

Efeito do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica de compósitos de PET

I. F. Leite¹, C. M. O. Raposo², O. M. L. Malta³, S. M. L. Silva^{4*}

¹Pós-Graduação em Ciência de Materiais – Universidade Federal de Pernambuco,

Av. Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-540, Recife - Pernambuco

²Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia – Universidade Federal de Campina Grande,

Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58429-900 - Campina Grande – Paraíba

³Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco,

Av. Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-540, Recife - Pernambuco

⁴Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande,

Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900 - Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 19/10/2009; revisado em 24/11/2010; aceito em 08/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste estudo, a estabilidade térmica de compósitos PET/argila foi avaliada; em particular, os efeitos do tipo e da quantidade de argila nesta propriedade foram investigados. Três argilas, uma natural (AN) e duas organofílicas (AM e CL30B), em teores de 1%, 2% e 3% em massa, foram usadas na preparação dos compósitos a base de PET pelo processo de mistura por fusão em extrusora dupla rosca acoplada ao reômetro de torque Haake. O tipo e o teor de argila influenciaram fortemente a estabilidade dos compósitos. Os compósitos preparados com as argilas organofílicas AM e CL30B apresentaram menor estabilidade do que os preparados com a argila natural (AN). Além disso, os compósitos com melhor estado de dispersão das argilas organofílicas, compósitos de PET contendo maiores teores de argila organofílica (3% em massa), apresentaram menor estabilidade

Palavras-chave: Organofílicas; propriedades térmicas; compósitos de PET.

Abstract:

In this study the thermal stability of PET/clay composites was evaluated; in particular, the effects of the type and the amount of clay on this property were investigated. Three different clays, one pristine clay (AN) and two organoclays (AM and CL30B) at 1, 2 and 3 wt% were used in the preparation of PET composites by melt intercalation in a twin screw extruder coupled to the Haake torque rheometer. The type and the amount of clay strongly influenced the stability of composites. The composites prepared with the AM and CL30B organoclays show smaller stability than the one prepared with pristine clay (AN). Additionally, the best state of the dispersion of the organoclays in the PET matrix, PET composites containing higher amount of organoclays (3 wt%), presented lower stability.

Keywords: Organoclays; thermal properties; PET composites.

1. Introdução

A combinação entre argilas organofílicas e polímero tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir materiais de alto desempenho. Assim, a combinação de ambos componentes proporciona a obtenção de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem [1,2]. Dentre os vários métodos de preparação de compósitos polímero/argila organofílica, o método de mistura por fusão é o mais atrativo devido ao seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamento existentes

na indústria [3-5]. Porém, a principal limitação do processamento por fusão é a decomposição térmica dos surfactantes que são usados na preparação das argilas organofílicas, que são geralmente a base de alquil amônio [6-8].

A estabilidade térmica das argilas organofílicas é de grande importância na obtenção de compósitos poliméricos estáveis termicamente [9,10]. Surfactantes do tipo alquil amônio são mais comumente usados na modificação orgânica de argilas. A estrutura química do surfactante (sal orgânico), bem como, o comprimento e o número de cadeias alquílicas

*Email: suedina@dema.ufcg.edu.br (S. M. L. Silva)

são fatores determinantes na estabilidade térmica dos sistemas polímero/argila organofílica [6]. Embora estes agentes de modificação orgânica tenham recebido significativo destaque na preparação de argilas organofílicas, o problema destes sais está relacionado à sua baixa estabilidade térmica quando processados em temperaturas acima de 200°C. A degradação térmica dos sais de amônio geralmente se procede por eliminação de Hofmann, que resulta num produto diferente da amina ou reação de substituição nucleofílica (S_N2), produzindo uma amina. De acordo com o mecanismo de degradação Hofmann, a decomposição do sal de amônio deixa um próton ácido na superfície da argila [6]. Este sítio ácido tem um efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica [11]. Embora os modificadores alquil amônio sejam efetivos no aumento do espaçamento basal da argila, além de tornar o polímero compatível com a carga inorgânica, outros compostos químicos, tais como fosfônio, piridínio e imidazólio, são considerados bons intercalantes orgânicos para a argila devido à sua maior estabilidade térmica [9,10,12-14].

A estabilidade térmica dos sistemas polímero/argila organofílica também pode ser afetada pelo tipo de argila empregada. Argilas contendo altos teores de alumínio e de grupos hidroxila (sítios ácidos) na sua estrutura resultam na formação de argilas organofílicas com menor estabilidade, conforme reportado previamente [11]. Com base no exposto, este trabalho tem como finalidade avaliar o efeito da incorporação de dois tipos de argilas organofílicas, modificadas com diferentes tipos de sais quaternários de amônio, nas propriedades térmicas do poli(tereftalato de etileno).

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

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. Como cargas foram utilizadas duas argilas: Argel 35 (AN), argila natural, fornecida pela Bentonit União Nordeste/Paraíba/Brasil e Cloisite 30B (CL30B), argila organofílica comercial, empregada como parâmetro de comparação, fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA. A argila AN, com distância interplanar basal correspondente a 1,3 nm [15], foi modificada organicamente com o sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide), conforme procedimento descrito previamente [16], e codificada como AM.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação das misturas PET/argila organofílica

Para preparação das misturas de PET/argila organofílica, visando a obtenção de compósitos poliméricos, concentrados de PET/argila organofílica, na proporção de 1:1, foram

preparados em um misturador interno do reômetro de torque Haake (System 90), operando a 260°C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram adicionados à matriz polimérica PET em quantidades suficientes para obtenção de teores nominais de 1, 2 e 3% em massa de argila organofílica. As misturas foram processadas em extrusora de dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake, utilizando temperatura de 275°C e 60 rpm e, então, injetadas em injetora Fluidmec a 260°C, na forma de corpos de prova de tração. Os compósitos foram codificados como PET/ANx, PET/AMx e PET/CL30Bx onde x refere-se aos diferentes teores de argila no compósito, ou seja, 1, 2 e 3% em massa de argila.

2.2.2. Envelhecimento Térmico

Para verificar se os sais orgânicos empregados na modificação orgânica das argilas realmente sofrem degradação termo-oxidativa na temperatura de processamento dos compósitos de PET, as argilas organofílicas AM e CL30B foram mantidas em estufa a 260°C, em tempos de 0, 10, 15, 20 e 30 minutos e analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difratometria de raios X (DRX). Sendo que somente as argilas organofílicas envelhecidas termicamente por 20 e 30 minutos foram caracterizadas por DRX.

2.3. Caracterização

2.3.1. Espectroscopia no infravermelho

As análises de espectroscopia no infravermelho das argilas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Discos prensados de KBr/argila organofílica foram usados para caracterização.

2.3.2. Difratometria de raios X

As medidas de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA com 2θ variando de 2 a 10° e velocidade de varredura de 2°/min. Para a análise de DRX foram utilizadas argilas não modificadas e modificadas organicamente sob a forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm.

2.3.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi conduzida em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura de 25 a 900°C, sob atmosfera de nitrogênio. As amostras de argilas foram utilizadas sob a forma de pó e os compósitos de PET sob a forma de corpos de prova de tração. Uma quantidade de aproximadamente 15mg de amostra foi usada para esta caracterização.

2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

A superfície de fratura dos corpos de prova de tração, fraturados em nitrogênio líquido, foi recoberta com ouro e analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta análise foi conduzida em um equipamento da Shimadzu, modelo SSX-550 com detector de retroespalhamento e sistema de baixo vácuo

3. Resultados e Discussão

O aspecto visual dos compósitos PET/argila está apresentado na Figura 1. Observa-se que os compósitos preparados com argila organofílica, PET/AM e PET/CL30B, apresentaram coloração mais escura do que os compósitos preparados com argila natural, PET/AN. Observa-se também que a coloração é tanto mais intensa quanto maior o teor de argila no polímero. Furnes et al. (2003) [17] e Yoon et al. (2003) [18] reportaram que a coloração nos compósitos é intensificada com o aumento do teor de argila organofílica e depende da natureza da argila organofílica, ou seja, do tipo de sal orgânico empregado na modificação da mesma.

A coloração mais intensa dos compósitos PET/AM e PET/CL30B pode ser atribuída à decomposição do sal orgânico (alquil amônio) durante as etapas de processamento da mistura PET/argila organofílica, uma vez que estes sais apresentam baixa estabilidade térmica quando processados em temperaturas acima de 200°C [19]. Resultados semelhantes foram reportados na literatura [20, 21]. De acordo com Leite et al. (2010)[15] a decomposição do sal amônio deixa prótons ácidos na superfície da argila causada pela cisão do carbonó-β. Estes íons ácidos exercem efeito catalítico durante o estágio inicial de decomposição do material orgânico dentro da argila organofílica [11, 22], podendo não somente iniciar/catalisar a degradação do polímero, mas também causar vários efeitos indesejáveis durante o processamento e no produto final, como por exemplo, alteração na cor do mesmo [19, 23].

Para verificar se os sais orgânicos, empregados na modificação das argilas, realmente sofrem degradação na temperatura de processamento do PET, as argilas organofílicas AM e CL30B foram mantidas em estufa a 260°C durante 10, 15, 20 e 30 minutos e, então, analisadas por FTIR. Os espectros (Figuras 2a e b) mostram que para um tempo de aquecimento de até 30 minutos as intensidades das bandas características do sal orgânico ($2900-2800\text{ cm}^{-1}$ e 1460 cm^{-1}), em destaque nas referidas figuras, são reduzidas em função do tempo envelhecimento.

Isto indica que nestas condições, parte do sal orgânico se decompõe, embora os espectros ainda mostrem a presença do mesmo nas respectivas amostras. Comportamento semelhante tem sido reportado na literatura [24, 25, 26].

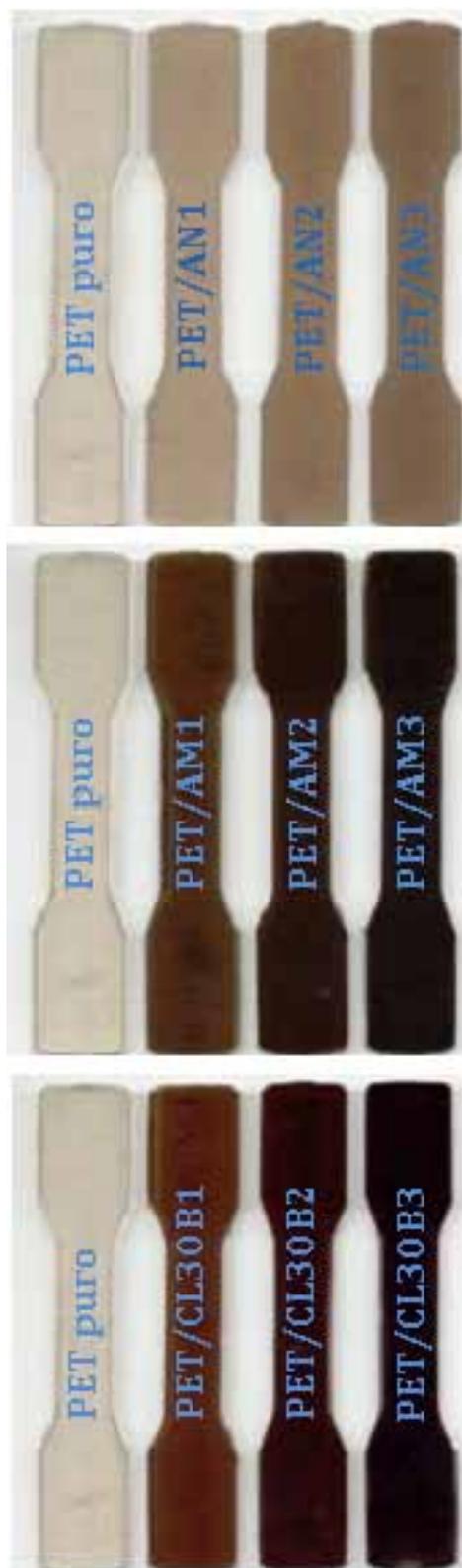


Figura 1: Imagens do PET puro e dos compósitos PET/AN, PET/AM e PET/CL30B, contendo 1, 2 e 3% em massa de argila, moldados por injeção.

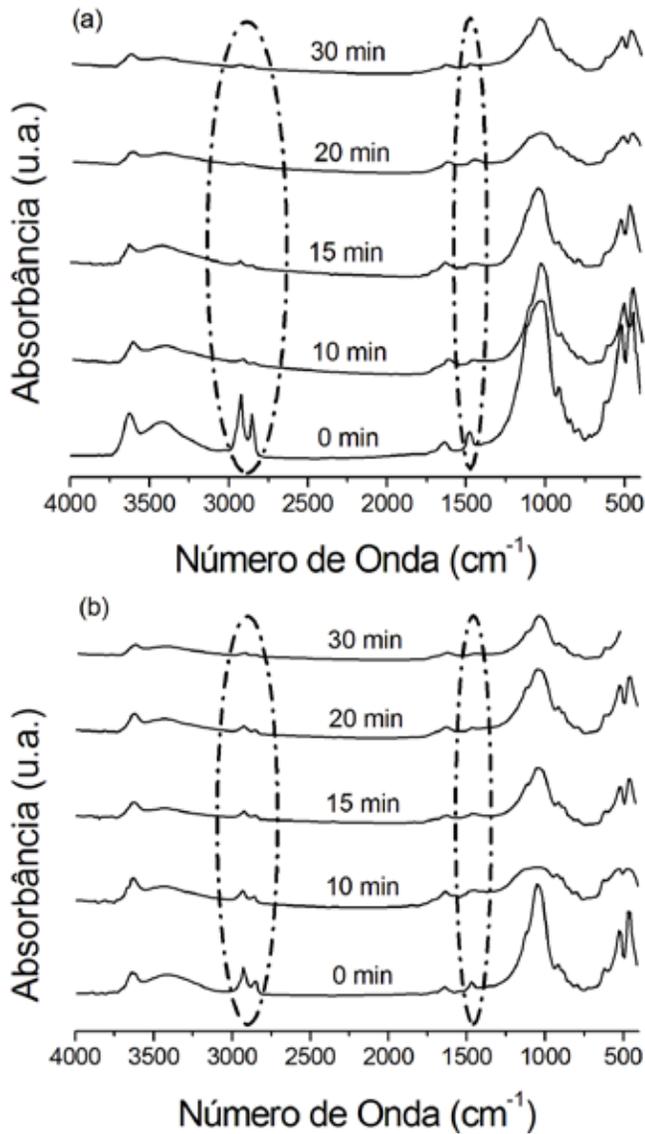


Figura 2: Espectros no infravermelho da argila AM (a) e CL30B (b) não envelhecidas termicamente e envelhecidas a 260°C durante 10, 15, 20 e 30 minutos.

A degradação térmica dos sais orgânicos empregados na modificação das argilas AM e CL30B também foi avaliada por difratometria de raios X. Para tanto, as referidas argilas foram envelhecidas a 260°C durante 20 e 30 minutos e os resultados obtidos estão mostradas nas Figuras 3a e b. O espaço interlamelar $d_{(001)}$ das argilas AM e CL30B não envelhecidas (AM 0min e CL30B 0min) são equivalentes (1,8 nm). Embora se trate de distintas argilas e diferentes surfactantes, estas se apresentam semelhantes em relação ao $d_{(001)}$. Tal fato sugere que o incremento do espaçamento interlamelar basal das argilas organofílicas baseia-se no modo como as cadeias de surfactante se orientam entre as lamelas do argilomineral [27].

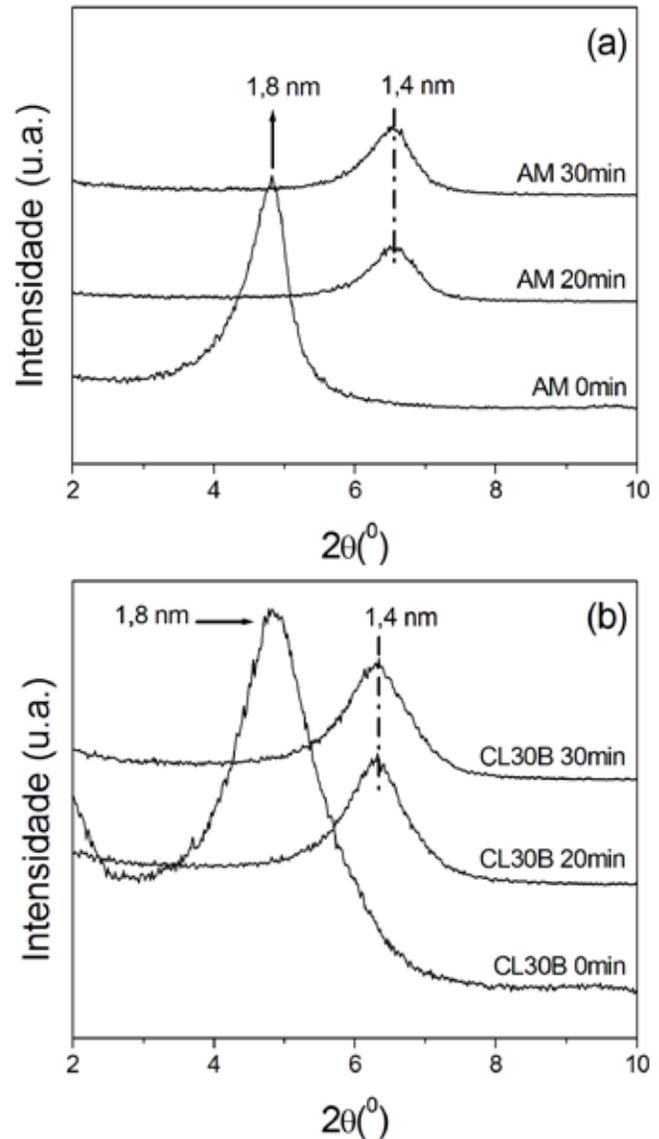


Figura 3: Difratogramas das argilas organofílicas AM e CL30B não envelhecidas e envelhecidas termicamente a 260°C por 20 e 30 minutos.

De acordo com as Figuras 3 a e b, o espaçamento basal $d_{(001)}$ das argilas AM e CL30B envelhecidas por 20min (AM 20min e CL30B 20min) e por 30min (AM 30min e CL30B 30min) diminuiu, passando de 1,8 nm para 1,4 nm, independente do tempo de envelhecimento. Esta diminuição pode ser atribuída à liberação parcial de moléculas orgânicas pela decomposição termo-oxidativa destes sais orgânicos nas galerias das argilas. Resultados semelhantes foram reportados na literatura [15, 20, 21].

Além da baixa estabilidade térmica dos sais quaternários de amônio promover a degradação da matriz polimérica, outro fator a ser considerado é a composição química das argilas empregadas na organofilização que pode afetar consideravelmente a estabilidade térmica das argilas organofílicas e, conseqüentemente, a resistência térmica dos compósitos poliméricos. Leite et al. (2010)[15] reportaram

que o uso das argilas AN e CL-Na⁺ na preparação de compósitos poliméricos atuam cataliticamente na degradação do polímero PET devido a presença de altos teores de sítios catalíticos ativos como ferro total, óxidos de alumínio e grupos hidroxila (sítios ácidos) na composição das argilas, especialmente na argila CL-Na⁺. Tais resultados foram analisados mediante análise química e espectroscopia no infravermelho, respectivamente [15, 22, 28, 29] também observaram comportamento semelhante.

A estabilidade térmica das amostras de PET puro e das misturas PET/argila organofílica foi avaliada por termogravimetria. As temperaturas de início de decomposição, T_{Di} do PET puro e dos compósitos PET/AN, PET/AM e PET/CL30B, contendo 1, 2 e 3% em massa de argila organofílica, estão apresentadas na Tabela 1.

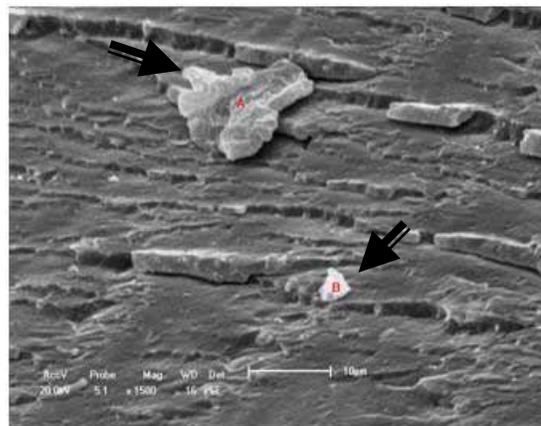
Tabela 1: Temperaturas de decomposição do PET puro e dos compósitos PET/AN, PET/AM e PET/CL30B com 1, 2 e 3% em massa de argila.

Amostra	T _{Di} (°C)
PET Puro	374,7
PET/AN1	385,6
PET/AN2	385,6
PET/AN3	382,8
PET/AM1	375,1
PET/AM2	369,2
PET/AM3	358,9
PET/CL30B1	332,0
PET/CL30B2	352,5
PET/CL30B3	326,1

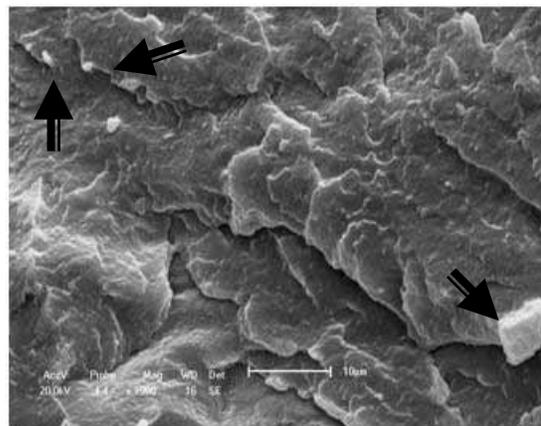
Observa-se (Tabela 1) que as temperaturas de início de decomposição, T_{Di}, dos compósitos PET/AN contendo 1, 2 e 3% em massa de argila natural (PET/AN1, PET/AN2 e PET/AN3) são superiores as do PET puro. A razão para tal comportamento pode ser atribuída ao fato de que as camadas de argila podem ter atuado como barreiras para o transporte de massa dos produtos voláteis gerados durante a decomposição aumentando assim a estabilidade térmica do polímero [30, 31]. Por outro lado, para os compósitos contendo 1, 2 e 3% em massa de argila organofílica AM (PET/AM1, PET/AM2 e PET/AM3) e argila organofílica CL30B (PET/CL30B1, PET/CL30B2 e PET/CL30B3), as temperaturas de início de decomposição, T_{Di}, são inferiores as do PET puro, sendo os menores valores apresentados pelos compósitos contendo 3% em massa de argila organofílica. Com base nestes resultados fica evidenciado que a estabilidade térmica do PET foi reduzida com a incorporação das argilas organofílicas. O PET misturado com a argila organofílica CL30B (compósito PET/CL30B), apresentou-se menos estável termicamente do que o misturado com a argila organofílica AM (compósito PET/AM). Tal comportamento pode ser atribuído a natureza da argila [15] e ao fato de que a temperatura de fusão do sal orgânico MT2EtOH, empregado na modificação da argila CL30B, é de 200°C, ou seja, inferior a do sal Cetremide que é em torno de 243°C [19].

A Figura 4 apresenta as imagens de MEV dos compósitos de PET contendo 1 e 3% em massa das argilas organofílicas

AM e CL30B. As áreas claras (brancas) representam à argila e as áreas escuras (cinza) a matriz polimérica PET. Os aglomerados de partículas de argila estão indicados por setas em cada micrografia.



(a) PET/AM1

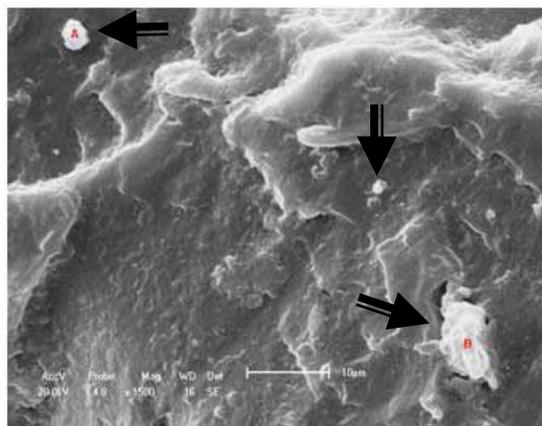


(b) PET/AM3

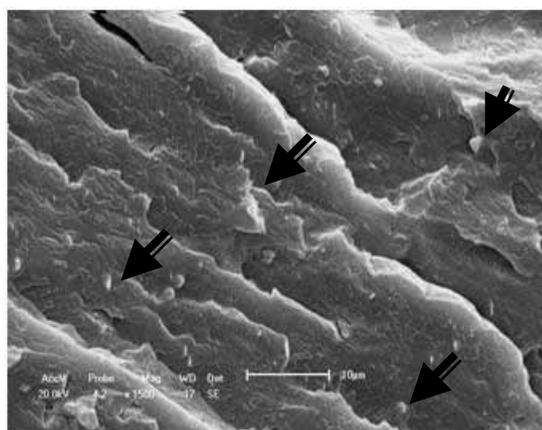
Figura 4: Micrografias para os compósitos PET/AM1 (a), PET/AM3 (b), PET/CL30B1 (c) e PET/CL30B3 (d) com aglomerados de 10 µm de diâmetro, respectivamente.

Comparando as micrografias dos compósitos de PET/AM e PET/CL30B contendo 1 e 3% em massa de argila, verifica-se que os compósitos contendo 3% em massa de argila organofílica apresentaram menores tamanhos dos aglomerados de partículas de argilas bem como uma melhor dispersão e distribuição destes ao longo da matriz polimérica do que os contendo 1% em massa de argila organofílica. Portanto, maiores interações PET/argila organofílica são apresentadas pelos compósitos contendo 3% em massa de argila organofílica (PET/AM3 e PET/CL30B3). Isto faz com que o sal orgânico intercalado nas argilas fique mais exposto e susceptível a degradação, conforme reportado por Xu et al. (2009) [22]. Segundo Yoon et al. (2003) [18] o melhor estado de dispersão da argila no polímero conduz à maior degradação do polímero devido à maior exposição da área superficial da argila. Tal efeito também foi observado por Quin et al. (2005)

[29] em seus estudos de degradação foto-oxidativa em nanocompósitos de PP/montmorilonita.



(c) PET/CL30B1



(d) PET/CL30B3

Figura 4 (cont.): Micrografias para os compósitos PET/AM1 (a), PET/AM3 (b), PET/CL30B1 (c) e PET/CL30B3 (d) com aglomerados de 10 μm de diâmetro, respectivamente.

Matayabas e Turner (2000) [32] estudaram a degradação em nanocompósitos de PET/argila e observaram que o nível de degradação do PET aumentou com o aumento na concentração de argila. Tal efeito reflete numa coloração mais intensa (coloração mais escura) o que está de acordo com os resultados observados neste estudo.

4. Conclusões

Os efeitos do tipo e do teor de argila na estabilidade térmica dos compósitos de PET foram investigados. Os compósitos de PET preparados com as argilas organofílicas AM e CL30B apresentaram menor estabilidade térmica do que os preparados com a argila natural (AN). Tal comportamento foi atribuído a degradação dos sais quaternários de amônio durante a etapa de preparação dos compósitos. Assim como o tipo de argila organofílica, o teor de argila também afetou a estabilidade térmica dos

compósitos. Compósitos com coloração mais intensa (coloração mais escura) e, portanto, mais degradados foram obtidos quando preparados com 3% em massa de argila. A razão para tal comportamento deve-se ao menor tamanho de aglomerados de partículas de argila favorecer a uma maior exposição do sal orgânico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste – BUN e a Braskem pela doação dos materiais. A RENAMI/INAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Ray, S. S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003 (V. 28), p. 1539-1641.
- [2] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, 2000 (V. 28), p. 1-63.
- [3] 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*, 2002 (V. 40), p. 2661-2666.
- [4] Pegoretti, A.; Kolarik, J.; Peroni, C.; Migliaresi, C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, *Polymer*, 2004 (V. 45), p. 2751-2759.
- [5] Ammala, A.; Bell, C.; Dean, K. Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer, *Composites Science and Technology*, 2008 (V. 68), p. 1328-1337.
- [6] Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 2001 (V. 367-368), p. 339-340.
- [7] Zanetti, M.; Pierangiola, B.; Costa, L. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 2004 (V. 85), p. 657-665.
- [8] Leszczynska, A.; Njuguna J.; Pieliowski, K.; Banerjee, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes, *Thermochimica Acta*, 2007 (V. 454), p. 1-22.
- [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.
- [10] Hedley C. B.; Yuan G.; Theng B. K. G. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*, 2007 (V. 35), p.180-188.
- [11] Ramos Filho, F. G.; Melo, T. J. A.; Rabello, M. S.; Silva, S. M. L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite, *Polymer Degradation and Stability*, 2005 (V. 89), p. 383-392.
- [12] Xie E, W.; Xie, R.; Pan, W.; Hunter, D.; Koene, Bryan, Tan, L., Vaia, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites, *Chemistry of Materials*, 2002 (V. 14), p. 4837-4845.
- [13] Gilman J. W.; Awad W. H.; Davis R. D.; Shields J.; Harris Jr. R. H.; Morgan A. B.; Sutto T. E.; Callahan J.; Trulove P. C.; DeLong H. C. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 2002 (V. 14), p. 3776-3785.
- [14] 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 alkylimidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochimica Acta*, (V. 409), p. 3-11.
- [15] Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; Raposo, C. M. O.; Malta, O. M. L. & Silva, S. M. L. J. Characterization of pristine and purified organobentonites, *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, (V.100), p. 563-569.
- [16] Fornes, T. D., Paul, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer*, 2003, (V. 44), p. 3945-3961.
- [17] Yoon, P. J.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, *Polymer*, 2003 (V. 44), p. 5341-5354.
- [18] Guan, G.; Li, C.; Zhang, D. Spinning and properties of poly(ethyleneterephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, (V. 95), p. 1443-1447.
- [19] Menéndez, A.; Bàrcena, M.; Jaimez, E.; García, J. R.; Rodríguez, J. Intercalation of n-alkylamines by ytitanium phosphate. Synthesis of new materials by thermal treatment of the intercalation compounds, *Chemistry of Materials*, 1993 (V. 5), 1078-1084.
- [20] Bora, M.; Ganguli, J. N.; Dutta, D. K. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of [Ni{di(2-aminoethyl)amine}2]- and [Ni(2,2':6',2''-terpyridine)2]-Montmorillonite intercalated composites, *Thermochimica Acta*, 2000 (V. 346), p. 169-175.
- [21] 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 Stability*, 2009 (V. 94), p. 113-123.
- [22] Chavarria, F. Paul, D. R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure, *Polymer*, 2006 (V. 47), p. 7760-7773.
- [23] Lee, J. W.; Lim, Y. T.; Park, O. O. Thermal characteristics of organoclay and their effects upon the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 2000 (V. 45), p. 191-198.
- [24] He, H.; Frost, R. L.; Xi, Y.; Zhu, J. Raman spectroscopic study of organomontmorillonites, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004 (V. 35), p. 316-323.
- [25] Osman, M. A.; Ploetze, M.; Skrabal, P. Structure and properties of alkylammonium monolayers self-assembled on montmorillonite platelets, *Journal of Physics and Chemical B*, 2004 (V. 108), p. 2580-2588.
- [26] Fu, X. A.; Qutubuddin, S. Polymer-clay nanocomposite: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, *Polymer*, 2001 (V. 42), p. 807-813.
- [27] Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 2001 (V. 367-368), p. 339-340.
- [28] Qin, H.; Zhang, S.; Liu, H.; Xie, S.; Yang, M.; Shen, D. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 2005 (V. 46)(9), p. 3149-3156.
- [29] Chang, J., Seo, B., Hwang, D. Na exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites, *Polymer*, 2002 (V. 43), p. 2969-2974.
- [30] Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, *Polymer*, 2002 (V. 43), p. 5915-5933.
- [31] Matayabas, J. J.; Turner, S. Polymer-clay nanocomposites. New York, John Wiley & Sons Ltda, 2000.

