

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Luciane da Costa Trindade

**INFLUÊNCIA DA EXTRUSÃO NO STRESS CRACKING DE FILMES DE
POLIESTIRENO**

Campina Grande-PB

2017

Luciane da Costa Trindade

**INFLUÊNCIA DA EXTRUSÃO NO STRESS CRACKING DE FILMES DE
POLIESTIRENO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
à obtenção do título de **Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T833i Trindade, Luciane da Costa.
Influência da extrusão no stress cracking de filmes de poliestireno /
Luciane da Costa Trindade. – Campina Grande-PB, 2017.
48 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
2017.
"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello".
Referências.

1. Extrusão. 2. Stress Cracking. 3. Poliestireno. 4. Propriedades
Mecânicas. I. Rabello, Marcelo Silveira. II. Título.

CDU 621.77(043)

CURRÍCULO VITAE

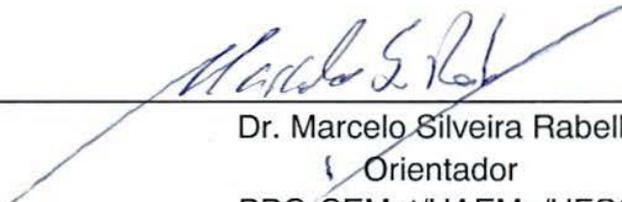
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2014).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (2017).

LUCIANE DA COSTA TRINDADE

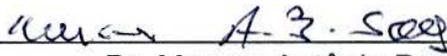
INFLUÊNCIA DA EXTRUSÃO NO STRESS CRAKING DE FILMES DE
POLIESTIRENO

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

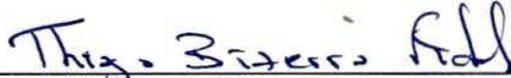
Aprovado em: 23/02/2017



Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Marcos Antônio Barros
Examinador Externo
UEPB



Dr. Thiago Bizerra Fidélis
Examinador Externo
UFCG

*Dedico este trabalho ao meu querido
pai José (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado tudo o que precisei para chegar até aqui e ter me permitido vencer mais essa etapa.

A minha mãe Miriam e minha irmã Lilian, pelas orientações, conselhos, esforço, incentivo e dedicação.

Ao meu noivo, Danilo, pelo amor, compreensão, paciência e apoio na minha vida profissional.

Ao meu orientador, professor Marcelo Rabello, pela orientação, paciência e disponibilidade.

A Pós-graduação em Ciência e Engenharia de materiais, em especial ao secretário André, pelo auxílio e disponibilidade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão de bolsa.

A todas as demais pessoas não mencionadas, mas que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

O *environmental stress cracking* (ESC) é um dos fatores que mais afeta a redução da vida útil dos produtos poliméricos, sendo responsável por cerca de 25% das falhas em serviço. O fenômeno ocorre quando existe uma combinação de tensão mecânica e um agente químico agressivo. Este fenômeno pode ocorrer tanto em polímeros amorfos como em cristalinos, porém, os polímeros amorfos são mais susceptíveis ao ESC. Dentre os polímeros amorfos destaca-se o poliestireno (PS), um polímero vítreo altamente sensível a altas radiações, impactos e ao ESC. No entanto, os polímeros podem ter suas propriedades potencializadas através de muitos processos de fabricação, como por exemplo, a extrusão, capaz de induzir consideravelmente uma orientação preferencial, que pode afetar diretamente as propriedades do polímero. Diante disto, no presente trabalho investigou-se a influência da extrusão no stress cracking de filmes de poliestireno em relação à direção do estiramento das cadeias. Os filmes de PS foram moldados em uma extrusora de filmes planos com dois parâmetros distintos e espessuras controladas e, em seguida as amostras foram cortadas na direção paralela e perpendicular à direção de extrusão, onde predomina naturalmente a orientação longitudinal. Posteriormente, os filmes foram avaliados mecanicamente através do ensaio de tração, em duas taxas de deformação, na presença e na ausência do agente butanol. A superfície das amostras após o ensaio de tração foi analisada pela técnica de microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que a presença do butanol provocou uma modificação significativa no poliestireno tanto nas amostras paralelas como nas perpendiculares, com drástica redução nas propriedades mecânicas. Nas amostras com direção paralela, os filmes se mostraram mais estáveis, mesmo na presença do butanol. Observou-se ainda que a morfologia e microestrutura das fissuras em ambas as direções são notavelmente diferentes. Nas amostras com direção perpendicular as fissuras são mais profundas, tornando os filmes mais susceptíveis ao ESC.

Palavras-chave: Extrusão. Stress cracking. Poliestireno. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The environmental stress cracking (ESC) is among the major factors that affect the lifetime of polymer products, being responsible for about 25% of failures in service. The phenomenon occurs when a combination of mechanical stress and an aggressive chemical agent is present. This phenomenon may occur in both amorphous and crystalline polymers. However, amorphous polymers are more susceptible to ESC. Among the amorphous polymers, stand out the polystyrene (PS), a glassy polymer highly sensitive to high radiation, impact and ESC. However, polymers may have their properties increased by many manufacturing processes, such as the extrusion, which may induce a preferential molecular orientation, which may directly affect the product properties. Therefore, in the current work, the influence of extrusion in ESC of polystyrene films a dependence to the chains stretching direction was investigated. The films were produced in a plane films extruder with two different parameters and controlled thickness, then the samples were cut in parallel and perpendicular direction to the preferential orientation induced in the extrusion process. Afterwards, the films were mechanically evaluated by tensile testing, in two deformation rates, in the presence and absence of butanol. The samples surfaces, after the tensile test, were inspected by light and electron microscopy. The results indicated that butanol caused a substantial modification in polystyrene, both in parallel and perpendicular directions, with a drastic decrease in mechanical properties. The samples with parallel direction were more stable, even in the presence of butanol. The morphology and structure of crazes and cracks in the two directions were quite different. In perpendicular direction, the crazes were deeper, making these films more susceptible to the stress cracking effects.

Keywords: Extrusion. Stress cracking. Polystyrene. Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

TRINDADE, L. C.; RABELLO, M. S. **Influência da Extrusão no Stress Cracking de Filmes de Poliestireno.** In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT. Natal- RN, 2016. Anais do 22º Congresso Brasileiro Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

TRINDADE, L. C.; RABELLO, M. S. Influência da Extrusão no Stress Cracking de Filmes de Poliestireno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, 2017.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poliestireno (Pazzini, 2015).	13
Figura 2- Fatores que influenciam o ESC (Turnbull <i>et al.</i> , 2000).....	20
Figura 3- Microestrutura de uma fratura por ESC (Wright, 1996).....	24
Figura 4 - Mecanismo de cinética da fratura por stress cracking (Jansen, 2004).....	25
Figura 5 - Diagrama esquemático da separação de lamelas de polietileno (Lustiger, 1983).	26
Figura 6 - Amostra de PS após aplicação da tensão (a) sem e (b) com a presença do butanol (Sousa <i>et al.</i> , 2006).	28
Figura 7 - Mini extrusora de filmes.	29
Figura 8 - Orientação preferencial paralela e perpendicular ao eixo de tração e dimensões dos corpos de prova.....	31
Figura 9 - Influência do butanol nas propriedades mecânicas do filme I com orientação paralela e perpendicular à direção de extrusão.	34
Figura 10- Influência do butanol nas propriedades mecânicas do filme II com orientação paralela e perpendicular à direção de extrusão.	36
Figura 11 - Microscopia ótica do filme II a) Paralelo com butanol 0,5mm/min. b) Paralelo com butanol 1 mm/min. c) Perpendicular com butanol 0,5mm/min e d) Perpendicular com butanol 1mm/min. As setas indicam a direção de extrusão.....	37
Figura 12 - Microscopia ótica do filme II a) Paralelo com butanol 0,5mm/min. b) Paralelo com butanol 1 mm/min. c) Perpendicular com butanol 0,5mm/min e d) Perpendicular com butanol 1mm/min. As setas indicam a direção de extrusão.....	38
Figura 13 - Microscopia eletrônica do filme I. Amostra (a) paralelo 0,5mm/min. (b) paralelo 1 mm/min. (c) perpendicular 0,5 mm/min e (d) perpendicular 1mm/min.....	40
Figura 14 - Microscopia eletrônica do filme II. Amostra (a) paralelo 0,5mm/min. (b) paralelo 1mm/min. (c) perpendicular 0,5 mm/min e (d) perpendicular 1mm/min.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Causas de falhas em serviço.....	21
Tabela 2 - Parâmetros de processamento.	30
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do Filme I na ausência do butanol.....	33
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do Filme II na ausência do butanol.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM- American society for testing and materials

ESC- Environmental stress cracking

ESCR- Environmental stress cracking resistance

MEV- Microscópio eletrônico de varredura

MFI- Medida do índice de fluidez

MO- Microscopia ótica

PMMA- Poli (metacrilato de metila)

PS- Poliestireno

TG- Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Poliestireno	13
2.2 Extrusão e orientação molecular	14
2.3 Falhas	17
2.3.1 Stress Cracking	18
2.3.2 Mecanismo do Esc	23
2.3.3 Stress cracking no poliestireno	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	29
3.2 Metodologia	29
3.2.1 Produção dos filmes	29
3.3 Caracterizações	30
3.3.1 Ensaio de tração	30
3.3.2 Microscopia ótica (MO)	32
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 Ensaio de Tração	32
4.2 Microscopia Ótica	36
4.3 Microscopia eletrônica de varredura	39
CONCLUSÕES	42
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é um dos termoplásticos mais consumidos nos segmentos do mercado de plásticos (Torres, 1998). São aplicados em diversos setores, incluindo processos de fabricação de peças e componentes, embalagens e até mesmo na construção civil. Algumas vantagens como durabilidade, grau de dureza e flexibilidade, bem como seu baixo custo, tornam o poliestireno um material adequado e adaptável a inúmeros projetos. Como um produto isolante e protetor, com a capacidade de se moldar em qualquer forma, o poliestireno é um material que apresenta diversos benefícios em comparação com outros materiais de fabricação universal (Branco, 2010). Todavia, o PS apresenta deficiências que envolvem a perda de propriedades mecânicas, inerentes a exposição de ambientes adversos. Tornando-se um grande problema, pois os líquidos orgânicos ativos podem resultar em fissuras ou até mesmo em fraturas em cima da tensão aplicada.

Acredita-se que aproximadamente 25% de todos os problemas de falhas em componentes poliméricos sejam relacionados ao *Environmental Stress Cracking* (ESC) (Amorim *et al.*, 2014). Como o nome sugere, o ESC requer que o polímero tenha uma exposição a uma tensão e a um agente químico agressivo, que quando combinados podem levar a falha catastrófica do material (Scheirs e Priddy, 2003). O ESC acontece quando o fluido é adsorvido nos sítios do polímero sob tensão mecânica, diminuindo as interações das cadeias poliméricas e provocando um efeito localizado de plastificação. Nessas regiões plastificadas ocorre a relaxação da tensão, gerando a propagação da fissura e a adsorção de mais fluido, até a ocorrência da fratura catastrófica (De Paoli, 2008).

O comportamento do ESC depende do tipo e concentração do agente químico, da temperatura, do tempo de exposição e da tensão aplicada sobre a peça. Este fenômeno pode ocorrer tanto em polímeros cristalinos como em amorfos, porém, os polímeros amorfos são mais susceptíveis ao ESC (Wright, 1996).

Algumas operações de processamento de polímeros, como extrusão e injeção, resultam em certo grau de orientação molecular. De fato, existe uma variedade de produtos, tais como fibras, filmes e garrafas sopradas que não apresentariam um desempenho mecânico satisfatório sem os efeitos da orientação

(Buckley e Focatiis, 2011). O poliestireno também é um polímero que apresenta variações nas propriedades de acordo com as condições de processamento. Estudos anteriores mostram que o PS moldado por injeção apresenta uma maior resistência à tração quando comparado com moldagem por compressão (Kambour *et al.*, 1973). Por outro lado, a orientação molecular torna o produto anisotrópico, com maior resistência na direção da orientação e menor resistência na direção ortogonal (Canevarolo J, 2002).

A orientação gerada no processo de extrusão pode afetar diretamente as propriedades mecânicas dos materiais, positivamente ou negativamente dependendo da condição e do sentido de aplicação do esforço. Diante disto, neste trabalho pretendeu-se avaliar a influência da extrusão no stress cracking de filmes de poliestireno em relação à direção do estiramento das cadeias, induzida no processo de extrusão. Apesar dos problemas relacionados ao stress cracking terem um grande apelo prático, trata-se de um tema ainda pouco investigado. Até o momento final de escrita deste documento, não foi possível identificar trabalhos científicos que abordam o tema central do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliestireno

O Poliestireno, também conhecido pela abreviatura PS, é um polímero aromático sintético formado a partir do monômero estireno. Composto estruturalmente por apenas átomos de carbono e hidrogênio, sendo classificado como um hidrocarboneto. Os átomos de carbono são ligados uns aos outros por ligações covalentes e, cada átomo intercalado na cadeia esta ligado a um grupo fenil, formando uma longa cadeia polimérica, conforme ilustrado na Figura 1. A temperatura ambiente é um polímero vítreo que apresenta baixa absorção de energia sob impacto devido à ausência de mobilidade local de segmentos da cadeia, uma vez que sua transição vítrea (T_g) ocorre entre 90 e 100°C.

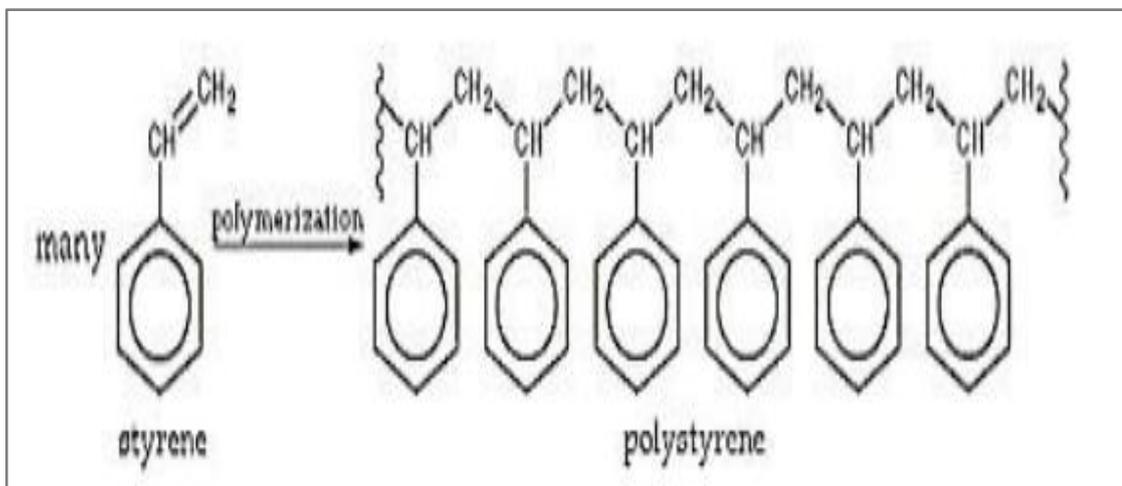


Figura 1 - Estrutura química do poliestireno (Pazzini, 2015).

O PS é um polímero termoplástico amorfo, transparente, de baixo custo e de fácil processamento (Ram, 1997). Entretanto, é um material rígido que limita algumas aplicações na indústria de plástico, mostrando-se sensível quando submetido a altas radiações, impacto e solventes (Corazza, 1995). Em solventes orgânicos o PS apresenta baixa resistência mecânica, sendo altamente solúvel em solventes como acetato de etila, diclorometano, benzeno e tolueno. Por outro lado, é

insolúvel em alcoóis de baixo peso molecular, como o etanol e o metanol, e hexanos (Greeley, 1997) (Karaduman *et al.*, 2002).

Trata-se de um polímero de grande aplicação na indústria, amplamente empregado no setor de embalagens, e pode ser encontrado em utensílios domésticos, em objetos de casa, de escritório e em instalações industriais devido à sua transparência, poder de isolamento e baixo custo (Li *et al.*, 2015). Esse material é também encontrado com frequência na indústria de alimentos e usado como parte do sistema de transporte para manter os alimentos quentes e frios, de acordo com a temperatura desejada. Alguns itens descartáveis e reutilizáveis podem ser fabricados com o emprego de poliestireno, pois é uma matéria-prima barata e durável. É possível encontrar uma variedade de artigos no mercado, através de vários métodos de fabricação, como por exemplo, peças extrudadas, injetadas e termoformadas (Branco, 2010).

2.2 Extrusão e orientação molecular

Os polímeros são constituídos por cadeias moleculares longas, formadas por repetições de uma estrutura química, cujas propriedades são inerentes à geometria e composição da estrutura. Esses fatores, associados ao modo como as cadeias interagem e se agrupam umas sobre as outras, determinam o comportamento térmico e mecânico do polímero (Manrich, 2005). Como consequência, as propriedades mecânicas dos polímeros são influenciadas não só pela estrutura do material, mas também pelas condições de processamento.

Os materiais poliméricos sob a forma de pó ou *pellets* podem ser moldados para se obterem produtos, para isto seguem uma complexa história de processamento térmico e mecânico. Esta história influencia fortemente muitas propriedades e, conseqüentemente, o desempenho real dos produtos (Andena *et al.*, 2016).

Uma das tecnologias de moldagem mais aplicadas nas indústrias de plásticos é o processo de extrusão, sendo considerado um dos mais importantes

métodos de fabricação de produtos acabados. A essência da extrusora é a rosca, que gira e desenvolve pressão suficiente para forçar o material a atravessar uma matriz e produzir produtos com geometria desejada sob condições controlada (Sauce *et al.*, 2007).

Após a etapa de processamento, pode ocorrer um tipo de alteração nas propriedades do produto, conhecido como: envelhecimento físico, que é uma manifestação do processo de relaxação em pequena escala, que ocorrem nas regiões amorfas de um polímero vítreo, causando contração de volume e densificação da amostra (Cowie *et al.*, 2002). Isto leva a mudanças dimensionais e alterações de propriedades físicas como fragilidade, resistência à tração e temperatura de transição vítrea; tensões térmicas residuais, que se originam a partir de gradientes de temperaturas no produto, quando resfriadas rapidamente; tensões residuais, devido à natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, que retêm a memória das tensões aplicadas durante o processamento; e a orientação molecular, induzida pelo fluxo viscoso em altas temperaturas, que se tornam congelada durante o resfriamento (Struik, 1990).

Os efeitos causados no material polimérico pelo processamento podem ser caracterizados em fenômenos microestruturais, como mudanças de cristalinidade, e fenômenos macroscópicos, como mudanças dimensionais. As principais causas desses efeitos se dão pela taxa de resfriamento nos últimos estágios de processamento e pela tensão na massa fundida à medida que a solidificação ocorre.

Os fluxos de cisalhamento e extensional no processamento de polímeros têm um efeito sobre as conformações moleculares na massa fundida. No nível molecular, como resultado dos emaranhados entre as moléculas, ocorre o alongamento de partes das moléculas. Se existem aditivos rígidos presentes, tais como fibras de vidro, estes podem ser alinhados em relação ao fluxo. A orientação será maior onde o polímero solidifica, enquanto as tensões que moldam a massa fundida ainda estão agindo (Mills, 1993).

A orientação de um polímero confere informações valiosas que contribuem para o melhor entendimento de sua estrutura e de suas propriedades, bem como pode definir os ótimos parâmetros de processamento, ajudando assim na predição

das propriedades finais do produto e na redução das propriedades indesejáveis (Almeida *et al.*, 2007).

Tem sido reconhecido há muito tempo que a orientação molecular pode alterar drasticamente uma vasta gama de propriedades mecânicas de polímeros vítreos (Ward, 1975). Por exemplo, a orientação com direção paralela, registrados experimentalmente, exhibe um aumento na resistência à fratura, no módulo de elasticidade e na tensão de iniciação da fissura. Por sua vez, estas propriedades diminuem na orientação com direção perpendicular (Wright *et al.*, 1971)(Biswas *et al.*, 1988).

Um alto nível de orientação molecular é geralmente considerado como uma característica negativa, pelo fato de haver apenas o fortalecimento das cadeias na direção da orientação, fazendo com que haja um enfraquecimento na direção perpendicular. A forte orientação molecular pode também facilitar o crescimento da trinca. Todavia, a orientação pode ser favorável se atuar na direção da principal carga estrutural, evitando os impactos da superfície que buscam a direção mais fraca (Mills, 1993).

De fato, a força de interação entre as cadeias esta baseada nas ligações que unem os átomos. Estas ligações são classificadas como ligações primárias (intramoleculares) e secundárias (intermoleculares). São secundárias porque os valores das energias de ligação são muito menores que os valores encontrados nas ligações primárias. Enquanto as forças intramoleculares mantêm os átomos em uma molécula e são responsáveis pelas propriedades químicas dos compostos, as forças intermoleculares são responsáveis por todas as propriedades físicas. À medida que a magnitude das forças intermolecular aumenta, fica mais difícil de afastar uma molécula da outra (Callister J, 2002) (Rocha, 2001).

À maneira que as cadeias acomodam-se durante o resfriamento pós-processamento também é um fator determinante para originar o tipo de estrutura, seja ela ordenada ou não (Medeiros e Wiebeck, 2013). As operações de processamento de polímeros resultam tipicamente em certo grau de orientação, que fazem com que tais polímeros mostrem um elevado grau de anisotropia que afetam diretamente as propriedades (Maestrini *et al.*, 1991). De fato, existe uma variedade de produtos, tal como fibras, filmes de alto desempenho e garrafas de bebidas

carbonatadas, que não teria o desempenho mecânico necessário sem o efeito da orientação (Buckley *et al.*, 2011).

Um estudo realizado com poliestireno moldado por compressão e injeção, demonstrou que a moldagem por injeção proporcionou uma maior orientação no poliestireno, comparando com peças produzidas por compressão. Os resultados mostraram ainda que a resistência à tração de peças de PS moldadas por injeção foi significativamente maior do que quando moldadas por compressão, comprovando que o processamento pode gerar um maior nível de orientação (Kambour *et al.*, 1973).

2.3 Falhas

A falha tem sido um problema sério no uso de materiais desde o início da história registrada. A falha pode ser descrita como qualquer alteração de propriedades que tornam o material ou componente funcionalmente, estruturalmente ou esteticamente inaceitável. Nas últimas décadas, os polímeros de engenharia conseguiram substituir metais em muitas aplicações exigentes e essas falhas se tornarão ainda mais relevantes. Muitas vezes é necessário entender por que ocorreu a falha do polímero, de modo que as medidas podem ser tomadas para evitar a sua recorrência (Bistra, 2004). As causas identificadas são muitas vezes atribuídas a fatores isolados como tensão residual, ataque químico ou degradação por temperatura (Wright, 2001). A combinação desses fatores pode ser o real motivo da falha, ficando mais difícil de prever e analisar (Arnold, 1995).

Os polímeros tendem a perder propriedades em vários ambientes e condições de serviço, antes ou durante o uso, podendo sofrer modificações em sua estrutura ao longo do tempo. Os produtos plásticos devem ser projetados de modo com que as cargas esperadas não causem qualquer tipo de deterioração, resultantes de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade. Estes fatores podem alterar as propriedades reológicas e mecânicas, aspectos visuais e odor do polímero (Corazza, 1995).

O comportamento de um material em fluidos ativos é, na verdade, muitas vezes um fator decisivo para selecionar o polímero. A Interação física e/ou química iniciada pelo contato químico geralmente tende a prejudicar o uso e até mesmo causar a falha prematura dos componentes e das camadas protetoras. Tal interação afeta as propriedades mecânicas, que muitas vezes promove a formação de fissuras (Grellmann e Seidler, 2013).

Quando um polímero vítreo é submetido à tração, pequenos vazios se formam em um plano perpendicular a tensão aplicada, produzindo uma trinca inicial. No entanto, em vez dos buracos coalescerem para formar uma trinca verdadeira, eles são estabilizados por fibrilas de material polimérico orientado, evitando seu aumento (Canevarolo, 2006). Estas fibrilas mantêm a integridade mecânica do material e, portanto, a própria fissura pode ser capaz de sustentar uma carga (Rabinowitz *et al.*, 1972). Esse tipo de morfologia resultante é conhecido como crazing, ou microfibrilamento.

As fissuras são fundamentais na determinação do comportamento da fratura, tanto de polímeros vítreos isotrópicos como em orientados. Eles são, simultaneamente, uma fonte primária de tenacidade à fratura e precursores da formação da trinca e eventual falha.

Em geral, o processo de falha começa com a fragilização do polímero. A falha pode ocorrer em níveis de tensão muito abaixo da resistência à tração do material, devido a uma carga constante (ruptura por fluência), tensões cíclicas (falha de fadiga) ou agentes líquidos. Quando um polímero é tensionado até pouco abaixo de seu limite de elasticidade, a ruptura do material ocorre após um período de tempo. No entanto, quando expostos simultaneamente a tensão e a um meio químico, isto resultará numa redução dramática do tempo até a falha. Este tipo de falha é denominado *Environmental Stress Cracking* (ESC) (Bistra, 2004).

2.3.1 Stress Cracking

O ESC é responsável pela maioria dos casos de falhas prematuras em produtos plásticos, ocorrendo desde fissuramento superficial à fratura frágil do

produto (Lustiger, 1996). O termo ESC é definido como o fenômeno responsável pela iniciação prematura de fissuras quando um agente químico está presente em conjunto com esforços mecânicos (Teófilo, 2009). Apesar do fenômeno ser conhecido há bastante tempo, são relativamente poucos os estudos científicos envolvendo esse tema, de modo que uma compreensão completa ainda não se tenha atingido. Um fator dificultador é a complexidade do fenômeno, que engloba muitos fatores.

Como o nome sugere, o ESC requer que o polímero tenha exposição a uma tensão residual intrínseca ou a uma tensão externa aplicada. O ESC não ocorrerá a menos que uma força externa esteja atuante (Scheirs, 2000). Mesmo os polímeros expostos a líquidos ou vapores, que têm um efeito de intumescimento ou molhamento, não sofrerão ESC, a menos que haja uma tensão aplicada externamente ou na moldagem. A tensão externa pode ser o resultado da montagem do componente, do armazenamento ou até mesmo do uso incorreto.

Muitas falhas associadas ao ESC ocorrem através do contato com um agente químico secundário. Um agente químico secundário é aquele que não está previsto para entrar em contacto com a peça moldada, ao longo do seu ciclo de vida. No agente químico primário, diferentemente do secundário, o contato é esperado. Falhas relacionadas com agentes químicos primários são raras no serviço, porque a compatibilidade química é bem compreendida na fase de projeto. Falhas associadas com agentes químicos secundários são muito mais comuns.

Os produtos químicos com pesos moleculares mais baixos são geralmente agentes de ESC, devido a sua maior mobilidade molecular e menor viscosidade. O aumento da concentração química irá geralmente resultar em fissuras mais rápidas ou mais extensas. No entanto, isto nem sempre é o caso e, em algumas situações, concentrações mais baixas resultam em níveis particulares de ligação de hidrogênio ou parâmetros de solubilidade únicos, que podem ser mais agressivos (Jasen, 2015).

A maioria dos líquidos com ligação de hidrogênio fraca é normalmente agente de fissuramento (Wright, 1996). Solventes típicos que causam ESC na maioria dos polímeros amorfos incluem éter de petróleo, tetracloreto de carbono, tolueno, acetona, etanol e clorofórmio. Componentes de dispositivos médicos de

plásticos podem muitas vezes sofrer ESC devido à exposição a compostos como isopropanol e soluções lipídicas (Scheirs, 2000).

O ESC é afetado por vários fatores, incluindo a composição do material, o tipo de fluido e o nível de tensão aplicada (Hansen, 2002) (Figura 2). Estes fatores são ainda mais susceptíveis em polímeros vítreos, sendo evidenciados pela formação de fissuras na superfície do material antes da propagação da trinca (Arnold, 1995) (Wang, 2003).

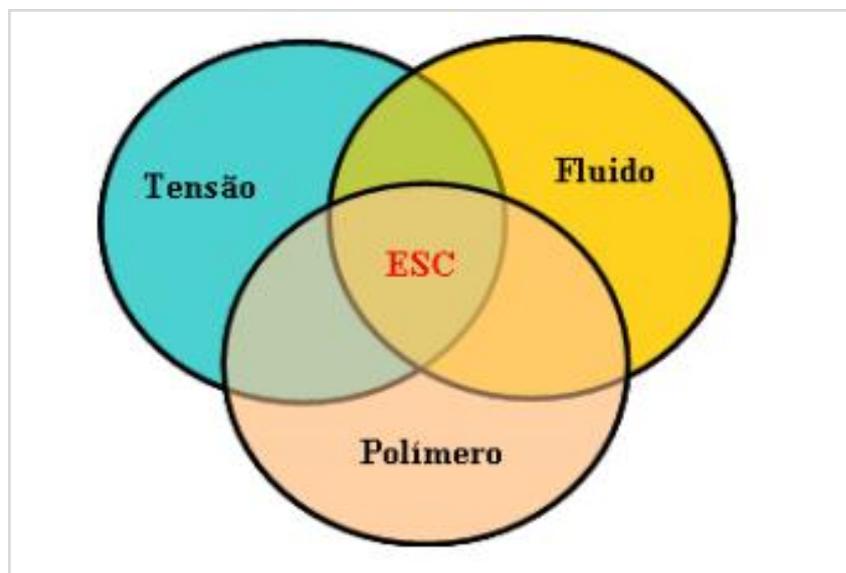


Figura 2- Fatores que influenciam o ESC (Turnbull *et al.*, 2000)

O ESC é o tipo mais comum de fratura em polímeros, podendo levar a falhas catastróficas. Acredita-se que o ESC é responsável por 25% das causas de falhas em serviço em materiais poliméricos (Tabela 1).

O problema é tão significativo, que a grande preocupação é que muitas vezes ocorre de forma inesperada em consequência do contato com fluidos, como tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais e até mesmo alimentos como manteiga e sorvete. Essa é a razão pela qual o ESC é considerado um “assassino silencioso” (Sepe, 1999), uma vez que, a fratura ocorre em tensões muito abaixo da tensão de escoamento do material (Jasen, 2004).

Tabela 1 - Causas de falhas em serviço.

TIPO DE FALHA	% OCORRÊNCIA
ESC	25
Fadiga	15
Ruptura devido a entalhes	14
Fluência	8
Ataque químico	7
Ataque UV	6

Fonte: Arnold (1996)

Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos apontam susceptibilidade ao ESC. Porém, na maioria das vezes os polímeros amorfos tendem a esse tipo de falha. A maior incidência de falha de polímeros amorfos no ESC é atribuída ao maior volume livre da cadeia polimérica, que facilita a difusão do agente químico entre as regiões intermoleculares (Wright, 1996). Polímeros vítreos mostram maior sensibilidade ao ESC em temperaturas próximas de sua Tg, devido o seu volume livre aumentar à medida que se aproxima da Tg, o que facilita a permeação de fluidos (Lagaron *et al.*, 1998). A temperatura de transição vítrea é uma transição de segunda ordem e representa a temperatura em que há mobilidade das cadeias moleculares.

O ESC é muitas vezes confundido com ataque químico, pois ambos provocam fissuramento e fragilização no material. Estudos reportam que a principal diferença se dá pela ocorrência ou não de reação química, onde se tem no ESC apenas um fenômeno físico, enquanto que no ataque químico, ocorrem reações entre o fluido e o polímero. O stress cracking não causa qualquer degradação química no polímero, mas aceleram o processo de formação de fissuras. No entanto,

alguns estudos consideram ainda que a diferenciação entre esses dois fenômenos ocorra apenas pela presença ou não de tensão mecânica. E mesmo que ocorra a degradação do material o fissuramento e a fragilização na presença de fluidos será caracterizado como ESC (Moskala, 1998).

Dois aspectos morfológicos dos polímeros influenciam diretamente o ESC: a orientação e a estrutura cristalina. O aumento da orientação, como também o peso molecular elevado, proporciona maior resistência ao ESC. Buckley *et al.* (2011) constataram que a tensão de fissuramento aumentou, com o aumento da orientação, de 16 Mpa até 45 Mpa. Indicando que o estiramento molecular é o que causa primordialmente o aumento da tensão de fissuramento. O mesmo efeito é exercido pelo aumento da cristalinidade do material, que aumenta a densidade do polímero e diminui os espaços livres para absorção do fluido, impedindo assim a penetração do solvente e reduzindo a ação do ESC (Lagaron *et al.*, 1998) (Jansen, 2004).

Além dos fatores estruturais que influenciam o comportamento do stress cracking, a interação de materiais poliméricos em contato com fluidos deve ser considerada sob o aspecto de solubilidade. A dissolução do polímero é o limite superior da interação com um fluido, de modo que, a solubilidade pode ser considerada uma medida da tendência do material falhar devido ao stress cracking.

A solubilidade descreve um estado em que o polímero altera suas propriedades sob o efeito de um agente fisicamente agressivo. Tais alterações de propriedade são iniciadas pela mudança parcial (limitado) ou total (ilimitada) das forças intermoleculares. A extensão de intumescimento e/ou solubilidade é influenciada por muitos fatores. Entre eles estão, por exemplo, composição química e estrutura do material polimérico, tipo e dimensões das forças intermoleculares e tipo de fluido. A solubilidade geralmente aumenta com o aumento da semelhança entre as estruturas básica do polímero e do fluido (Kambour *et al.*, 1973).

O aumento de temperatura é outro fator que torna os polímeros mais susceptíveis ao ESC. Altas temperaturas podem causar a redução da viscosidade e a redução da tensão superficial do fluido. Assim, quanto menor a temperatura maior será a capacidade de o material deformar e resistir à tensão sem ocorrência de fratura (Wright, 1996).

É sabido que o ESC é caracterizado pela falha do material quando submetido a um determinado nível de tensão, e à medida que essa tensão aumenta, a falha do material sucederá mais rapidamente. Isto ocorre devido à maior facilidade de absorção do fluido pelo polímero quando tensionado (Arnold, 1998). Acredita-se que o fluido ativo atue localmente, causando plastificação, e quando combinado com a tensão mecânica, promove o deslocamento molecular e a formação de crazes (microfibrilações) (Jasen, 2004) (Turnbull *et al.*, 2000). Crazes são regiões expandidas mantidas unidas por fibrilas altamente deformadas que unem as microfissuras e impedem a sua propagação e coalescência (Lagaron, *et al.*, 1998).

E por fim, os pontos de concentração de tensão, devido à geometria do produto, também é um contribuinte para o surgimento do ESC. Os principais concentradores de tensão são os entalhes, cantos vivos, ranhuras, vazios próximos às extremidades, defeitos superficiais, redução de seções e mudanças na espessura da peça (Hosford, 2005).

A magnitude dos danos causados pelo ESC é relacionada com a distribuição de tamanho das fissuras e forma da trinca, em conjunto com a sua capacidade de absorção de energia (Al- Saidi *et al.*, 2003).

2.3.2 Mecanismo do Esc

Vários mecanismos moleculares para o ESC foram propostos nos últimos anos. Lustiger et al. (1987) propuseram "falha interlamelar" como o mecanismo de controle do ESC, com a concentração da molécula atadora como um fator para o environmental stress cracking resistance (ESCR). Brown et al. (1991) concluíram que o mecanismo de crescimento lento da fissura envolve a separação das moléculas atadoras dos cristais. O número de moléculas e a força dos cristais que as ancoram são considerados os fatores controladores. A chamada molécula de ligação ou molécula atadora proporciona a resistência para manter a fase cristalina e amorfa amarradas. Acredita-se que estas moléculas sejam responsáveis pelo elevado alongamento, dureza, resistência ao impacto e resistência ao ESC (Eng-tips, 2014).

A superfície dos materiais tem muitas imperfeições ou falta de homogeneidade. Cada uma destas imperfeições pode servir como um centro de iniciação para o ESC. Estes centros de iniciação começam a mudar após o material receber tensões, de tal modo que, a formação e desenvolvimento das fissuras são controlados pela magnitude da força aplicada (Arnold, 1995). Na presença de um fluido ativo as fissuras são iniciadas com valores de tensão inferiores ao nível de tensão crítico do material (Lagaron *et al.*, 1998).

Antes da formação da fissura é observada a formação de crazes. A imagem representada na Figura 3 obtida por microscopia eletrônica de varredura mostra a microestrutura de crazes com fibrilas rompidas, que dão início a fissura.

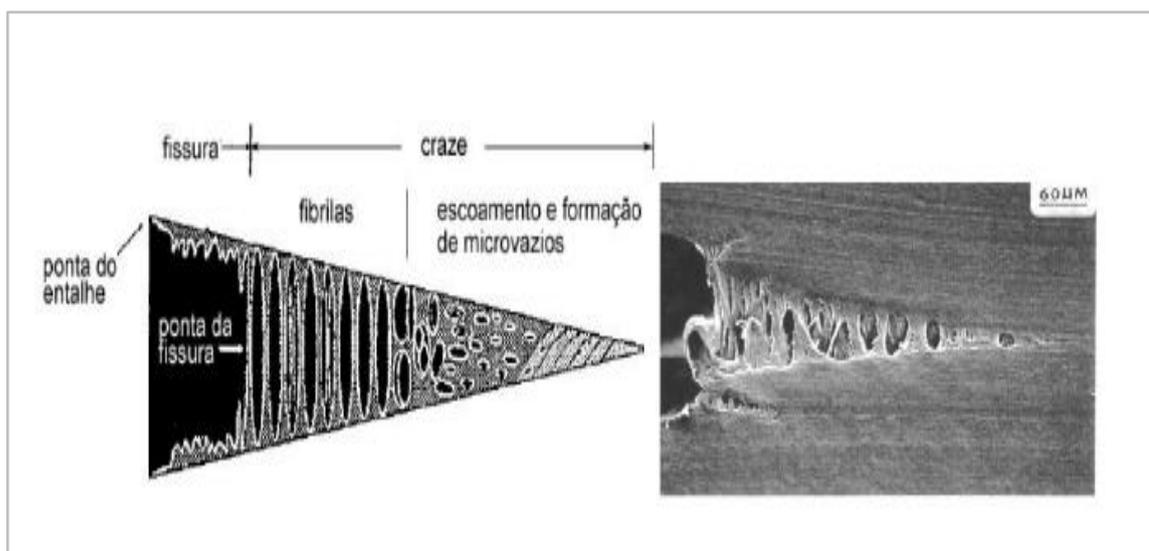


Figura 3- Microestrutura de uma fratura por ESC (Wright, 1996).

No ESC o fluido é preferencialmente absorvido nos sítios do polímero sob alta tensão, resultante do processamento, fissuras ou extremidade de uma trinca, como já reportado anteriormente. Após o fluido ser absorvido, as interações entre as cadeias poliméricas diminuem, causando um efeito localizado de plastificação. Nestas regiões plastificadas ocorre a propagação da fissura que favorece a absorção de mais fluidos nesta região, e o efeito será lento e gradualmente intensificado até se formar uma fratura ou uma falha (Figura 4). Esta se dará em tensões bem inferiores ao que ocorreria caso não houvesse a contribuição do ambiente ativo (Jasen, 2004) (Arnold, 1998).

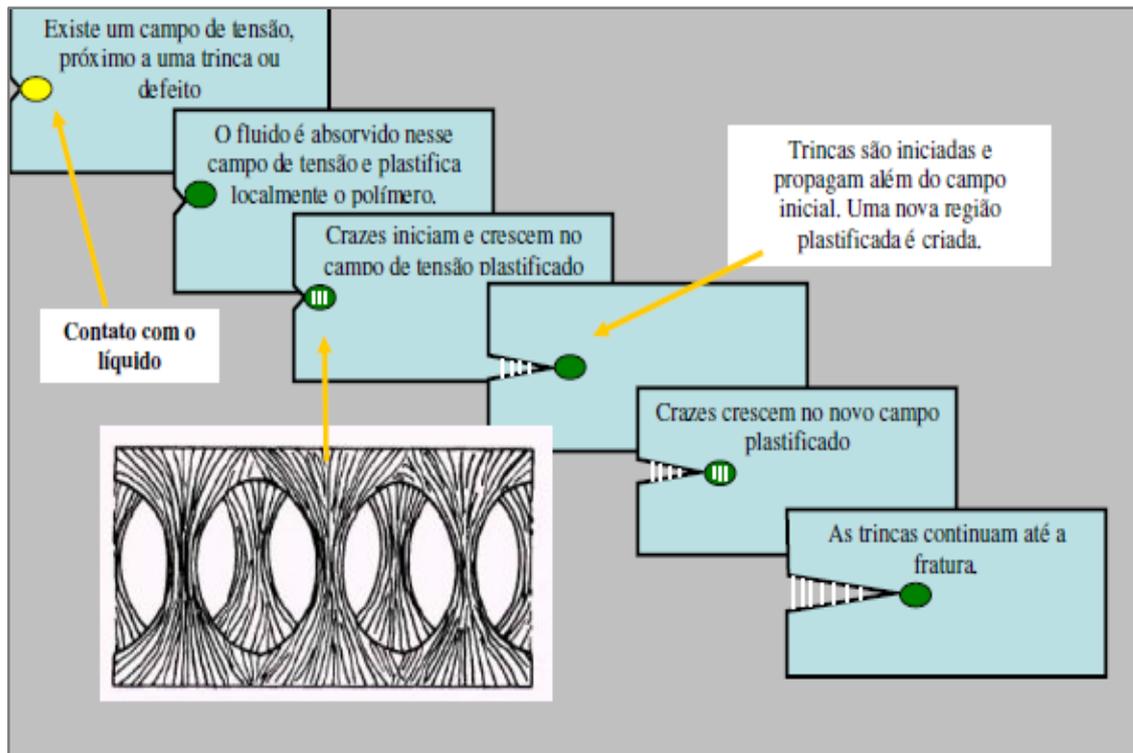


Figura 4 - Mecanismo de cinética da fratura por stress cracking (Jansen, 2004).

A própria fissura é muitas vezes capaz de suportar cargas significativas, de modo que alguns critérios de comportamento frágil devem ser levados em consideração, não só a tensão crítica para fissuras, mas também a cinética da quebra das fibrilas, que devem necessariamente preceder a nucleação da trinca (Plummer e Donald, 1991). A ruptura das fibrilas age muitas vezes como caminhos preferenciais para a propagação de fissuras (Wright, 1996).

Os poros e estruturas porosas também aumentam a permeabilidade dos líquidos, podendo penetrar nos vazios e acelerar a destruição das fibrilas sob força e tensão contínua. Desta forma, o líquido penetra nos vazios e plastifica o material, promovendo a separação das lamelas (Lustiger, 1983).

As lamelas são os elementos microestruturais da morfologia dos polímeros e suas densidades são extremamente importantes para o desempenho mecânico, aumentando a força mecânica e/ou reduzindo o risco de falhas. A orientação das lamelas também é importante. Caso as lamelas apresentem orientação perpendicular à direção da tensão de tração, estas serão mais propensas a falhar por separação lamelar devido à cisão da cadeia (Lustiger, 1983). No entanto, as

lamelas com eixo paralelo ao eixo de tração causam uma diminuição no comprimento e na largura da trinca (MOREL *et al.*, 1984).

As falhas de ESC ocorrem por fratura frágil, mesmo em polímeros que se esperaria que produzissem um mecanismo dúctil. A combinação de tensão abaixo do limite de elasticidade do material e a interferência com a ligação intermolecular causada pelo agente químico resultam em um mecanismo de fratura frágil (Jasen, 2015). Quando uma carga de tração é aplicada normal à face das lamelas, as moléculas “amarradas” deformam. Em certo ponto, as moléculas não podem mais ser tracionadas. Neste momento, as lamelas se dividem em pequenas unidades, como mostra a Figura 5 (Friedrich, 1983).

O material que fratura de forma frágil suporta um nível de tensão e tempo mais baixos que na fratura dúctil. Depois de um período de tempo, a maioria das moléculas atadoras desemaranham e não consegue suportar a carga, e, como resultado, o material falha de maneira frágil.

Os agentes do ESC agem para diminuir as forças coesivas que mantêm as moléculas de amarração, facilitando assim o desprendimento das lamelas (Scheirs, 2000).

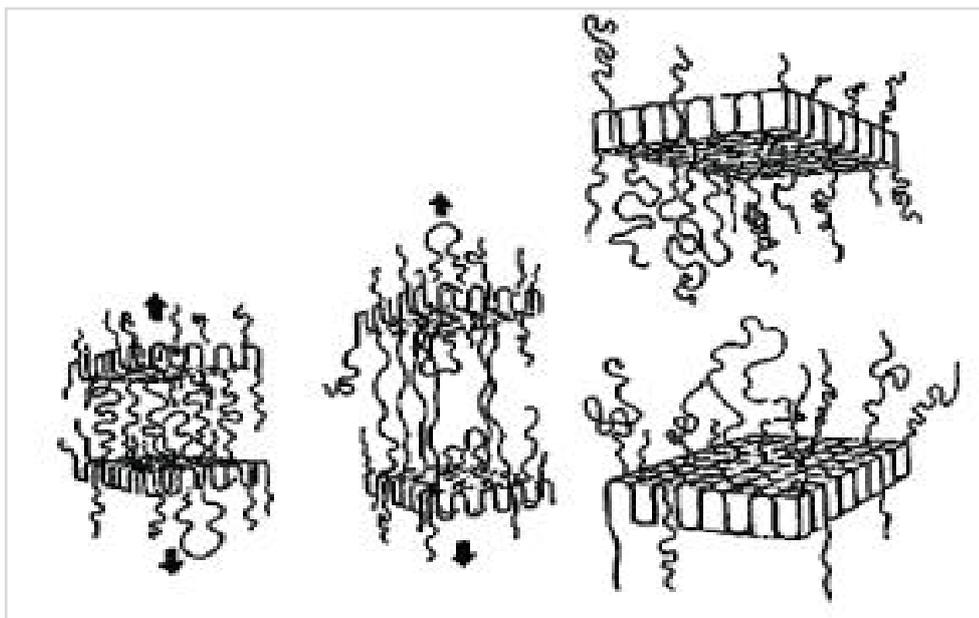


Figura 5 - Diagrama esquemático da separação de lamelas de polietileno (Lustiger, 1983).

O ESC depende ainda da difusão do agente químico na estrutura do polímero. A taxa de absorção do fluido é um parâmetro crítico que afeta a velocidade de iniciação e extensão da trinca. Quanto mais rápido o agente químico for adsorvido, mais rapidamente o polímero será acarretado de fissuras e conseqüentemente a falha.

2.3.3 Stress cracking no poliestireno

Segundo Sousa *et al.* (2006), amostras de poliestireno em contato apenas com o fluido ativo, o butanol (solvente orgânico representado por $C_4H_{10}O$), sem a aplicação de uma tensão externa não apresenta nenhuma alteração significativa nas propriedades mecânicas. Isto significa que o contato apenas com o fluido não é suficiente para promover o stress cracking no poliestireno. No entanto, o efeito simultâneo da tensão externa e o contato com o butanol resultam em uma forte deterioração na resistência a tração. A Figura 6 mostra a aparência da amostra de PS após aplicação da tensão na ausência e na presença do butanol.

Na presença de certos ambientes, a resistência à fratura e a estabilidade das fissuras em PS diminuem drasticamente. O aparecimento de fissuras constitui falhas, ou seja, quanto maior o número de fissuras mais precoce será a fratura do material. Além de tudo, elas prejudicam a aparência visual e o desempenho ótico do produto (Buckley *et al.*, 2011). O efeito simultâneo da tensão em contato com o butanol aumenta o número de fissuras e sua profundidade, reduzindo a transparência da amostra. As fissuras formadas em poliestireno tipicamente atático consistem em 75% de vazios e 25% de material fibrilado (Lauterwasser *et al.*, 1979) (Iasaka *et al.*, 1979).

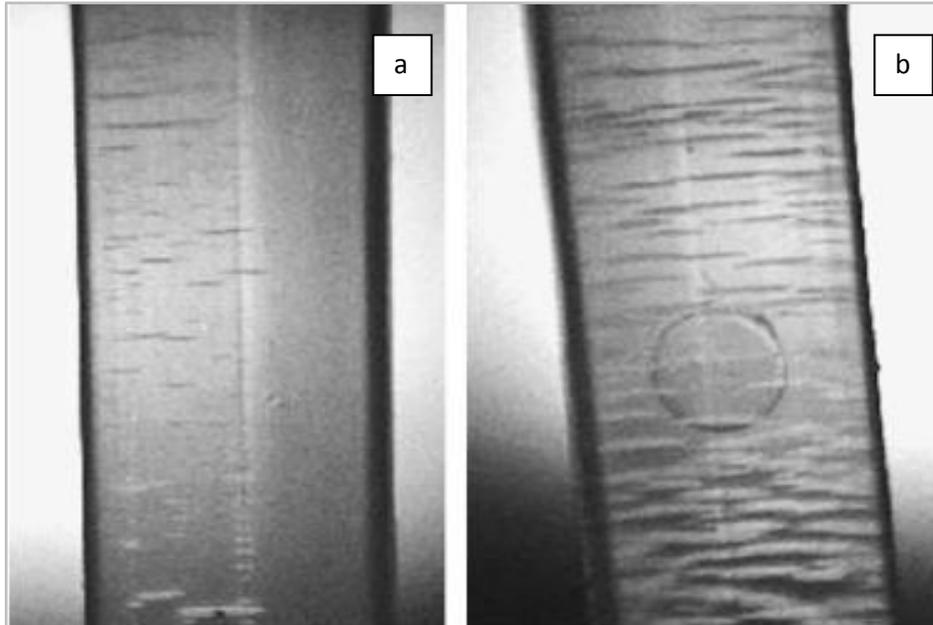


Figura 6 - Amostra de PS após aplicação da tensão (a) sem e (b) com a presença do butanol (Sousa *et al.*, 2006).

Farrar e Kramer (1981) analisaram a influência da orientação em filmes de poliestireno na direção paralela e perpendicular ao eixo de orientação. Em ambas as direções, observaram que a orientação perpendicular apresentou uma fração de volume de fissuras muito menor do que na direção paralela. Evidenciaram ainda que, a morfologia e microestrutura das fissuras com direção paralelas são notavelmente diferentes das perpendiculares.

De acordo com o gráfico de Hansen, utilizado na suposição de parâmetros de solubilidade, o butanol é considerado um solvente fraco para o PS (Pazzini, 2015). Para que o fluido atue como agente do ESC é necessário que o fluido apresente um nível de interação intermediária com o polímero em comparação com um bom solvente e um não solvente (Hansen, 2002) (Kjellander *et al.*, 2008).

Estudos anteriores mostram que o butanol é considerado um agente do ESC para o PS, sendo responsável pela redução nas propriedades de resistência à tração (Iasaka *et al.*, 1979).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi utilizado o poliestireno N1921 (MFI 18g/ 10 min) adquirido pela Innova e o butanol (grau analítico) como agente do ESC, adquirido pela Nuclear.

3.2 Metodologia

3.2.1 Produção dos filmes

Para produção dos filmes de poliestireno foi utilizada uma mini extrusora de filmes planos da AX Plásticos (Figura 7) em duas condições diferentes. A temperatura do cilindro de extrusão foi mantida constante em 170°C ao longo da extrusora.



Figura 7 - Mini extrusora de filmes.

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros de processamento para fabricação dos filmes planos de poliestireno. Estes foram determinados a base de testes, buscando um filme com uma espessura padronizada e livre de defeitos

superficiais. A velocidade de rotação da rosca foi mantida para as duas condições (filmes 1 e 2), sendo alterado apenas a velocidade dos rolos. Visto que, uma maior velocidade dos rolos proporciona um maior estiramento na cadeia do polímero. Para controle e medição das espessuras dos filmes foi utilizado um micrômetro, que aferiu 50 μm de espessura em ambos os filmes.

Tabela 2 - Parâmetros de processamento.

FILMES	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DA ROSCA (RPM)	TORQUE (NM)	ROLO 1 (RPM)	ROLO 2 (RPM)	ROLO PUXADOR (RPM)
1	35	52	16	18	22
2	35	50	26	28	34

3.3 Caracterizações

Os filmes extrudados foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração, microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1 Ensaio de tração

Os ensaios mecânicos foram conduzidos de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) D882-12 para filmes. As amostras foram cortadas com os seus eixos alinhados na direção paralela e perpendicular à orientação preferencial (Figura 8). Esta é determinada no processo de extrusão, onde as cadeias estão orientadas preferencialmente ao longo da direção de extrusão (longitudinal). É possível identificar as linhas do fluxo do

processo de extrusão nas amostras sem o uso de instrumentos óticos, o que facilita a identificação da direção da orientação.

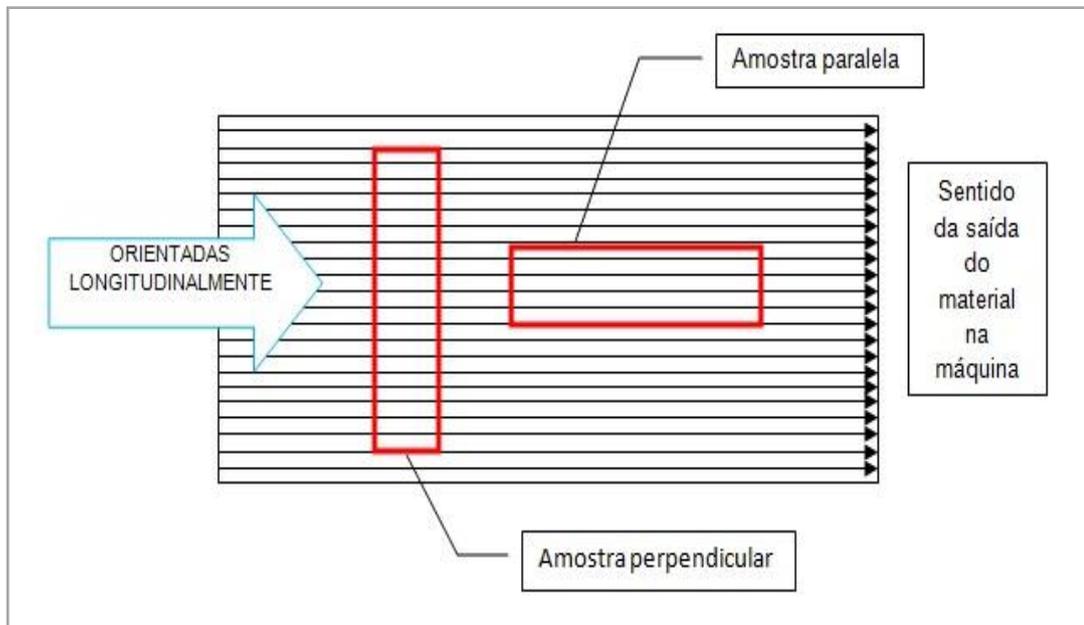


Figura 8 - Orientação preferencial paralela e perpendicular ao eixo de tração.

O ensaio mecânico foi realizado em uma máquina de tração EMIC modelo DL 10000, com temperatura do ambiente fixada em 22°C. Foi utilizada uma célula de carga de 20N e taxas de deslocamento de 0,5 mm/min e 1 mm/min. As taxas foram atribuídas para avaliar a influência do fluido sobre a resistência ao ESC, uma vez que taxas de deslocamento mais baixas implicam em um maior tempo de interação do filme com o fluido, influenciando nos efeitos de ESC (Sousa *et al.*, 2006).

As amostras foram ensaiadas na presença e na ausência do agente butanol. Em razão de o butanol ser considerado um agente do ESC para o PS (Iisaka *et al.*, 1979). Este foi aplicado manualmente com a ajuda de um borrifador, a uma distância controlada de 10 cm do corpo de prova. O fluido foi aplicado na amostra e logo em seguida foi acionada a máquina do ensaio. Dentro de uma amostragem foi ensaiado 8 amostras de cada composição. Levando em consideração que muitas amostras foram descartadas por se romperem antes mesmo do início do ensaio, ou até mesmo na garra da máquina de tração.

3.3.2 Microscopia ótica (MO)

A análise de superfície foi realizada em um microscópio LEICA M750 operando em transmissão. As amostras foram avaliadas após serem submetidas ao ensaio de tração, na presença do butanol.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização do MEV, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura PHENOM PRO-X com aumentos de 5000x após recobrimento com ouro. As amostras também foram avaliadas após o ensaio de tração na presença do butanol.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de Tração

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos das amostras com orientação paralela e perpendicular do filme I na ausência do agente butanol utilizando as duas taxas de deslocamento. Observa-se que as amostras paralelas apresentaram valores superiores às amostras perpendiculares, resultado de orientação molecular mais favorável. Ao longo da direção de extrusão tem-se uma predominância das ligações covalentes ao passo que na direção perpendicular tem-se um maior número de ligações secundárias (mais fracas).

Um maior nível de orientação proporciona o aumento da tensão de ruptura e do módulo elástico, como também a redução da deformação de ruptura (Medeiros, 2013).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do Filme I na ausência do butanol.

FILME I	DEFORMAÇÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO
	(%)	(Mpa)
Paralelo 0,5 mm/min	$2,77 \pm 0,04$	$28,07 \pm 1,17$
Paralelo 1mm/min	$2,00 \pm 0,25$	$27,6 \pm 5,10$
Perpendicular 0,5 mm/min	$0,95 \pm 0,01$	$13,43 \pm 0,32$
Perpendicular 1 mm/min	$1,15 \pm 0,13$	$17,69 \pm 0,35$

As amostras na direção paralela do filme II (Tabela 4) também apresentaram valores superiores às amostras perpendiculares. Os resultados também indicam que em taxas menores, em geral se obtêm maiores deformações e menores valores de resistência tênsil – resultado dos efeitos viscoelásticos.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do Filme II na ausência do butanol.

FILME II	DEFORMAÇÃO	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO
	(%)	(Mpa)
Paralelo 0,5 mm/min	$3,26 \pm 0,18$	$26,59 \pm 1,61$
Paralelo 1 mm/min	$2,17 \pm 0,20$	$28,39 \pm 1,87$
Perpendicular 0,5 mm/min	$1,90 \pm 0,08$	$18,00 \pm 0,60$
Perpendicular 1 mm/min	$1,52 \pm 0,17$	$14,55 \pm 0,11$

É possível analisar ainda que as amostras paralelas do filme I exibiram uma maior resistência à tração em taxas de deslocamento mais baixas e as amostras perpendiculares alcançaram melhores respostas em taxas de deslocamento mais altas. Diferentemente do filme II, que a amostra paralela apresentou uma maior resistência à tração em taxas mais altas e a perpendicular em taxas mais baixas. É possível observar que o efeito das condições de processamento faz com que o mesmo material apresente propriedades distintas na mesma condição de ensaio.

A Figura 9 mostra a influência do butanol nas propriedades mecânicas do filme I com orientação paralela e perpendicular ao eixo de tração.

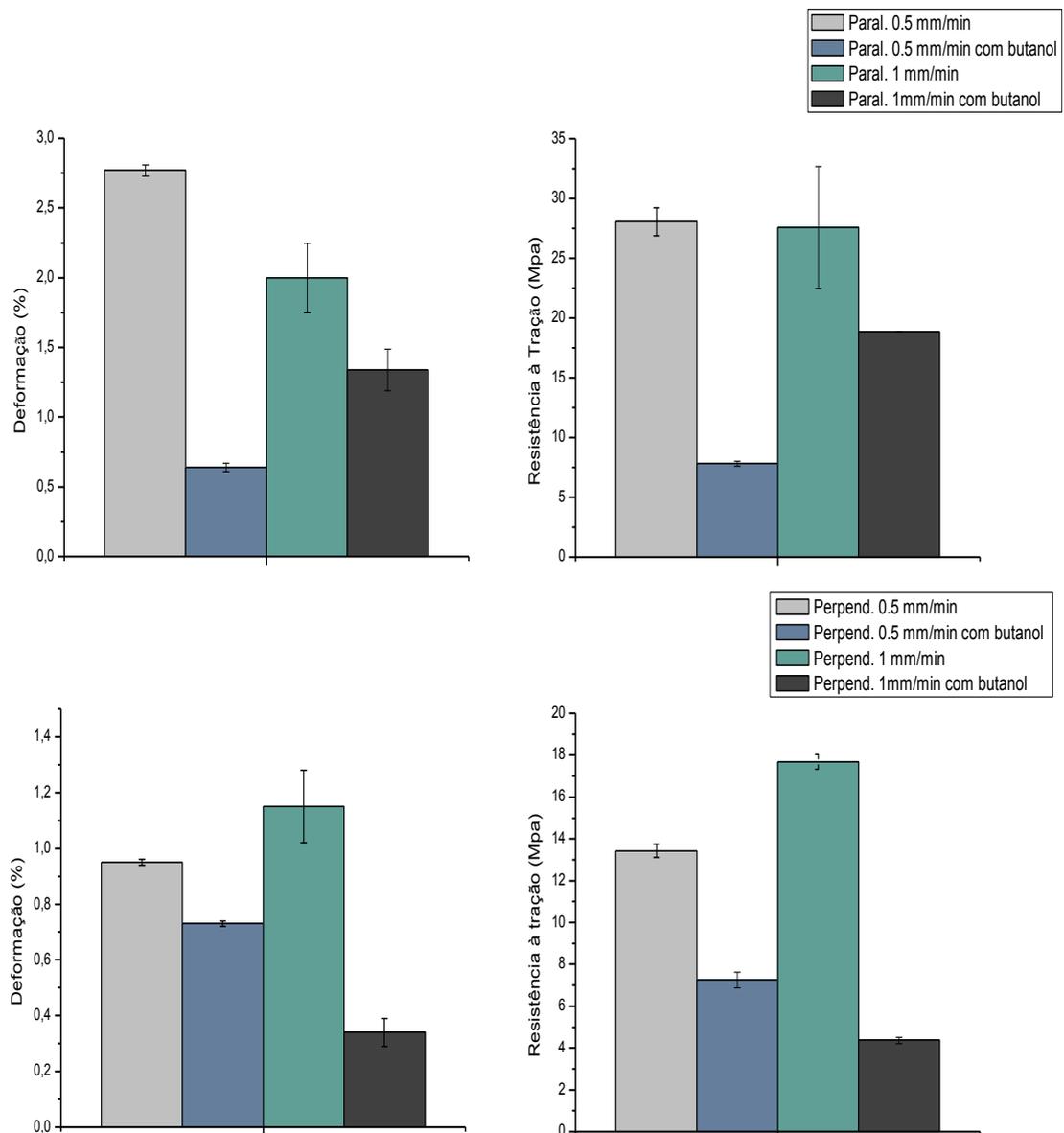


Figura 9 - Influência do butanol nas propriedades mecânicas do filme I com orientação paralela e perpendicular à direção de extrusão.

Nota-se que o fluido exerceu uma forte interferência nas propriedades do filme I, evidenciando que o butanol atuou como um forte agente do ESC para o filme de PS (Iisaka et al., 1979). Observa-se ainda que o butanol reduziu as propriedades, das amostras paralelas a 0,5 mm/min, de forma mais severa. Isso pode ser explicado pelo tempo de interação do líquido na cadeia do polímero, já que, uma taxa de deslocamento mais baixa acarreta em um maior tempo para absorção de fluido e, conseqüentemente, uma menor resistência ao ESC.

Nos filmes com orientação perpendicular verifica-se que as propriedades mecânicas foram reduzidas consideravelmente quando ensaiadas na presença do butanol, sobretudo em 1 mm/min. Isso ocorre como consequência de uma orientação molecular desfavorável, com uma menor densidade de energia coesiva e, possivelmente, uma menor concentração de emaranhados moleculares. Estudos anteriores indicaram que em taxas de deformações mais altas as cadeias tendem a se romper mais facilmente na direção perpendicular (Lustiger, 1983).

A Figura 10 apresenta os dados obtidos no ensaio de tração do filme II, na presença e na ausência do butanol, nas duas taxas de deformação. Os resultados confirmam mais uma vez a influência do butanol nos filmes de PS. Entretanto, quando comparamos o filme II com o filme I verificamos que a redução tanto na deformação como na resistência à tração foi bem inferior, sobretudo na amostra paralela. A extrusão nessa condição de processamento possivelmente induziu uma maior orientação nos filmes, como o esperado, visto que uma maior velocidade de puxamento provoca uma maior orientação no material. Sendo mais orientado, têm-se um maior empacotamento molecular, e menos espaços para a difusão do butanol, resultando na diminuição dos efeitos do stress cracking.

A operação de processamento do filme II não atuou de forma positiva nas propriedades mecânicas dos filmes perpendiculares, quando submetidos ao ensaio de tração na presença do butanol. Nota-se uma redução brusca nos resultados, revelando que a fratura ocorreu de maneira frágil. De acordo com a literatura (Wright, 2002) (Biswas, 1988), um maior grau de orientação na direção perpendicular resulta na redução das propriedades, como por exemplo, resistência à fratura, módulo de elasticidade e tensão de iniciação da fissura. Essa redução foi

ainda mais acentuada na presença do butanol, possivelmente pela menor densidade de emaranhados moleculares para suportar os esforços mecânicos.

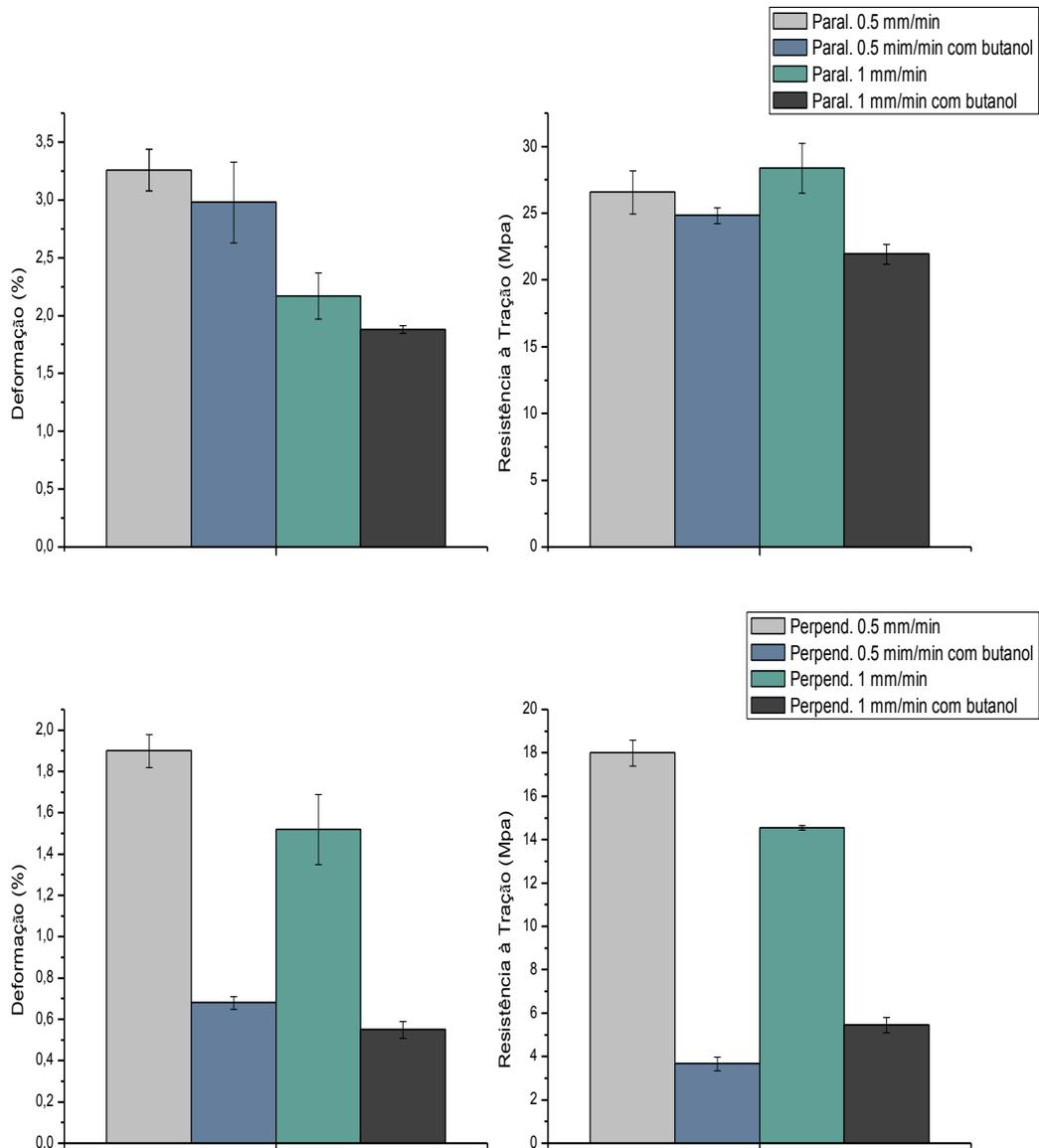


Figura 10- Influência do butanol nas propriedades mecânicas do filme II com orientação paralela e perpendicular à direção de extrusão.

4.2 Microscopia Ótica

A Figura 11 mostra as micrografias das amostras paralelas e perpendiculares do tipo I a taxas de 0,5 e 1 mm/min após o ensaio de tração, sendo indicados por setas a direção da extrusão. Na amostra paralela, o número de

fissuras variou muito em função da velocidade de deslocamento. Em baixas taxas, o tempo de contato do fluido com o polímero é maior e isso induziu um maior efeito de ESC (Figura 9). Na imagem apresentada na Figura 11(a) se tem uma grande trinca e algumas fissuras menores subsidiárias, enquanto que na amostra ensaiada a 1 mm/min (Figura 11(b)) observa-se uma alta densidade de fissuras menores, aparentemente mais superficiais. Devido aos efeitos de concentração de tensão, uma trinca pode ser muito mais prejudicial do que muitas fissuras menores (Wright, 1996). Quando muitas fissuras estão presentes ocorre uma distribuição da tensão aplicada, reduzindo o fator de concentração de tensão localizado. De fato, nessa condição os filmes de PS apresentaram menor redução de propriedades mecânicas no contato com o butanol (Figura 9).

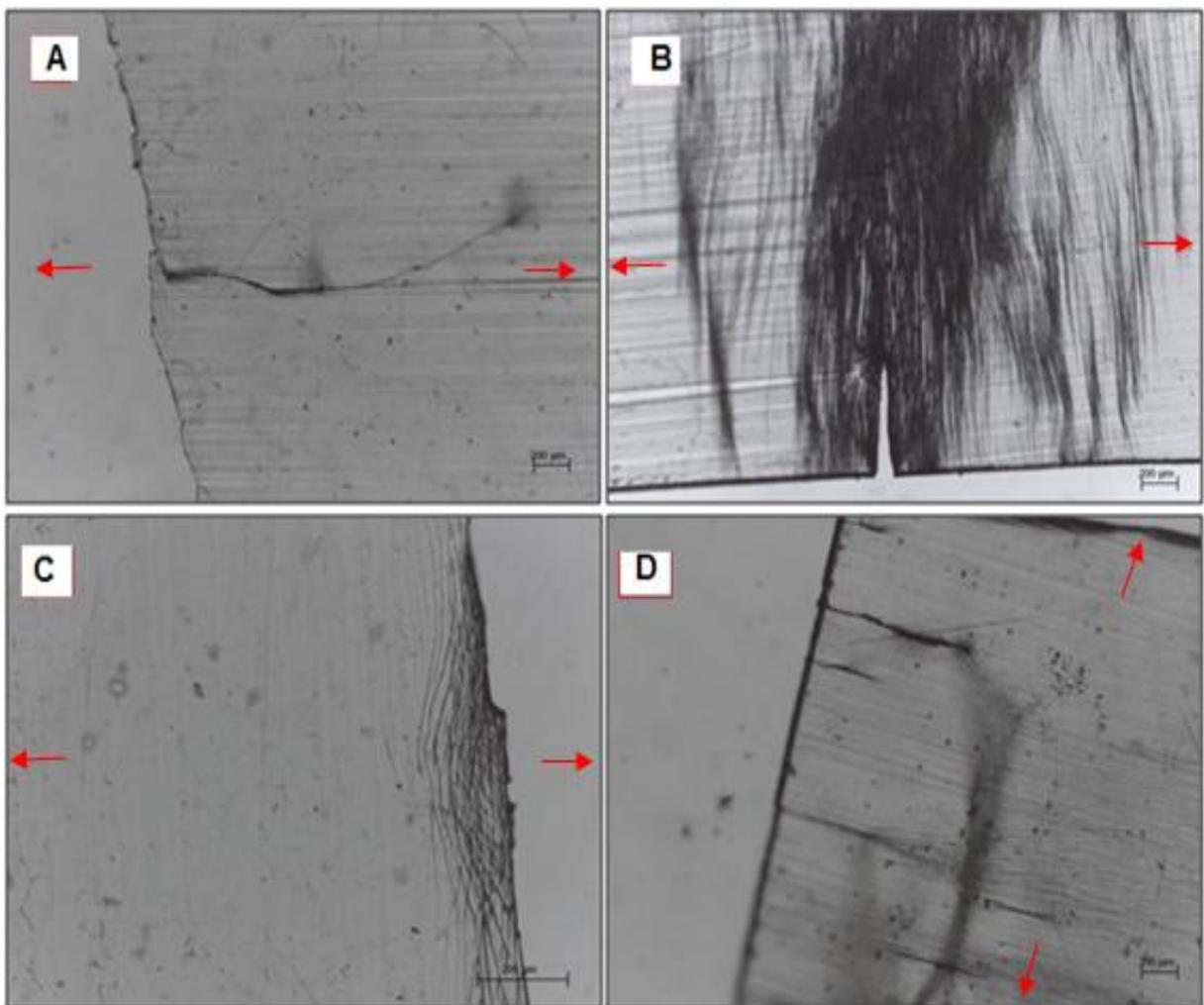


Figura 11 - Microscopia ótica do filme I a) Paralelo com butanol 0,5mm/min. b) Paralelo com butanol 1 mm/min. c) Perpendicular com butanol 0,5mm/min e d) Perpendicular com butanol 1mm/min. As setas indicam a direção de extrusão.

Observa-se ainda que os filmes com orientação perpendicular exibiram um menor número de fissuras, com comprimentos maiores, que por sua vez geram trincas mais profundas que favorecem a absorção de fluidos e, conseqüentemente o colapso do material.

Através das micrografias do filme II (Figura 12) pode-se analisar a influência do butanol no perfil das microfissuras ocasionadas após a fratura do material. As setas encontradas nas figuras indicam a direção da extrusão. Verifica-se nas imagens da Figura 12(a, b) que as amostras exibiram um nível de fissuramento elevado. Ao relacionar com a Figura 10, observa-se que estas exibiram uma menor redução na resistência, presumindo-se mais uma vez que um nível de fissuramento elevado permitiu ao material alcançar uma maior tensão.

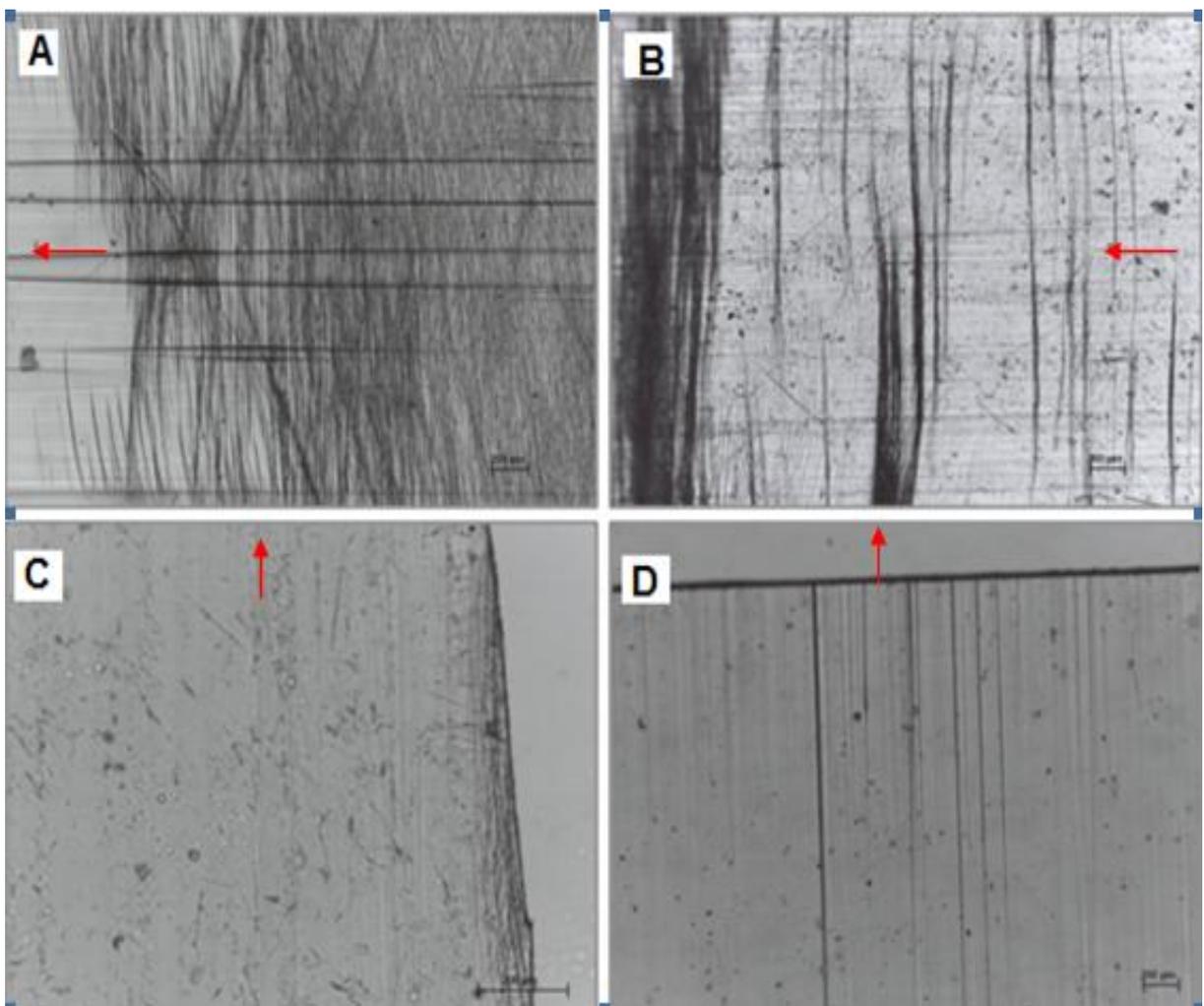


Figura 12 - Microscopia ótica do filme II a) Paralelo com butanol 0,5mm/min. b) Paralelo com butanol 1 mm/min. c) Perpendicular com butanol 0,5mm/min e d) Perpendicular com butanol 1mm/min. As setas indicam a direção de extrusão.

Verificou-se ainda uma redução na deformação na presença do butanol, indicando que a plastificação foi mínima devido à baixa penetração de fluido na cadeia do polímero.

A ausência de um maior nível de fissuramento fez com que o material não suportasse tensões muito altas, principalmente em taxas de deformações mais baixas, quando se teve um maior tempo para a difusão do butanol.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 apresenta as micrografias das amostras do filme I. Observa-se que nas amostras com direção perpendicular as fissuras são grandes e exibem uma relevante profundidade. No entanto, nas amostras paralelas a quantidade de fissuras aumenta, porém suas profundidades diminuem, de forma que ficam mais superficiais e mais susceptíveis a resistir maiores cargas. É possível notar uma superfície isenta de fissuras características do ESC na região analisada da amostra 13 (d). A explicação sugerida para este fato é que à fratura ocorreu de forma muito frágil, não dando tempo para formação das crazes. Esse fato pode ser explicado ainda pelo baixo tempo de interação entre o polímero e o agente ESC, impedindo que o material se deforme anelásticamente, condição necessária para o surgimento de crazes (Arnold, 1995, 1998). As amostras paralelas nas duas velocidades exibiram comportamentos distintos.

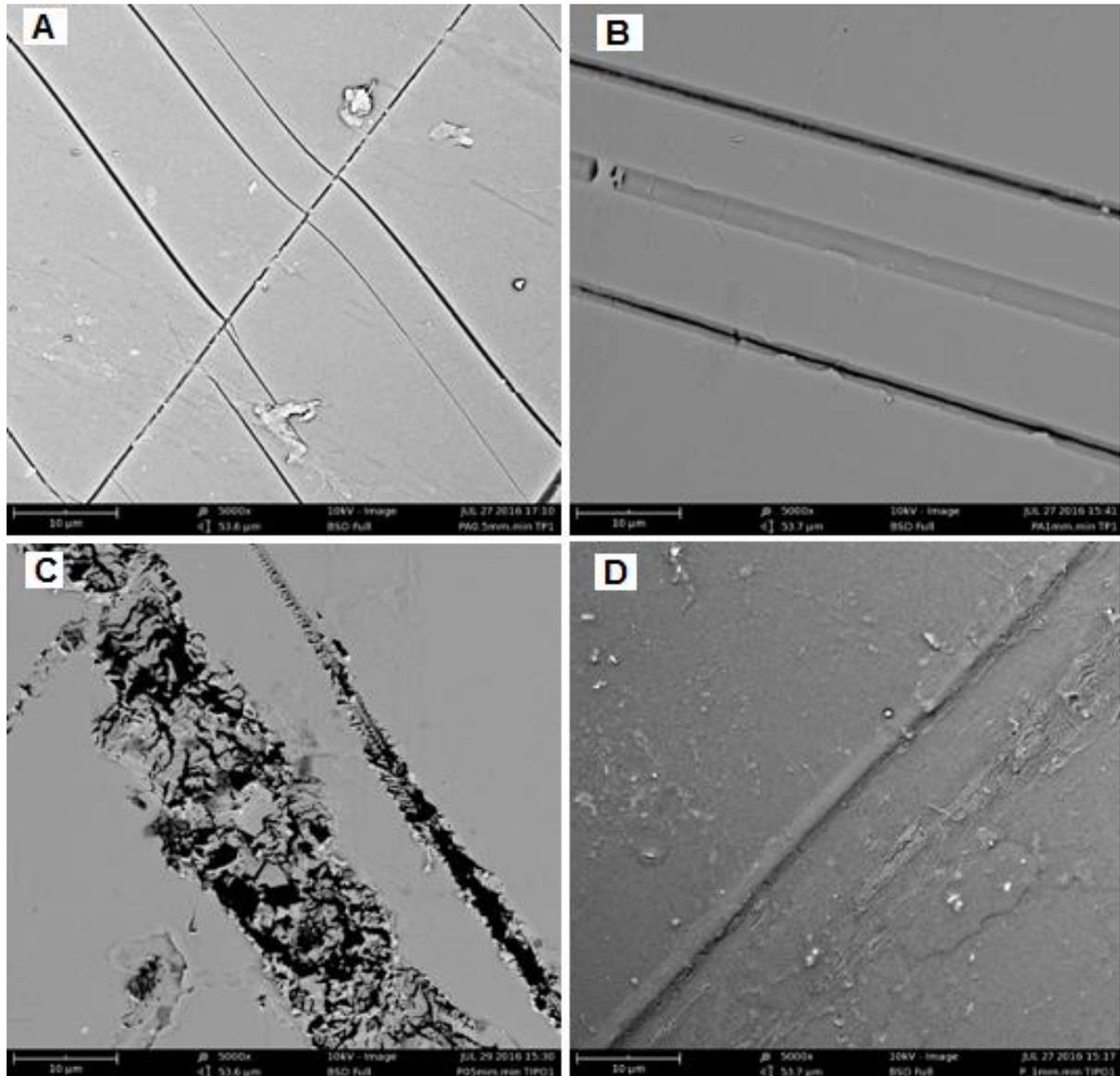


Figura 13 - Microscopia eletrônica do filme I. Amostra (a) paralelo 0,5mm/min. (b) paralelo 1 mm/min. (c) perpendicular 0,5 mm/min e (d) perpendicular 1mm/min.

Na Figura 14 estão demonstradas as micrografias das amostras do filme II. O perfil das fissuras varia de acordo com a direção do alinhamento das cadeias em relação ao ensaio de tração, bem como da velocidade de deformação utilizada. Observa-se que, mais uma vez, as amostras paralelas exibiram um maior número de fissuras, no entanto, com uma baixa profundidade. Nas superfícies das amostras perpendiculares têm-se fissura com uma maior profundidade. Essas observações são semelhantes às obtidas por microscopia ótica, mas com uma maior profundidade de campo que permite uma melhor definição de detalhes, principalmente quanto à profundidade das fissuras.

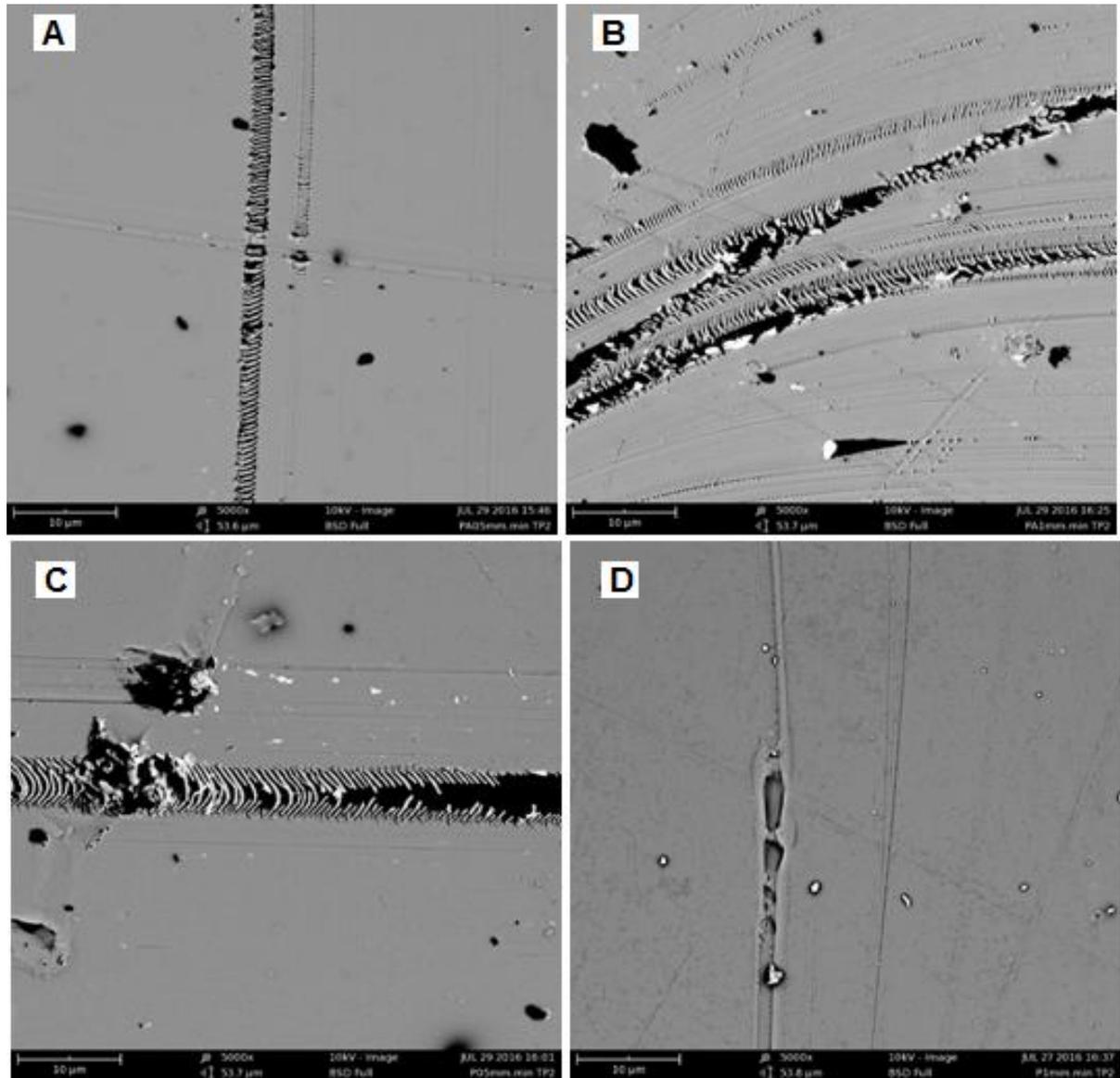


Figura 14 - Microscopia eletrônica do filme II. Amostra (a) paralelo 0,5mm/min. (b) paralelo 1mm/min. (c) perpendicular 0,5 mm/min e (d) perpendicular 1mm/min.

Quando se atinge forças maiores a quantidade de fissuras também aumenta, porém suas profundidades diminuem, de forma que ficam mais superficiais e menos perceptíveis. Na menor carga as fissuras são menores e mais distantes uma das outras. À medida que a força aumentou o espaçamento entre as crazes diminuíram, o que já foi observado anteriormente (Teófilo et al., 2009).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados foi possível concluir que o butanol provocou uma modificação significativa nos filmes de poliestireno tanto nas amostras com direção paralela como na direção perpendicular, com redução substancial nas propriedades mecânicas. Entretanto, as amostras com orientação paralela apresentaram melhores propriedades na presença do fluido ativo (butanol), bem como nas duas taxas de deslocamento utilizadas.

Fissuras perpendiculares à direção de aplicação do esforço foram formadas em todos os corpos de prova, variando a quantidade e profundidade de acordo com a direção do alinhamento das cadeias (perpendicular e paralela), bem como da velocidade de deslocamento aplicada no ensaio de tração. A presença de pré-fissuras e fissuras fez com que o material suportasse uma maior carga mecânica, diminuindo os efeitos de concentração de tensões.

Foi possível concluir ainda, através do MO e do MEV, que a superfície dos filmes em ambas as orientações são notavelmente diferentes. Na presença de butanol, os filmes com orientação paralela apresentaram um maior número de fissuras ao longo da superfície, enquanto que os filmes perpendiculares exibiram menos fissuras com comprimentos maiores. Estas geram trincas mais profundas que favorecem a absorção de fluidos e, conseqüentemente, o colapso do material. A não uniformidade do fissuramento pode estar relacionada com as variações da orientação, provavelmente induzida no processo de extrusão.

Assim, o processo de extrusão pode induzir orientação no material influenciando diretamente no ESC, sendo a direção perpendicular à extrusão a mais propensa à falha.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como possível trabalho futuro sugere-se:

Determinar a orientação molecular na direção paralela e perpendicular em condições distintas de processamento.

Utilizar algum plastificante para facilitar a fabricação dos filmes. Visto que, só foi possível alterar a velocidade dos rolos de estiramento, muito embora, se tenha testado modificar outros parâmetros, mas a fragilidade dos filmes impediu sua produção.

Avaliar a estabilidade térmica dos filmes em diferentes condições de processamento, considerando a influência da orientação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Avaliação da orientação molecular de moldados de polipropileno utilizando figuras de pólo obtidas por difração. **Ciência e Tecnologia**, v.17, n.1, p.28-35, 2007.
- AL-SAIDI, L.F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance behaviour of polycarbonate in different chemical by determination of the time-dependence of stress at constant strains. **Polymer Degradation & Stability**, v.82, n.3, p.451-461, 2003.
- AMORIM, F. A.; DA SILVEIRA RABELLO, M. Efeito combinado da radiação gama e stress cracking no poliestireno. 2014.
- ANDENA, L.; CASTELLANI, L.; CASTIGLIONI, A.; MENDOGNI, A.; RINK, M.; SACCHETTI, F. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: effects of loading history and testing configuration, **Engineering Fracture Mechanics**, v.101, p.33-46, 2016.
- ARNOLD, J.C. Environmental stress cracking in glassy polymers. **Trends in Polymer Science**, v. 4, n. 12, p.403-408, 1996.
- ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. **J. Material Science**, v.33, p.5193, 1998.
- ARNOLD. J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. **Materials science and engineering**, p.119-124, 1995.
- BEARDMORE, P.; RABINOWITZ, S. J. **Journal Materials science**, v.10, 1975.
- BISTRA, A. **Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends**. 2004. 100f. Dissertation (Faculty of Mathematics and Natural Sciences). The Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Germany
- BISWAS, P.K.; SENGUPTA, S. BASU, A. N. Unified study of the different physical properties of amorphous polymers. **Colloid and Polymer Science**, v.266, n.6, 1988.
- BRANCO, R. Manutenção e suprimentos. 2010. <Disponível em <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/3409-diferentes-usos-para-o-poliestireno/>>.
- BROWN, N.; HUANG, Y.; LU, X.; WARD, A. L. The mechanism of slow crack growth in polyethylene by an environmental stress cracking agent. **Polymer**, v.32, p.2172-2178, 1991.
- BUCKLEY, C. P.; DE FOCATIIS, D. S. Craze initiation in glassy polymers: Quantifying the influence of molecular orientation. **Polymer**, v. 52, n. 18, p. 4045-4053, 2011.

CALLISTER J, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1º Ed. São Paulo: Artliber Editora, p.221, 2002.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª Edição "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006.

CORAZZA, E. C. R. F. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4. ed. São Paulo, 1995.

COWIE, J. M. G.; MCEWEN, I. J.; MCINTYRE, R. Aging and Degradation of Polymer Blends. **Polymer Blends Handbook**, Vol. 2, p. 977-1021, 2002.

DE PAOLI, M. A. Apostila do Curso: Polímeros: Degradação e Estabilização: UNICAMP, 2008.

ENG-TIPS. Tie Molecules. 2014. <Disponível em: <http://www.eng-tips.com>>.

FARRAR, N.R.; KRAMER, E. J. Microstructure and mechanics of crazes in oriented polystyrene. **Polymer**, v.22, n.5, p.691-698, 1981.

FRIEDRICH, K. **Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics in advances in polymer science, crazing in polymers**. Germany: Springer Verlag, v.52-53, p.225-274, 1983.

GREELEY, T.R. **A review of expanded polystyrene (EPS) properties, performance and new applications**. Insulations Materials: Testing and Applications. Third volume, 1997, p.224-242.

GREELMANN, W.; SEIDLER, S. **Deformation and Fracture Behavior of Polymers**. Engineering Materials, 2013.

HANSEN, C. M. On predicting environmental stress cracking in polymers. **Polymer Degradation Stabability**, v.77, p.43-53, 2002.

HOSFORD, W. **Mechanical Behavior of Materials**. Cambrige: Cambridge University Press, 2005.

IISAKA, K.; NISHIMOTO, Y.; SHIBAYAMA, K. Kinetics of craze initiation in polystyrene in N-alcohols. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v.17, n.8, p. 791-798, 1979.

JANSEN, J. A. "Environmental stress cracking- The plastic Killer". **Advanced Materials & Processing**, p. 50-53, 2004.

JASEN, J. A. Plastic failure through Environmental stress cracking. **Plastics Engineering**, p.30-36, 2015.

KAMBOUR, R. P.; GRUNER, C.; ROMAGOSA, E. D. Solvent crazing of “dry” polystyrene and “dry” crazing of plasticized polystyrene. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 11, n. 10, p. 1879-1890, 1973.

KARADUMAN, A.; SIMSEK, E. H.; ÇIÇEK, B.; BILGESU, A. Y. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.62, n.2, p. 273-280, 2002.

KJELLANDER, C. K.; NIELSEN, T. B.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT, P.; HANSEN, C. M.; ALMDAL, K. ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1486, 2008.

LAGARON, J. M.; DIXON, N. M.; GERRARD, D. L.; REED, W.; KIP, B. J. Cold-drawn material as model material for the environmental stress cracking (esc) phenomenon in polyethylene. A raman spectroscopy study of molecular stress induced by macroscopic strain in drawn polyethylenes and their relation to environmental stress cracking. **Macromolecules**, v.31, n.17, p.5845-5852, 1998.

LAUTERWASSER, B. D.; KRAMER, E. J. Microscopic mechanisms and mechanisms of craze growth and fracture. **Philosophical Magazine**. 39A, p.469, 1979.

LI, H. M.; ZHANG, Q. G.; GUO, N.; ZHU, A. M.; LIU, Q. L. Ultrafine polystyrene nanofibers and its application in nanofibrous membranes. **Chemical Engineering Journal**, v.264: p. 329-335, 2015.

LUSTIGER, A.; MARKHAM, R. The importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. **Polymer**, v. 24, n. 12, p. 1647-1654, 1983.

LUSTIGER, A.; CORNELIUSSEN, R. D. The role of crazes in the crack growth of polyethylene. **Journal Materials Science**, v.22, p.2470-2476, 1987.

LUSTIGER, A. Understanding environmental stress cracking in polyethylene. **Medical Plastics and Biomaterials Magazine**, p.66, 1996.

MAESTRINI, C.; KRAMER, E. J. Craze structure and stability in oriented polystyrene. **Polymer**, v. 32, n. 4, p. 609-618, 1991.

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos*, Artliber Editora, São Paulo, 2005.

MEDEIROS, F. A.; WIEBECK, H. PVC orientado- Avaliação de processo de orientação e das propriedades mecânicas em função da razão de estiramento. **Polímeros**, vol. 23, n. 5, p. 636-643, 2013.

MILLS, N. J. *Plastics: Microstructure and Engineering Applications*. **Metallurgy & Materials Science Series**, 1993.

MOREL, D. E.; GRUBB, D. T. Craze behaviour in isotactic polystyrene: craze spherulite interaction. **Polymer**, vol.25, 1984.

MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly (ethylene terephthalate). **Polymer**, v.39, n.3, p. 675-680, 1998.

PAZZINI, C. E. **Estudo de solubilidade do poliestireno (PS) e da Policaprolactana (PCL) em diferentes solventes orgânicos**. 2015. 43f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, Natal-RN.

PLUMMER, C. J. G.; DONALD, A. M. Craze fibril breakdown in glassy polymers. **Polymer**, vol.32, n.3, 1991.

RABINOWITZ, S.; BEARDMORE, P. **Cri. Rev. Macromol. Sci.** 1972.

RAM, A., Fundamentals of polymer engineering. Plenum Press, p 162-163, 1997.

ROCHA, W. R. Interações intermoleculares. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v.4, p.31-36, 2001.

SAUCEAU, M.; NIKITINE, C.; RODIER, E.; FAGES, J. Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion. **Journal of Supercritical Fluids**, v.43, p.367-373, 2007.

SCHEIRS, J. Compositional and failure analysis of polymers. **J. Wiley & Sons**, 2000.

SCHEIRS, J.; PRIDDY, D. Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers, **Wiley**, p 261, 2003.

SEPE, M. Stress cracking: How to avoid this silent killer (part 1). **IMM Magazine**, 1999.

SOUSA, A. R.; AMORIM, K. L. E.; MEDEIROS, E. S.; MELO, T. J. A.; RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.7, p.1504-1512, 2006.

STRUIK, L. C. E. Internal Stresses, Dimensional Instabilities and Molecular Orientations in Plastics, First ed., John Wiley & Sons, 1990.

TEOFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do pet em diferentes agentes químicos. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v.19, p.202-211, 2009.

TORRES, M. A.; TELLES, M. T.; OLIVEIRA, C. M. Avaliação das propriedades de misturas de poliestireno com oligômeros de poli (Óxido de Propileno) e poliestireno. **Polímeros**, vol.8, n.3, p. 41-45, 1998.

TURNBULL, A.; MAXWELL, A. S.; PILLAI, S. Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers. **Polymer Testing**, v. 19, p.117-129, 2000.

WANG, H. T.; PAN, B. R.; DU, Q. G, LI, Y. Q. **Polym Test**. 2003, v. 22,125-128.

WARD, I. M. Structure and properties of oriented polymers. Cambridge: Applied Science Publishers Ltd; 1975.

WIKIPÉDIA. Butanol. 2016. <Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Butanol> >.

WRIGHT, D. C. “**Environmental stress cracking of plastics**”. RAPRA Technology, 1996.

WRIGHT, D.C. **Failure of plastics and rubber products**. Sherewsbur: Rapra Technology, 2001.

WRIGHT, H.; FARADAY, C. S. N.; WHITE, E. F. T.; TRELOA, L. R. G. The elastic constants of oriented glassy polymers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 4, n. 12, p. 2002, 1971.

”