

FILMES DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA. EFEITO DO TEOR DE ARGILA NA MORFOLOGIA E RESISTÊNCIA MECÂNICA¹

Nanocompósitos PP/ Argila Organofílica

Albaniza Alves Tavares²

Diêgo Fabrício Alcântara Silva²

Débora Braga Gama²

Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade³

Suédina Maria de Lima Silva³

Resumo

Neste trabalho, filmes de polipropileno/argila organofílica foram preparados pelo processo de intercalação por fusão. O efeito do teor de argila organofílica na morfologia e resistência mecânica dos filmes foi investigado. A argila organofílica Cloisite 20A, da Southern Clay Products (Texas/EUA), foi dispersa na matriz de polipropileno (PP) compatibilizada com 15% em massa de polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA) e filmes planos, preparados em extrusora Chill-Roll 16 da AX Plásticos, foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e propriedades mecânicas (tração). Os resultados mostram que as cadeias de polipropileno foram intercaladas no espaçamento interlamelar (galerias) da argila organofílica, formando nanocompósitos intercalados. Mostram também que o teor de argila afetou a morfologia e resistência mecânica dos filmes preparados.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Polipropileno, Argila organofílica.

POLYPROPYLENE/ORGANOCLAY FILMS. EFFECT OF THE CLAY CONTENT ON THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES Polypropylene/ Organoclay Nanocomposites

Abstract

In this work, polypropylene/organoclay films were prepared by melt intercalation process. The effect of organoclay content on the morphology and strength of the films was investigated. The Cloisite 20A organoclay from Southern Clay Products (Texas/USA) was dispersed in the polypropylene (PP) matrix compatibilized with 15 wt% of polypropylene modified with maleic anhydride (PP-g-MA) and the films prepared in extruder Chill-Roll of 16 AX Plastics, were characterized by X-ray diffraction (XRD) and mechanical properties (tensile). The results show that the polypropylene chains were intercalated in interlayer spacing (gallery) of the organoclay and intercalated nanocomposites were obtained. Also show that the morphology and strength of films prepared were affected by organoclay content.

Key words: Nanocomposites, Polypropylene, Organoclay.

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Graduanda, Departamento de Engenharia de Materiais/UFMG.*

³ *Eng^a de Materiais, Doutora, Professora Departamento de Engenharia de Materiais/UFMG.*

1 INTRODUÇÃO

A combinação atrativa de baixo custo, fácil processabilidade e bom balanço de propriedades faz do polipropileno um dos termoplásticos de maior consumo mundial⁽¹⁾. A grande versatilidade deste polímero, seja na forma pura ou reforçada, permite ampla gama de aplicação em fibras, filmes e artefatos moldados⁽²⁾. Entretanto, apresenta desvantagens tais como baixa propriedade de barreira ao oxigênio, baixa estabilidade térmica e dimensional que podem limitar seu uso em certas aplicações⁽³⁾.

Algumas estratégias têm sido utilizadas para transpor estas limitações, tais como a produção de filmes multicamadas associado com polímeros de alta propriedade de barreira e o uso de cargas inorgânicas (talco, fibras de carbonato de cálcio e vidro etc.). Outra estratégia para melhorar as propriedades do PP é através do desenvolvimento de nanocompósitos polímeros/silicato em camadas. Esta abordagem tem atraído grande interesse acadêmico e industrial devido à possibilidade de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira a baixos níveis de carregamento⁽⁴⁻⁶⁾ (1% a 5% em massa de argila organofílica) sem comprometimento da processabilidade e da densidade do material, fatores essenciais para a indústria de embalagens.

Nanocompósitos polímero/silicato em camadas podem ser preparados por três rotas: polimerização por solução, polimerização *in situ* e mistura no estado fundido, sendo esta última a preferida por dispensar o uso de solventes (reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo) bem como possibilitar o uso de equipamentos de processamento convencionais como extrusoras e injetoras⁽⁶⁻⁸⁾.

Nos nanocompósitos um dos fatores que governam o melhoramento das propriedades é o grau de esfoliação da argila em presença do polímero bem como a afinidade entre ambos⁽⁹⁻¹¹⁾. Diversos são os trabalhos apresentados na literatura envolvendo nanocompósitos PP/argila organofílica⁽¹²⁻²⁰⁾, muitos deles têm demonstrado que estes são fatores difíceis de alcançar quando se trata da matriz de polipropileno isto porque a baixa polaridade do PP torna difícil a esfoliação e a homogênea dispersão do silicato em camada a nível nanométrico no polímero. Isto ocorre principalmente devido ao fato dos silicatos em camadas possuírem grupos hidroxila polares e serem compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Logo, a modificação da matriz de PP com oligômeros polares é essencial a fim melhorar a compatibilidade PP/argila modificada e promover a maior dispersão da carga o que resultará no aumento da razão de aspecto das partículas e consequentemente no aumento do efeito de reforçante destas.

Outro fator relevante para garantir a intercalação do polímero entre as lamelas da argila é a escolha correta da argila modificada e o teor a ser empregado^(5,11). Teores elevados podem resultar na formação de *tactóides*, a carga reforçante atuará então como pontos concentradores de tensões podendo reduzir propriedades mecânicas. Por outro lado, teores muito baixos podem não ser suficientes para promover o melhoramento das propriedades que se deseja. Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito do teor de argila na morfologia e nas propriedades mecânicas de filmes de PP/argila organofílica para possível aplicação no setor de embalagens.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O polipropileno (PP) HP525M (índice de fluidez de 8 g/10min a 230°C/2,16 Kg - ASTM D 1238), produzido pela Quattor e fornecido pela Felinto Indústria e Comércio LTDA, na forma de *pellets*, foi empregado como matriz polimérica na preparação dos nanocompósitos. De acordo com o fabricante, este polímero é indicado para produção de filmes para uso em embalagens flexíveis de produtos alimentícios, têxteis e produtos médico-hospitalares⁽²¹⁾.

Polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), de nome comercial Polybond[®]3150 (índice de fluidez de 50g/10 min a 230°C/2,16 Kg, temperatura de fusão de 157°C, nível de 0,5% em massa de anidrido maléico), fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil⁽²²⁾ foi utilizado como compatibilizante na preparação dos nanocompósitos PP/argila organofílica.

A argila organofílica comercial Cloisite 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA, foi usada como reforço. Uma carga eficiente na preparação de nanocompósitos a base de poliolefinas^(23,24). De acordo com o fornecedor, a Cloisite 20A é uma montmorilonita sódica com capacidade de troca de cátions (CTC) de 0,95 meq/100g, modificada quimicamente com o íon quaternário de amônio cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa (~65% de C₁₈, 30% de C₁₆ e 5% C₁₄), conforme reportado na literatura⁽²⁵⁾.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação dos nanocompósitos de PP/argila organofílica

Inicialmente concentrados (*masterbatches*) de PP-g-MA e argila organofílica C20A foram preparados, na proporção 3:1, em misturador interno (Reomix 600) do reômetro de torque Haake, operando com rotores do tipo *roller*, a 170°C e 60 rpm durante 12 minutos. Em seguida os concentrados foram triturados, secos (80°C/24h) e misturados ao PP em extrusora dupla rosca contra rotativa do reômetro de torque Haake, em quantidades que resultaram em híbridos com teores de 1 e 3% em massa de argila e 15% em massa de PP-g-MA. As amostras extrusadas foram trituradas e alimentadas em extrusora Chill-Roll 16 da AX Plásticos, visando obter filmes planos de PP/PP-g-MA/C20A operando com zonas de aquecimento estabelecidas num gradiente de 196 a 206°C e 236 a 246°C, para os híbridos contendo 1 e 3% em massa de argila, respectivamente. Os híbridos de PP/PP-g-MA/C20A extrusados e na forma de filmes, com 1 e 3% em massa de argila, foram codificados como HEC20A1, HEC20A3, HFC20A1, HFC20A3, respectivamente. A escolha do teor de PP-g-MA bem como do teor de argila foi feita com base nos melhores resultados de morfologia e propriedades mecânicas obtidos em estudos conduzidos pelos autores deste trabalho.

2.2.2 Caracterização das amostras

2.2.2.1 Difratomia de raios X (DRX)

A morfologia dos silicatos em presença do polímero foi investigada pela técnica de difratometria de raios X^(6,7). As medidas foram realizadas em equipamento Shimadzu XDR 7000 a 40 kV e 30 mA, com comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As

amostras foram analisadas em um intervalo de 2θ entre 2,0 e 12,0 graus e velocidade de varredura de 2°/min.

2.2.2.2 Propriedade mecânica

O ensaio de resistência à tração (ASTM D 882) foi conduzido à temperatura de 23°C em máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de 50 mm/min. Neste ensaio a propriedade determinada foi o fator de ruptura (expresso em N/mm), relação entre a força máxima de tração por unidade de largura inicial do corpo de prova. Este é um parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes cuja seção transversal não é homogênea, a exemplo dos materiais multicamadas, ou cuja espessura não pode ser determinada com a precisão necessária⁽²⁶⁾. Filmes com 50 mm de comprimento e 10 mm de largura foram empregados para o referido ensaio e os dados reportados correspondem a uma média de seis medidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas da argila organofílica C20A (C20A) e dos híbridos contendo 1% e 3% em massa de argila organofílica C20A e 15% em massa de PP-g-MA, na forma extrusada (HEC20A1, HEC20A3) e na forma de filmes planos (HFC20A1 e HFC20A3) estão apresentados na Figura 1. A argila organofílica apresenta dois picos de difração em 2θ em torno de 3,4 e 7,1° que correspondem aos espaçamentos basais de 2,6 nm (d_{001}) e 1,2 nm (d_{002}), respectivamente. Para as amostras dos híbridos, tanto na forma extrusada como na de filmes, fica evidenciado que a incorporação de 1 e 3% em massa de argila à matriz polimérica (PP/PP-g-MA) resultou na formação de nanocompósitos, conforme indicado pelo aumento da distância interplanar basal (001) da argila dispersa no polímero, e que o teor de argila afetou a morfologia dos nanocompósitos obtidos. Os híbridos contendo 1% em massa da argila organofílica (Figura 1a) apresentam morfologia intercalada ordenada caracterizada pelo perfil do plano difratado (001) da argila, bem definido cuja abertura corresponde a 3,8 nm (HEC20A1) e 4,0 nm (HFC20A1). Por outro lado, para os híbridos contendo 3% em massa de argila organofílica (HEC20A3 e HFC20A3) (Figura 1b), a distância interplanar basal da argila (001) foi superior a 4 nm e uma banda é observada sugerindo que neste caso nanocompósitos com estrutura intercalada desordenada foram obtidos devido a maior penetração das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. É possível que o efeito cisalhante e a maior temperatura empregada durante o processamento (máxima de 206°C para o híbrido HFC20A1 e 246°C para o híbrido HFC20A3) tenham promovido a destruição dos aglomerados de argila permitindo a entrada das cadeias poliméricas entre as camadas da argila e auxiliando no processo de intercalação/esfoliação. Resultados semelhantes foram reportados na literatura⁽²⁷⁻²⁹⁾.

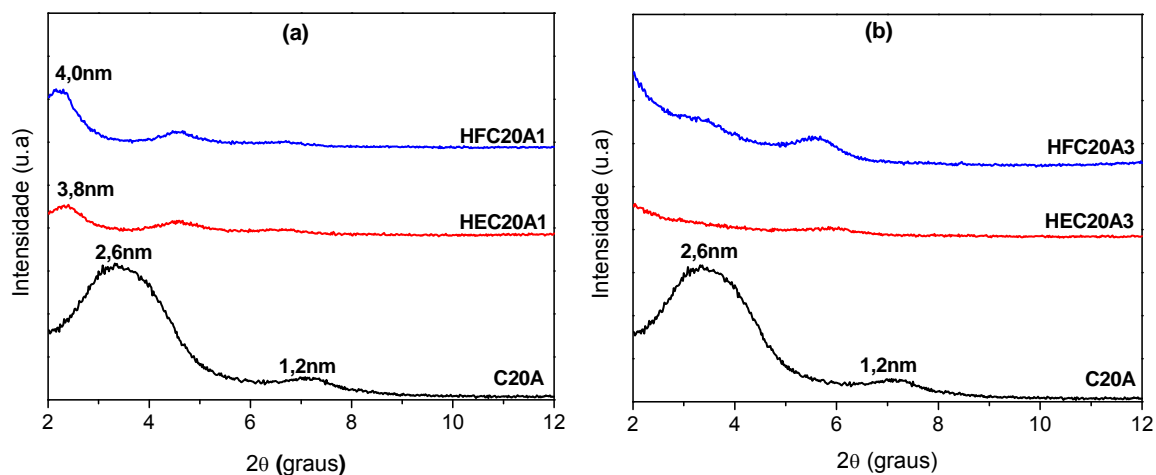


Figura 1. Difratogramas da argila organofílica C20A e dos híbridos extrusados (HEC20A1) e na forma de filmes (HFC20A1) contendo 1% em massa de C20A (a) e extrusados (HEC20A3) e na forma de filmes (HFC20A3) contendo 3% em massa de C20A (b).

Na Figura 2 estão apresentados os valores do fator de ruptura em N/mm apresentados pelos filmes de PP (FPP); pelos filmes da matriz polimérica empregada na preparação dos híbridos (PP/PPgMA) e pelos filmes dos híbridos de PP/PP-g-MA contendo 1% e 3% em massa de argila organofílica C20A (HFC20A1 e HFC20A3). Observa-se que a adição de 1% e de 3% de argila organofílica C20A a matriz polimérica (PP/PPgMA) resultou em um aumento no fator de ruptura do filme de PP/PPgMA correspondente a 32% e 26%, respectivamente. Comparado ao PP puro (FPP) o fator de ruptura apresentado pelos nanocompósitos também foi superior, havendo uma tendência aos maiores valores para o caso onde os híbridos foram preparados com 1% de argila (HFC20A1). Segundo a literatura ⁽³⁰⁾, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser melhoradas quando partículas de argila estão bem dispersas na matriz polimérica e quando uma boa afinidade entre as fases é atingida. Obviamente, quando a interação polímero-argila é melhorada, as tensões são muito mais efetivamente transferidas da matriz polimérica para a carga inorgânica e, portanto, um aumento maior nas propriedades mecânicas é esperado. Assim, a interação polímero-argila parece ser o fator determinante nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados com 1% de argila, uma vez que o nanocompósito HFC20A1 sugere um nível de intercalação da argila pelo polímero um pouco inferior ao apresentado pelo nanocompósito HFC20A3 (Figura 1). Além disso, é possível que o menor teor de argila resulte em uma maior orientação das camadas de argila e das cadeias poliméricas o que pode resultar em um maior efeito reforçante⁽²⁷⁾.

Foi realizada uma análise estatística pelo teste de Tukey e os dados estão apresentados na Tabela 1. A referida análise mostra que os tratamentos PP/PP-g-MA/C20A1 (HFC20A1) e PP/PP-g-MA/C20A3 (HFC20A3) não apresentam diferenças estatísticas significativas, ou seja, são semelhantes entre si. Estes dois tratamentos diferem dos demais, PP (FPP) e PP/PP-g-MA (FPP/PPgMA). O melhor resultado, maior fator de ruptura, foi obtido para o tratamento PP/PP-g-MA/C20A1 (HFC20A1) e o menor valor para o tratamento PP/PP-g-MA (FPP/PPgMA).

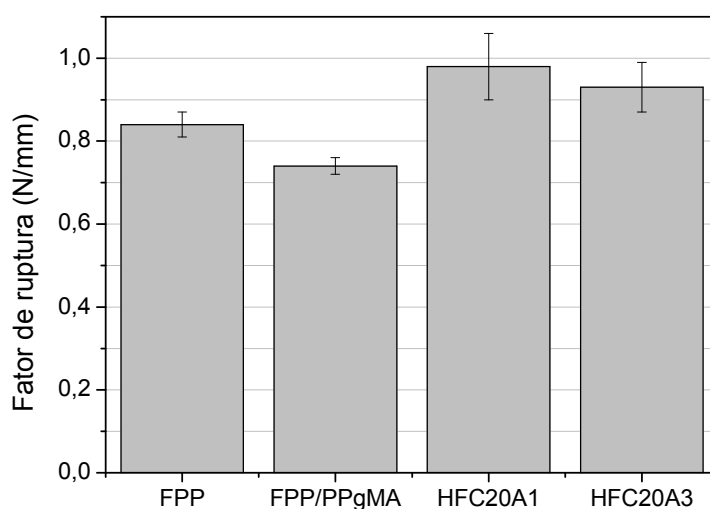


Figura 2. Fator de ruptura dos filmes de PP (FPP); dos filmes de PP/PP-g-MA (FPP/PPgMA) e dos filmes dos híbridos de PP/PP-g-MA/C20A (HFC20A1 e HFC20A3).

Tabela 1. Fator de ruptura (N/mm)

Tratamento	Repetição					Média
	1	2	3	4	5	
PP (FPP)	0,810	0,850	0,830	0,810	0,870	0,834 B
PP/PP-g-MA (FPP/PPgMA)	0,730	0,750	0,750	0,710	0,740	0,736 C
PP/PP-g-MA/C20A1 (HFC20A1)	0,990	0,900	0,980	1,070	0,900	0,968 A
PP/PP-g-MA/C20A3 (HFC20A3)	0,930	0,930	0,890	1,010	0,900	0,932 A
Média	0,865 a	0,858 a	0,863 a	0,900 a	0,853 a	0,868

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha, e minúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. CV = 5,503%, DP = 0,048 N/mm, DMS tratamento = 0,090 N/mm, DMS repetição = 0,108 N/mm.

A transparência dos filmes dos híbridos HFC20A1 e HFC20A3 (Figura 3) foi semelhante a do PP e da matriz polimérica (PP/PP-g-MA) evidenciando que os teores de argila empregados não afetaram essa propriedade sugerindo que esses materiais podem ser empregados na preparação de embalagens e no acondicionamento de produtos que requeiram a visualização do conteúdo.

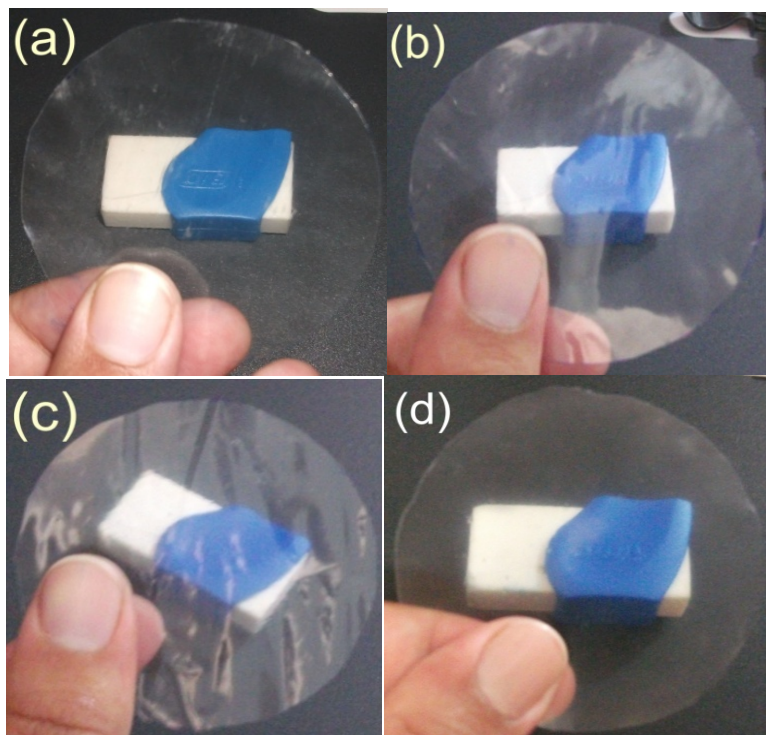


Figura 3. Fotografias dos filmes de PP (a); PP/PP-g-MA (b); HFC20A1 (c) e HFC20A3 (d).

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o teor de argila organofílica afetou a morfologia e a resistência mecânica dos filmes de polipropileno. Os nanocompósitos preparados com 1% em massa de argila organofílica apresentaram morfologia intercalada ordenada e os preparados com 3% de argila organofílica apresentaram morfologia intercalada desordenada. Com relação resistência mecânica, os valores do fator de ruptura dos filmes dos nanocompósitos foram superiores aos dos filmes de PP puro e de PP compatibilizado com anidrido maléico (PP/PP-g-MA) e a transparência dos nanocompósitos preparados foi semelhante à dos polímeros sem argila.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Felinto e a Chemtura pelas doações do polímero e do compatibilizante, respectivamente e ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERENCIAS

- 1 O mercado brasileiro para polipropileno originário da Colômbia. Disponível em <<http://www.brasilglobalnet.gov.br/ARQUIVOS/PSCI/PSCIColombiaPolipropileno.pdf>> Acesso em: 01 março 2012.
- 2 TWEDE, D.; GODDARD, R. Materiais para embalagens. Tradução da 2^a edição americana: Sebastião V. Canevarolo. São Paulo: Editora Blucher, 2010, v.3.
- 3 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.

- 4 GUTIÉRREZ, G.; FAYOLLE, F.; RÉGNIER, G.; MEDINA, J. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v.95, p. 1708-1715, 2010.
- 5 MOORE, G. Nanotecnologia em embalagens. Tradução: Edison Zacarias da Silva. São Paulo: Editora Blucher, 2010, v.2.
- 6 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.
- 7 UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. 1^a Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2004. v. 1.
- 8 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.
- 9 MANIAS, E.; TOUNY, A.; WU, L.; STRAWHECKER, K.; LU, B.; CHUNG, T. C., Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials*, v. 13, n.10, p. 3516-3523, 2001.
- 10 GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, v.39, n.5, p. 945-950, 2003.
- 11 TIDJANI, A., WALD, O., POHL, M., HENTSCHEL, M. P., SCHARTEL, B., Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, p. 133-140, 2003.
- 12 KATO M, USUKI A, OKADA A. Synthesis of polypropylene oligomer – clay intercalation compounds. *J Appl Polym Sci*, v. 66, p.1781–5, 1997.
- 13 NAM PH, MAITI P, OKAMOTO M, KOTAKA T, HASEGAWA N, USUKI A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p.9633–9640, 2001.
- 14 REICHERT P, NITZ H, KLINKE S, BRANDSCH R, THOMANN R, MÜLHAUPT R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol Mater Eng* v.275, p.8–17, 2000.
- 15 LIU X, WU Q. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, v.42, p.10013–1009, 2001.
- 16 VERMOGEN A, MASENELLI-VARLOT K, SEGUELA R, DUCHET-RUMEAU J, BOUCARD S, PRELE P. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, v. 38, p.9661–9659, 2005.
- 17 WANG Y, CHEN F-B, WU K-C. Effect of molecular weight of maleated polypropylenes on the melt compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. v. 97, p.1667– 1680, 2005.
- 18 KIM DH, FASULO PD, RODGERS WR, PAUL DR. Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio. *Polymer*, v.48, p.5308–5323, 2007.
- 19 MITTAL V. Mechanical and gas permeation properties of compatibilized polypropylene-layered silicate nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. v.107, p.1350–61, 2008.
- 20 CHRISOPOULOU K, ALTINTZI I, ANDRIANAKI I, SHEMESH R, RETSOS H, GIANNELIS EP, et al. Understanding and controlling the structure of polypropylene/layered silicate nanocomposites. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* v. 46, p.2683–2695, 2008.
- 21 Ficha Técnica do produto QUATTOR. Disponível em: <http://www.quattor.com.br/quattor_web/pt/index.aspx>. Acesso em: 6 mar. 2012.
- 22 Ficha Técnica do Produto Chemtura Indústria Química do Brasil. Disponível em: <http://www.specialchem4polymers.com/tds/polybond3150/chemtura/9374/index.aspx?l=google&gclid=CONr5dSj764CFUKR7QodXxgNH>. Acesso em: 17 mar. 2012.

- 23 WANG, D.; WILKIE, A. - In-situ blending to prepare polystyrene – clay and polypropylene – clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 171-182, 2003.
- 24 COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Química Nova*, vol. 30, p. 1282-1294, 2007.
- 25 Ficha Técnica do Produto SOUTHERN CLAY PRODUCTS. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins.asp>. Acesso em: 6 mar. 2012.
- 26 SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ILIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E.C. – “Embalagens Plásticas Flexíveis. Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades.” Campinas: CETEA/ITAL (2002).
- 27 PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 2, p. 136-140, 2006.
- 28 MORELLI, F. C. RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d’água. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 20, p.121-125, 2011.
- 29 LERTWILMOLNUN, W. & VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, v.46, p. 3462, 2005.
- 30 FERREIRA, K. R. M.; LEITE, I. F.; SIQUEIRA, A. S.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Uso de argila organofílica na compatibilização de Misturas PP/EPDM. *Polímeros* vol. 21, p. 421-428, 2011.