de platina, taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de 25 a 900°C sob atmosfera de ar sintético.

Calorimetria Exploratória Diferencial: As análises de DSC do PET puro e dos híbridos foram conduzidas em aparelho Perkin Elmer, modelo Pyris 6-DSC, operando a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 30

a 280°C, mantidas por 3min a 280°C, sendo então, resfriadas até temperatura ambiente. Em seguida, estas amostras foram aquecidas novamente até 280°C. A quantidade de amostra empregada foi em torno de 5 mg, utilizando cadinho de alumínio. O valor de entalpia de fusão do PET 100% cristalino utilizado foi de 136,2 J/g usado para calcular o grau de cristalinidade dos híbridos de PET (Stoeffler *et al.*, 2008).

Propriedades Mecânicas: Os híbridos PET/argila organofílica foram testados mecanicamente sob tração segundo a norma ASTM D638. O ensaio de tração foi conduzido em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu, modelo Autograph – AG – IS 100 KN, empregando uma taxa de deslocamento de 5 mm/min. Os híbridos de PET/argila utilizados para este ensaio foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração. Os dados de tração reportados foram resultados médios de no mínimo 5 medidas por composição.

Resultados e Discussão

Os difratogramas da argila purificada e modificada organicamente com a mistura dos sais A-P contendo teores variados de A e P estão apresentados na Figura 1. O espaçamento basal (d_{001}) da argila AP foi de 1,36 nm. Após a modificação orgânica com o sal A-P foi observado um aumento no d_{001} de 1,36 nm (AP) para 2,32 nm (APOA:P), 1,87 nm (APO3A:P) e 1,85 nm (APO9A:P). O maior aumento no d_{001} observado para a amostra APOA:P (70%) pode ser atribuído à maior desordem no sistema, adotando um arranjo pseudo-tricamada, quando o sal alquil fosfônio é empregado de forma pura ou na mistura 1:1 do sal A-P. Para as demais amostras verifica-se um d_{001} de aproximadamente 1,86 nm. Para estes casos, as cadeias alquílicas parecem exibir uma estrutura em bicamada. Esta observação está de acordo com o reportado na literatura (Torok *et al.*, 1999; Calderon *et al.*, 2008). Observa-se também que quando o teor do sal alquil fosfônio (P) é diminuído em função da quantidade do sal alquil amônio (A) na mistura A-P em relação à proporção 1:1, há uma discreta diminuição no d_{001} das bentonitas organofílicas e um aumento gradual na intensidade do pico de difração (001). Nestas amostras predominam maiores teores do sal alquil amônio (A) que por apresentarem menor efeito estérico, tendem a um estado mais ordenado (Li & Ishida, 2003; Xi *et al.*, 2007).

Observa-se ainda (Figura 1) que a amostra APO3A:P apresenta o pico de difração (001) mais alargado e de menor intensidade do que à amostra APO9A:P. Isto

pode ser indicativo de um maior grau de desordem (conformações *gauche*), sugerindo uma morfologia parcialmente esfoliada. Esta observação está de acordo com os dados de DRX reportado por Ammala *et al.* (2008). Com base nestes resultados, o aumento no d_{001} da bentonita pode estar sendo mais influenciada pela presença do sal alquil fosfônio do que pelo sal alquil amônio na mistura A-P devido possivelmente ao volume da cabeça catiônica (tributil amônio).

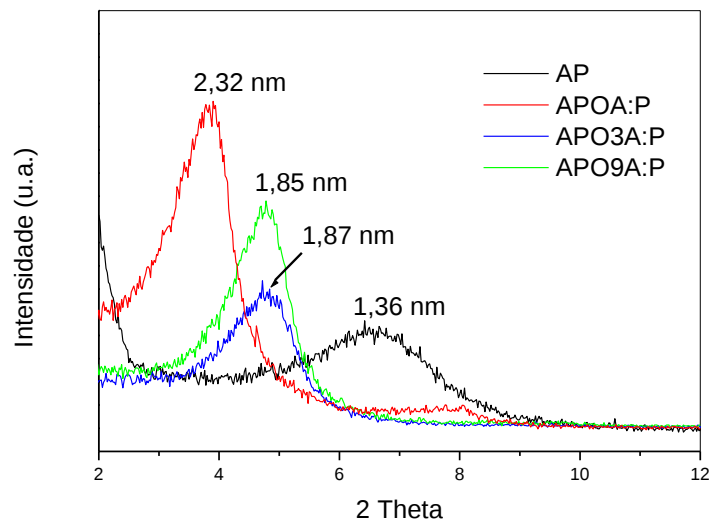


Figura 1 – Difratogramas da argila purificada e modificada com a mistura dos sais A-P contendo teores variados de A e P.

As etapas de decomposição destas amostras estão mostradas na Tabela 1. A bentonita AP modificada com o sal A-P exibiu três transições térmicas seguida do processo de decomposição. A quantidade de água interlamelar foi apreciavelmente reduzida após a modificação orgânica para todas as bentonitas organofílicas (Osman *et al.*, 2003; Hedley *et al.*, 2007). Considerável redução foi observada, especialmente para a amostra APOA:P, sendo consistente com o maior grau de hidrofobicidade dos íons alquil fosfônio, presentes nesta amostra em maior quantidade (Hedley *et al.*, 2007; Patel *et al.*, 2007). Contudo, a temperatura de volatilização da água também foi reduzida.

Entre 200 e 400°C, a argila AP não apresentou qualquer mudança induzida termicamente. Portanto, os picos nesta região para todas as bentonitas organofílicas foram atribuídos à decomposição do surfactante (Xie *et al.*, 2001; Xie *et al.* 2002) na faixa de 282 a 292°C e a perda de massa ocorreu em uma única etapa, exceto para a amostra APOA:P que apresentou duas etapas de decomposição, uma pertencente ao sal A (274°C) e a outra ao sal P (302°C), presentes em maiores quantidades na mistura 1:1 A:P. Todas as bentonitas organofílicas apresentaram perdas

de massa semelhantes (~16%) e inferiores a da bentonita APOA:P (~19%), indicando melhora na estabilidade termo-oxidativa.

Com base nestes resultados, observa-se estabilidade termo-oxidativa praticamente constante à medida que o teor do sal A na mistura A-P é aumentada na bentonita AP em relação à composição 1:1 APOA:P, o que não era esperado. Este comportamento pode ser atribuído aos elevados teores do sal A na mistura A-P tenderem a um estado ordenado, com maior densidade de empacotamento, principalmente quando o teor de sal P é reduzido na mistura.

Através da Tabela 1, verifica-se praticamente os mesmos valores (~69%) de intercalação do sal A-P nas galerias da bentonita AP, exceto para a amostra APO3A:P, cujo percentual de sal foi de 61%.

Os resíduos carbonáceos formados a 260°C aumentaram levemente em função do aumento no teor do sal A na mistura A-P para todas as bentonitas organofílicas. Este discreto aumento demonstra a susceptibilidade a decomposição do sal alquil amônio. Comportamento semelhante tem sido observado por Guan *et al.* (2005) e Hedley *et al.* (2007). Mesmo assim verifica-se que a estabilidade termo-oxidativa das diferentes composições de bentonitas organofílicas não é alterada como mostrada na Tabela 1.

Segundo estes resultados, a introdução de teores variados do sal A-P na bentonita AP resultou em maior estabilidade termo-oxidativa em relação à amostra APOA:P, podendo ser potencialmente úteis na obtenção de nanocompósitos de PET com consideráveis propriedades térmicas.

Tabela 1 – Perdas de massa da argila AP e modificada com a mistura dos sais A-P contendo teores variados de A e P.

Amostras	T _{H₂O} (°C)	H ₂ O (%)	T _{max} (°C)	Perda de Sal (%)	Sal Incorporado (%)	Resíduos a 260°C (%)
AP	71	10,25	----	----	----	----
APOA:P	49	1,31	275 - 302	18,50	68,39	3,71
APO3A:P	53	2,00	292	15,40	61,09	4,02
APO9A:P	58	2,59	282	16,34	70,12	4,34

T_{H₂O} – temperatura de volatilização da água; H₂O – percentual de perda de água; T_{max} – temperatura de decomposição máxima do surfactante.

Os difratogramas dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos surfactantes A-P estão apresentados na Figura 3. A incorporação das argilas organofílicas APOA:P e APO3A:P ao PET resultou na obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada ordenada conforme presença de reflexões basais (001) de elevada intensidade nos difratogramas dos híbridos. O espaçamento basal (d_{001}) aumentou de 2,32 nm para 2,86 nm quando a argila APOA:P foi incorporada ao PET e de 1,87 nm para 2,94 nm quando da incorporação da argila APO3A:P ao referido polímero.

Quando a argila organofílica APO9A:P foi incorporada ao PET, o pico característico do d_{001} da argila não foi registrado no difratograma (Figura 3) sugerindo a obtenção de nanocompósitos com morfologia predominantemente esfoliada. Com base nestes resultados fica evidenciado que a argila AP organofilizada com a mistura dos sais A-P contendo teores elevados do sal A contribuiu para a maior penetração das cadeias de PET entre as camadas da argila. Com base nestes resultados fica evidenciado que a argila AP organofilizada com a mistura dos surfactantes A-P contendo teores elevados do surfactante A contribuiu para a maior penetração de cadeias de PET entre as camadas da argila.

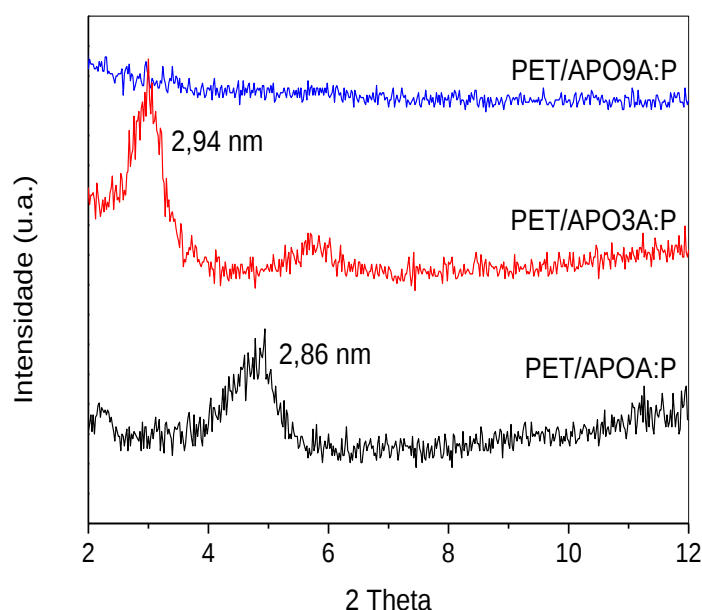


Figura 3 – Difratogramas dos híbridos de PET com 1% em massa de argila AP modificada com a mistura dos surfactantes A-P contendo teores variados de A e P: PET/APOA:P, PET/APO3A:P e PET/APO9A:P.

Visando investigar as variações morfológicas sugeridas pelas observações de DRX discutidas acima, microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi usada e a micrografia do híbrido PET contendo 1% em massa da argila APO9A:P está mostrada na Figuras 4. As áreas claras representam a matriz PET e as áreas escuras à argila.

A micrografia do híbrido PET/APO9A:P (Figura 4) exibe uma morfologia parcialmente esfoliada composta de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica, com áreas contendo lamelas esfoliadas e algumas áreas com estruturas intercaladas. Este resultado confirma o desaparecimento da reflexão basal (001) no difratograma da Figura 3, evidenciando esfoliação parcial para esta composição.

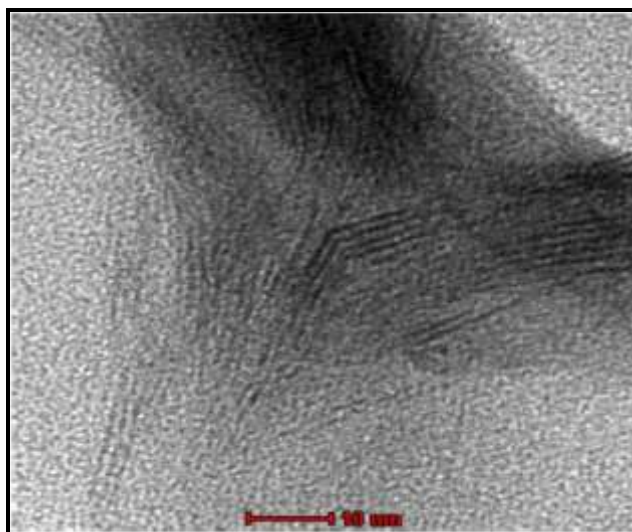


Figura 4 – Imagem de MET do híbrido PET contendo 1% em massa da argila APO9A:P.

A estabilidade termo-oxidativa do PET puro e dos nanocompósitos de PET contendo 1% em massa de argila AP modificada com a mistura dos surfactantes A-P foi avaliada sob atmosfera de ar. Os dados de perdas de massa do PET puro e dos nanocompósitos de PET estão apresentados na Tabela 1.

As temperaturas de decomposição máxima ($T_{\max}$) para os nanocompósitos de PET não revelaram melhorias na estabilidade termo-oxidativa do poliéster quando argilas organofílicas foram introduzidas na matriz PET. O percentual de resíduos carbonáceos a 600°C cresceu na faixa de 2 a 3% para todos os híbridos quando comparado com o do PET puro. Estes resíduos formam uma camada termicamente isolante que protege a matriz polimérica e, ainda pelo efeito de barreira impede a liberação dos produtos voláteis gerados durante a decomposição (Ray & Okamoto, 2003; Bhartolmai & Scharrel, 2004; Modesti *et al.*, 2006). Observa-se que a temperatura de decomposição a 10% de perda de massa registrou aumentos entre 1 e 7°C para todos os híbridos de PET, especialmente,

para as amostras PET/APOA:P e PET/APO3A:P, que em virtude dos elevados teores de P nas misturas 1:1 e 3:1 dos sais A-P intercalados nas argilas, resultaram em maiores valores de temperatura de decomposição, favorecendo maior estabilidade termo-oxidativa.

De uma forma geral, observou-se que as morfologias intercaladas exibidas pelos nanocompósitos PET/APOA:P e PET/APO3A:P promoveram maiores valores de estabilidades termo-oxidativas. Por outro lado, foi verificado que o nanocompósito com morfologia parcialmente esfoliada PET/APO9A:P não conduziu a melhoria na estabilidade termo-oxidativa em relação a do PET puro. Isto pode ter sido promovida pela degradação do sal alquil amônio (A) que se procede geralmente por eliminação de Hoffman, presente em maior quantidade (A) nestas amostras. Comportamento semelhante envolvendo a degradação do sal alquil amônio também é reportado na literatura (Xie *et al.*, 2001; Xie *et al.*, 2002; Fornes *et al.*, 2003; Ramos Filho *et al.*, 2005; Kiliaris *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2009; Leite *et al.*, 2010).

Tabela 1 – Perdas de massa do PET puro e dos híbridos de PET com 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais A-P contendo teores variados de A e P.

Amostras	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{D10%} (°C)	Resíduos a 600°C (%)
PET Puro	448	585	428	1,86
PET/APOA:P	450	558	432	3,17
PET/APO3A:P	449	564	435	2,73
PET/APO9A:P	445	559	429	3,17

T_{max1} e 2 – temperatura de decomposição máxima pertencente ao primeiro e segundo estágio de perda de massa, respectivamente; T_{D10%} - temperatura de decomposição a 10% de perda de massa.

Os resultados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET com 1% da argila AP modificada com a mistura dos sais A-P sob aquecimento e resfriamento estão apresentados na Tabela 2.

Nota-se que a incorporação de diferentes composições de argila purificada (AP) ao polímero PET praticamente não alterou as transições térmicas como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização sob aquecimento (T_{ch}) e temperatura de fusão cristalina (T_m) das amostras. Da mesma forma, que a temperatura de cristalização sob resfriamento (T_{cc}) do híbrido de PET permaneceu

praticamente inalterada com a intercalação da argila organofílica (APO3A:P), exceto para o híbrido PET/APO9A:P que se cristalizou a uma temperatura de 194°C, levemente superior a do PET puro (192°C) como indicativo de um discreto aumento da taxa de cristalização uma vez que a argila pode atuar como agente de nucleação heterogênea conforme observado por Wang *et al.* (2006). Comportamento semelhante também tem sido observado por Calcagno *et al.* (2007).

Quanto ao grau de cristalinidade (X_c), verifica-se aumentos de 7 a 12% para todas as amostras, especialmente para o híbrido PET/APO9A:P quando correlacionado ao do PET puro. Os diferentes valores nos graus de cristalinidade (Tabela 2) podem estar associados à heterogeneidade da dispersão da argila no PET, resultando em diferentes efeitos nucleantes. Este resultado está de acordo com os estudos de cristalização reportado por Calcagno e colaboradores (2007).

Tabela 2 – Dados de DSC do PET puro e dos híbridos de PET.

Amostras	1º Aquecimento		1º Resfriamento	2º Aquecimento		
	T_g (°C)	T_{ch} (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET puro	77	127	192	249	24,57	18,03
PET/APOA:P	77	127	191	249	31,05	22,80
PET/APO3A:P	76	125	188	249	7,56	25,55
PET/APO9A:P	77	126	194	249	41,27	30,30

T_g – Temperatura de transição vítrea; T_{ch} – temperatura de cristalização sob aquecimento; T_{cc} – temperatura de cristalização sob resfriamento; T_m – temperatura de fusão cristalina; ΔH_m – entalpia de fusão; X_c – grau de cristalinidade.

A Figura 4 mostra as curvas obtidas por testes de tração para o PET puro e para os híbridos de PET contendo 1% em massa da argila AP modificada com a mistura dos sais A-P.

A incorporação de diferentes composições de argilas organofílicas na matriz PET aumentou gradativamente a rigidez dos nanocompósitos. Com relação à resistência à tração nota-se que não houve alterações significativas para esta propriedade, independente do tipo de composição de argila AP incorporada ao PET. Acredita-se que estas propriedades poderão ser melhoradas desde que os nanocompósitos sejam estabilizados (aditivos) durante o processamento. Chang & Park (2001) observaram que o aumento na propriedade tênsil depende das interações entre as moléculas do poliéster

e a argila bem como da natureza rígida da mesma. Além do mais, a argila é muito mais rígida do que as moléculas do poliéster e não se deforma, nem relaxa como as moléculas do polímero.

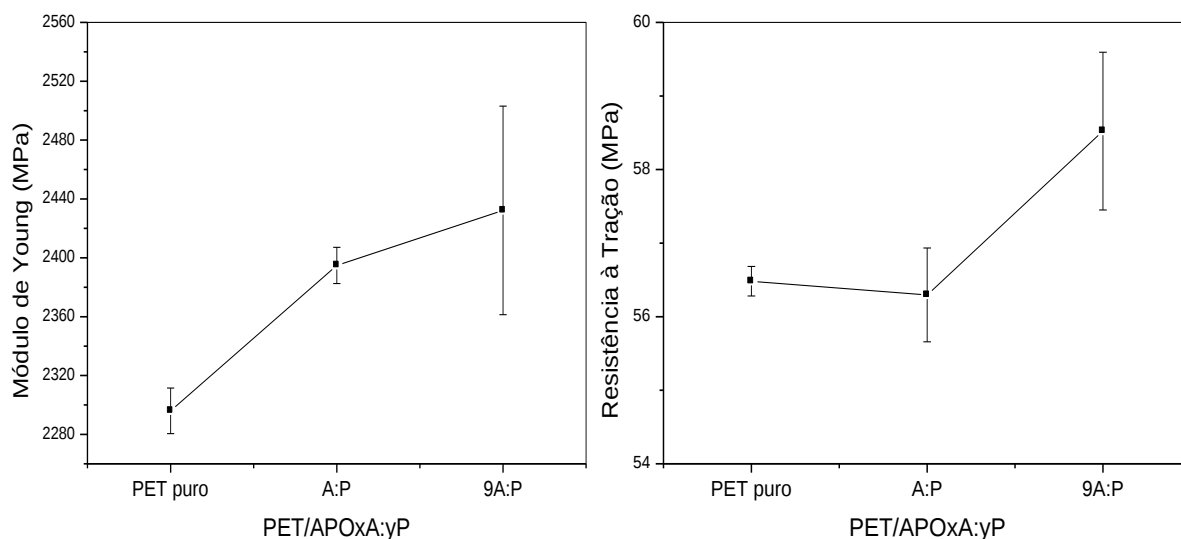


Figura 4 – Curvas de módulo de Young (a) e de resistência à tração (b) do PET puro e dos híbridos de PET contendo 1% em massa das argilas APOA:P e APO9A:P.

Conclusões

A incorporação da mistura de surfactantes, alquil amônio e fosfônio, resultaram na obtenção de argilas organofílicas estáveis termicamente assim como favoreceu na obtenção de nanocompósitos com morfologia intercalada e parcialmente esfoliada. Sendo que a morfologia intercalada proporcionou maior estabilidade térmica como resultado da estrutura ordenada quando intercalada no polímero PET. Dessa forma, pode-se concluir que a mistura dos sais foi muito promissora na obtenção de nanocompósitos de PET.

Referências Bibliográficas

- [1] DAVIS, C. H.; MATHIAS, L. J.; GILMAN, J. W.; SCHIRALDI, D. A.; SHIELDS, J. R.; TRULOVE, P.; SUTTO, T. E.; DELONG, H. C. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2661-2666, 2002.

- [2] PEGORETTI, A.; KOLARIK, J.; PERONI, C.; MIGLIARESI, C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, **Polymer**, v. 45, p. 2751-2759, 2004.
- [3] AMMALA, A.; BELL, C.; DEAN, K. Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer, **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1328-1337, 2008.
- [4] XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 367-368, p. 339-340, 2001.
- [5] ZANETTI, M.; CARMINO, G.; CANAVESE, D.; MORGAN, A. B.; LAMELAS, F. J.; WILKIE, C. A. Fire retardant halogen-antimony – clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 189-193, 2002.
- [6] XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.
- [7] GILMAN, J. W.; AWAD, W. H.; DAVIS, R. D.; SHIELDS, J.; HARRIS Jr., R. H. H.; DAVIS, C.; MORGAN, A. M.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite, **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 3776-3785, 2002.
- [8] AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, **Thermochimica Acta**, v. 409, p. 3-11, 2004.
- [9] PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, **Applied Clay Science**, v. 35, p. 194-200, 2007.
- [10] LESZCZYNSKA, A.; NJUGUNA J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part I. factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, **Thermochimica Acta**, v. 453, p. 75-96, 2007.
- [11] CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.

- [12] LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.100 (2), p. 563-569, 2010.
- [13] TOROK, B.; BARTOK, M.; DEKANY, I. The structure of chiral phenyl-ethylammonium MMT in ethanol-toluene mixture, **Colloid Polymer Science**, v. 277, p. 340-346, 1999.
- [14] CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays, **Applied Clay Science**, v. 40, p. 90-98, 2008.
- [15] LI, Y.; ISHIDA, H. Concentration-dependent conformation of alkyl tail in the nanoconfined space: hexadecylamine in the silicate galleries, **Langmuir**, v. 19, p. 2479-2484, 2003.
- [16] XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surface of organoclays of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides, **Journal Colloid Interface Science**, v. 305, p. 150-158, 2007.
- [17] OSMAN, M. A.; PLOETZE, M.; SUTER, U. W. Surface treatment of clay minerals – thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage, **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2359-2366, 2003.
- [18] HEDLEY, C. B.; YUAN, G.; THENG, B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, **Applied Clay Science**, v. 35, p. 180-188, 2007.
- [19] GUAN, G.; Li, C.; ZHANG, D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, **Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1443-1447, 2005.
- [20] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [21] BARTHOLMAI, M.; SCHARTEL, B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, p. 355-364, 2004.
- [22] MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 672-680, 2006.

- [23] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites, **Polymer**, v. 44(24), p. 7545-7556, 2003.
- [24] RAMOS FILHO, F. G.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites base don polypropylene and bentonite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 383-392, 2005.
- [25] KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 389-396, 2009.
- [26] XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 113-123, 2009.
- [27] WANG, Y.; GAO, J.; MA, Y.; AGARWAL, U. S. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites, **Composites: Part B**, v. 37, p. 399-407, 2006.
- [28] CALCAGNO, C. I. W.; MARIANI, C. M.; TEIXEIRA, S. R.; MAULER, R. S. The effect of organic modified of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. **Polymer**, v. 48, p. 966-974, 2007.
- [29] CHANG, J.; PARK, D. Nanocomposites of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate) with organoclay, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 2581-2588, 2001.

Efect of the incorporation of modified purified clay with different content surfactants in the thermal and mechanical PET nanocomposites

Abstract

An organically modified bentonite purified with different amounts of alkyl ammonium salts and alkyl phosphonium was used as filler in the preparation of nanocomposites of poly(ethylene terephthalate) (PET). PET/organophilic bentonites masterbatch were prepared in a Haake torque rheometer at 260° C, 60 rpm for 10min. Then, the masterbatch obtained were mixed with PET in quantities necessary to obtain the nominal content of 1 wt% of bentonite, a twin screw extruder counter-rotating to 275°C in all heating zones and 60 rpm. Subsequently, the mixtures were injected (Arburg All Rounder), in the form of tensile specimens (ASTM D638). The effect of incorporating this type of filler on thermal and mechanical properties of nanocomposites of PET will be investigated. The incorporation of different types of organoclays to PET resulted in intercalated nanocomposites and partially exfoliated. The intercalated morphology showed higher thermal stability.