

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

**EFEITO COMBINADO DE FOTODEGRADAÇÃO E  
*STRESS CRACKING* NO POLIESTIRENO**

**ALEXANDRE RANGEL DE SOUSA**

**Campina Grande – PARAÍBA  
Julho de 2004**

---

---

**EFEITO COMBINADO DE FOTODEGRADAÇÃO E *STRESS*  
CRACKING NO POLIESTIRENO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

---

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais Não-Metálicos

Orientador: Marcelo Silveira Rabello

Co-orientador: Tomás Jeferson A. Mélo

Campina Grande/PB  
Julho/2004



S725e Sousa, Alexandre Rangel de  
Efeito combinado de fotodegradacao e stress cracking no poliestireno / Alexandre Rangel de Sousa. - Campina Grande, 2004.  
88 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

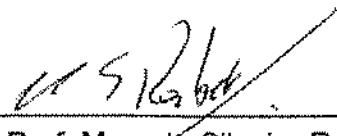
1. Fotodegradacao 2. Stress Cracking 3. Poliestireno 4. Dissertacao I. Rabello, Marcelo Silveira II. Melo, Tomas Jeferson A. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

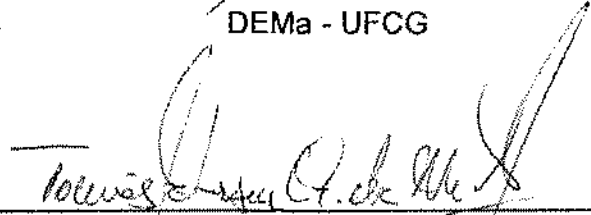
CDU 66.018(043)

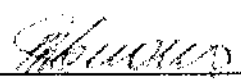
TÍTULO: EFEITO COMBINADO DE FOTODEGRADAÇÃO E  
STRESS CRACKING NO POLIESTIRENO

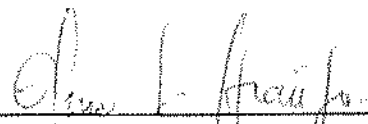
Alexandre Rangel de Sousa

Dissertação defendida e aprovada em 28/07/2004, pela banca  
examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Marcelo Silveira Rabello  
Orientador  
DEMa - UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Tomás Jeferson A. Melo  
Co-orientador  
DEMa - UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Rômulo Feitosa Navarro  
Examinador  
DEMa - UFCG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Elmo Silvano de Araújo  
Examinador externo  
UFPE

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA  
JULHO DE 2004

## **AGRADECIMENTOS**

- À pós-graduação em Engenharia Química, professores e funcionários por proporcionarem a estrutura para a realização do mestrado;

- À CANDE, em especial ao engenheiro Alessandro Porto pela moldagem dos corpos-de-prova;

- Ao Departamento de Engenharia Mecânica, em especial aos professores João Batista e Manassés pelo auxílio e estrutura para realização dos ensaios de microscopia ótica;

- Ao DEMa pela estrutura dos laboratórios, possibilitando a realização da maioria dos ensaios e seus professores pela disponibilidade e prontidão;

- Ao Departamento de Engenharia de Minas, especialmente ao professor Reinhard e ao aluno Pablo pelo auxílio e equipamentos para obtenção das fotografias;

- À Polialden/Brasquem, especialmente ao engenheiro Danielton e à Bernadete pelos ensaios de SEC;

- À UFSCar e ao colega Éliton pelos ensaios de MEV e prontidão no esclarecimento de algumas dúvidas;

- À colega Karina pela parceria na condução da pesquisa;

- Ao professor Tomás pelo apoio no estágio de docência e auxílio na orientação;

- Ao professor Marcelo pela orientação da pesquisa, por transmitir confiança durante os momentos de dificuldade e pela contribuição no meu crescimento profissional;

- À CAPES pela bolsa de estudos concedida;

- Aos familiares, sempre importantes;

- À Paula por estar sempre comigo ao longo desta jornada;

- Aos colegas de curso, principalmente pelos bons momentos durante as disciplinas;

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\sigma_c$  – Tensão crítica;

$\delta_D$  – Termo do parâmetro referente às interações dipolo-dipolo;

$\delta_H$  – Termo do parâmetro referente às ligações de hidrogênio;

$\epsilon_{m\acute{a}x}$  – Deformação máxima (coincide com a deformação na ruptura para polímeros vítreos como o PS);

$\sigma_{m\acute{a}x}$  – Tensão máxima ( coincide com a tensão de ruptura para polímeros vítreos como o PS);

$\delta_P$  – Termo do parâmetro referente às ligações de hidrogênio;

$\delta_T$  – Parâmetro de solubilidade resultante;

$\nu$  - frequência da onda;

**ABS** – Copolímero acrilonitrila – butadieno – estireno;

**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de carbono;

**CT** – Complexo de transferência de Carga;

**E** – Energia envolvida na absorção de um fóton;

**E** – Módulo de Young;

**ESC** – (Environmental Stress Cracking) – Quebra sob tensão ambiental;

**FTIR** – Infravermelho por transformada de Fourier;

**h** - constante de Planck;

**H<sub>2</sub>** – Hidrogênio molecular;

**HIPS** – Poliestireno de alto impacto;

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura;

**Mn** – Massa molar numérica média;

**Mw** – Massa molar ponderal média;

**O<sub>2</sub>** – Oxigênio molecular;

**PC** – Policarbonato;

**PET** – Polietileno Tereftalato;

**PMMA** – Polimetacrilato de metila;

**PS** – Poliestireno;

**S** – Estado singlete;

**SEC** – Cromatografia por exclusão de tamanho;

**T** – Estado triplete;

**Tg** – Temperatura de transição vítrea;

**UPVC** – Policloreto de vinila sem plastificante;

**UV** - Ultravioleta

$\delta$  – Parâmetro de solubilidade;

$\epsilon_c$  – Deformação crítica;

$\lambda$  – Comprimento de onda da radiação;

$\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$  – orbitais moleculares;

## RESUMO

**Título:** Efeito Combinado de fotodegradação e *stress cracking* no poliestireno.

**Autor:** Alexandre Rangel de Sousa

**Orientador:** Marcelo Silveira Rabello

**Co-orientador:** Tomás Jeferson A. Mélo.

**Palavras-chave:** fotodegradação, *stress cracking*, poliestireno.

Os mecanismos de fotodegradação e *stress cracking* dos materiais poliméricos têm sido amplamente investigados de forma independente, com grande número de relatos na literatura. Embora em condições de uso esses dois tipos de degradação possam ocorrer de forma combinada e/ou simultaneamente, não foram encontrados estudos abordando tal possibilidade. Este trabalho teve como objetivo investigar a influência da fotodegradação no *stress cracking*. Para isso, amostras de poliestireno moldadas por injeção foram previamente expostas por diferentes intervalos de tempo à radiação ultravioleta em laboratório e então submetidas ao butanol, que agiu como líquido de *stress cracking*, sob diferentes níveis de tensionamento e temperatura. Foram feitas caracterizações mecânicas, por meio de ensaios de relaxação de tensão e de tração em diferentes taxas de deformação; determinação da massa molar por cromatografia por exclusão de tamanho; análise de superfícies dos corpos-de-prova, inclusive as de fratura após testes mecânicos, por ensaios de microscopia ótica e eletrônica de varredura; e espectroscopia no ultravioleta e no visível. Os resultados indicaram que a fotodegradação provocou redução nas propriedades tênséis com o progresso do tempo de exposição até 40 dias. Após 60 dias, houve recuperação parcial. A radiação UV provocou grandes modificações na estrutura molecular do poliestireno, resultando na redução das propriedades mecânicas. O poliestireno virgem mostrou-se relativamente inerte ao ser exposto ao butanol na temperatura ambiente (23°C) sem tensionamento externo. Apesar da pequena absorção de líquido na temperatura ambiente, em tempos longos de exposição ao butanol (140 dias), as faces das amostras que sofreram incidência prévia da



radiação ultravioleta por 30 dias mostraram-se intensamente fissuradas. Em exposições ao butanol na temperatura de 60°C, o poliestireno apresentou intensa plastificação. A avaliação da influência da fotodegradação no *stress cracking*, mediante ensaio de relaxação, indicou diferentes comportamentos entre o poliestireno virgem e o fotodegradado, com maiores valores de taxa de relaxação para este último, em ensaios realizados sob as mesmas condições. A resistência tênsil das amostras submetidas previamente ao ensaio de relaxação sob butanol caiu drasticamente em relação às amostras ensaiadas sem o líquido. Foi constatada uma complexa relação entre fotodegradação, tempo de contato entre o líquido e o polímero, velocidade de deformação e propriedades mecânicas. O aumento do nível de fotodegradação favoreceu a intensificação do *stress cracking*.

## **ABSTRACT**

**Title:** The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene.

**Author:** Alexandre Rangel de Sousa

**Supervisor:** Marcelo Silveira Rabello

**Co-Supervisor:** Tomás Jeferson A. Mélo

**Keys words:** photodegradation, stress cracking, polystyrene

The mechanisms of photodegradation and stress cracking of polymeric materials have been vastly investigated on independent ways, with a lot of reports at technical literature. Although under service conditions these two kinds of degradation can occur under combined way and/or simultaneously, no work about this possibility was found. The aim of this work was to investigate the influence of photodegradation at the stress cracking. Injection moulded samples of polystyrene were previously exposed to the ultraviolet radiation for different times and then submitted to butanol a stress cracking agent, under several levels of tensile loads and temperatures. Mechanical analyses were done using stress relaxations and tensile tests at different strain rates. The molar mass was determined by size exclusion chromatography; the moulded and fracture surfaces of the samples after mechanical tests were analyzed by optical and scanning electron microscopy; and spectroscopy at ultraviolet and visible. The results indicated that the photodegradation caused reduction in tensile properties with the progress of the exposure time up to 40 days. After 60 days there was a partial recovery in tensile properties. The virgin (not exposed to UV radiation) polystyrene was relatively inert to butanol exposure at room temperature (23°C), without external stress. Despite the small liquid absorption at room temperature, at long exposure times (140 days), the moulded surfaces of samples that previously received direct incidence on UV radiation for 30 days became highly cracked. The polystyrene after exposure to butanol at 60°C became plasticized. The evaluation of the influence of the photodegradation at the stress cracking using stress relaxation test showed different behaviour between the virgin and photodegraded polystyrene, with higher stress relaxation rates for the last. The tensile strength of samples previously submitted to stress

under the presence of butanol dropped drastically comparing to samples tested without the liquid. A complex relation between photodegradation, contact time between the polymer and liquid, strain rate at tensile tests and mechanical properties was identified. The more photodegraded the polymer, the more intense was the stress cracking.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Diagrama esquemático das transições energéticas de uma molécula devido à radiação [DE PAOLI, 1995].....	06
<b>Figura 2</b>	Formação de estruturas reticuladas no PS [TRINH et al., 1994].....	10
<b>Figura 3</b>	Formação de polímeros [TRINH et al., 1994].....	11
<b>Figura 4</b>	Grupo terminal acetofenona [RABEK, 1995].....	12
<b>Figura 5</b>	Comportamento do PS e PC em um ensaio de compressão uniaxial, indicando os diferentes comportamentos de amolecimento e endurecimento por deformação [GOVAERT et al., 2003].....	16
<b>Figura 6</b>	Ilustração das etapas para formação de "crazes". (a) Zona plástica localizada, com o surgimento de tensões triaxiais; (b) nucleação de vazios; (c) deformação da fração de polímero e coalescência de vazios gerando "crazes" [VAN MELICK, 2002].....	18
<b>Figura 7</b>	Seqüência de formação de uma "craze" a partir de um defeito, até propagação de uma trinca após a ruptura de fibrilas [RAPRA, 2002].....	19
<b>Figura 8</b>	Formato do corpo-de-prova obtido por injeção.....	28
<b>Figura 9</b>	Câmara de exposição à radiação UV.....	30
<b>Figura 10</b>	Método de aplicação do butanol durante o ensaio de relaxação.....	33
<b>Figura 11</b>	Avaliação por ensaio de tração de amostras de PS submetidas à radiação UV.....	37
<b>Figura 12</b>	Faces irradiadas de amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimento por UV (amostra não exposta e; exposta por 10, 30 e 60 dias - da esquerda para a direita).....	38
<b>Figura 13</b>	Dados de massa molar numérica média ( $M_n$ ) e ponderal média ( $M_w$ ) obtidos de amostras da superfície de PS, em diferentes tempos de exposição à radiação UV.....	39
<b>Figura 14</b>	Curvas de distribuição de massa molar com o progresso do tempo de exposição à radiação UV.....	39
<b>Figura 15</b>	Curvas de absorvância na faixa do UV-visível do PS em vários tempos de exposição à radiação a UV.....	42
<b>Figura 16</b>	Absorvância com o tempo de exposição a UV nos comprimentos de onda de 350nm e 400nm.....	43
<b>Figura 17</b>	Avaliação por ensaio de tração de amostras de PS virgem após imersão em butanol, por mais de 50 dias.....	45
<b>Figura 18</b>	PS virgem após imersão em butanol por 52 dias, mostrada com dois aumentos diferentes.....	45
<b>Figura 19</b>	Curvas tensão-deformação do PS virgem após diferentes tempos de imersão em butanol.....	46

<b>Figura 20</b>	Ganho percentuai de massa de amostras de PS virgem e fotodegradado por 10 e 30 dias. Acompanhamento por 140 dias de imersão em butanol.....	48
<b>Figura 21</b>	Microscopia ótica de reflexão obtida da superfície da amostra de PS virgem após imersão em butanol por 140 dias.....	49
<b>Figura 22</b>	Superfície da amostra fotodegradada por 30 dias, após imersão durante 140 dias em butanol.....	50
<b>Figura 23</b>	Detalhe de diferentes aspectos de fissuramento.....	51
<b>Figura 24</b>	PS fotodegradado por 30 dias, não submetido a qualquer outro tipo de ensaio ou meio de exposição. Os riscos presentes são apenas de marcas do molde ou manuseio.....	51
<b>Figura 25</b>	Dados de tensão-deformação para o PS virgem (condição 4), a 23°C, comparando com dados obtidos para o PS virgem (condição 1).....	53
<b>Figura 26</b>	Curvas de relaxação do PS virgem e fotodegradado, sem butanol. Pré-carga de 500N.....	59
<b>Figura 27</b>	Fotografia mostrando os riscos centrais (indicados pela seta) ao longo do comprimento, surgidos durante o ensaio de relaxação, sem butanol, em altos valores de pré-carga (500N, neste caso). As "crazes" vistas em outras regiões foram formadas durante o ensaio de tração posterior.....	59
<b>Figura 28</b>	Curvas de ensaios de relaxação para o PS virgem, a 300 e 500N, com e sem butanol.....	60
<b>Figura 29</b>	Curvas de relaxação para o PS virgem e fotodegradado ensaiados sob butanol. Pré-Carga de 500N.....	61
<b>Figura 30</b>	Imagens por MEV da superfície de amostras. (a) PS virgem, pós-relaxação a 500N. (b) PS fotodegradado por 30 dias pós-relaxação à 500N.....	62
<b>Figura 31</b>	Aresta da superfície de uma amostra de PS fotodegradado por 30 dias, em ensaio de relaxação a 500N sob butanol. A seta na parte superior da figura indica a região da aresta, e a outra indica o risco central, que corresponde à "craze" formada.....	62
<b>Figura 32</b>	Resumo dos dados de relaxação obtidos para o PS virgem e fotodegradado em ensaios realizados com e sem butanol.....	63
<b>Figura 33</b>	Resistência tênil relativa pós-relaxação, sem butanol.....	65
<b>Figura 34</b>	Amostras de PS virgem após os ensaios de relaxação e tensão-deformação, sem butanol. Pós-relaxação a 900N (esquerda); Pós-relaxação a 500N (direita).....	66
<b>Figura 35</b>	Resistência tênil relativa pós-relaxação sob butanol.....	67

<b>Figura 36</b>	Curvas tensão-deformação do PS fotodegradado por 10 dias, após ensaio de relaxação, sob butanol, em diferentes pré-cargas.....	68
<b>Figura 37</b>	Curvas tensão-deformação para o PS fotodegradado por 30 dias, após ensaio de relaxação, sob butanol, em diferentes pré-cargas.....	68
<b>Figura 38</b>	Micrografias obtidas da superfície de fratura do PS fotodegradado por 30 dias, após ensaio de relaxação à 500N sob butanol, seguido de tensão-deformação. (a) Zonas de fibrilas deformadas, evidenciando a ação tenacificante. (b) Detalhe de porosidade.....	70
<b>Figura 39</b>	Resumo dos dados de Resistência Tênsil em valor absoluto, pós-relaxação.....	71
<b>Figura 40</b>	Resumo dos dados de deformação na ruptura em valor absoluto, pós-relaxação.....	71
<b>Figura 41</b>	Taxa de relaxação para o PS virgem em diferentes tempos, pré-cargas e ambientes de ensaio.....	72
<b>Figura 42</b>	Resistência Tênsil do PS virgem após relaxação prévia sob diferentes condições de tempo, pré-carga e ambiente de ensaio.....	73
<b>Figura 43</b>	Taxa de relaxação do PS fotodegradado por 30 dias, sob diferentes condições de pré-carga, tempo e ambiente de ensaio.....	74
<b>Figura 44</b>	Resistência Tênsil do PS fotodegradado por 30 dias, após relaxação prévia sob diferentes condições de pré-carga, tempo e ambiente de ensaio.....	75
<b>Figura 45</b>	Comparação de Resistência Tênsil pós-relaxação entre o PS virgem e fotodegradado por 30 dias.....	76
<b>Figura 46</b>	Curva Tensão-deformação do PS virgem, a 0.1mm/min.....	78
<b>Figura 47</b>	Resistência Tênsil do PS virgem e fotodegradado por 10 dias, em ensaios realizados com e sem butanol.....	79
<b>Figura 48</b>	Comparação da resistência tênsil do PS virgem com a do fotodegradado por 30 dias em função da velocidade de alongamento e do ambiente de ensaio.....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Dados de parâmetro de solubilidade (25°C). [RAPRA, 2002].....	21
<b>Tabela 2</b>	Correspondência entre Pré-Carga de Relaxação e tensão sobre a amostra.....	34
<b>Tabela 3</b>	Dados de Resistência Tênsil ( $\sigma_{max}$ ), Deformação na Ruptura ( $\epsilon_{max}$ ) e Módulo de Young (E) após diferentes tempos de exposição ao butanol a 40 e 60°C....	55
<b>Tabela 4</b>	Componentes do parâmetro de solubilidade do PS e butanol [RAPRA, 2002].....	56
<b>Tabela 5</b>	Comparação entre dados de Resistência Tênsil do PS virgem e fotodegradado à 5mm/min com e sem butanol.....	76

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	01
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1	Fotodegradação.....	04
2.1.1	Formação de estados eletronicamente excitados.....	05
2.1.2	Fotodegradação do Poliestireno.....	08
2.2	Polímeros Vítreos e Comportamento Mecânico.....	13
2.2.1	"Crazes".....	16
2.3	Quebra sob Tensão Ambiental ou Environmental Stress Cracking (ESC).....	19
2.3.1	Testes para avaliação de falha por ESC.....	23
2.4	Tensões Internas.....	26
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
3.1	Materiais.....	28
3.2	Preparação das amostras.....	28
3.3	Exposição das amostras à radiação UV.....	29
3.4	Experimentos.....	30
3.4.1	Avaliação da fotodegradação via desempenho mecânico.....	30
3.4.2	Massa molar com o tempo de envelhecimento.....	31
3.4.3	Determinação do teor de material reticulado.....	31
3.4.4	Exposição ao butanol, sem tensionamento externo.....	32
3.4.5	Experimentos de relaxação.....	32
3.4.6	Relaxação de Tensão em diferentes tempos de ensaio.....	34
3.4.7	Ensaio de Tensão-Deformação em diferentes taxas de deformação.....	35
3.4.8	Macrofotografia, microscopia ótica de reflexão e microscopia eletrônica de varredura.....	35
3.4.9	Quantificação da degradação por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-visível).....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Fotodegradação do PS.....	37
4.2	Exposição ao butanol, sem tensão externa.....	44
4.2.1	Resultados com o PS virgem (condição 1), à 23°C.....	44
4.2.2	Influência da temperatura e linhas de solda.....	52
4.3	Relaxação do PS virgem e fotodegradado (10 e 30 dias).....	58
4.4	Ensaio de Tração pós-relaxação.....	64
4.5	Influência do tempo, pré-carga e ambiente de ensaio no comportamento de relaxação e tração posterior.....	72



4.6	Ensaio de tração em diferentes taxas de deformação.....	76
5	CONCLUSÕES.....	81
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	82
7	REFERÊNCIAS.....	83
	ANEXOS.....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm consolidada a sua importância como matéria-prima em múltiplas aplicações, não apenas naquelas corriqueiras, em que não se exigem propriedades excepcionais, como também em situações cada vez mais estratégicas, em diversos ramos da engenharia.

São várias as justificativas para o aumento da demanda por materiais poliméricos, entre as quais podem-se citar: escassez de outros materiais tradicionais, menor custo, vantagens de processamento, pesquisas na área que proporcionam a cada dia melhoria desses materiais, etc.

Ao se designar um polímero para uma determinada função, tem-se como regra básica que as exigências do meio devam ser atendidas por aquele produto, ou seja, as suas propriedades devem ser mantidas por um período suficiente, para que compensem os investimentos realizados. Em alguns casos, deve haver uma investigação criteriosa, uma vez que uma falha antes do tempo previsto traria transtornos significantes. Por exemplo, o emprego de materiais poliméricos na fabricação de dutos para condução de gás natural deve sofrer uma avaliação bastante minuciosa durante a seleção de um polímero específico, devido aos riscos envolvidos nessa aplicação.

Mesmo com muitas vantagens, sabe-se que os polímeros são relativamente susceptíveis à degradação, ou seja, a mudanças em suas propriedades devido à ação de algum agente externo. Entre as variadas formas de degradação em polímeros, duas têm a atenção voltada nesse trabalho: degradação fotoquímica e degradação pela ação combinada do meio de exposição com tensão sobre o material, denominada quebra sob tensões ambientais (ESC ou *stress cracking*).

A degradação fotoquímica ou fotodegradação em polímeros é causada pela radiação eletromagnética solar de comprimento de onda na faixa de 290nm até o infravermelho próximo (RABEK, 1995). Sob a ação de radiação ultravioleta, polímeros normalmente sofrem uma série de reações químicas oxidativas que podem levar à falha prematura em serviço (RABELLO, 1997). Isso pode ser reforçado se houver a presença de grupos chamados de cromóforos, remanescentes de resíduos de síntese, tais como os catalisadores,

ou mesmo de grupos formados durante alguma etapa do processamento. Esses interagem com a luz, gerando radicais livres, desencadeando um processo reativo com as moléculas do polímero (ANDRADY et al., 1998; DE PAOLI, 1995).

A deterioração de polímeros por ESC (*stress cracking*) ocorre devido ao efeito combinado sobre o polímero de uma tensão, que pode ser externa ou interna, remanescente do processamento, com o meio de exposição, geralmente um fluido, tais como sabões e detergentes, entre outros. Esses fluidos agem sobre regiões tensionadas do polímero, reduzindo drasticamente o seu tempo de vida, causando em sua maioria fraturas frágeis (SCHEIRS, 2000).

Há inúmeros estudos sobre os dois mecanismos de degradação citados anteriormente, principalmente o primeiro. No entanto, não foram detectados trabalhos científicos envolvendo a ação combinada de fotodegradação e ESC.

Em situações reais os dois tipos de efeito, fotodegradação e ESC, podem acontecer simultaneamente e por isso uma investigação mais detalhada sobre a ação conjunta dessas formas de degradação sobre os polímeros surge como objetivo principal deste trabalho.

A radiação UV pode estar presente durante o uso dos materiais poliméricos pela ação da luz solar, incidindo direta ou indiretamente, podendo provocar fotodegradação. A presença de fluidos em contato com polímeros também é muito comum, como por exemplo, agentes de limpeza. Estudos isolados sobre cada uma dessas formas de degradação podem omitir possíveis efeitos sinérgicos entre as mesmas.

Utilizando o poliestireno como polímero de teste, este trabalho teve por objetivos: (i) analisar a influência de diferentes líquidos sobre o fenômeno de *stress cracking* no poliestireno virgem e naqueles com variados níveis de fotodegradação; (ii) avaliar a influência da temperatura do líquido agressivo; (iii) avaliar a influência da fotodegradação no *stress cracking*; (iv) avaliar o efeito de diferentes condições de tensionamento sobre o comportamento de ESC.

O efeito combinado da fotodegradação e *stress cracking* foi investigado pela exposição prévia do poliestireno à luz ultravioleta e posteriormente a um agente tensoativo. As técnicas de caracterização empregadas foram: propriedades mecânicas, microscopia ótica e eletrônica, cromatografia por exclusão de tamanho e espectroscopia no ultravioleta e visível.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções deste capítulo foram desenvolvidas visando a uma revisão dos aspectos que envolvem os dois temas principais abordados neste estudo: a fotodegradação e o *stress cracking*. Para isso algumas seções específicas para fundamentação foram abordadas, direcionando para o poliestireno.

### 2.1 Fotodegradação

As radiações ultravioleta e visível exibem propriedades características de ondas e partículas. A partícula ou pacote de radiação eletromagnética é chamado de fóton. Sua energia é dada pela equação:

$$E = h\nu \quad \text{Equação 1}$$

Em que:  $h$  é a constante de Planck;

$\nu$  é a frequência da onda, inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Dificilmente a energia de fótons na região do infravermelho (comprimento de onda longo e baixa frequência) é suficientemente grande para induzir reações químicas, que normalmente ocorrem nos processos de degradação dos polímeros. Entretanto, com a diminuição do comprimento de onda, alcançando-se a região azul e violeta do espectro visível e dentro do espectro ultravioleta, os fótons experimentam um aumento da quantidade de energia e são capazes de induzir mudanças fotoquímicas significativas (FELLER, 1994).

Uma das principais fontes causadoras da degradação de polímeros é a radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 400nm) que corresponde à cerca de 5% da radiação solar (RABELLO, 2000). O espectro ultravioleta é geralmente dividido nas seguintes faixas de comprimento de onda: UV-A 400 a 315nm; UV-B 315 a 280nm e UV-C 280 a 100nm (FELLER, 1994). Parte da radiação solar é filtrada pela camada de ozônio e outros constituintes da atmosfera, de modo que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície terrestre é de 290nm (RABELLO, 2000). A

degradação sofrida pelos polímeros (fotodegradação) pode variar desde uma mera descoloração superficial, afetando aspectos estéticos, até uma extensiva perda de propriedades mecânicas, limitando severamente a performance desses materiais (ANDRADY et al., 1998).

Quando um fóton é absorvido por uma molécula, a energia então fornecida excita o sistema eletrônico, ou seja, ativa a molécula. A molécula excitada pode então perder a energia absorvida por calor, por emissão da energia radiante na forma de fluorescência ou fosforescência, por mudança química, pela quebra de ligações químicas (fotólise), ou pela transferência da energia para outro átomo ou molécula. O ganho e perda de energia por meio dessas cinco principais formas são considerados como o processo primário da fotoquímica (GEUSKENS, 1975).

### **2.1.1 Formação de estados eletronicamente excitados**

A fotodegradação ocorre pela ativação da macromolécula do polímero devido à absorção de um fóton de luz. No caso de degradação fotoiniciada, a luz é absorvida por fotoiniciadores, os quais se decompõem em radicais livres, e, conseqüentemente, iniciam a fotodegradação (em processos não-fotoquímicos) das macromoléculas do polímero. Na degradação fototérmica, os processos de fotodegradação e degradação térmica ocorrem simultaneamente e um desses pode acelerar o outro. O fotoenvelhecimento é usualmente iniciado pela radiação solar, ar e poluentes. Água, solventes orgânicos, temperatura e tensões mecânicas podem acelerar esse processo.

Os processos fotofísicos envolvidos na fotodegradação são os seguintes:

1- absorção – em que estados singletes eletronicamente excitados são formados;

2- transição radiativa (cruzamento Intersistema - ISC) – permite a formação de estados tripletes eletronicamente excitados;

3- formação de radicais livres a partir de estados singlete e ou triplete excitados;

4- processos de transferência de energia entre doadores excitados e moléculas receptoras.

Estados singletes excitados ( $S_1, S_2, \dots, S_n$ ) são formados após a absorção de um fóton. Nos estados singletes excitados, os spins dos elétrons estão emparelhados. As reações fotoquímicas, por exemplo, a formação de radicais livres, ocorrem principalmente a partir do menor estado singlete excitado ( $S_1$ ). As altas taxas de conversão interna de estados singletes superiores ( $S_2, S_3, \dots, S_n$ ) para o menor estado singlete ( $S_1$ ) torna improvável a reação fotoquímica desses estados.

O menor estado triplete excitado ( $T_1$ ) é formado principalmente pela transição radiativa chamada de cruzamento intersistema (ISC) do menor estado singlete excitado ( $S_1$ ). Não há formação de um estado triplete por absorção direta de um fóton por uma molécula em seu estado eletrônico fundamental. Nos estados tripletes, os spins dos elétrons estão desemparelhados. Os demais estados tripletes ( $T_2, T_3, \dots, T_i$ ) podem apenas ser formados quando uma molécula em seu menor estado triplete ( $T_1$ ) absorve um novo fóton (absorção triplete-triplete) (RABEK, 1995). A Figura 1 resume as possíveis transições energéticas.

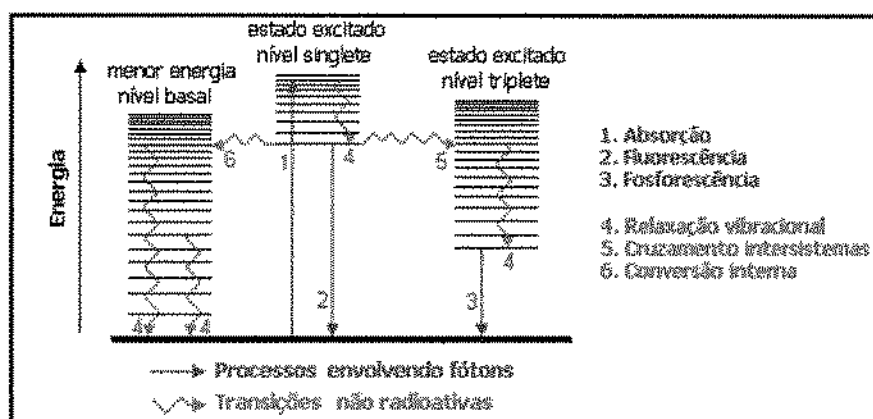


Figura 1 - Diagrama esquemático das transições energéticas de uma molécula devido à radiação. Fonte: De Paoli (1995).

Processos radiativos e não-radiativos têm tempos de vida muito diferentes. A vida de um estado singlete excitado ( $10^{-6}s - 10^{-15}s$ ) e de um estado triplete ( $10^2s - 10^{-3}s$ ) é um fator decisivo no processo de dissociação

(clivagem) de um estado excitado ( $S_1$  e ou  $T_1$ ) em radicais livres. Se a vida de um dos estados de excitação de uma molécula for muito curta, a reação de dissociação é menos provável.

Transições de moléculas pequenas e macromoléculas poliméricas resultantes da absorção de um quantum de luz envolve a excitação de um elétron simples dos orbitais  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$  no estado fundamental para o orbital antiligação  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ .

Ao absorver radiação eletromagnética (luz), uma molécula de polímero tem a energia aumentada por uma quantidade igual à energia do fóton absorvido ( $E$ ):

$$E = E_2 - E_1 = h\nu \quad \text{Equação 2}$$

Em que:  $E_2$  e  $E_1$  são as energias de uma molécula simples nos estados final e fundamental (basal), respectivamente (RABEK, 1995).

Somersall e Guillet (1975) classificaram polímeros que têm grupos cromóforos<sup>1</sup> presentes nas extremidades ou como ramificações ao longo da molécula como polímeros tipo **A**. Polímeros em que as unidades monoméricas que formam a cadeia principal são aptas a absorver significantes comprimentos de onda fotoquimicamente foram designados como tipo **B**. Poliestireno e PET são exemplos desse último. Espera-se que polímeros tipo **B** sejam afetados por radiação UV. É mais difícil identificar as entidades absorventes críticas em polímeros tipo **A**. Nesse caso, há situações em que traços de grupos fotossensíveis ou impurezas iniciam a fotodeterioração. Assim, é perfeitamente correto dizer que nenhuma reação fotoquímica ou fotolítica pode acontecer sem absorção de radiação, mas é difícil decidir exatamente que entidade química é responsável por esse processo.

O processamento de polímeros normalmente utilizando calor e alto cisalhamento introduz impurezas e produtos de reação tomando o polímero mais susceptível à fotodegradação (ANDRADY et al., 1998). Outros grupos cromóforos se originam de processos de pré-degradação e resíduos de iniciador de polimerização. Essas impurezas podem estar presentes em

---

<sup>1</sup> Grupos absorvedores de luz ou que geram coloração.



concentrações muito baixas para serem detectadas por métodos tradicionais de análise, mas suficiente para absorver luz e iniciar o processo. Especula-se que os processos fotoquímicos se iniciem na superfície do material, pois a maior parte da luz é refletida ou espalhada antes de penetrar nele (DE PAOLI, 1995).

Durante a fotodegradação do polímero dois tipos de processos podem ocorrer:

1- reações fotoquímicas primárias devido à radiação absorvida, resultando na formação de radicais livres ou rearranjos;

2- reações secundárias em que radicais formados iniciam um número de reações que são independentes da luz (RABEK, 1995).

Se há presença de oxigênio no meio, tem-se fotooxidação, que apresenta características semelhantes à oxidação, provocando grande deterioração nas propriedades físicas e aparência superficial do polímero (RABELLO, 2000).

A velocidade de fotodegradação depende dos seguintes fatores:

- condições ambientais (temperatura, intensidade e composição espectral da radiação solar UV, umidade e outros componentes atmosféricos);
- estrutura química e física do polímero (sensibilidade espectral, difusão de oxigênio e outras espécies reativas, reatividade etc);
- condições de síntese (resíduos de catalisadores e outros grupos cromóforos);
- degradação oxidativa anterior (grupos cromóforos);
- composição (aditivos fotossensíveis ou inibidores da fotooxidação);
- transmissão de radiação UV de amostras espessas (define o perfil de degradação) (RABEK, 1995).

### **2.1.2 Fotodegradação do Poliestireno**

Segundo Weir (1978), um grande número de variáveis está envolvido na fotoquímica do poliestireno (PS), mas os mecanismos aparentam ser sensíveis aos efeitos de variação do ambiente, como comprimento de onda da

radiação e a presença ou ausência de oxigênio. Segundo ele, quatro condições distintas de reação podem ser identificadas:

- na fotólise sob vácuo em onda curta ( $\lambda=254\text{nm}$ ), ocorre a fissão de ligações entre átomos de hidrogênio e carbono terciário com concomitante produção de  $\text{H}_2$ , reticulação, e formação de seqüências conjugadas ( $\text{C}=\text{C}$ ) na cadeia principal do PS;

- irradiação similar em onda curta na presença de  $\text{O}_2$ , que resulta em fotooxidação do polímero. O hidroperóxido intermediário sofre decomposição (por transferência de energia de um excímero) formando um composto cetônico terminal ou compostos de baixo peso molecular;

- na fotólise em onda longa ( $\lambda \geq 300\text{nm}$ ) sob vácuo, podem ocorrer pequenas quantidades de cisão aleatória. Esse processo tem sido atribuído à fotólise de impurezas na cadeia principal como ligações ( $\text{O}-\text{O}$ ), que são introduzidas nas moléculas por copolimerização via radical livre de traços de  $\text{O}_2$ . Também tem sido atribuído aos grupos carbonila aromáticos formados nas cadeias como resultado da oxidação dos radicais propagantes.

- irradiação de onda longa na presença de  $\text{O}_2$  também resulta em fotooxidação. Entretanto, as reações são muito lentas, e são observados longos períodos de indução. Acredita-se que as etapas de iniciação envolvem os radicais referidos à fotólise em onda longa sob vácuo e estados tripletes de impurezas cetônicas aromáticas. A oxidação fotoiniciada do polímero elimina o período de indução (WEIR, 1978; WEIR, 1978).

As energias de dissociação dos três tipos de ligação ( $\text{C}-\text{H}$ ) no PS, que são as do anel benzênico e as ligações de carbono secundário e terciário são 104, 76, e 71 kcal/mol, respectivamente. A energia associada à radiação de 254 nm (112 kcal/mol) é suficiente para quebrar todas estas ligações, dado que ela pode ser transferida de anéis benzênicos excitados (RABEK, 1995).

Há duas principais reações de degradação na fotooxidação do PS, a cisão e reticulação das macromoléculas, ambas requerendo alguma mobilidade de grupos específicos. Sabe-se que os processos de fotooxidação do PS em solução e no estado fundido são mais rápidos do que no estado sólido. A fotooxidação em polímeros sólidos depende de muitos outros fatores tais como

taxa e condições de fornecimento de oxigênio, a taxa de formação de  $\alpha$ -peróxidos, bem como da taxa de fornecimento de energia radiante e mobilidade de espécies ativas. Todos esses fatores influenciam as reações de cisão e reticulação das cadeias, mas não há clareza sobre qual deles é o mais importante (WANDELT, 1980). A Figura 2 ilustra a formação de reticulações no PS.

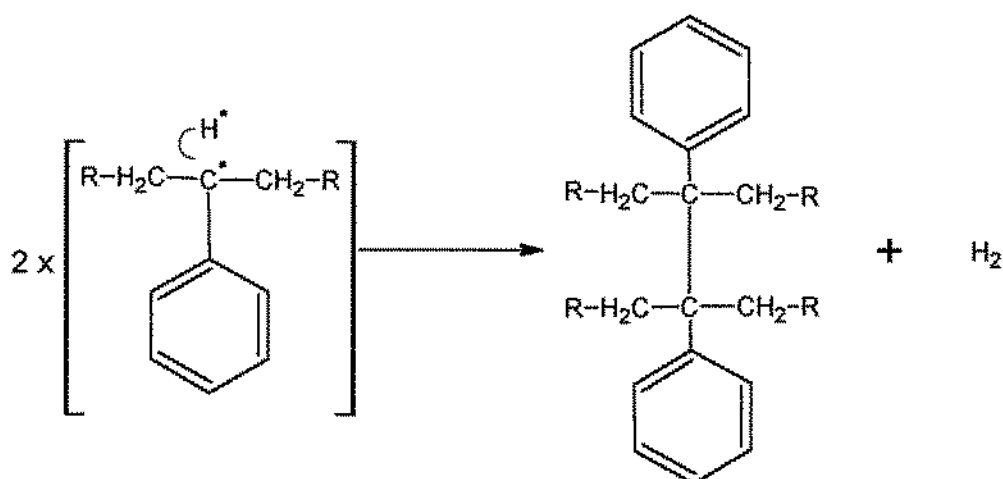


Figura 2 - Formação de estruturas reticuladas no PS. Fonte: Trinh et al. (1994).

A fotodegradação do PS é dependente do tipo de síntese. Se preparado via polimerização aniônica, o PS é completamente estável à fotodegradação sob irradiação de onda longa, enquanto que sintetizado via radical livre, por conter muitos defeitos estruturais, é instável (RABEK, 1995). Resultados apresentados pela literatura indicam uma rápida mudança na integridade mecânica do PS, causada pela extensiva cisão de cadeias durante a fotodegradação (ANDRADY et al., 1998).

PS preparado via radical pode conter as seguintes estruturas anormais:

1- duplas ligações podem causar um átomo de hidrogênio  $\alpha$ , que também é um átomo de hidrogênio ligado a um carbono terciário, ser mais instável pela diminuição da energia de dissociação da ligação (C-H) terciária.

A emissão por fluorescência do PS revela pequenas quantidades de estireno monomérico e grupos trans-estilbeno que provavelmente podem ser formados em sítios cabeça-cabeça no polímero. Ligações cabeça-cabeça,

conhecidas como ligações fracas, têm menor energia de dissociação (~40kcal/mol) que a ligação (C-C) normal (~80kcal/mol).

A fluorescência na região espectral azul pode ser atribuída a grupos cromóforos formados por duplas ligações conjugadas e grupos fenil (RABEK, 1995). É bem conhecido que o PS muda para a coloração amarela quando degradado por exposição à radiação UV. A razão para a tal mudança tem sido atribuída à formação de duplas ligações conjugadas, polienos, ao longo da estrutura da macromolécula e formação de derivados de fulveno pela fotoisomerização de grupos fenil no PS. Os polienos absorvem nas regiões violeta e ultravioleta do espectro. As reações da Figura 3 mostram a formação dos polienos (TRINH et al., 1994).

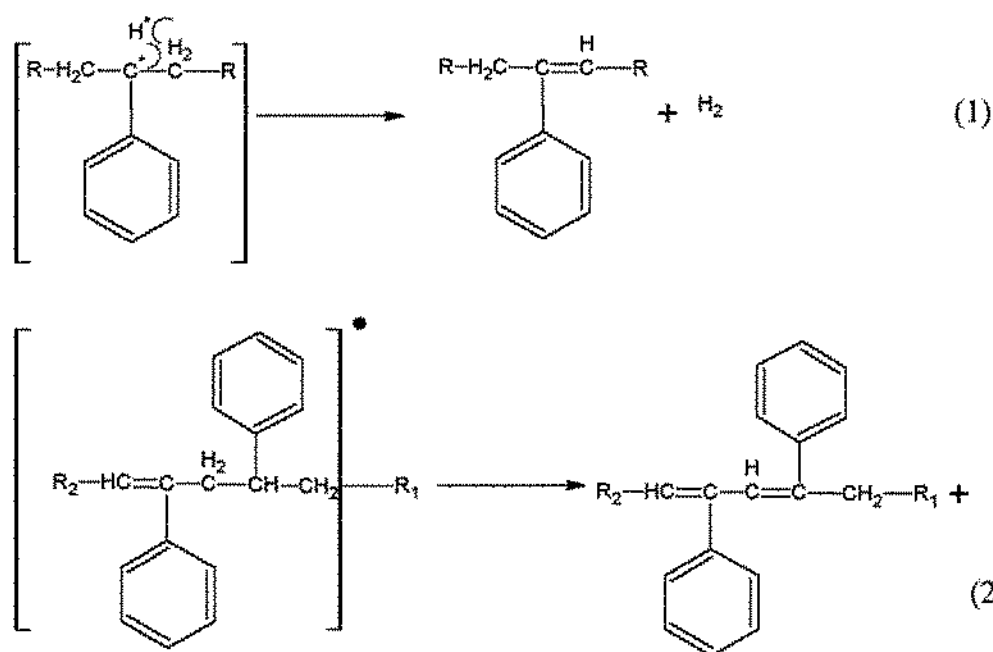


Figura 3 - Formação de polienos. Fonte: Trinh et al. (1994).

2- ligações peróxido (O-O) na cadeia principal, que podem ser formadas durante a síntese do PS pela reação de oxigênio residual com radicais poliestiril em crescimento. A ligação peróxido tem baixa energia de dissociação, em torno de 36kcal/mol.

3- hidroperóxidos poliméricos (-OOH), que podem resultar de uma leve oxidação durante a síntese e/ou processamento.

4- grupos terminais acetofenona, que se desenvolvem como resultado da decomposição térmica e/ou fotodecomposição de grupos hidroperóxidos.

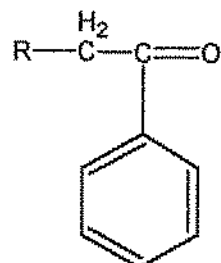


Figura 4 - Grupo terminal acetofenona. Fonte: Rabek (1995).

5- outros grupos contendo oxigênio.

Durante a irradiação por UV, o PS aumenta seu espectro de absorção. As taxas iniciais de aumento em absorvância são relativamente altas, entretanto elas diminuem gradualmente. Esse decréscimo pode ser atribuído a um efeito de filtro ótico; os produtos, que tem maior coeficiente de extinção para a radiação de 254nm, absorvem parte da radiação incidente, competindo com o polímero.

Apesar da ausência de um cromóforo capaz de absorver na região do espectro UV de comprimento de onda longo, maior que 300nm, o PS sofre degradação fotoquímica quando exposto à luz terrestre ( $\lambda > 300\text{nm}$ ). Tal degradação tem sido atribuída geralmente à presença de impurezas internas (estruturais) na cadeia do polímero, que atuam como cromóforos, e sofrem fotólise levando direta e/ou indiretamente à cisão da cadeia e a outras reações, tal como a iniciação de oxidação do polímero (RABEK, 1995).

Investigação de fotooxidação do PS, por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), levou à identificação de vários produtos de degradação a partir do aumento da absorção nas regiões de carbonila e hidroxila em função do tempo de irradiação. Em muitos casos, o mecanismo e a quantidade de degradação, e os produtos de degradação correspondentes dependem do comprimento de onda de irradiação. Mas para o PS, têm sido identificados produtos de fotodegradação similares para

irradiação em onda curta ( $\lambda = 253,7\text{nm}$ ) e onda longa ( $\lambda \geq 300\text{nm}$ ), embora em concentrações diferentes (SCHLICK et al., 2002).

Kaczmarek et al. (2000) submeteram o PS à radiação de comprimento de onda de 253,7nm, após ele ter sido aditivado com compostos de baixo peso molecular, tais como benzofenona e antraquinona. Foi observado que tais compostos provocaram modificação no processo degradativo do polímero, acelerando e aumentando a sua eficiência, atuando como fotoiniciadores. No entanto, durante a degradação foi notado um menor teor de material reticulado e de duplas ligações ao se comparar ao PS degradado sem tais aditivos.

O poliestireno pode formar um complexo de transferência de carga (CT) com oxigênio molecular. A banda de absorção do complexo CT abrange desde 350nm até maiores comprimentos de onda. Altas pressões de oxigênio favorecem a formação do complexo CT e a taxa de fotooxidação, mas não influencia o mecanismo de degradação fotooxidativa. A concentração do complexo CT depende de dois fatores:

1- a solubilidade do oxigênio na matriz polimérica, que aumenta com o aumento da pressão.

2- a constante de equilíbrio para a reação.

Os grupos hidroperóxidos podem ser formados diretamente do complexo CT quando excitados por radiação UV (RABEK, 1995).

## **2.2 Polímeros Vítreos e Comportamento Mecânico**

Alguns polímeros, devido à estrutura molecular irregular, não são aptos a cristalizar, permanecendo amorfos após a solidificação. A faixa de temperatura em que ocorre a solidificação de uma fase amorfa é a transição vítrea, e a temperatura que representa essa transição é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero (VAN DER VEGT, 2002). Abaixo de  $T_g$ , a fase amorfa encontra-se no estado vítreo e acima de  $T_g$ , permanece no estado borrachoso até atingir a temperatura de fluxo ( $T_f$ ), acima da qual se comporta como fluido viscoso (CALLISTER, 1994).

No estado vítreo a estrutura molecular é desordenada, comparável à de um líquido. Isto é claramente demonstrado por padrões de difração de raios-

x, em que apenas um anel difuso é visível, indicando haver apenas ordem à curta distância, ao contrário das reflexões bem definidas vistas em cristais, resultantes da ordem a longa distância (VAN DER VEGT, 2002).

O volume livre no estado vítreo permite alguns movimentos curtos para pequenas partes da cadeia ou grupos laterais. Estes movimentos são possíveis a partir de determinados valores de temperatura e proporcionam pequena queda na rigidez. Devido essas modificações serem pequenas, relativamente às ocorridas na temperatura de transição vítrea, tais temperaturas são conhecidas por temperaturas de transição secundárias (VAN DER VEGT, 2002). O comportamento de transição de polímeros em função da temperatura tem sido determinado por meio de testes dinâmico-mecânicos. Para o PS além da transição vítrea principal, em torno de 100°C, três transições secundárias foram identificadas. Entre elas, uma a aproximadamente 50°C, a qual é atribuída ao movimento dos grupos fenil ao redor da cadeia principal ou ao movimento conjunto de segmentos, contendo vários átomos, da cadeia principal (YOUNG et al., 1991).

O comportamento macroscópico de deformação de polímeros vítreos é geralmente dominado por fenômenos de localização tais como empescoamento, bandas de cisalhamento ou microfibrilamento (crazing). A predominância de um destes mecanismos é determinada pelo comportamento pós-escoamento, especificamente o balanço entre amolecimento por deformação e endurecimento por deformação (VAN MELICK, 2002).

O comportamento do escoamento de polímeros vítreos depende significativamente da taxa de deformação, temperatura e pressão. Essas influências são, entretanto, menos importantes no comportamento pós-escoamento, que é governado por dois fenômenos característicos. Imediatamente após o ponto de escoamento, a tensão (real) tende a diminuir com o aumento da deformação, um efeito que é usualmente denominado de "amolecimento por deformação intrínseco". Em grandes deformações, o efeito do amolecimento é saturado e a tensão real volta a aumentar com o aumento da deformação. Este é o efeito de "endurecimento por deformação", que tem

sido estudado, e é geralmente interpretado como a contribuição elasto-borrachosa pelos emaranhados moleculares (GOVAERT et al., 2001).

O amolecimento por deformação intrínseco é importante na iniciação da deformação localizada. Como durante o amolecimento continua havendo deformação mesmo com a queda da tensão real, pequenas variações da tensão resultarão em grandes diferenças nas taxas de deformação locais, formando núcleos para zonas de deformação plástica localizada. Na ausência do amolecimento intrínseco, a deformação será homogênea se o comportamento de endurecimento por deformação for grande o suficiente para compensar o efeito do amolecimento durante um teste tênsil (VAN MELICK, 2002).

Quando solicitado por extensão uniaxial, o amolecimento por deformação sempre levará à deformação localizada. Embora todos os polímeros vítreos mostrem comportamentos intrínsecos pós-escoamento similares, seus comportamentos macroscópicos são muito diferentes. O poliestireno (PS) e o polimetilmetacrilato (PMMA) são considerados materiais frágeis, sofrendo fratura após pequeno percentual de deformação para muitas condições de carregamento. No PS, defeitos semelhantes a trincas, denominados "crazes", surgem ainda na zona elástica. Com o aumento da carga as "crazes", que são "ponteadas" por fibrilas, crescem até ocorrer a fratura devido a ruptura de tais fibrilas. Que o PS é intrinsecamente dúctil pode ser confirmado pelo fato de as fibrilas consistirem de material altamente estirado, com razão de estiramento próxima à máxima sofrida pela rede (GOVAERT et al., 2003).

O policarbonato (PC), por outro lado, é geralmente considerado um material dúctil, embora sofra fragilização sob entalhe. Durante deformação tênsil, um "pescoço" estável é formado logo após o escoamento. Com a continuidade, o "pescoço" cresce até a ocorrência de fratura dúctil após aproximadamente 100% de deformação macroscópica (VAN MELICK, 2002).

O comportamento de deformação intrínseco pode ser determinado em um teste livre de fenômenos localizados como empescoamento e "crazing" como, por exemplo, o ensaio de compressão uniaxial (GOVAERT et al., 2003).



A Figura 5 mostra o comportamento sob compressão do PS (frágil) e PC (tenaz). Observa-se que o PS apresenta um amolecimento por deformação mais pronunciado e uma menor inclinação na região de endurecimento por deformação em relação ao policarbonato.

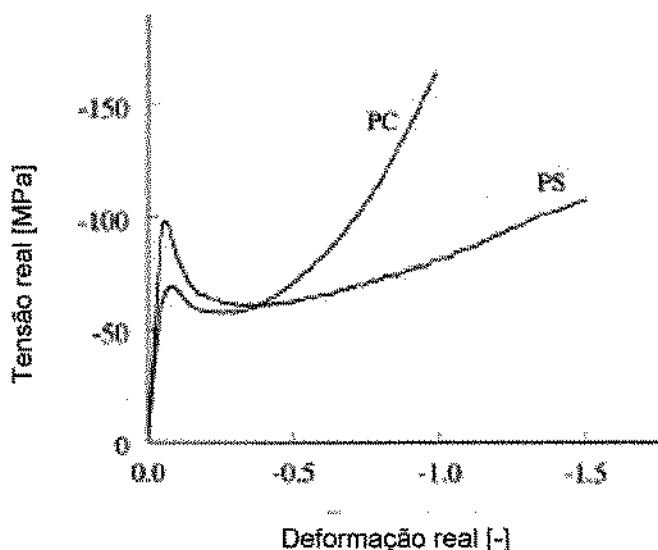


Figura 5 – Comportamento do PS e PC em um ensaio de compressão uniaxial, indicando os diferentes comportamentos de amolecimento e endurecimento por deformação. Fonte: Govaert et al. (2001).

Submetendo uma amostra de poliestireno a uma pré-deformação, chamada de rejuvenescimento mecânico, Van Melick (2002) mostrou, em um ensaio de compressão uniaxial, que o amolecimento por deformação pode ser eliminado, permitindo ao polímero ter um comportamento dúctil em um ensaio tênsil posterior. Foi também detectado que o processo de rejuvenescimento é reversível.

### 2.2.1 “Crazes”

A fratura frágil macroscópica de polímeros vítreos é geralmente precedida da formação de microfissuras (crazes), que são defeitos semelhantes a pequenas trincas, em que as faces opostas dos planos formados pela propagação da trinca são ligadas por fibrilas altamente orientadas. Devido a essas fibrilas, as “crazes” têm, diferentemente de trincas

reais, alguma capacidade de suportar carga, e, quando vistas ao microscópio, observa-se que elas sofrem grandes deformações plásticas (VAN MELICK, 2002). Acredita-se que 50% do volume de "crazes" é formado de polímero (fibrilas), e sua presença foi deduzida a partir de medidas do índice de refração, sendo também possível identificá-las mais diretamente por microscopia eletrônica (YOUNG et al., 1991). Por esta razão, "crazes" são a fonte mais importante de tenacidade de fratura em polímeros vítreos e frágeis, mesmo que o volume de material envolvido na deformação seja pequeno (VAN MELICK, 2002). Entretanto, o fato de que as trincas podem ser formadas a partir de "crazes", significa que elas também são uma fonte de enfraquecimento no polímero. Isso acontece após um longo estiramento das fibrilas no interior da "craze". A ruptura das fibrilas ocasiona a formação de grandes vazios, que crescem lentamente para gerar uma trinca de tamanho crítico dentro da "craze" (KRAMER et al., 1982). As "crazes" são muito pequenas, aproximadamente 1000Å de espessura e vários microns em dimensões laterais, mas elas podem ser detectadas a olho nu porque são menos densas do que a matriz não deformada e por isso refletem e espalham a luz (YOUNG et al., 1991).

Os eventos microscópicos envolvidos na nucleação de "crazes" são os seguintes: inicialmente, a deformação plástica começa em um local de concentração de tensão. A natureza não-linear do processo de escoamento e o comportamento do amolecimento por deformação dos polímeros vítreos resultam na localização da deformação com o aumento da deformação plástica. Uma vez que o material a alguma distância da zona de deformação local está relativamente não-deformado, as diferenças na deformação volumétrica induzem ao surgimento de tensões triaxiais. Nesse estágio, existem duas possibilidades. Tipicamente, para o policarbonato não-entalhado, a resposta do endurecimento por deformação do material pode estabilizar o processo de deformação localizada, e bandas de micro-cisalhamento são formadas. A tensão hidrostática requerida para expandir plasticamente uma região microporosa é grandemente reduzida se o material estiver no estado de fluxo. A iniciação do processo de dilatação é aumentada por localização mais severa, como no caso do poliestireno e também do policarbonato com entalhe,

já que as tensões que causam dilatação tornam-se tão grandes que ocorre a nucleação de vazios e, finalmente, o desenvolvimento de "crazes" na zona de deformação. A resistência à nucleação de vazios é dependente da densidade de rede do polímero. O PS, por exemplo, devido à alta rigidez da cadeia, forma uma rede com poucos emaranhados e, por isso, é sensível à formação de "crazes" (GOVAERT et al., 2003). A Figura 6 resume as etapas para iniciação de "crazes".

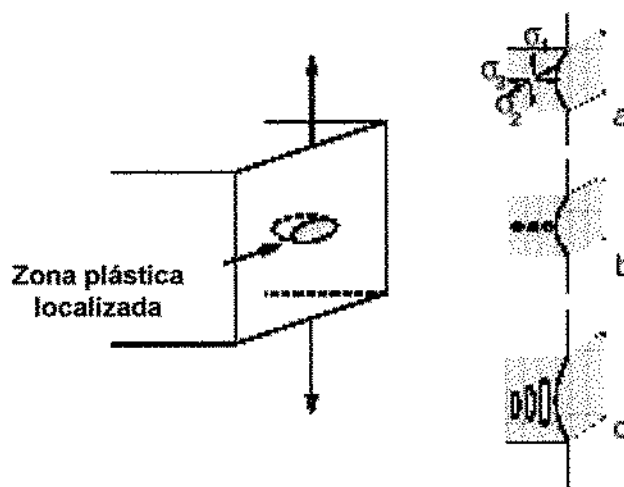


Figura 6 - Ilustração das etapas para formação de "crazes". (a) Zona plástica localizada, com o surgimento de tensões triaxiais; (b) nucleação de vazios; (c) deformação da fração de polímero e coalescência de vazios gerando "crazes". Fonte: Van Melick (2002).

A Figura 7 mostra a seqüência desde a formação de uma "craze", a partir de um defeito superficial, até a propagação de uma trinca.

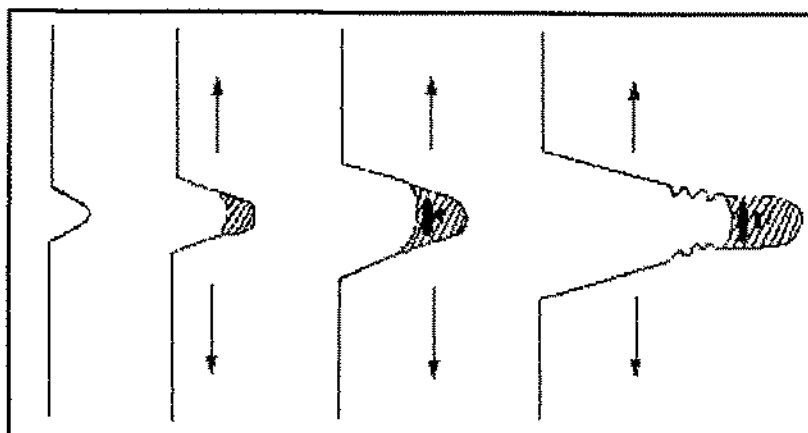


Figura 7 - Sequência de formação de uma "craze" a partir de um defeito, até propagação de uma trinca após a ruptura de fibrilas. Fonte: Rapra (2002).

Dessa seqüência de eventos, está claro que o comportamento de falha macroscópica de polímeros vítreos é determinado por dois fatores: (1) o comportamento pós-escoamento intrínseco do material, e (2) sua resistência à nucleação de vazios (GOVAERT et al., 2003).

Sabe-se que a taxa de "crazing" é fortemente afetada pela presença de certos ambientes. Esses efeitos ambientais atuam reduzindo a tensão superficial ou plastificando a superfície do termoplástico. Uma menor tensão superficial resulta na formação de uma estrutura de fibrilas mais finamente dividida, mas seu efeito na cinética de "crazes" é de menor importância. A plastificação facilita o processo de estiramento das fibrilas das "crazes" e então influencia a taxa resultante de "crazing" (SJOERDSMA, 1985).

### **2.3 Quebra sob Tensão Ambiental ou *Environmental Stress Cracking (ESC)***

ESC é um mecanismo de falha de polímeros, motivado pela ação conjunta de uma tensão, que pode ser interna (processamento) ou externa, e um meio agressivo, geralmente líquido ou vapor. A ação combinada desses dois fatores conduz à falha prematura do polímero, que não aconteceria caso apenas um deles estivesse agindo sozinho. É um fenômeno puramente físico, não acontecendo reações químicas. Fatores como temperatura e afinidade polímero-solvente aceleram tal processo (SCHEIRS, 2000). Há uma estimativa

de que o fenômeno de ESC seja responsável por cerca de 20% de todas falhas de produtos plásticos em serviço (HOUGH et al., 1995).

As interações entre o fluido, sistema de tensão e o polímero incluem escoamento local, absorção de fluido, plastificação, iniciação de "crazes" (microfibrilamento), crescimento de trincas, e fratura. ESC não deve ser confundida com fratura sob corrosão e tensão que, por definição, deve envolver tensão e degradação química. O próprio ar pode atuar como fluido de *stress cracking*, mas ele tem-se mostrado o menos agressivo de todos. O fluido é preferencialmente absorvido em regiões sob alta tensão dilatante (componente da tensão que proporciona o aumento do volume), tais como defeitos concentradores de tensão, "crazes" já existentes, etc. O fluido atua plastificando essas regiões, reduzindo a tensão de escoamento local. A deformação crítica para iniciação de "crazes" para alguns fluidos ativos pode ser de apenas 0.1% e a tensão de poucos MPa. Os valores de tensões internas resultantes do processamento podem exceder isso facilmente (RAPRA, 2002).

Baseados em diferentes aproximações experimentais, vários investigadores concordaram que a contribuição do efeito ambiental poderia ser maximizada se o valor do parâmetro de solubilidade do líquido se aproximasse ao do polímero. Entretanto, experimentos subseqüentes com várias combinações líquido/polímero sugeriram que a correlação de "crazing" por solvente com o parâmetro de solubilidade não era boa (MOET et al., 1980).

A utilização do parâmetro de solubilidade para descrever a afinidade entre um fluido e um polímero é bem estabelecida em estudos de solvatação e surge como primeira alternativa na tentativa de racionalização do fenômeno de ESC. O conceito de parâmetro de solubilidade teve sua origem no trabalho de Hildebrand e Scott e o uso da densidade de energia coesiva (energia de evaporação por  $\text{cm}^3$ ) para descrever o comportamento de mistura de líquidos apolares. O parâmetro de solubilidade,  $\delta$ , é a raiz quadrada da densidade de energia coesiva. A diferença entre os respectivos parâmetros de solubilidade ( $\delta_1 - \delta_2$ ) é usada para gerar uma classificação para a afinidade de um material por outro, em que, quanto menor essa diferença maior a compatibilidade entre os materiais (HANSEN, 2000).

A aplicação do conceito de líquidos de diferentes polaridades tem levado a vários refinamentos, como o que foi desenvolvido por Hansen. Ele criou o parâmetro de solubilidade fracional para distinguir os diferentes níveis pelos quais uma molécula pode se associar a outras por efeitos dispersivo, dipolar e por ponte de hidrogênio. Dessa forma, as características de associação de uma dada molécula pode ser representada como um ponto no espaço tridimensional definido pelos eixos formados pelos componentes do parâmetro de solubilidade resultante:  $\delta_D$  (dispersivo),  $\delta_P$  (dipolar) e  $\delta_H$  (ponte de hidrogênio). A proximidade entre dois pontos referentes a dois materiais diferentes revelará a afinidade entre os mesmos (RAPRA, 2002).

No caso de materiais não-voláteis tais como os polímeros, o parâmetro de solubilidade é derivado de dados de índice de refração, momento de dipolo, etc. A Tabela 1 apresenta alguns valores de parâmetro de solubilidade de líquidos, do poliestireno e o tipo de interação líquido/polímero.

Tabela 1 - Dados de parâmetro de solubilidade (25°C). Fonte: Rapra (2002).

Material	$\delta$ (MPa <sup>0.5</sup> )	Interação líquido/poliestireno
Poliestireno	19,8	
Tolueno	18,2	Incha e dissolve
Água	47,8	Sem interação
1- butanol	23,1	Interação moderada(ESC)

Rapra (2002), ao realizar ensaios com UPVC e PMMA e vários fluidos, não teve êxito ao tentar obter correlações entre o tempo de falha por ESC, obtido mediante ensaio de fluência monotônica, com o parâmetro de solubilidade, concordando com o trabalho de (MAI, 1986), que concluiu que “o parâmetro de solubilidade nem sempre é satisfatório em correlacionar com resultados de deformação crítica para início de “crazes”. Ainda segundo Rapra (2002), há uma razão simples para a ineficácia do parâmetro de solubilidade em classificar a agressão de ESC. Ele é derivado da termodinâmica e representa um efeito de equilíbrio: a taxa de ataque de um fluido não se

enquadra nessa condição. O mesmo é verdadeiro para qualquer função termodinâmica relacionada. Hansen (2002) observou que líquidos com parâmetros de solubilidade e volume molar semelhantes poderiam ter efeitos de ESC totalmente diferentes em um dado polímero. Ele concluiu que moléculas lineares tinham ação mais efetiva do que moléculas com estrutura complexa, por exemplo, contendo anéis aromáticos. Em suas correlações, ele utilizou além do parâmetro de solubilidade e volume molar, um termo representante da forma da molécula do líquido.

Uma conclusão incontestável, entretanto, é que o crescimento de "craze" ambiental é controlado pelo fluxo do fluido. Viscosidade e habilidade de molhamento têm sido consideradas como possíveis critérios para a determinação do potencial de ação do fluido (MOET et al., 1980).

Polímeros amorfos e cristalinos mostram susceptibilidade a ESC, mas geralmente os amorfos (polímeros vítreos) exibem uma maior tendência a este tipo de falha, o que pode ser explicado pela estrutura relativamente "aberta", facilitando a permeação do fluido (SCHEIRS, 2000).

A resistência à ESC de polímeros estirênicos sob a ação de agentes como óleos hidrocarbonetos (óleo de cozinha) é de particular importância, devido ao alto emprego desses materiais, como por exemplo, ABS e HIPS em refrigeradores. Tem-se, no entanto, a susceptibilidade desses polímeros à ação daqueles agentes. Para realização de testes simulando tais agentes, utiliza-se uma mistura de 50% de ácido oléico com 50% de óleo de oliva ou algodão, como fluido (SCHEIRS, 2000).

Moet et al. (1980) observaram que, mesmo fluidos considerados inertes, sob alta pressão hidrostática, podem exercer influência nos efeitos de *stress cracking*, facilitando a formação de "crazes" e propagação de trincas em certos polímeros amorfos, quando esses são submetidos a um teste tênsil. Como explicação, ele sugeriu que embora a pressão diminua a quantidade de "vazios" no sólido polimérico, o que tende a retardar o fenômeno de ESC, ela também atua favorecendo a dinâmica de transporte de fluido para o interior do polímero e essa segunda ação da pressão tende a prevalecer sobre a primeira. Em seus estudos foi utilizado o poliestireno como polímero de teste e o óleo de

silicone como fluido ambiental. Em outro estudo, Kramer et al. (1982) observaram comportamento semelhante submetendo o poliestireno a diferentes pressões de CO<sub>2</sub>. Eles observaram que embora o CO<sub>2</sub> não seja agente de "craze" em baixas pressões, (1atm), passa a atuar como tal em altas pressões e atribuíram isso ao efeito plastificante do CO<sub>2</sub>.

### **2.3.1 Testes para avaliação de falha por ESC**

Devido ao crescente uso de materiais poliméricos em aplicações de engenharia, têm surgido numerosas combinações polímero/meio externo que podem levar a falha por ESC. Algumas vezes, essa é proporcionada por uma condição complexa de tensão; em outras, há presença de tensões internas suficientes para iniciar a fratura frágil (BIRLEY et al., 1992).

Há uma grande variedade de ensaios para avaliação de ESC. Deve haver uma criteriosa seleção do método mais apropriado, levando-se em conta: o propósito do teste; as características do ambiente de serviço do polímero; as conseqüências de uma possível falha repentina; outros fatores secundários (MAXWELL et al., 2000). Algumas técnicas são bem específicas para certas combinações de polímeros e meios externos e, freqüentemente, a avaliação dos danos é ainda subjetiva e, raramente, quantitativa. Variáveis independentes típicas para testes de ESC são:

- sistemas de tensão: tensões externas (tensão, flexão, torsão, ou tensão surgida a partir de uma pressão interna em recipientes) podem ser aplicadas ou pode-se submeter um componente moldado ao meio sem aplicação de tensões externas, para que sejam avaliados os efeitos das condições de processamento como tensões internas em ESC. Se uma carga externa é aplicada, a avaliação pode ser feita a partir de uma tensão constante (fluência) ou deformação constante (relaxação) (BIRLEY et al., 1992). Os testes sob deformação constante são mais comumente usados por serem mais econômicos, com baixo investimento em equipamentos. A sua principal limitação é quanto à relaxação que os polímeros sofrem, causando uma grande redução, no decorrer do tempo, no valor da tensão inicialmente aplicada. Se



houver possibilidade de existência de cargas cíclicas em serviço, essas deverão ser consideradas durante os testes (MAXWELL et al., 2000).

- temperatura: pode-se ter como alternativas o teste sob temperatura constante e aquele com variação sistemática e/ou intermitente da temperatura (BIRLEY et al., 1992). Em alguns testes, como em garrafas, a temperatura é elevada para acelerar a agressividade do líquido. Mas isso não pode ser generalizado, já que em algumas combinações polímero/líquido, o aumento da temperatura favorece a difusão do líquido para o interior do polímero, resultando em plastificação superficial ou mesmo inchamento, causando efeito contrário (MAXWELL et al., 2000).

- dimensões da amostra: sob condições ideais, as dimensões devem ser consistentemente mantidas. Quando isso não é possível, a medição das dimensões deve ser obtida, já que a espessura, por exemplo, determinará a magnitude das tensões aplicadas em um teste sob deformação constante.

- história de processamento: os efeitos de tensões internas e orientação, induzidos como resultado do processamento por diferentes métodos, ou por uso de diferentes condições de fabricação, devem ser cuidadosamente controlados e a comparação entre resultados obtidos a partir de amostras com diferentes histórias de processamento deve ser feita com extremo cuidado (BIRLEY et al., 1992). Quando um polímero de distribuição de tensões residuais desconhecida é exposto por um período específico a um ambiente agressivo, a existência ou não de "crazes" ou trincas na superfície indicará se a tensão estará ou não acima de um valor crítico nessa região (MAXWELL et al., 2003).

- ambiente: concentração do meio externo, tempos de exposição e condições de contato, por exemplo: imersão total em líquido, ou uma imersão simples cíclica, permitindo a evaporação do líquido.

Os parâmetros avaliados em cada teste são muitos e variados. Esses podem incluir: mudanças em peso e dimensões, que caracterizam interações físicas que podem ou não levar à fragilização sob determinadas condições; sinais visíveis de danos, como "crazes", branqueamento, fratura e delaminação da amostra; e dados de falha, como tempo para surgimento de fissuras ou para

ocorrer fratura e deformação crítica. Muitos desses testes se restringem na avaliação da influência de grupos de variáveis independentes selecionados, impossibilitando um entendimento geral dos mecanismos envolvidos no fenômeno de ESC (BIRLEY et al., 1992).

Outras técnicas mais sofisticadas, baseadas no princípio de deformação constante, estão relacionadas à existência de um parâmetro crítico de deformação ( $\epsilon_c$ ) ou tensão ( $\sigma_c$ ) em materiais plásticos, que descreve o grau mínimo de deformação ou tensão em que a falha por ESC pode ser antecipada. Aparatos, tal como relaxômetro de flexão (deformação por dobramento), podem ser usados para obtenção de dados relacionando a deformação crítica com combinações polímero/ambiente. Medidas de força podem ser traduzidas em dados de relaxação de tensão, determinando assim a deformação crítica. Ocorre um aumento significativo na taxa de relaxação quando "crazes" são formadas, indicando que a deformação crítica foi excedida (BIRLEY et al., 1992). Cho et al. (1998) observaram que, acima da tensão crítica o poliestireno imediatamente iniciou o processo de formação de "crazes" em vapor de freon, evidenciando o mecanismo de *stress cracking*. Abaixo da tensão crítica ocorreu apenas inchamento no polímero.

Para investigar a resistência dos materiais poliméricos à degradação por *stress cracking* alguns ensaios foram desenvolvidos, como por exemplo: DIN 53449/ partes 1-3; ISO 6252; ISO 4599; ISO 4600; ASTM D 1693-80; ASTM D 2552-80; ASTM 2561-84 (VOLLRATH, 1992). Um dos primeiros testes de ESC foi o Bell Telephone, em que amostras contendo um defeito linear induzido são imersas, dobradas, em um meio químico, uma solução de Igepal® - alquil aril polietileno glicol, sendo a análise feita pela verificação da existência de danos permanentes no polímero (BIRLEY et al., 1992).

Mais recentemente, Hough et al. (1996) propuseram como métodos de avaliação de falha por ESC: (1) ensaio de fluência monotônica, semelhante ao teste sob baixa taxa de deformação utilizado por muitos anos pela indústria de metais para testes de fratura sob corrosão e tensão e fragilização por hidrogênio. Entretanto, no ensaio de fluência monotônica monitora-se a variação da deformação com uma taxa de tensão constante aplicada. Atribui-se

como o início do fenômeno de ESC o ponto onde se dá o afastamento entre a curva do ensaio realizado no ambiente agressivo e a curva do ensaio realizado no ar. Para polímeros transparentes, foi observado que o afastamento corresponde exatamente ao início do aparecimento de "crazes" visíveis na superfície do material de teste. Eles classificaram esse método como de alta resolução e discriminação quanto à agressividade relativa de fluidos, tendo como grande vantagem, a realização de ensaios acelerados; (2) ensaio de microdureza obtendo-se a variação da dureza superficial com o tempo de exposição ao fluido, revelando-se importante na determinação da compatibilidade fluidos/polímero, incluindo extração e absorção. Não se obteve correlação consistente com o ensaio de fluência monotônica.

Utilizando o mesmo critério para início do fenômeno de ESC adotado por Hough no ensaio de fluência monotônica, Al Saidi et al. (2003) realizaram testes de relaxação com vários líquidos e polímeros diferentes, variando a deformação e tensão iniciais. Eles concluíram que há diferentes mecanismos de propagação de ESC, e em alguns casos não há qualquer plastificação e amolecimento do polímero pelo solvente como constatado pelo ensaio de ganho de massa pelo tempo de imersão no líquido. Esse foi o caso do policarbonato (PC) em álcool isopropílico, no qual o fenômeno de ESC foi atribuído ao surgimento de "crazes" a partir de vazios na superfície. Para outros líquidos houve difusão para o interior do polímero.

## **2.4 Tensões Internas**

Produtos moldados por injeção frequentemente empenam após ejeção do molde, devido às tensões desenvolvidas durante o processamento (ZHANG, 2003). O termo tensões internas é utilizado na literatura para descrever dois diferentes fenômenos. O primeiro para tensões geradas durante o processamento de materiais devido à existência de um gradiente de temperatura durante o resfriamento, também chamado de tensão residual (WHITE, 1984). Durante o resfriamento o polímero sofre contração, e as taxas de resfriamento são diferentes ao longo da espessura do produto. Quando o polímero inicia o resfriamento, as camadas próximas à superfície externa, em

contato com o molde, sofrem contração e solidificam, enquanto que o restante do material está ainda aquecido, livre para contrair. Quando as camadas internas resfriam, a contração dessas é impedida pelas camadas externas que já se encontram rígidas, ocasionando um perfil de tensionamento geralmente compressivo na superfície e tênsil internamente. Esse fenômeno é também conhecido por tensão interna induzida termicamente (ZHANG, 2003).

Devido à dificuldade de remoção de algumas peças do molde de injeção, há a necessidade de submetê-las a esforço físico para a extração ser possível. Esse processo pode reverter o perfil de distribuição de tensões residuais formado durante o resfriamento (SANDILANDS et al., 1980).

Alguns autores citam dois tipos de tensão residual: (1) tensão residual induzida termicamente, já descrito, e; (2) tensão residual induzida por fluxo: no estado fundido, quando as moléculas do polímero não estão tensionadas, elas tendem a alcançar o equilíbrio, encolhendo aleatoriamente. Durante o processamento as moléculas sofrem a ação de cisalhamento e alongação, adquirindo orientação no sentido do fluxo. Se ocorrer a solidificação antes das moléculas sofrerem completa relaxação, readquirindo o estado de equilíbrio, a orientação molecular permanecerá no produto, gerando assim tensão residual.

Para o outro fenômeno, que é muito comum na metalurgia física, o termo tensão interna é utilizado para a tensão que não desaparece após remoção do esforço sobre o material, como consequência de processos não-elásticos. Nesse caso utiliza-se como sinônimo para tal fenômeno o termo tensões internas induzidas por deformação (WHITE, 1984).

A partir de ensaios de extensão uniaxial em amostras de poliestireno, na velocidade de alongamento de 50mm/min, Sandilands et al. (1980) observaram que as "crazes" formadas não alcançaram a superfície, apenas permanecendo internamente. Esse resultado foi atribuído ao perfil de tensão residual resultante. Sendo tênsil internamente e compressivo na superfície, devido às condições de moldagem.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais

**3.1.1** Polímero: poliestireno "cristal" Styron 649D, "grade" de injeção, sintetizado pela Dow Chemical Company. Não foi realizada qualquer aditivação extra para moldagem dos corpos-de-prova, ou seja, os aditivos antidegradação contidos no polímero são apenas os adicionados na fábrica de origem.

**3.1.2** O agente tensoativo utilizado foi o butanol P.A, selecionado a partir de informações da literatura, que o classificam como agente moderado de ESC para o PS. Testes preliminares realizados com o butanol e outros fluidos favoreceram à sua escolha.

#### 3.2 Preparação das amostras

As amostras de PS foram moldadas por injeção, na CANDE, empresa situada no distrito industrial de Campina Grande, no formato de corpos de prova para testes de tração (ASTM D638), com espessura de 3,1mm. A temperatura e a pressão de moldagem foram 190°C e 60kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente. A Figura 8 ilustra o formato e dimensões do corpo-de-prova.

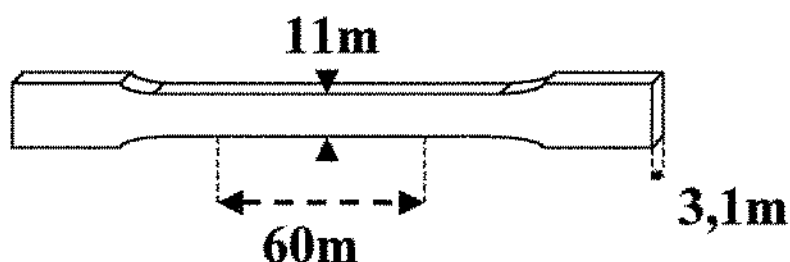


Figura 8 - Formato do corpo-de-prova obtido por injeção.

Foram obtidos quatro tipos de amostras, a partir de diferentes condições de resfriamento e preenchimento do molde:

**3.2.1** = 25°C – Cujas regulagens foram feitas a partir da temperatura da água de resfriamento do molde (condição 1);

Errata:		
Figura	Onde se lê unidade em	Leia-se
8	m (metro)	mm (milímetro)

**3.2.2** = 25°C(temperatura do molde) seguido de recozimento a 76°C por 3 horas, objetivando um menor nível de tensões internas para as amostras (condição 2);

**3.2.3** = 7°C – Neste caso, utilizando água gelada, a aproximadamente 7°C, para resfriamento do molde, proporcionando um maior nível de tensões internas às amostras (condição 3).

**3.2.4** = 25°C – As condições de temperatura foram as mesmas da (condição 1). No entanto, estas amostras foram as únicas confeccionadas via injeção dupla (presença de linhas de solda). Foi observado um certo nível de rugosidade superficial, diferentemente das anteriores (condição 4).

### **3.3 Exposição das amostras à radiação UV**

A radiação ultravioleta foi gerada por de lâmpadas fluorescentes cleo-65 80W-R, utilizadas para bronzamento artificial. As lâmpadas foram dispostas de forma a proporcionar uma distribuição uniforme da radiação. As amostras foram posicionadas horizontalmente, sustentadas por duas hastes metálicas, e irradiadas em um lado apenas. A estrutura de exposição foi coberta por um plástico preto para evitar a emissão da radiação para o ambiente além das amostras, como também para minimizar a irradiação dessas após reflexão da luz nas paredes vizinhas. O ambiente de exposição foi mantido na temperatura de  $23 \pm 2$  °C. A distância entre as amostras e a fonte de radiação foi de aproximadamente 75mm. Para um tempo de exposição à radiação definido, este foi cumprido ininterruptamente, exceto para a troca de lâmpadas, que foi realizada a cada 60 dias. A Figura 9 mostra o ambiente de exposição.

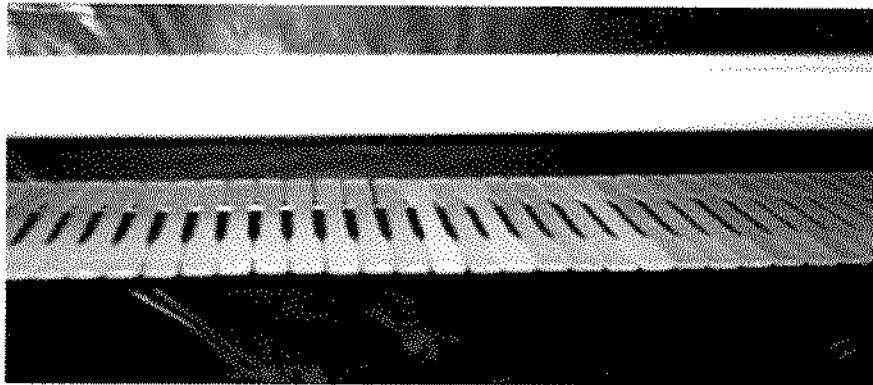


Figura 9 - Câmara de exposição à radiação UV.

### 3.4 Experimentos

#### 3.4.1 Avaliação da fotodegradação via desempenho mecânico

Amostras de poliestireno (condição 1) foram expostas à radiação UV por 60 dias, com remoção periódica de 5 amostras a cada 10 dias, para realização de testes de tração. Esse experimento objetivou verificar os efeitos da fotodegradação sobre o PS e a escolha dos tempos de exposição à UV de amostras a serem expostas ao butanol. Os ensaios de tração foram realizados na máquina Universal LLOYD LR 10K, operando na velocidade de 5mm/min. Foram obtidos dados de resistência tênsil, deformação na ruptura e módulo de Young.

A resistência tênsil foi obtida pela razão entre a força máxima e a área inicial do corpo-de-prova. A força máxima, em todos os ensaios realizados com o PS, correspondeu à força registrada no ponto de ruptura, ou seja, a resistência tênsil e a tensão de ruptura são análogos nesse caso.

O registro da deformação foi obtido diretamente do equipamento, a partir do deslocamento das garras, não sendo utilizado extensômetro. A deformação percentual na ruptura foi determinada pela razão entre o deslocamento total da garra e o comprimento útil do corpo-de-prova. O comprimento útil foi definido ser de 60mm. Para alguns corpos-de-prova, devido alguma deficiência no momento de fixação nas garras do equipamento, houve deslocamento sem registro de força, ou seja, fornecendo um falso valor

de deformação final. Para esses casos foram feitas correções, subtraindo-se o valor do deslocamento final do inicial. Esse último sendo considerado o ponto a partir do qual começou a haver registro de força. Esse dado foi coletado nas curvas registradas no programa de computador, acoplado ao equipamento de ensaios. Tal procedimento foi repetido em todos os testes posteriores de tração.

### **3.4.2 Massa Molar com o tempo de envelhecimento**

Foram determinadas as variações na massa molar do PS com o tempo de exposição à UV, mediante ensaio de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), na BRASKEM/POLIALDEN em Camaçari. Foi adotado como procedimento a análise do material da superfície exposta à radiação UV, já que há um perfil degradativo ao longo da profundidade da amostra. Sendo assim, o material coletado para tais análises foi removido desde a superfície exposta até uma profundidade de 0.2mm, de acordo com o procedimento adotado por Rabello (1997). O solvente utilizado foi o tetrahydrofurano e a temperatura de ensaio foi 135°C. As amostras foram: PS virgem – dos grânulos de polímero e da superfície do corpo-de-prova; PS fotodegradado – da superfície de corpos-de-prova submetidos a 10, 30 e 60 dias à radiação UV. Para remoção das camadas superficiais, foi utilizado um equipamento com precisão de 0.05mm, o qual foi confeccionado para essa finalidade. Foram utilizadas amostras em duplicata, obtendo-se além das curvas de distribuição de massa molar, os valores de massa molar  $M_n$  (numérica média) e  $M_w$  (ponderal média).

### **3.4.3 Determinação do teor de material reticulado**

As amostras utilizadas nos ensaios de SEC também foram submetidas ao ensaio para determinação do teor de gel, ou material reticulado. Cada amostra foi diluída em clorofórmio por, no mínimo, 48 horas, na temperatura ambiente, em uma concentração de aproximadamente 0.01g/cm<sup>3</sup>. Após esse tempo, foi feita a filtração à vácuo e secagem em estufa a 60°C. Com a massa de polímero retida no filtro, determinou-se o percentual não diluído, o que corresponde ao teor de gel.



### **3.4.4 Exposição ao butanol sem tensionamento externo**

Foram expostas 30 amostras de PS virgem (condição 1) ao butanol para determinação da resistência mecânica e deformação com o tempo de exposição ao líquido. O objetivo inicial era fazer a remoção de 5 amostras a cada 5 dias, totalizando 30 dias de experimento. Entretanto, com a constatação da manutenção das propriedades com até 15 dias, os demais intervalos de remoção foram dilatados para o alcance de 53 dias de exposição. As amostras de PS foram totalmente imersas em um recipiente fechado contendo butanol, na temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

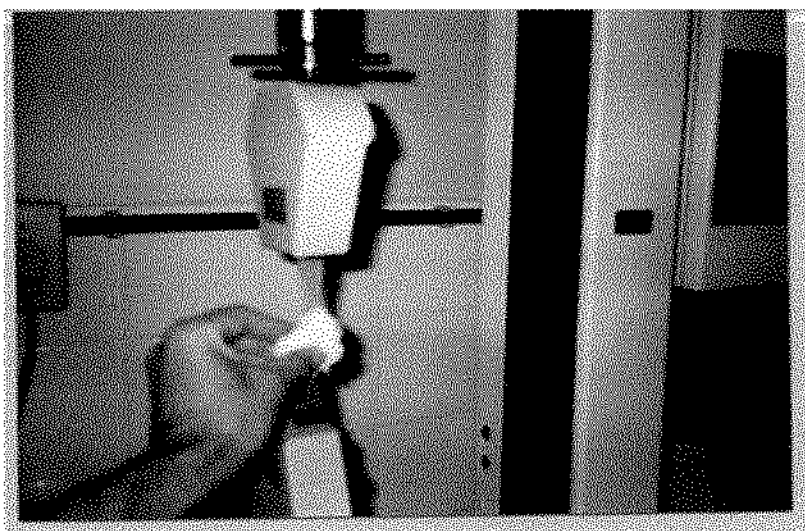
Posteriormente, utilizando amostras da (condição 4), foi feito o acompanhamento do desempenho mecânico, mediante ensaio de tração, com o tempo de exposição ao butanol, em diferentes temperaturas: 23, 40 e  $60^{\circ}\text{C}$ . Foram empregadas amostras de PS virgem e fotodegradado por 10 e 30 dias.

### **3.4.5 Experimentos de Relaxação**

Um experimento de relaxação foi adotado como forma de verificação da sensibilidade das amostras de PS virgem e fotodegradado sob condições mais severas em ESC, nesse caso com a presença de tensões externas. Para utilização desse experimento foram necessários testes preliminares para padronização. Como tentativa inicial foram realizados ensaios de relaxação a partir do alcance de uma dada deformação da amostra previamente informada ao equipamento. Foi observada uma grande variabilidade entre os ensaios, o que foi atribuído à imprecisão do equipamento em registrar pequenas deformações, já que um grande percentual dos registros era mais devido à acomodação das amostras sob ensaio do que deformações reais delas. Isso se refletia em grandes diferenças entre os valores de força registrados no equipamento, mesmo para deformações iguais.

O experimento de relaxação adotado para continuidade da pesquisa consistiu em registrar a variação da força a partir de um valor inicial pré-definido, mantendo-se a deformação constante por um dado intervalo de tempo.

Para cada tipo de amostra, ou seja, PS virgem e fotodegradado (10 e 30 dias), foram realizados ensaios de relaxação a partir de diferentes forças previamente aplicadas. Os valores iniciais das forças<sup>2</sup> foram escolhidos de acordo com o comportamento da curva tensão-deformação para tais amostras. Para atingir tais valores, a velocidade de alongamento foi fixada em 0.2mm/min. Para cada pré-carga, foram realizados ensaios com as amostras submetidas ao fluido agressivo, no caso o butanol, e com amostras sem o fluido. A aplicação do líquido foi feita manualmente durante o ensaio com o auxílio de um tecido umedecido, tendo-se a atenção de não deixar secar a face da amostra, já que o butanol é altamente volátil. O líquido foi aplicado em apenas uma face da amostra, identificada a partir de marcas de moldagem, a qual coincide, para as amostras fotodegradadas, com a face exposta à radiação UV. O tempo de ensaio de relaxação, após alcance da pré-carga, foi fixado em 20 minutos. Para cada condição foram utilizadas duas ou três amostras. A Figura 10 apresenta a metodologia de aplicação do butanol.



**Figura 10 - Método de aplicação do butanol durante o ensaio de relaxação.**

---

<sup>2</sup> – Aqui identificadas como Pré-Carga de Relaxação.

Como dados do ensaio de relaxação foram obtidos:

1- a taxa de relaxação, que é dada pela razão entre a variação das forças no início e final do ensaio e o tempo do ensaio, que é de 20 minutos se a amostra não sofrer ruptura, ou o tempo de ruptura caso isso aconteça;

2- a informação de ruptura ou não durante o ensaio;

3- comparação de resultados entre amostras ensaiadas com e sem butanol;

4- comparação entre resultados obtidos com amostras de PS virgem e fotodegradado;

5- informações sobre o que ocorre visualmente com a amostra durante o ensaio.

As amostras que não sofreram ruptura durante o ensaio de relaxação foram posteriormente, após a retirada da pré-carga, submetidas ao ensaio de tração, na velocidade de 5mm/min.

Para execução dos ensaios de relaxação foram utilizadas amostras da (condição 3) de moldagem. Foram empregadas pré-cargas desde 100 a 900N durante os ensaios. A Tabela 2 apresenta a correspondência entre pré-carga, em Newton, e a tensão sobre o material, em MegaPascal, a partir da consideração de uma área de secção transversal média inicial, obtida a partir da medição em vários corpos-de-prova.

Tabela 2 - Correspondência entre Pré-Carga de Relaxação e tensão sobre a amostra.

Pré-Carga(N)	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Tensão(MPa)	3,1	6,2	9,2	12,3	15,4	18,5	21,6	24,7	27,7

### **3.4.6 Relaxação de Tensão em diferentes tempos de ensaio**

Foram realizados ensaios com o mesmo procedimento apresentado na seção 3.4.5, exceto pela diferença nos tempos adotados que, nesse caso, foram 10 e 30 minutos. Amostras que não sofreram ruptura, também foram submetidas posteriormente ao ensaio de tração, na velocidade de 5mm/min.

### **3.4.7 Ensaio de Tensão-Deformação em diferentes taxas de deformação**

Amostras de PS (condição 2) - virgem e fotodegradado por 10 e 30 dias foram submetidas a ensaios de tração nas velocidades de alongamento de 0.1, 0.5, 1 e 5mm/min, na presença e ausência de butanol. O líquido foi aplicado de acordo com a indicação da Figura 10. Foram obtidos os dados de resistência tênsil, módulo de Young e deformação na ruptura.

### **3.4.8 Macrofotografia, microscopia ótica de reflexão e microscopia eletrônica de varredura**

Foram feitas imagens pelas técnicas de macrofotografia, microscopia ótica de reflexão e microscopia eletrônica de varredura, buscando-se a elucidação de alguns comportamentos verificados durante os ensaios previamente realizados com as amostras.

No ensaio de microscopia ótica, realizados no DEM da UFCG, foram feitas imagens apenas das superfícies expostas à radiação e das opostas a essas. A caracterização foi realizada em um microscópio Olympus acoplado a uma câmera fotográfica. As micrografias foram obtidas após os ajustes adequados de aumento, incidência de luz, tempo de exposição do filme e foco. Não foi necessária preparação especial das superfícies analisadas.

Nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que foram realizados na UFSCar, além das superfícies utilizadas para microscopia ótica, foram feitas imagens de superfícies de fratura. A caracterização por MEV foi realizada num Digital Scanning Microscope DSM 960 da Zeiss. As amostras foram metalizadas com prata e depois recobertas com uma fina camada de ouro num "Sputter Coater" (plasma de argônio) da Balzers modelo SCD 50.

### **3.4.9 Quantificação da degradação por espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-visível)**

Ensaio de espectroscopia no UV-visível em solução foram realizados no equipamento Carry-50, operando na faixa de comprimento de onda de 200nm a 900nm.

As amostras foram removidas de uma profundidade de 0.2mm da superfície dos corpos-de-prova, seguindo o mesmo procedimento de obtenção de amostras para SEC. Em seguida, elas foram dissolvidas em clorofórmio em uma concentração de 0.01g/cm<sup>3</sup> por 48 horas. Após esse tempo, foram realizados os ensaios de espectroscopia, sendo obtidos os espectros de absorção do PS virgem e fotodegradado por 10, 30 e 40 dias.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fotodegradação do PS

A Figura 11 apresenta os resultados dos ensaios de tração de amostras de PS submetidas à radiação UV (condição 1). Os dados de resistência tênsil e deformação na ruptura não sofreram significativa mudança com até dez dias de exposição à UV, embora as amostras já tenham apresentado significativa perda da transparência, adquirindo aspecto "leitoso". Entre 20 e 40 dias, os valores sofreram uma redução de aproximadamente 50% nas duas propriedades, em relação ao material não exposto, sempre havendo intensificação no amarelamento das amostras, principalmente na superfície exposta. Após 60 dias de exposição, há uma indicação de recuperação da resistência tênsil, bem como da deformação na ruptura para valores próximos a 80% dos resultados obtidos com o material não-exposto. As amostras apresentaram intenso amarelamento nesse tempo de exposição, aumentando ainda mais o contraste entre a superfície exposta e a não-exposta, o que pode ser explicado pela diminuição da transmitância devido à formação da camada degradada na superfície exposta, que atua como filtro ótico (RABEK, 1995).

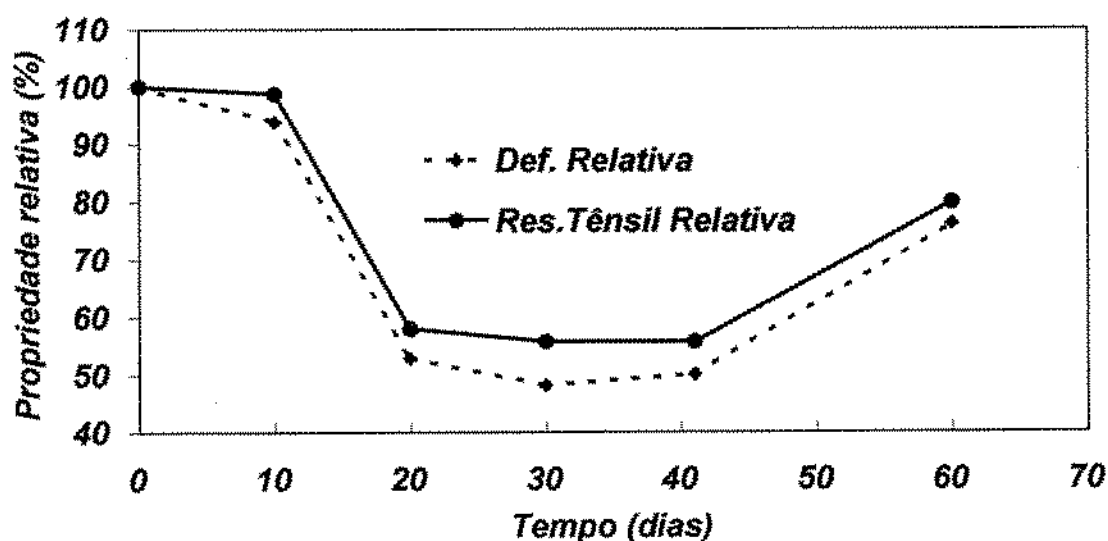
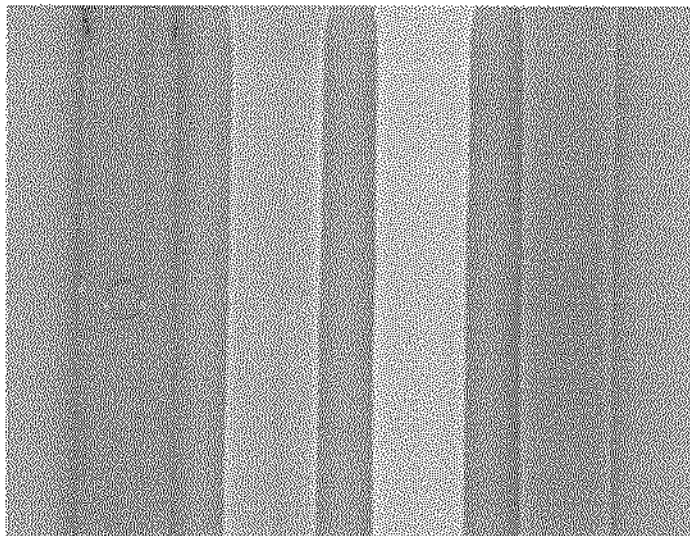


Figura 11 - Avaliação por ensaio de tração de amostras de PS submetidas à radiação UV. (Dados complementares com desvio padrão ver Anexo 1).

Na Figura 12 fica evidente a diferença de coloração entre as amostras com o tempo de exposição à UV.



**Figura 12 - Faces irradiadas de amostras submetidas a diferentes tempos de envelhecimento por UV (amostra não exposta e; exposta por 10, 30 e 60 dias - da esquerda para a direita).**

As determinações de massa molar numérica média ( $M_n$ ) e ponderal média ( $M_w$ ) por SEC evidenciaram as profundas modificações moleculares ocorridas na superfície das amostras de PS virgem e fotodegradado. A queda da massa molar numérica média com o envelhecimento indica que houve cisão molecular. Há também queda em  $M_w$ , indicando que não há significativa reticulação. Os dois valores no tempo zero são da superfície da amostra de PS virgem e dos grânulos do polímero. Para esse último, foram registrados maiores valores de massa molar, indicando que já durante a moldagem dos corpos-de-prova (PS virgem) houve cisão molecular. A tendência de queda continuou com o tempo de exposição à radiação UV. A Figura 13 apresenta esses dados.

As curvas de distribuição de massa molar indicam o deslocamento para menores valores com o progresso do tempo da fotodegradação (Figura 14).

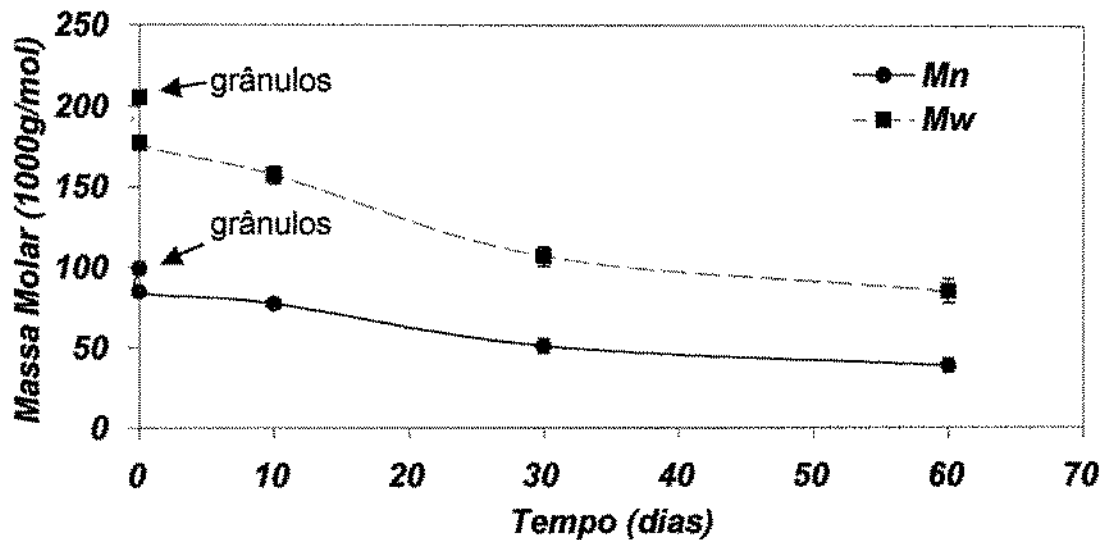


Figura 13 - Dados de massa molar numérica média (Mn) e ponderal média (Mw) obtidos de amostras da superfície de PS, em diferentes tempos de exposição a radiação UV. (Dados complementares ver Anexo 1).

As curvas de distribuição de massa molar indicam o deslocamento para menores valores com o progresso do tempo da fotodegradação (Figura 14).

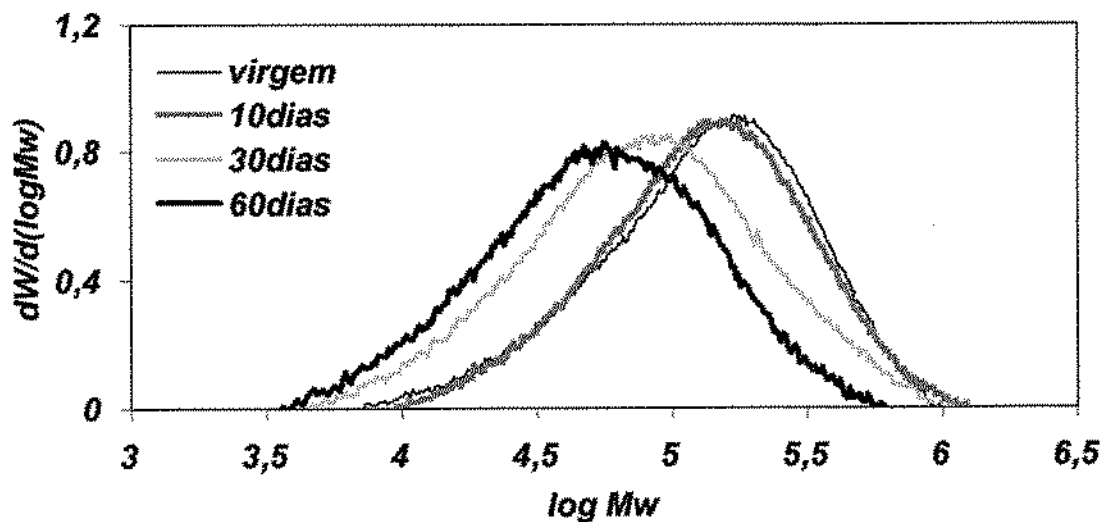


Figura 14 - Curvas de distribuição de massa molar com o progresso do tempo de exposição a radiação UV.

A partir da determinação da massa molar por SEC, O'Donnell et al. (1994) compararam dados obtidos com o PS virgem e exposto à radiação UV em laboratório, simulando o espectro ultravioleta solar, por seis semanas. Foi

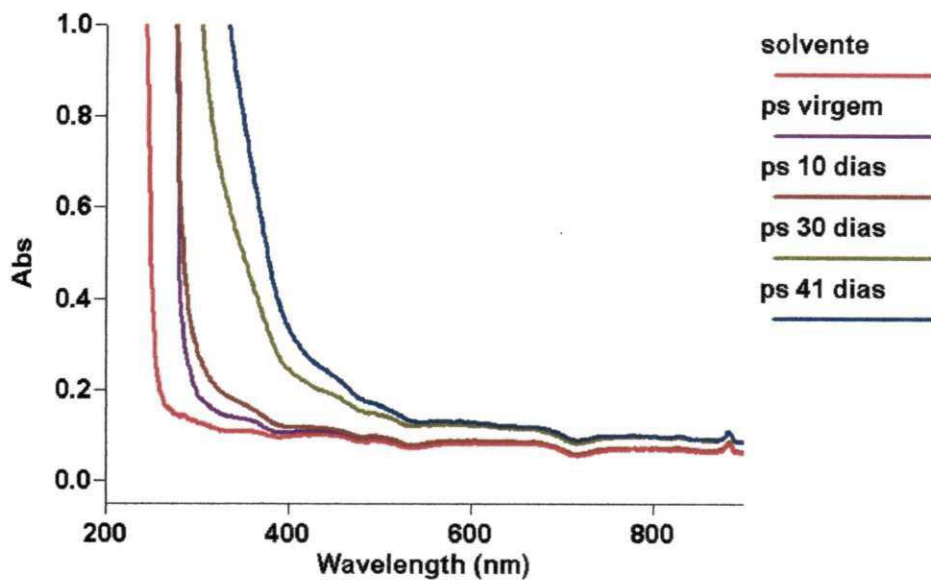


observada uma redução significativa na massa molar com o envelhecimento, embora tenha havido o alargamento na distribuição com o aumento de frações de alto peso. Também foi destacada a importância da fração de baixa massa molar formada na deterioração das propriedades do polímero. Bottino et al. (2003), utilizando condições de exposição semelhantes em filmes de PS, conseguiram identificar duas etapas do processo degradativo. Uma inicial, com predominância de cisão molecular, em que o índice de polidispersidade tendeu a dois, e uma segunda etapa em que houve tanto cisão quanto reticulação, ou ramificação molecular.

A partir dos dados apresentados nas Figuras 13 e 14, pode-se atribuir à cisão molecular como a causa da queda na resistência tênsil e deformação na ruptura do PS exposto à radiação UV. Uma aparente contradição é quanto ao dado obtido após 60 dias de exposição, quando foi registrada uma recuperação nas propriedades mecânicas, apesar de os testes de SEC indicarem intensa cisão molecular. Pode-se utilizar a explicação dada por Rabello (1997), que após obter resultados semelhantes em estudos de envelhecimento com polipropileno, considerou que em amostras expostas por tempos prolongados, a camada degradada apresenta-se parcialmente destacada do restante do material e, portanto, incapaz de transmitir tensões da superfície para o interior. Segundo O'Donnell et al. (1994), em uma peça espessa em que a difusão de oxigênio é lenta, a degradação no interior será bem menor do que na região próxima à superfície. Portanto uma possível justificativa da recuperação ocorrida é que em longos tempos de exposição, a superfície degradada destaca-se do material, não transmitindo tensões, e a parte interna que permanece relativamente intacta do processo degradativo é responsável pelo valor final da resistência. Os resultados de SEC mostram apenas as mudanças ocorridas na superfície.

Dois aspectos observados durante a manipulação das amostras fotodegradadas por 60 dias sugerem uma segunda explicação para o comportamento mecânico apresentado. Um foi o desempenho após imersão em querosene por tempo superior a 24 horas. Nesse caso, não houve qualquer plastificação na superfície exposta à radiação, ao contrário de amostras

envelhecidas por menores intervalos de tempo, que apresentaram tal fenômeno. O outro foi a grande dificuldade na remoção de material da superfície para realização de testes de SEC. Geralmente quando ocorre intensa cisão molecular, há uma tendência de fragilização e pulverização durante essa atividade, o que não aconteceu para as amostras expostas por 60 dias. Pelo contrário, foi constatada uma alta rigidez. Esses aspectos são típicos da predominância de reticulação. Tais observações se opõem aos resultados obtidos por SEC que apresentaram redução no valor de ( $M_w$ ). Uma justificativa para tal contradição é a filtração da solução de PS necessária antes do ensaio, que remove o material reticulado existente, para evitar a obstrução das colunas do equipamento. Durante a realização dos ensaios para determinação do teor de material reticulado, foi possível observar que as amostras fotodegradadas por 30 e 60 dias ainda continham partículas suspensas no solvente após o tempo destinado à dissolução, indicando a presença de gel, ou seja, material reticulado, sendo o maior teor verificado (qualitativamente) para a amostra fotodegradada por 60 dias. A tentativa de quantificar o percentual mássico de material reticulado não foi adequada, devido ao erro proporcionado pela alta higroscopicidade do papel de filtro. Foi claramente observado para a amostra fotodegradada por 60 dias, após secagem, que havia um considerável teor de material de coloração marrom retido. O aumento da absorbância na faixa do UV-visível com o tempo de exposição à radiação UV pode ser um indicativo da presença de material suspenso na solução (Figura 15).



**Figura 15 - Curvas de absorvância na faixa do UV-visível do PS em vários tempos de exposição à radiação a UV.**

A Figura 16 ilustra, em dois comprimentos de onda específicos, que a fotodegradação causou o aumento da absorvância. Isso pode também ser um indicativo de mudanças estruturais e químicas. Kaczmarec et al. (2000) associaram a mudança na absorvância do poliestireno no comprimento de onda de 312nm com a concentração de duplas ligações conjugadas formadas na estrutura sendo, portanto, uma forma de quantificação do nível de amarelamento da amostra.

Portanto, uma outra explicação para a recuperação na resistência tênsil após 60 dias de envelhecimento seria a intensa reticulação ocorrida, predominando sobre a cisão, que também ocorreu, como registrado no teste de SEC. Apesar da verificação da presença de material particulado suspenso em clorofórmio para a amostra fotodegradada por 30 dias, o que indica também a presença de gel, o percentual formado não deve ter sido representativo em relação à cisão molecular. A partir dos dados mecânicos, pode-se supor que só a partir dos quarenta dias de exposição à radiação UV é que a rede de reticulações tenha preponderado sobre a quebra molecular.

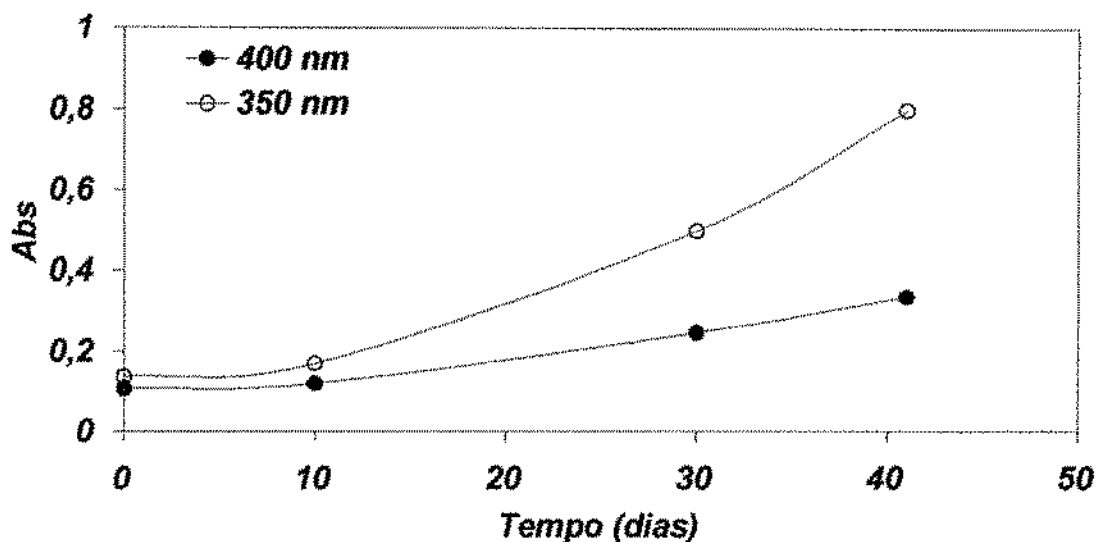


Figura 16 - Absorbância com o tempo de exposição à UV nos comprimentos de onda de 350nm e 400nm.

Após os ensaios de tração, as amostras rompidas foram inspecionadas visualmente, tendo sido observado que o PS virgem e fotodegradado por 10 dias foram os únicos que continham "crazes". Apesar da diminuição da visibilidade, devido à perda de transparência com o tempo de exposição, se existissem "crazes" em tamanhos visíveis a olho nu, elas teriam sido identificadas, como foram posteriormente em ensaios de relaxação com amostras fotodegradadas por 30 dias. Uma possível explicação é que a tensão crítica para início das "crazes" não foi alcançada para essas amostras, havendo a ruptura devido à concentração de tensão gerada pela degradação fotoquímica. Uma exceção poderia ser o PS fotodegradado por 60 dias, o qual alcançou maiores valores de tensão, que poderiam superar o patamar crítico para início de "crazes". Mas, nesse caso, há total impossibilidade de visualização devido ao intenso amarelamento superficial. A inspeção visual como critério para determinação do início de "crazes" é citada por vários autores. Gusler et al. (1997) utilizaram-na com auxílio de um feixe de luz para avaliar a influência do envelhecimento físico na formação de "crazes" no PS e no copolímero de estireno-acrilonitrila. Maxwell et al. (2003), utilizaram o mesmo procedimento na detecção de "crazes" em estudos envolvendo a imersão de amostras de PMMA em diferentes líquidos agressivos.

A partir dos resultados de tensão-deformação obtidos com amostras submetidas a diferentes níveis de envelhecimento em laboratório, foram escolhidos os seguintes tempos de exposição para continuidade aos experimentos: 0 (PS virgem), 10 dias e 30 dias.

## **4.2 Exposição ao butanol, sem tensão externa**

### **4.2.1 Resultados com o PS virgem (condição 1), a 23°C.**

De acordo com o planejamento inicial, os ensaios de imersão prévia em ambiente agressivo, com posterior avaliação mecânica, seriam os únicos realizados com PS virgem e fotodegradado quanto à susceptibilidade ao *stress cracking*. Para isso, amostras de PS virgem foram confeccionadas em diferentes condições de resfriamento, visando à determinação da influência do nível de tensões internas nesse fenômeno, além do nível de degradação fotoquímica. Esperava-se que os resultados dos testes mecânicos após a imersão das amostras fornecessem dados em uma escala que permitisse tal constatação, ou seja, um percentual de variação razoável (de pelo menos 30% em um tempo viável de ensaio) que pudesse ser atribuído ao fenômeno de ESC.

Os resultados iniciais com o PS virgem indicaram a inviabilidade dessa forma de exposição ao butanol como ensaio de ESC, devido à pequena sensibilidade apresentada. Ou seja, as amostras expostas ao butanol sem tensionamento externo durante a exposição não proporcionaram mudança significativa nas propriedades mecânicas que permitisse uma diferenciação clara, mesmo após 50 dias de exposição (ver Figura 17).

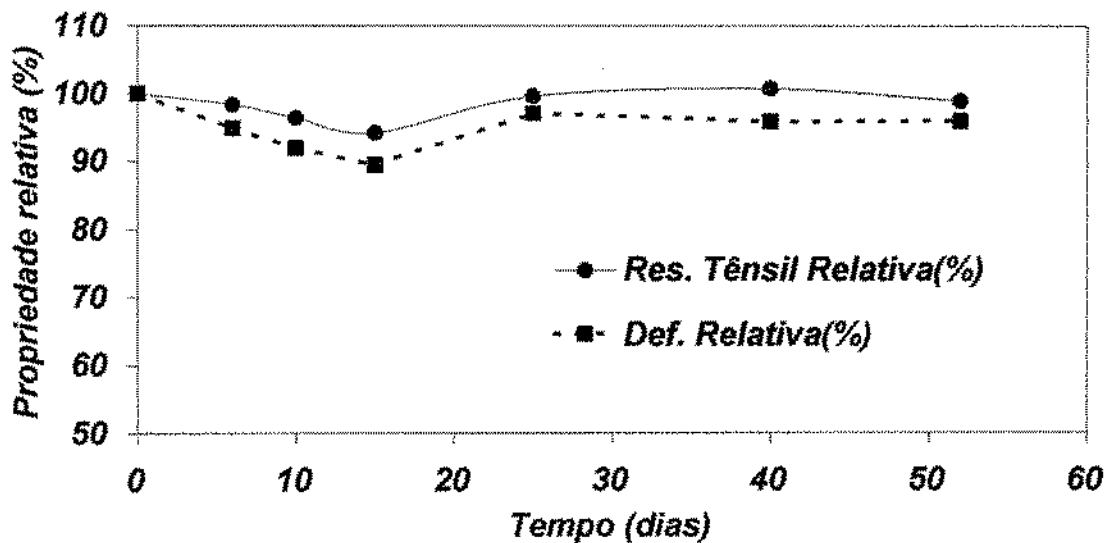


Figura 17 - Avaliação por ensaio de tração de amostras de PS virgem após imersão em butanol, por mais de 50 dias. (Dados complementares ver Anexo 2).

Por outro lado foi observada, a partir de 30 dias, uma indicação de surgimento de "crazes", quando as amostras foram iluminadas com uma lâmpada. As amostras apresentaram-se de forma brilhosa, e com a presença de riscos finos superficiais, conforme indicado na Figura 18, cujas micrografias foram obtidas por microscopia ótica de reflexão na superfície. Fica bem nítido um padrão definido de riscos paralelos com a aparência de serem de pouca profundidade. Como já comentado, apesar dessas estruturas terem sido formadas, não houve redução nos dados de ensaios mecânicos.

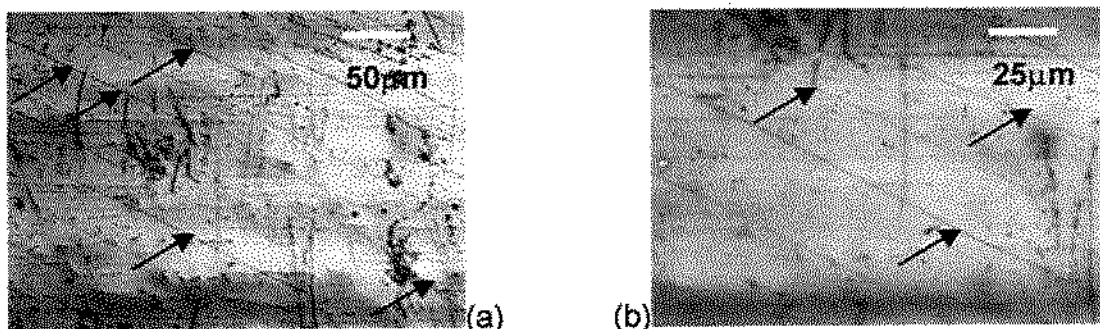


Figura 18 - PS virgem após imersão em butanol por 52 dias, mostrada com dois aumentos diferentes.

O comportamento de amostras durante o ensaio tensão-deformação para diferentes tempos de imersão pode ser observado na Figura 19. Há

grande semelhança entre as curvas, concordando com os dados de tensão de ruptura da Figura 17.

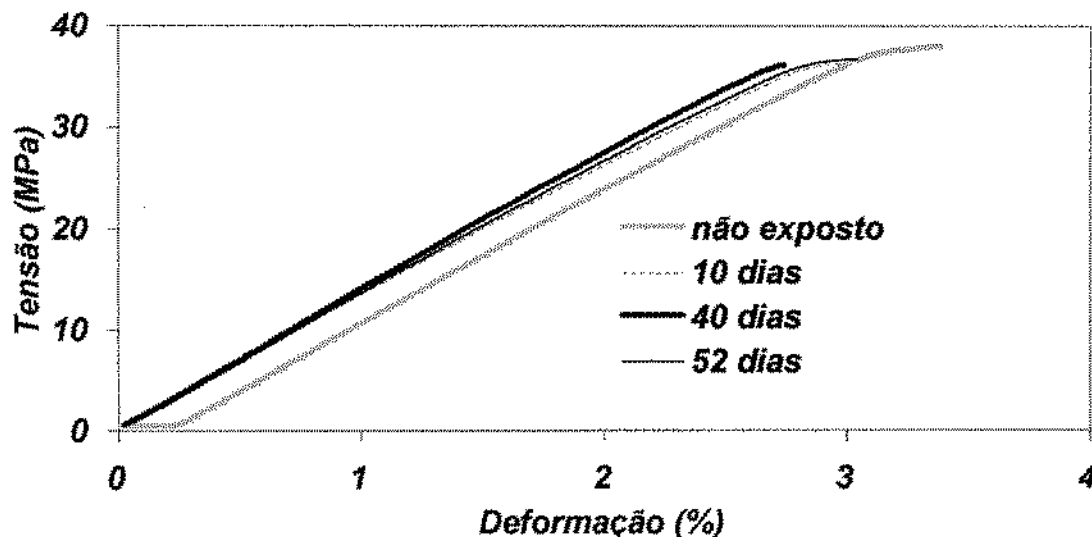


Figura 19 - Curvas tensão-deformação do PS virgem após diferentes tempos de imersão em butanol.

Não foi avaliado o comportamento de amostras da (condição 1) fotodegradadas, por meio da imersão em butanol e posterior ensaio de tração, devido principalmente aos resultados obtidos com o PS virgem, em que foi constatada a manutenção das propriedades durante o tempo de ensaio viável. Um outro motivo foi a quantidade restrita de amostras remanescentes, necessárias para os demais testes. Maxwell et al. (2003), utilizaram, com sucesso, o ensaio de imersão em líquidos de amostras de polímero obtidas por injeção, avaliando a influência do nível de tensões residuais no *stress cracking* do PMMA. Mas, nesse caso, foi avaliado, por inspeção visual, apenas se havia ou não a presença de "crazes" após 10 minutos de imersão. Não foram realizados ensaios mecânicos. Foi concluído que amostras resfriadas bruscamente, devido ao alto nível de tensões residuais, eram mais susceptíveis à ESC do que amostras resfriadas lentamente. Por outro lado, Arnold (1995) realizou estudos com amostras de PS pré-imersas em etanol em intervalos de até 30 dias. Ele verificou que ao se aumentar o tempo de pré-imersão por até 100 minutos, os ensaios de avaliação de ESC por flexão indicaram um aumento na deformação crítica para início de "crazes". Foram citadas como possíveis causas, a introdução de tensão compressiva superficial devido ao

inchamento; a plastificação da camada superficial que provoca uma rápida relaxação de tensão; ou a plastificação e eliminação de defeitos superficiais.

No presente estudo, foi feita uma tentativa de exposição em outro fluido, o querosene. Os resultados não foram viáveis devido à alta absorção do líquido pelo polímero, descaracterizando o fenômeno de ESC propriamente dito, causando o inchamento do PS após poucas horas de imersão, corroborando com os ensaios preliminares realizados com filmes de PS moldados por compressão. Esses foram imersos em querosene e após poucas horas tornaram-se totalmente plastificados, comportando-se como um elastômero.

A Figura 20 apresenta as curvas de absorção de butanol pelo PS virgem e fotodegradado. Há uma inércia inicial de cinco dias, em que as massas permanecem constantes, sem absorção de líquido. Hansen (2002), verificou o mesmo efeito com copolímero de cicloolefinas em diferentes líquidos e atribuiu esse atraso à resistência superficial da amostra, onde a taxa de absorção das moléculas de líquido na superfície é muito baixa em relação a sua difusão para o interior do polímero. Ele enfatizou a importância da resistência superficial, já que em muitos casos os tempos (geralmente curtos) de ensaios de ESC podem omitir possíveis fenômenos que aconteçam de forma retardada. Após cinco dias, começa o registro do aumento da massa para as amostras, com a curva para o PS virgem tendo a menor inclinação inicial, ou seja, menor velocidade de absorção. A partir dos 100 dias de imersão, há a estabilização do processo, com a amostra de PS fotodegradado por 30 dias tendo o maior ganho percentual de massa, pouco superior a 0.2%. É um valor pequeno, embora, como citado por Al Saidi et al (2003), em alguns casos o fenômeno de ESC pode ocorrer sem haver praticamente qualquer ganho de massa pelo polímero devido à absorção de líquido.

Ao se considerar que nas amostras submetidas ao ensaio de ganho de massa em butanol as variações ocorridas sejam unicamente devido à estrutura molecular, pode-se afirmar que a amostra fotodegradada por 30 dias apresentou ganho de massa aproximadamente 30% superior à amostra virgem até o tempo final de imersão. O processo de irradiação durante o



envelhecimento artificial é realizado em apenas um lado da amostra, gerando um perfil degradativo não-homogêneo no volume. Como a absorção de líquido refere-se à amostra como um todo e não apenas à região diretamente envelhecida, pode-se supor que a absorção efetiva da região onde há incidência direta da radiação é bem superior ao valor de 0.2% registrado. Para verificar essa observação, seria necessário avaliar a absorção de amostras degradadas homogeneamente como, por exemplo, filmes.

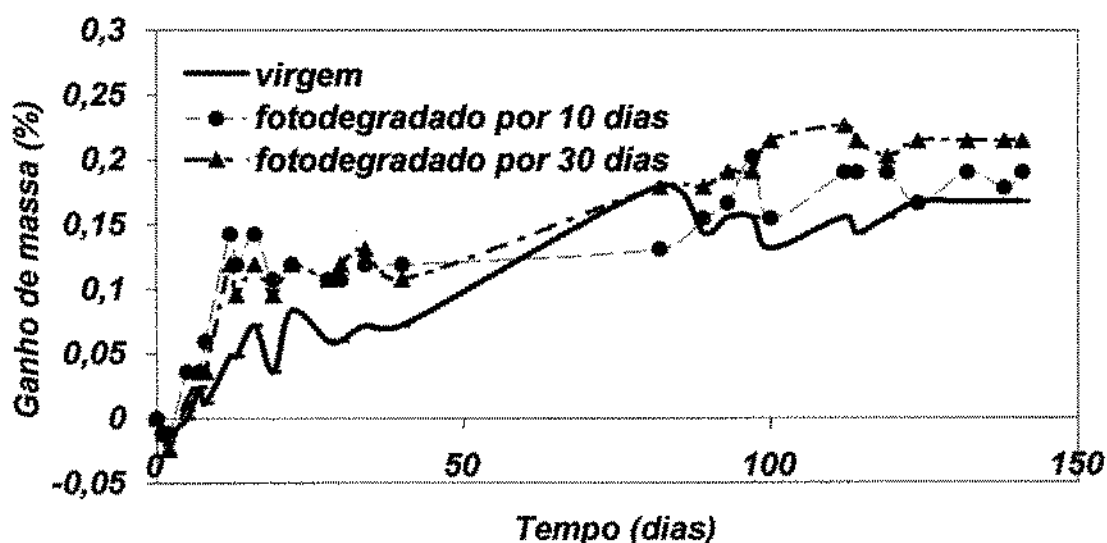
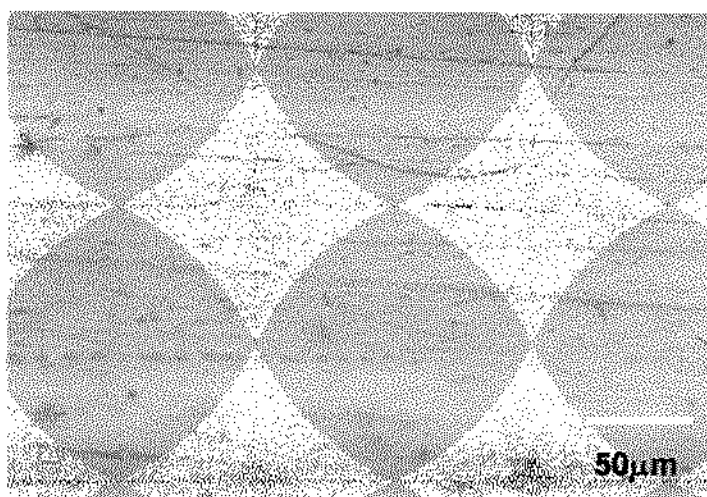


Figura 20 - Ganho percentual de massa de amostras de PS virgem e fotodegradado por 10 e 30 dias. Acompanhamento por 140 dias de imersão em butanol.

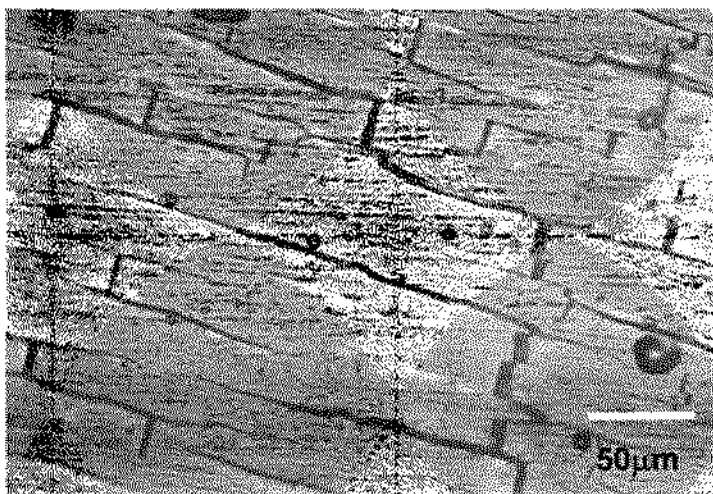
Apesar de não ter sido feita avaliação mecânica das amostras expostas ao butanol por 140 dias, nelas foi constatada a degradação por ESC, e, de acordo com as micrografias obtidas das superfícies dos corpos-de-prova, pode-se afirmar que a ação foi mais intensa na amostra fotodegradada por 30 dias. A amostra de PS virgem apresentou padrão de riscos semelhante ao da Figura 18 (ver Figura 21).



**Figura 21 - Microscopia ótica de reflexão obtida da superfície da amostra de PS virgem após imersão em butanol por 140 dias.**

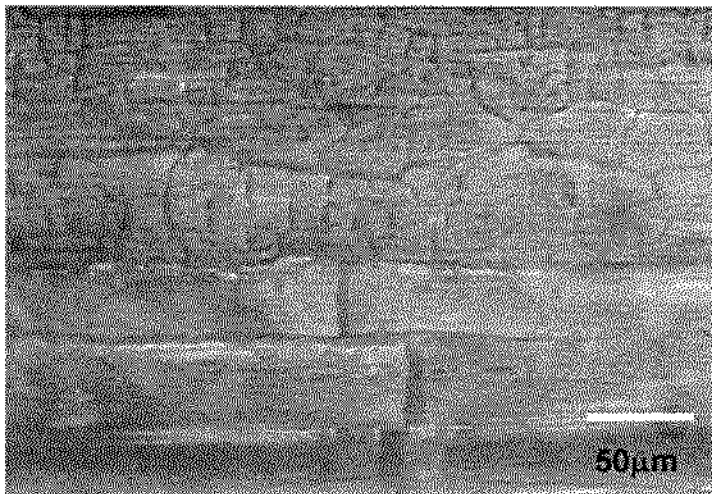
Não foram observadas grandes modificações na amostra fotodegradada por 10 dias em relação às obtidas com o PS virgem. Já a amostra fotodegradada por 30 dias apresentou profundas modificações superficiais. Há um intenso fissuramento, com aspecto de crateras. Pode-se verificar que há um padrão definido, com aspecto paralelo entre algumas fissuras, embora em muitas delas haja a interrupção por outras formadas perpendicularmente. Como justificativas para a intensa deterioração ocorrida pode-se citar o aumento da absorção de butanol para essa amostra em relação às demais. Esse pode ter sido favorecido pela redução na massa molar com o aumento do nível de fotodegradação, como registrado por SEC, havendo a quebra de emaranhados, facilitando a permeação de líquido, sobrepondo-se a qualquer reticulação ocorrida. Outra explicação seria a maior afinidade entre o butanol e o polímero, já que, devido à fotodegradação, são formados grupos polares na estrutura do polímero, favorecendo a interação com o grupo hidroxila do álcool. Vale ressaltar que a estrutura superficial resultante assemelha-se a trincas e fissuras e não a "crazes", que são as entidades geralmente formadas em polímeros vítreos, devido ao fenômeno de ESC. Considerando que o aumento da absorção ocorrido na amostra fotodegradada por 30 dias tenha sido proporcionado pelo material degradado formado, e como há uma maior concentração desse material na superfície, espera-se que haja uma absorção preferencial de butanol nessa região da amostra, ou seja, na

superfície que sofreu incidência direta de radiação UV. Conseqüentemente tal região pode ter sofrido maior plastificação e conseqüentemente, uma tendência a um rearranjo. Com o impedimento das camadas de polímero internas adjacentes, houve a formação das trincas (ver Figura 22).



**Figura 22 - Superfície da amostra fotodegradada por 30 dias, após imersão durante 140 dias em butanol.**

Em outro local da superfície da amostra fotodegradada por 30 dias após exposição em butanol por 140 dias (Figura 23), observa-se uma transição entre uma região com o padrão citado na Figura 22 (parte inferior) e outra com fissuramento intenso e aleatório (parte superior).



**Figura 23 - Detalhe de diferentes aspectos de fissuramento.**

O padrão de fissuramento verificado nas Figuras 22 e 23 comprova o efeito combinado de fotodegradação e *stress cracking*, já que o maior nível de envelhecimento acelerou o processo de fissuramento superficial devido à ação do butanol, mesmo sem a presença de tensões externas durante a exposição.

A Figura 24 mostra a superfície de uma amostra fotodegradada por 30 dias sem ter sido exposta ao butanol, onde é possível constatar a inexistência de fissuras.



**Figura 24 - PS fotodegradado por 30 dias, não submetido a qualquer outro tipo de ensaio ou meio de exposição. Os riscos presentes são apenas de marcas do molde ou manuseio.**

#### 4.2.2 Influência da temperatura e linhas de solda

Os ensaios de tração em amostras contendo linhas de solda proporcionaram valores bem inferiores aos obtidos com as que foram moldadas nas outras condições. Esse fenômeno acontece quando há o encontro de dois ou mais fluxos de materiais fundidos, provocando assim uma queda nas propriedades mecânicas da peça moldada, já que há uma mistura incompleta das frentes de fluxo que se reúnem e formam a linha de solda. Sabe-se que as macromoléculas, na região da linha de solda, são altamente orientadas devido ao histórico de altas deformações sofridas (ALMEIDA, 2003). A linha de solda além de um local potencial de acúmulo de ar durante a sua formação é uma fonte inerente de fragilização do material (BIRLEY et al, 1992).

A Figura 25 mostra os resultados de resistência tênsil e deformação na ruptura para as amostras com linha de solda, com até 30 dias de exposição ao butanol, comparando com os obtidos para as amostras sem linhas de solda, com 53 dias de exposição. Todos a 23° C. Os resultados obtidos com as amostras contendo linhas de solda indicam um pequeno aumento inicial nas propriedades, com posterior oscilação dos resultados. A oscilação pode ser explicada pela presença da linha de solda, que provoca grande dispersão dos dados. Em geral, pode-se afirmar que não houve modificação quanto a ESC nessas condições de ensaio. Mesmo porque o efeito de ESC é depreciativo e, caso as modificações ocorridas nas propriedades sejam devido à exposição ao líquido, essas causaram aumento na resistência tênsil e deformação na ruptura, o que caracterizaria um outro efeito, como por exemplo, alívio de tensões residuais, em vez de *stress cracking*.

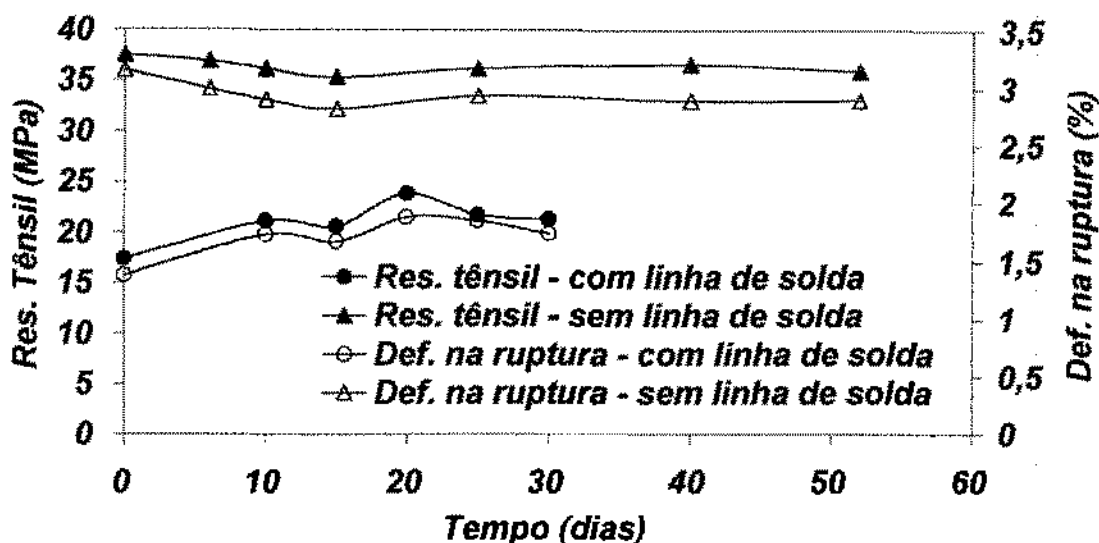


Figura 25 - Dados de tensão-deformação para o PS virgem (condição 4), a 23°C, comparando com dados obtidos para o PS virgem (condição 1). (Dados complementares ver Anexo 3).

Resultados semelhantes aos obtidos a 23°C também foram obtidos na temperatura de 40°C, tanto para o PS virgem, quanto para o fotodegradado por 10 e 30 dias, mesmo após 30 dias de imersão em butanol (ver Tabela 3).

Houve uma tentativa de repetir o ensaio na temperatura de 60°C nas mesmas condições de tempo de exposição empregadas com o PS virgem e o fotodegradado nas temperaturas de 23 e 40°C. Após os sete dias iniciais, quando da remoção do primeiro grupo de amostras, foi verificado que elas estavam significativamente plastificadas, coladas entre si, impossibilitando o ensaio. Elas foram então removidas do banho, e deixadas secar a 23°C. Devido à alta volatilidade do butanol, a plastificação superficial verificada logo na retirada dos corpos-de-prova foi rapidamente eliminada, exibindo intensa fragilização após secagem. Um ensaio simples mostrou que essas amostras eram menos densas do que a água, ao contrário da amostra de PS virgem<sup>3</sup> não-exposto. Ou seja, a densidade diminuiu, devido à formação de vazios internos, provocados pela difusão inicial do líquido e posterior evaporação. Uma inspeção visual mostrou intensa deterioração das amostras, com a região de linha de solda sendo a mais preservada. Isso foi constatado por um teste de

<sup>3</sup> - A densidade esperada do PS é 1,05g/cm<sup>3</sup>, portanto maior do que a da água.

flexão manual das amostras: as de PS virgem não-exposto ao butanol foram fraturadas exatamente na linha de solda, enquanto que as expostas ao butanol a 60° C por sete dias, sofreram fratura em outras regiões mais próximas às extremidades do corpo-de-prova. A partir dessas observações, foi definido um novo cronograma de teste, com intervalos de exposição mais curtos. Os resultados de resistência tênsil não apresentaram grandes variações, conforme mostrado na Tabela 3. A deformação na ruptura aumentou com o tempo de exposição, atingindo valores relativamente altos após 24 horas. Pode-se atribuir esse fato à plastificação devido à difusão de butanol para o interior da amostra. A queda ocorrida nos valores do módulo de Young favorece essa afirmação, uma vez que a redução na rigidez é uma das principais conseqüências da plastificação.

A Tabela 3 resume os dados obtidos a 40 e 60° C.

Tabela 3 - Dados de Resistência Tênsil ( $\sigma_{\text{máx}}$ ), Deformação na Ruptura ( $\epsilon_{\text{máx}}$ ) e Módulo de Young (E) após diferentes tempos de exposição ao butanol a 40 e 60° C. (Dados de módulo de Young a 40°C ver Anexo 4).

40° C						
Tempo (dia)	PS virgem		Fotodegradado 10 dias		Fotodegradado 30 dias	
	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
0	17,4 ± 2,3	1,38 ± 0,23	19,0 ± 1,4	1,5 ± 0,1	13,9 ± 3,3	1,1 ± 0,3
7	22,9 ± 2,5	1,8 ± 0,2	20,9 ± 2,8	1,6 ± 0,3	14,8 ± 2,2	1,1 ± 0,2
14	21,7 ± 0,9	1,7 ± 0,1	19,9 ± 3,1	1,5 ± 0,2	12,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1
20	22,6 ± 2,2	1,7 ± 0,1	19,6 ± 1,2	1,5 ± 0,2	12,0 ± 1,0	0,9 ± 0,1
25	20,1 ± 1,9	1,6 ± 0,2			15,3 ± 1,5	1,2 ± 0,1
30	21,0 ± 1,5	1,6 ± 0,1	18,7 ± 1	1,5 ± 0,1	13,8 ± 1,3	1,1 ± 0,1

60° C			
PS virgem			
Tempo (hora)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	E (MPa)
1	20,7 ± 1,1	2,0 ± 0,1	1176 ± 90
2	18,2 ± 2,5	1,6 ± 0,4	1236 ± 68
4	23,1 ± 3,0	2,3 ± 0,3	1191 ± 21
8	24,6 ± 1,5	3,4 ± 0,1	1036 ± 38
24	20,5 ± 1,1	3,7 ± 0,2	842 ± 0,8

Maxwell et al. (2003) realizaram estudos utilizando o PMMA com e sem linhas de solda sob a ação de diferentes líquidos. Amostras foram submetidas a diferentes condições de tratamento térmico, o que proporcionou diferentes níveis de tensão residual, e posteriormente a ensaios tênses sob baixa taxa de deformação, na velocidade de alongamento de  $4,5 \times 10^{-4}$  mm/s. Foi concluído que a susceptibilidade à ESC de amostras contendo linhas de solda estava



diretamente ligada ao nível de tensões residuais nessa região, ou seja, amostras submetidas ao alívio de tensões residuais suportaram condições mais severas de tensão. Isso reforça a hipótese da ação conjunta do butanol e temperatura no alívio de tensões das amostras de PS.

Foi observada uma grande mudança na cinética de absorção de butanol entre 40° C e 60° C, como evidenciado nos resultados dos ensaios de tração (Tabela 3) e no comportamento exibido pelas amostras na temperatura de exposição de 60°C. Nessa temperatura, as amostras tornaram-se opacas após poucas horas de imersão em butanol, indicando a alta absorção. Segundo Hansen (2000), o termo do parâmetro de solubilidade referente à ligação por ponte de hidrogênio é o mais sensível ao aumento da temperatura, ou seja, as pontes de hidrogênio tornam-se cada vez mais fracas ou se desfazem. Sendo assim, álcoois e fenóis, entre outros líquidos, tendem a ser melhores solventes de polímeros de menores parâmetros de solubilidade com o aumento da temperatura. Comparando os dados fornecidos por RAPRA (2002) na Tabela 4, está clara a importância da componente referente às ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ) no valor resultante ( $\delta_T$ ) do parâmetro de solubilidade do butanol. É então esperado que a elevação da temperatura proporcione a diminuição do valor da componente do parâmetro de solubilidade do butanol referente às ligações por ponte de hidrogênio e, conseqüentemente, a aproximação do valor do parâmetro de solubilidade resultante desse líquido ao do PS.

**Tabela 4 - Componentes do parâmetro de solubilidade do PS e butanol. Fonte: Rapra (2002).**

<b>Material</b>	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_T = [(\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2]^{1/2}$
<b>1-butanol</b>	16	5,7	15,8	23,1
<b>Poliestireno</b>	19,7	0,9	2,1	19,8

O PS pode favorecer o aumento da absorção entre 40 e 60°C devido à existência de uma transição secundária. Segundo Young et al. (1991), essa

ocorre em aproximadamente 50°C e é atribuída ao movimento dos grupos fenil ao redor da cadeia principal ou ao movimento conjunto de segmentos, contendo vários átomos, da cadeia principal.

A partir das considerações de Maxwell et al. (2003) e Arnold (2003), pode-se afirmar que em testes de pré-imersão em líquido com posterior ensaio mecânico há três principais fenômenos a se observar em amostras contendo linhas de solda: 1- a ação do líquido em defeitos superficiais, sem difusão no interior da amostra, favorecendo a diminuição da temperatura de transição vítrea localizada e conseqüentemente reduzindo a tensão para início de "crazes"; 2- a difusão no interior da amostra, causando plastificação intensa, reduzindo o efeito de ESC, queda no módulo de Young e aumento da deformação; 3- a redução do nível de tensões residuais na região de linha de solda.

Nas temperaturas de 23 e 40°C (Figura 23 e Tabela 3) aparentemente os principais efeitos foram devidos ao fenômeno 3, ou seja, à redução do nível de tensões residuais na linha de solda. Como citado nas seções anteriores, com amostra sem linha de solda, o surgimento de defeitos semelhantes a "crazes" não causou queda na resistência mecânica posterior. Esse fator talvez seja mais importante em testes dinâmicos, onde há simultaneamente a presença do líquido e tensão externa sobre o material. Outro aspecto importante é o grande intervalo de tempo existente entre a remoção dos corpos-de-prova do líquido e o ensaio mecânico, que foi grande o suficiente para a total eliminação do butanol da amostra, anulando assim o efeito da redução da Tg. Esse procedimento também impede a verificação da ação da difusão do líquido na amostra. Outra observação verificada é que houve uma tendência de minimização das contribuições dos efeitos ocorridos na amostra em locais fora da região de linha de solda, devido à alta vulnerabilidade associada a esse defeito.

Na temperatura de 60°C (Tabela 3), os intervalos entre a remoção da amostra do líquido e o teste mecânico foram diminuídos (tempo apenas para alcance da temperatura de ensaio de 23°C), permitindo a constatação da ação de difusão do líquido no interior do polímero, pela queda do módulo de Young e

aumento da deformação na ruptura em maiores intervalos de imersão. O alívio de tensões residuais foi provavelmente a explicação para o aumento das propriedades mecânicas com o tempo de imersão para intervalos curtos. Já a ação da difusão do butanol apenas em defeitos superficiais, favorecendo a queda das propriedades mecânicas, teve importância secundária não influenciando os resultados obtidos, possivelmente pela predominância dos demais aspectos sobre esse, principalmente pela concentração dos principais fenômenos ocorridos na linha de solda.

Em recente trabalho, Arnold (2003) detectou vários fenômenos com a variação do tempo de pré-imersão do PMMA em metanol. Em um minuto de pré-imersão, houve falha catastrófica atribuída à insuficiência de tempo para difusão superficial significativa, fazendo com que o líquido apenas agisse na aceleração da formação de "crazes" e trincas. Com o tempo de pré-imersão de até 30 minutos, houve um aumento na resistência mecânica em relação aos testes após 1 minuto, o que foi atribuído à ação do líquido na eliminação de defeitos e introdução de superfície compressiva. Após 16 horas houve grande difusão do líquido no interior do polímero proporcionando a queda do módulo e intensa plastificação.

#### **4.3 Relaxação do PS virgem e fotodegradado (10 e 30 dias)**

Para os ensaios realizados sem butanol, em geral, não houve grande relaxação tanto de amostras de PS virgem quanto de amostras fotodegradadas, mesmo para altos valores de tensão sobre elas (Figura 26). Isso concordou com a aparência das amostras que não foi modificada durante o ensaio, apenas apareceram minúsculos riscos na parte central e ao longo de todo o comprimento de algumas delas, quando submetidas a altas tensões, como mostrado na Figura 27.

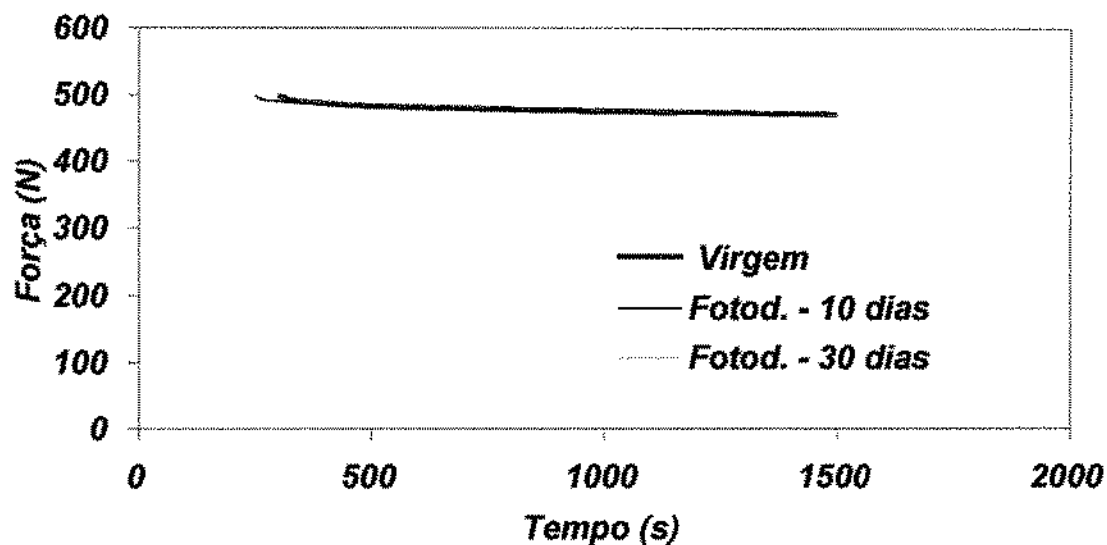


Figura 26 - Curvas de relaxação do PS virgem e fotodegradado, sem butanol. Pré-carga de 500N.

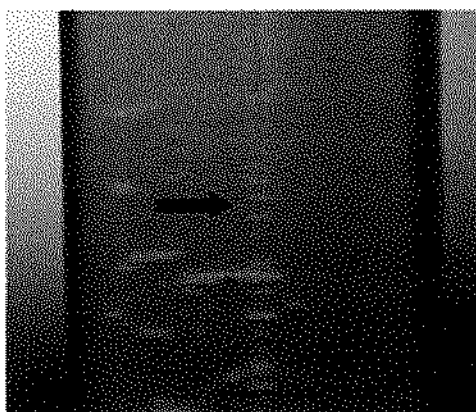


Figura 27 – Fotografia mostrando os riscos centrais (indicados pela seta) ao longo do comprimento, surgidos durante o ensaio de relaxação, sem butanol, em altos valores de pré-carga (500N, neste caso). As “crazes” vistas em outras regiões foram formadas durante o ensaio de tração posterior.

Nos ensaios realizados sob butanol, o comportamento sofreu grandes modificações. Com o aumento da pré-carga de relaxação, há um grande desvio da curva que representa o ensaio realizado sob butanol em relação ao realizado sem o líquido. Em 300N não há desvio, apesar de as amostras ensaiadas sob butanol apresentarem mudanças na aparência, com o surgimento de “crazes” a partir dos cantos e crescendo em direção ao centro.

No entanto, tais "crazes" se formaram em tamanho e quantidade menores do que na amostra ensaiada a 500N sob butanol, o que justifica a maior queda no valor da força para essa última ao longo do ensaio, já que o surgimento e crescimento das "crazes" dependem energia. A Figura 28 ilustra melhor essas afirmações.

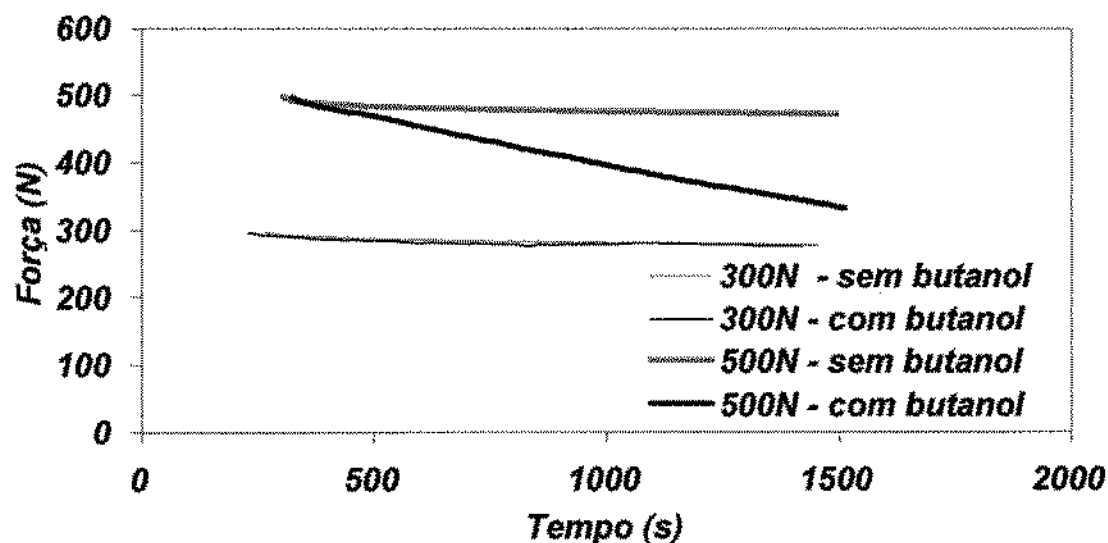


Figura 28 - Curvas de ensaios de relaxação para o PS virgem, a 300 e 500N, com e sem butanol.

Cho et al. (1998) compararam dados de relaxação para o PS, obtidos a partir de ensaios de flexão de três pontos, variando o ambiente de exposição, utilizando ar e vapor de freon. Foi verificado um grande desvio entre as curvas obtidas com diferentes ambientes, com o vapor de freon causando grande nível de relaxação ao polímero. Al Saidi et al. (2003) utilizaram o mesmo ensaio para o policarbonato, variando o ambiente de exposição e o nível de deformação da amostra. Nos resultados onde não houve desvio entre a curva do ensaio realizado sob ar e ambiente agressivo, foi concluído que não ocorreu "craze" ou trinca na amostra, o que foi confirmado pela análise de microscopia ótica. Foi também verificado que, com o aumento do nível de deformação sobre as amostras em ensaios no ambiente agressivo, aumentaram a profundidade e largura dos "crazes" gerados.

Como comentado anteriormente, não houve desvio entre a curva de relaxação a 300N sem e com butanol (Figura 28), apesar de serem detectadas

“crazes” por inspeção visual nas amostras ensaiadas sob o líquido. Uma possível justificativa é a baixa sensibilidade do equipamento para detectar modificações mínimas. Outra explicação seria o tipo de amostra utilizada ser grande, para a condição de ensaio, dificultando a detecção de variações de energia localizadas (formação de “crazes” superficiais), que são pequenas em relação ao volume.

Apesar do comportamento de relaxação semelhante entre o polímero virgem e fotodegradado em ensaios realizados sem butanol, como ilustrado na Figura 26 para a pré-carga de 500N, isso não se repetiu nos ensaios realizados sob butanol, principalmente em altos valores de tensão. Na Figura 29, essa diferença é mostrada. Observa-se um comportamento semelhante entre o material virgem e o fotodegradado por dez dias, com queda linear da força durante o tempo de ensaio. Já a curva do material fotodegradado por 30 dias apresenta inclinação inicial maior, sendo atenuada posteriormente. Visualmente, todas amostras apresentaram “crazes” de forma intensa.

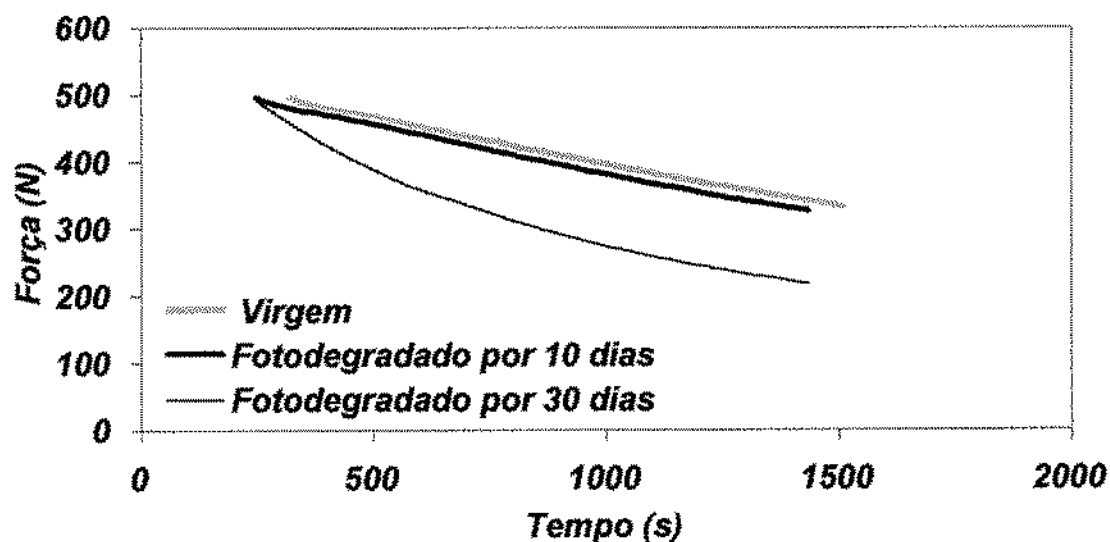


Figura 29 - Curvas de relaxação para o PS virgem e fotodegradado ensaiados sob butanol. Pré-Carga de 500N.

A Figura 30 apresenta micrografias de amostras de PS virgem e fotodegradado por 30 dias, após ensaio de relaxação sob butanol na pré-carga de 500N. Apesar do menor aumento para a micrografia do PS fotodegradado por 30 dias, é possível observar uma maior profundidade de “craze”, auxiliando

na explicação da maior taxa de relaxação registrada.

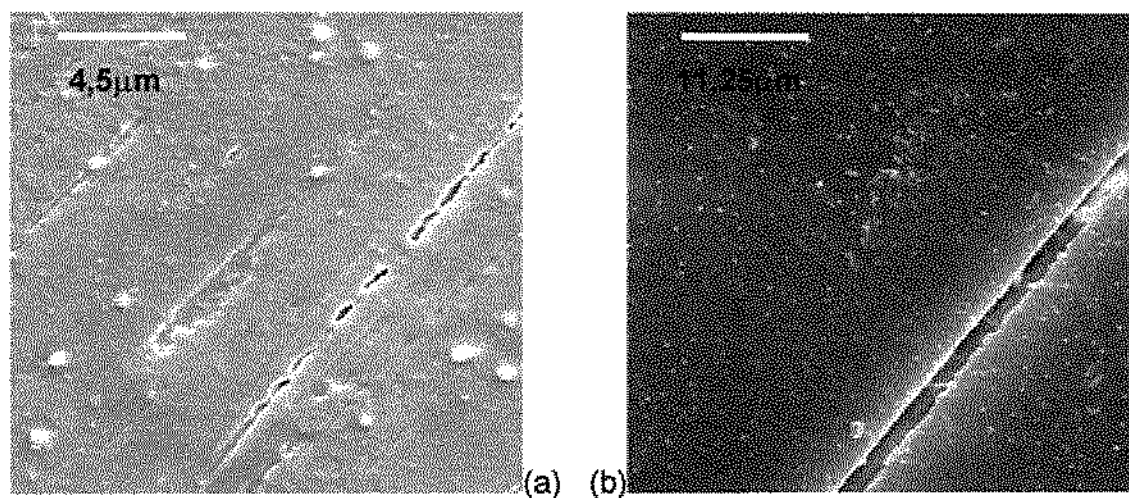


Figura 30 - Imagens por MEV da superfície de amostras. (a) PS virgem, pós-relaxação a 500N; (b) PS fotodegradado por 30 dias pós-relaxação à 500N.

A Figura 31 apresenta uma "craze" na aresta de uma amostra, de onde geralmente ela se inicia.

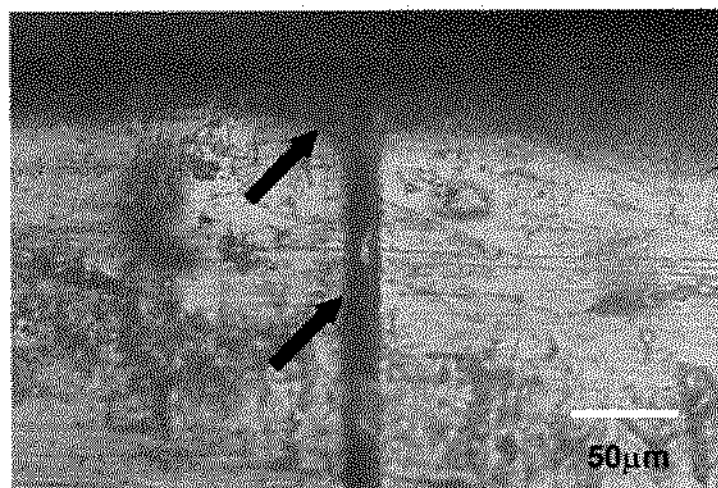


Figura 31 - Aresta da superfície de uma amostra de PS fotodegradado por 30 dias, em ensaio de relaxação a 500N sob butanol. A seta na parte superior da figura indica a região da aresta, e a outra indica o risco central, que corresponde à "craze" formada.

A Figura 32 resume os dados dos ensaios de relaxação obtidos para todas amostras. Na parte inferior estão localizados os dados dos ensaios realizados sem a presença do butanol, concordando com o que foi comentado anteriormente sobre os baixos valores de taxa de relaxação em ensaios sem o líquido. Já para os ensaios sob butanol, o comportamento é totalmente diferente alcançando-se altos valores de taxa de relaxação com o aumento da pré-carga. Observa-se que inicialmente, para baixas pré-cargas, a taxa de relaxação se assemelha entre o material virgem e fotodegradado, no entanto com o aumento dos valores da pré-carga, há um afastamento entre os valores para o material fotodegradado por 10 dias em relação ao material virgem e ainda mais entre o material fotodegradado por 30 dias e o virgem. Isso evidencia que o aumento do nível de fotodegradação das amostras favorece a relaxação de tensão, na presença conjunta de um ambiente agressivo e esforço físico sobre o material, sendo a relaxação uma medida do consumo de energia com a formação de defeitos na estrutura. Mais uma vez os resultados sugerem uma intensificação do efeito combinado entre fotodegradação e agente tensoativo na deterioração do poliestireno.

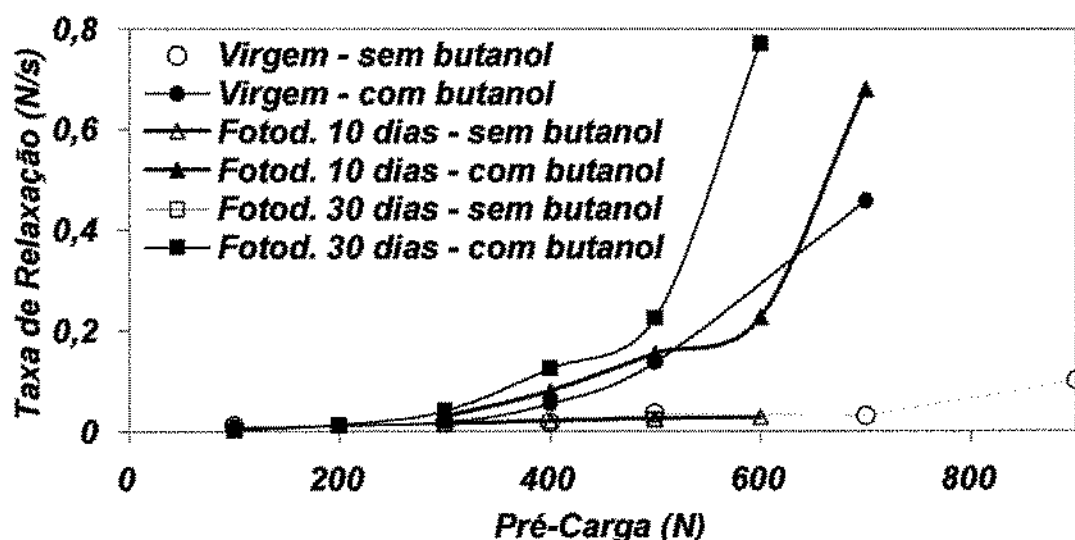


Figura 32 - Resumo dos dados de relaxação obtidos para o PS virgem e fotodegradado em ensaios realizados com e sem butanol. (Dados complementares ver Anexo 5).

Durante a obtenção dos maiores valores da taxa de relaxação para as amostras fotodegradadas por 10 e 30 dias, que aconteceu para as pré-cargas



de 700 e 600N, respectivamente, as amostras sofreram ruptura durante o teste, ou seja, o tempo de ensaio foi inferior aos 20 minutos. Isso tende a favorecer a obtenção de um maior valor da taxa de relaxação resultante, pois, como foi comentado e apresentado na Figura 29, a inclinação inicial da curva de relaxação é maior, atenuando-se com o tempo de ensaio. No entanto, nesse caso não há estabilização, havendo a ruptura da amostra.

#### **4.4 Ensaio de Tração pós-relaxação**

Após o ensaio de relaxação, os corpos-de-prova foram descarregados mecanicamente e logo em seguida submetidos ao ensaio de tração, para observação das mudanças nas propriedades tênsis ocasionadas pelo experimento anterior. As modificações esperadas são tanto devido à formação de "crazes", principalmente devido ao butanol, como também da própria ação da tensão sobre o material durante todo o período do ensaio de relaxação, que pode provocar outros defeitos na estrutura e/ou ampliar os já existentes.

Não foram observadas modificações na aparência visual das amostras durante o ensaio de relaxação sem butanol, exceto para o PS virgem na pré-carga de 900N onde surgiram "crazes" grandes e alguns pequenos defeitos mostrados anteriormente na Figura 27 em outras amostras. Tais observações concordaram com os resultados de resistência tênsil destas amostras. A Figura 33 apresenta os dados de resistência tênsil relativa pós-relaxação sem butanol. Exceto para o valor de resistência tênsil do PS virgem sob a pré-carga de relaxação de 900N, os demais oscilaram na faixa de 15% dos resultados obtidos em um ensaio de tração sem a relaxação prévia. Isso indica, em termos de propriedades mecânicas, que o experimento de relaxação sem o líquido não provocou maiores modificações estruturais que comprometessem a sua resistência.

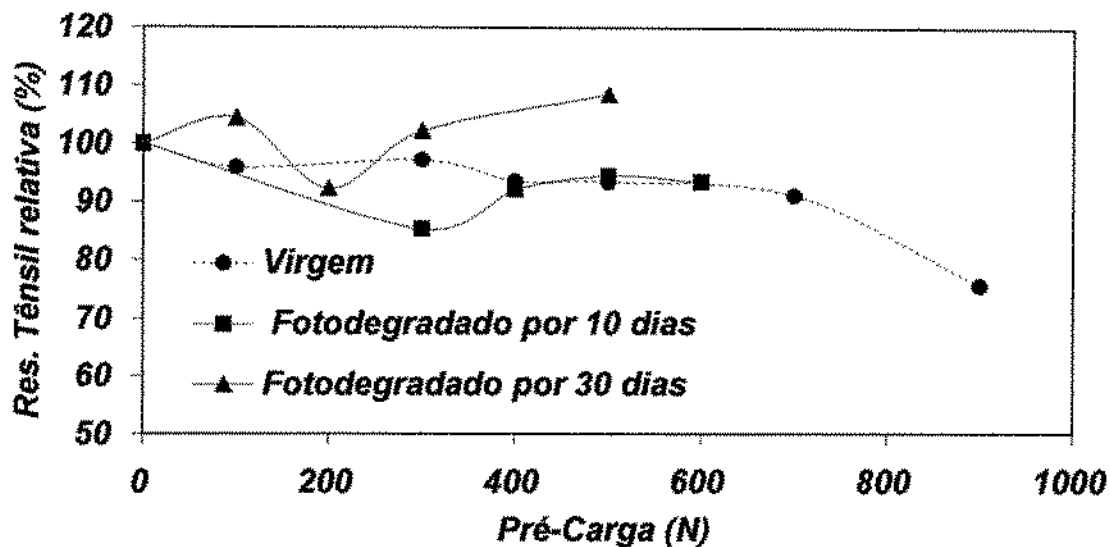
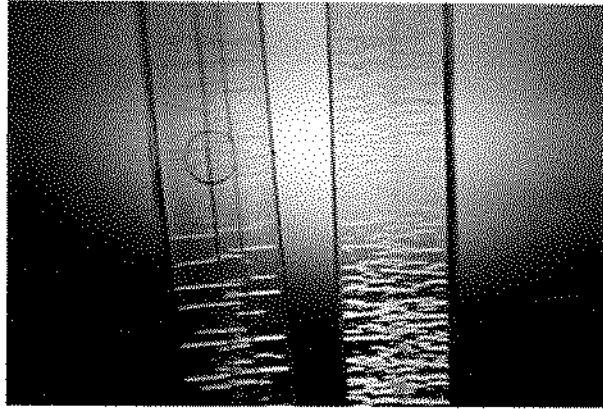


Figura 33 - Resistência tênsil relativa pós-relaxação, sem butanol. (Dados complementares, ver Anexos 6, 7 e 8 para a resistência tênsil, deformação na ruptura e módulo de Young, respectivamente).

A Figura 34 compara duas amostras após ensaios de relaxação e tração sem butanol. As "crazes" presentes em grande número na amostra pré-ensaiada por relaxação a 500N foram formadas principalmente durante o ensaio de tração, correspondendo ao processo comum de deformação do PS com a formação dessas entidades. Já na amostra que foi submetida previamente à relaxação a 900N, as "crazes" presentes foram predominantemente geradas ainda durante este ensaio e não no posterior. Isso comprometeu a integridade da amostra para o ensaio de tração, como registrado pelo baixo valor de resistência tensil apresentado. É nítido o padrão diferente de formação de "crazes" em cada condição de ensaio. Na pré-carga de 900N, elas são bem espaçadas no corpo-de-prova.



**Figura 34 - Amostras de PS virgem após os ensaios de relaxação e tensão-deformação, sem butanol. Pós-relaxação a 900N(esquerda); Pós-relaxação a 500N(direita).**

Os resultados obtidos com amostras previamente ensaiadas por relaxação sob butanol apresentam uma tendência diferente (Figura 35). Os dados do PS virgem apresentam uma tendência de queda da resistência tênsil aproximadamente linear com o aumento da pré-carga do ensaio de relaxação previamente utilizada, com um grande deslocamento em relação aos resultados obtidos sem butanol. Para o PS fotodegradado, exceto na pré-carga de 100N, os valores obtidos ficaram abaixo de 50% da resistência original e se mantiveram nesse patamar para as demais pré-cargas até haver a ruptura, ainda durante o ensaio de relaxação, indicados na Figura 35 como resistência relativa zero. Em 600N para o PS fotodegradado por 30 dias e em 700N para o PS fotodegradado por 10 dias.

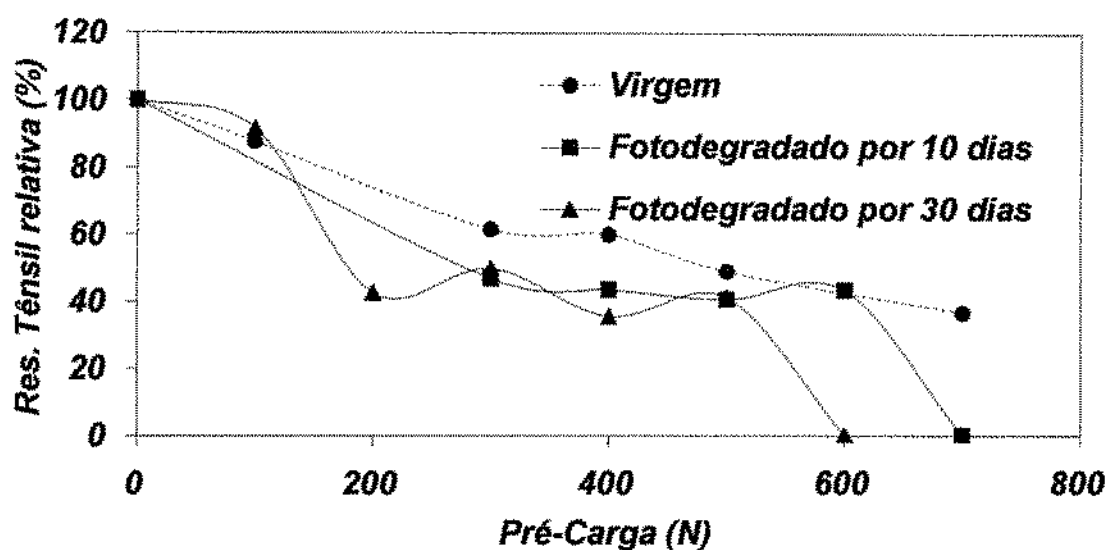


Figura 35 - Resistência tênsil relativa pós-relaxação sob butanol. (Dados complementares ver Anexos 6, 7 e 8 para a resistência tênsil, deformação na ruptura e módulo de Young, respectivamente).

Durante o ensaio de relaxação sob butanol, foi observado o aumento exponencial da taxa de relaxação com a pré-carga (Figura 32), levando-se a concluir que houve um aumento do número e/ou tamanho de "crazes" no polímero. Entretanto, isso não se traduziu em redução da resistência tênsil proporcionalmente, o que pode ser comprovado pelos valores aproximados de resistência tênsil relativa de amostras previamente ensaiadas por relaxação, em pré-cargas na faixa de 200 a 500N para o PS fotodegradado (Figura 35).

Apesar do mesmo valor final na resistência tênsil após o ensaio de tração, o ensaio prévio de relaxação sob butanol provoca modificações no comportamento de deformação posterior, como evidenciado nas curvas tensão-deformação da Figura 36, para o PS fotodegradado por 10 dias. Observa-se que as inclinações das curvas são diferentes, com aparente perda de rigidez para a amostra pré-ensaiada em altos valores de pré-carga, mesmo suportando aproximadamente a mesma tensão de ruptura. Outro exemplo desse comportamento pode ser visto na Figura 37, para o PS fotodegradado por 30 dias. Pode-se especular que a maior pré-carga do ensaio de relaxação proporciona maior nível de difusão de líquido, com implicações no ensaio posterior.

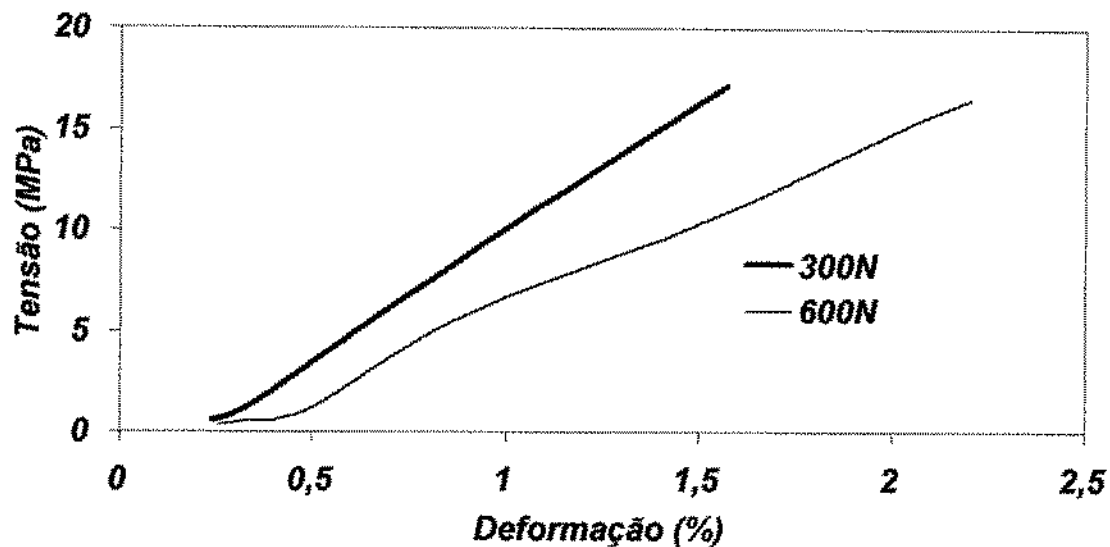


Figura 36 - Curvas tensão-deformação do PS fotodegradado por 10 dias, após ensaio de relaxação, sob butanol, em diferentes pré-cargas.

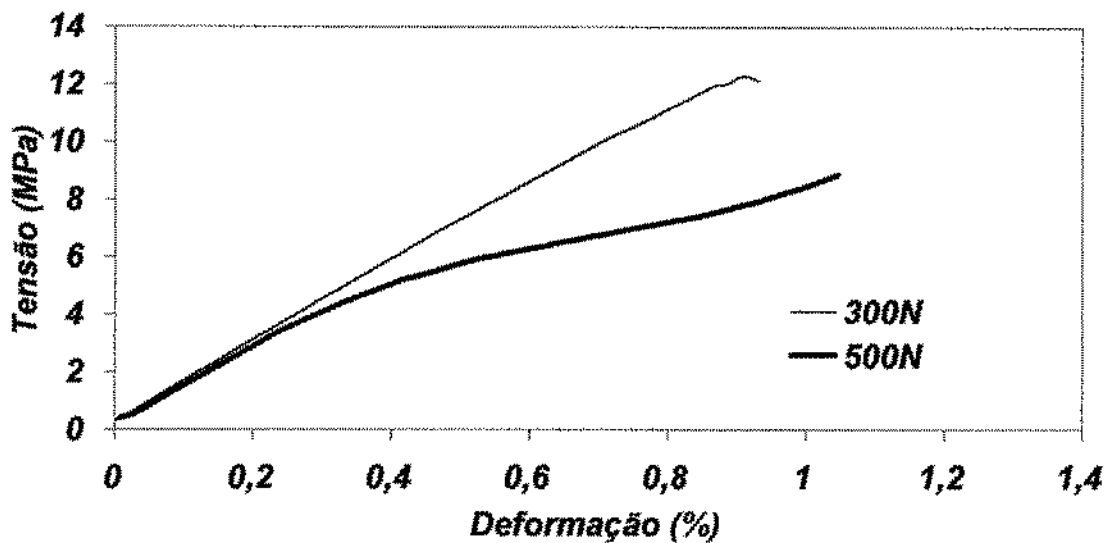


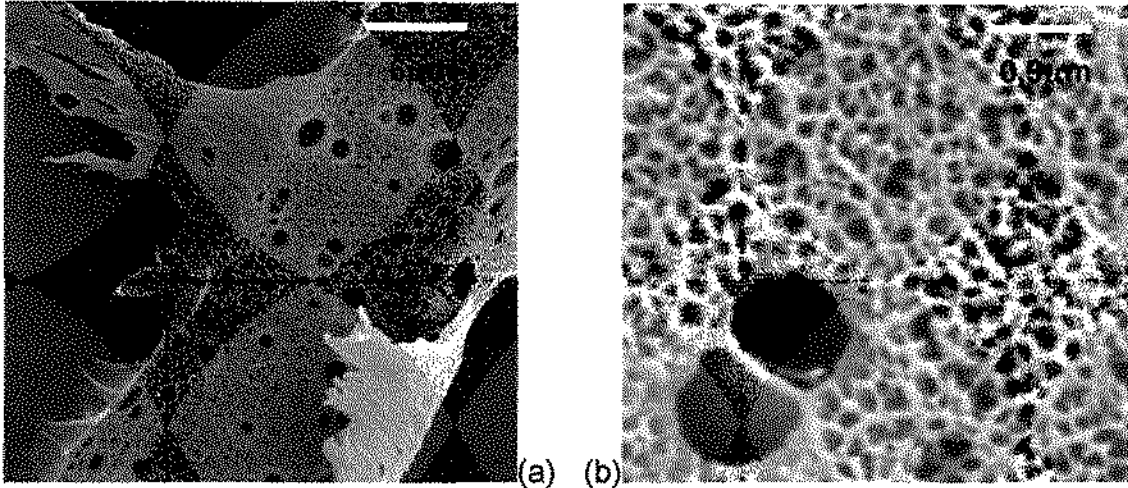
Figura 37 - Curvas tensão-deformação para o PS fotodegradado por 30 dias, após ensaio de relaxação, sob butanol, em diferentes pré-cargas.

Como afirmado em Rapra (2002), o processo de formação de “crazes” geralmente é iniciado em um defeito superficial, já que devido à sua geometria, formam-se tensões triaxiais superiores à tensão de escoamento do material, havendo escoamento localizado. Na presença de um líquido agressivo, o valor da tensão necessária é reduzido tanto por plastificação como redução da energia superficial (ARNOLD, 1998). A taxa de difusão de líquidos em vazios produzidos por cavitação sob tensão determina a cinética de iniciação de

"crazes". O líquido permite o escorregamento relativo das moléculas de polímero (IISAKA et al., 1979). Se uma "craze" é formada, abre-se um caminho de fluxo de líquido para o interior do material (ARNOLD, 2003). Se a tensão é aumentada a ação capilar é intensificada, favorecendo ainda mais o fenômeno.

Nos ensaios mecânicos para avaliação da influência da fotodegradação, foi afirmado que a camada fotodegradada agiu como concentrador de tensões, impedindo maiores deformações e tensões na ruptura, sem a formação de "crazes", que é o mecanismo típico de deformação do PS em ensaios de tração. A aplicação de butanol na superfície das amostras fotodegradadas por 30 dias durante os ensaios de relaxação possibilitou a formação de "crazes". Em termos gerais, pode-se afirmar que o butanol permitiu a formação de "crazes" na amostra fotodegradada por 30 dias por diminuir a tensão crítica no local onde ele foi aplicado. Em menores tensões, se houver a formação de "crazes", essas serão menores e ocorrerão em menor quantidade, como comprovado pela baixa relaxação de tensão nessas condições. O aumento da tensão reverte essa situação, mas nesse caso a ação do líquido no interior do polímero pode ser intensificada, principalmente se houver uma ação facilitada (maior difusividade). Com base nessas análises as seguintes suposições podem ser feitas: 1- o PS virgem pré-ensaiado por relaxação sob butanol, sofreu uma queda linear na resistência tênsil com o aumento da pré-carga, porque o líquido apenas agiu no aumento do defeito formado, sem a possibilidade de qualquer ação tenacificante, principalmente pela dificuldade de difusão do líquido; 2- o PS fotodegradado por 10 dias, e mais efetivamente o PS fotodegradado por 30 dias, sofreu uma ação diferenciada devido à fração de baixa massa molar formada durante o processo de fotodegradação. Em menores tensões, o comportamento foi semelhante ao do PS virgem. Com o aumento da tensão ocorreu uma ação tenacificante, contrabalanceando o efeito negativo inicial. O líquido pode ter agido na redução da concentração de tensão de alguns defeitos, minimizando a energia associada à fratura. A Figura 38 ilustra a deformação plástica intensa, localizada, ocorrida com o PS fotodegradado por 30 dias. A porosidade

é típica da formação de "crazes", e segundo Moet et al (1980), "crazes" são identificadas como estruturas altamente porosas.



**Figura 38 - Micrografias obtidas da superfície de fratura do PS fotodegradado por 30 dias, pós-ensaio de relaxação à 500N sob butanol, seguido de tensão-deformação. (a) Zonas de fibrilas deformadas, evidenciando a ação tenacificante. (b) Detalhe de porosidade.**

Por outro lado, a tenacificação ocorrida não implicou melhorias em relação ao PS virgem, como pode ser constatado nas Figuras 39 e 40. Os dados em valor absoluto demonstram o efeito combinado agindo na deterioração das propriedades do PS. No patamar superior o PS virgem sem butanol (condição mais branda), e no patamar inferior o PS fotodegradado por 30 dias com butanol (condição mais severa), tanto para a resistência quanto para a deformação.

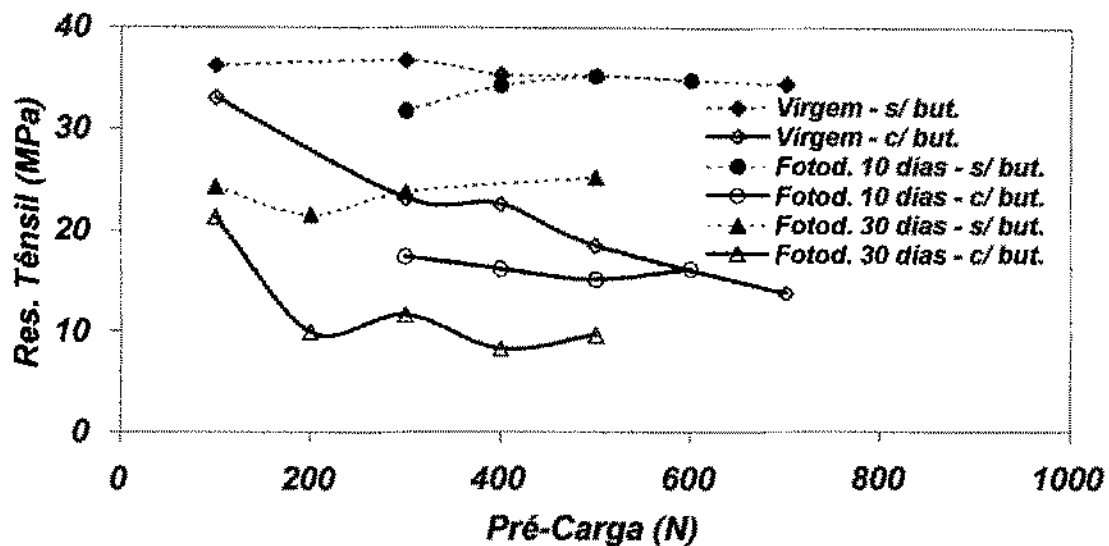


Figura 39 - Resumo dos dados de resistência tênsil em valor absoluto, pós-relaxação.

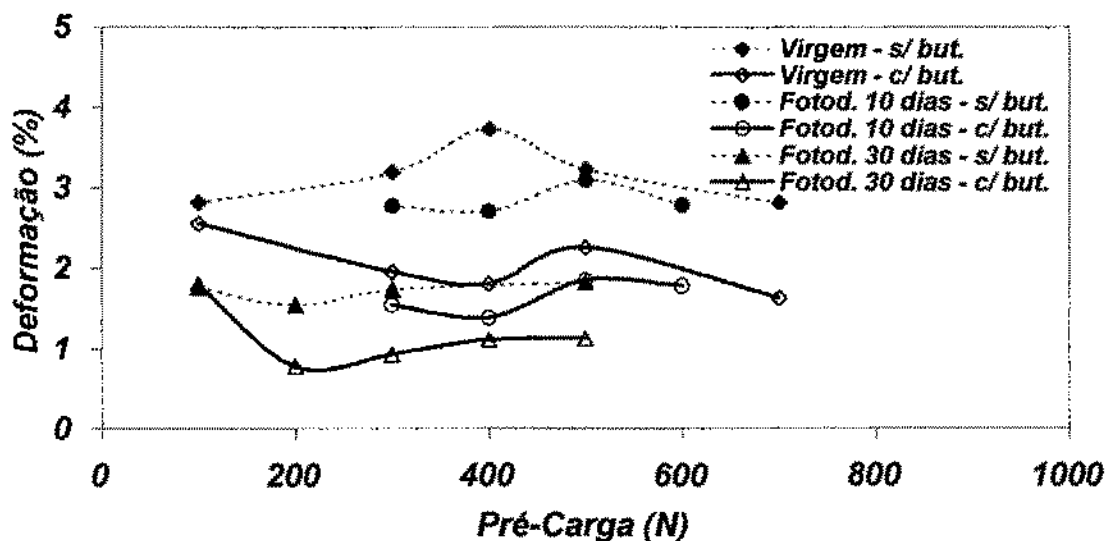


Figura 40 - Resumo dos dados de deformação na ruptura em valor absoluto, pós-relaxação.

Uma avaliação detalhada é relativamente complexa, devido à ação heterogênea da degradação fotoquímica, da atuação mais severa da radiação em um lado da amostra, bem como a aplicação do líquido feita em apenas um lado durante o ensaio de relaxação.



#### 4.5 Influência do tempo, pré-carga e ambiente de ensaio no comportamento de relaxação e tração posterior

A Figura 41 apresenta os dados de relaxação para o PS virgem, de diferentes combinações tempo/ambiente/tensão. Observa-se que há um grande afastamento da curva representando os ensaios realizados a 500N sob butanol, das demais. Para os ensaios realizados sob butanol, as amostras apresentaram "crazes" ao término, embora isso não tenha se traduzido em altas taxas de relaxação para as amostras a 300N. Há também uma queda na taxa de relaxação com o tempo de ensaio. Isso pode ser explicado pela estabilização do processo de formação de "crazes", com menor dispêndio de energia. Dados de relaxação instantânea, ou seja, o coeficiente angular da curva (Força X Tempo), poderiam ilustrar melhor tal tendência.

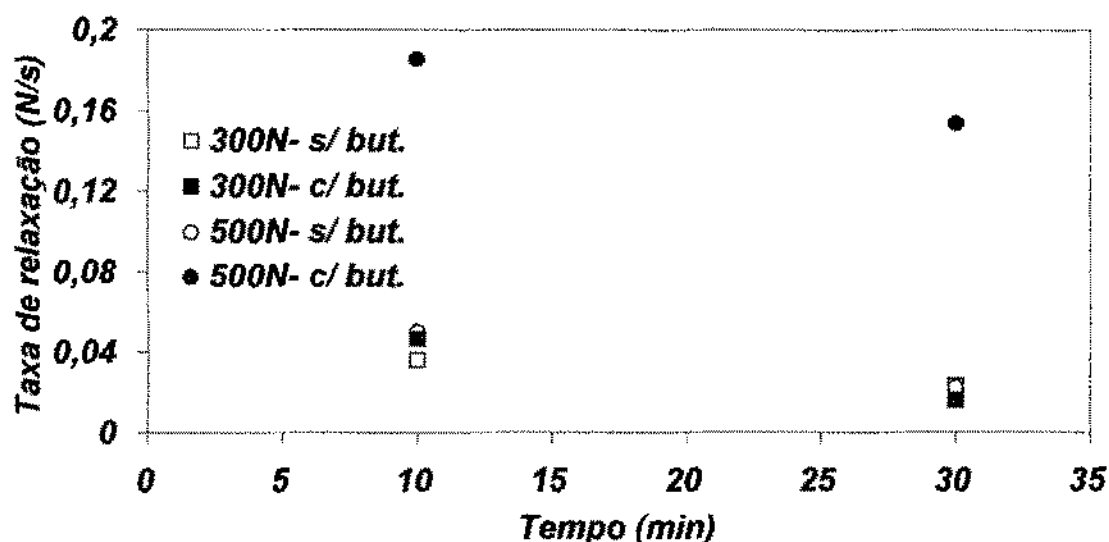


Figura 41 - Taxa de relaxação para o PS virgem em diferentes tempos, pré-cargas e ambientes de ensaio. (Dados complementares ver Anexo 9).

A diferença citada para o ensaio de relaxação não se repetiu com a mesma intensidade no ensaio de tração posterior, de acordo com a Figura 42. Nas condições utilizadas, não há praticamente qualquer influência da pré-carga e tempo de ensaio de relaxação na resistência tênsil posterior, em ensaios realizados sem a presença do líquido agressivo. Na presença de butanol houve uma queda considerável para as duas condições de pré-carga nos ensaios de

relaxação. Apesar da grande diferença entre as taxas de relaxação registradas a 300 e 500N, sob butanol, isso não se repetiu na resistência tênsil para o tempo de 10 minutos. Em 30 minutos, há um deslocamento na resistência tênsil entre 300 e 500N sob butanol.

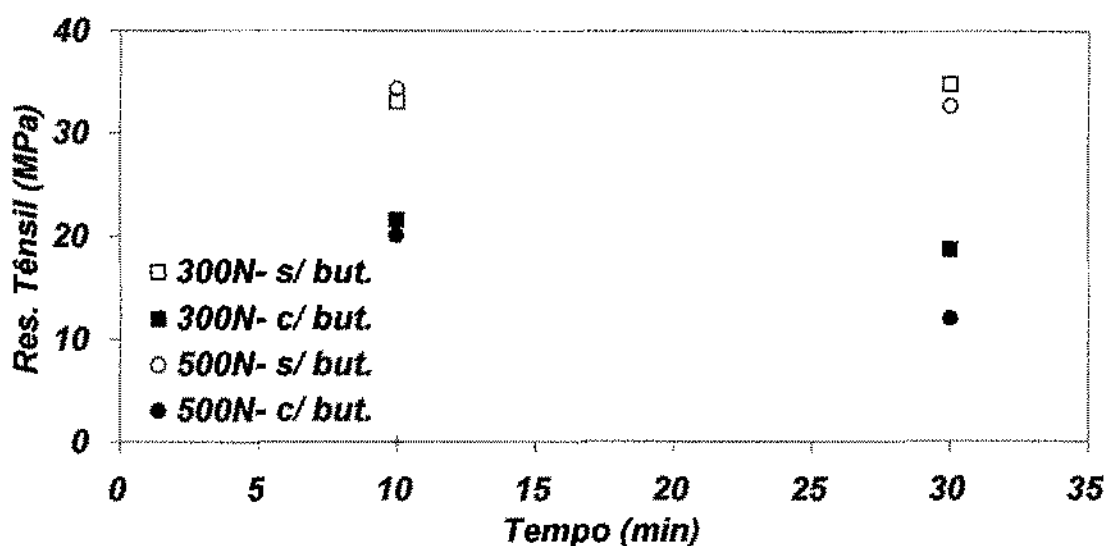


Figura 42 - Resistência tênsil do PS virgem após relaxação prévia sob diferentes condições de tempo, pré-carga e ambiente de ensaio. (Dados complementares ver Anexo 10).

Quanto ao PS fotodegradado por 30 dias, o comportamento de relaxação foi semelhante ao material virgem, como apresentado na Figura 43. Observa-se novamente um grande deslocamento da curva representando o ensaio realizado a 500N sob butanol das demais.

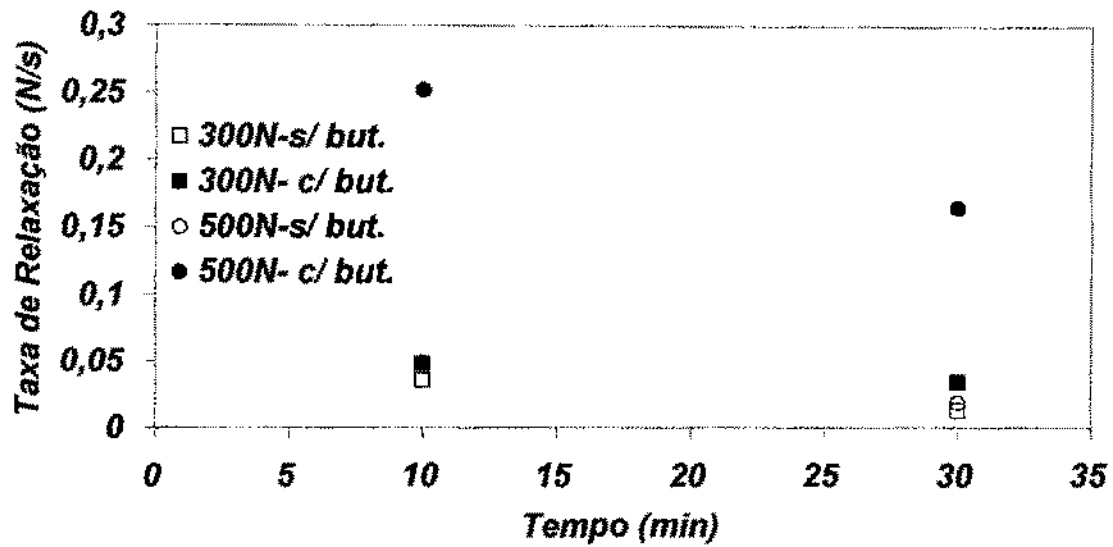


Figura 43 - Taxa de relaxação do PS fotodegradado por 30 dias, sob diferentes condições de pré-carga, tempo e ambiente de ensaio. (Dados complementares ver Anexo 9).

Quanto à resistência tênsil, houve uma grande semelhança no comportamento dos resultados realizados nas mesmas condições de ambiente-tempo de ensaio. Nesse caso não houve afastamento dos resultados com o aumento do tempo de ensaio, como aconteceu para o PS virgem. A Figura 44 resume esses resultados.

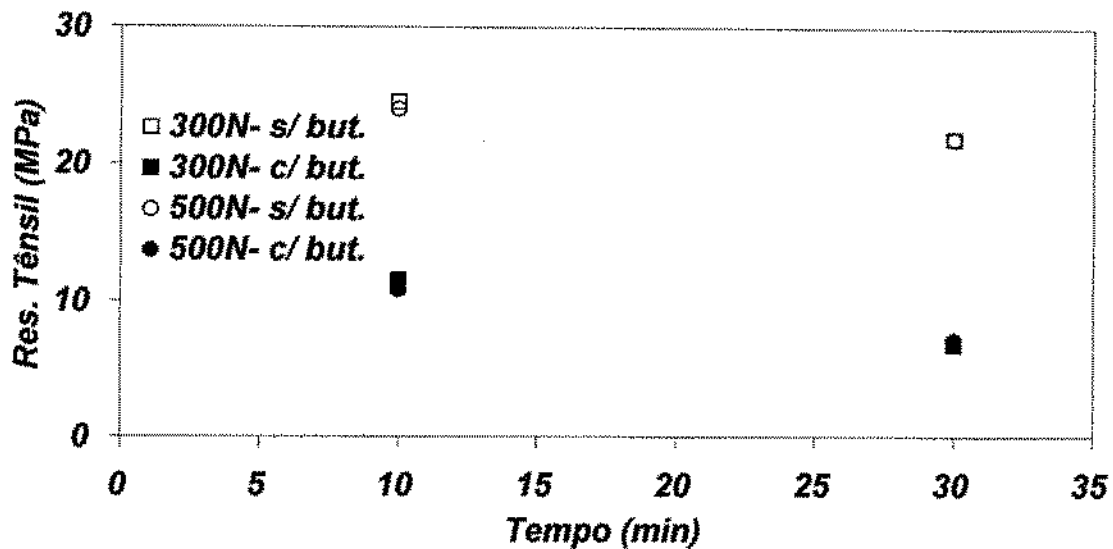


Figura 44 - Resistência Tênsil do PS fotodegradado por 30 dias, após relaxação prévia sob diferentes condições de pré-carga, tempo e ambiente de ensaio. (Dados complementares ver Anexo 11).

A Figura 45 faz uma comparação entre o PS virgem e o fotodegradado, quanto à resistência tênsil posterior ao ensaio de relaxação a 500N. Nos ensaios realizados sem a presença de butanol, há um deslocamento da resistência para menores valores, devido à fotodegradação, para aproximadamente 70% dos obtidos para o material virgem. A leve queda devido ao maior tempo de ensaio de relaxação para o PS virgem, também foi seguida para o PS fotodegradado por 30 dias. A presença de butanol nos ensaios realizados com o PS virgem nessa condição de carregamento desloca os dados de resistência tênsil para valores inferiores aos obtidos com o PS fotodegradado por 30 dias sem o líquido. A diferença é acentuada com o aumento do tempo de ensaio, já que é possível um maior tempo de contato com o ambiente agressivo, bem como a formação e crescimento de "crazes". Já para o material fotodegradado na presença de butanol há uma grande queda na resistência tênsil já para os 10 minutos. Com o aumento do tempo de ensaio de relaxação continua a haver diminuição, porém menos acentuada comparando-se ao que ocorreu com o PS virgem. Esse resultado assemelha-se ao obtido com o PS fotodegradado descrito na seção 4.4, onde houve para uma certa faixa de aumento da pré-carga de relaxação, uma tendência a invariabilidade da resistência tênsil posterior. Vale salientar, que os resultados

apresentados são de amostras que não sofreram ruptura durante o ensaio de relaxação, o que aconteceu para alguns casos.

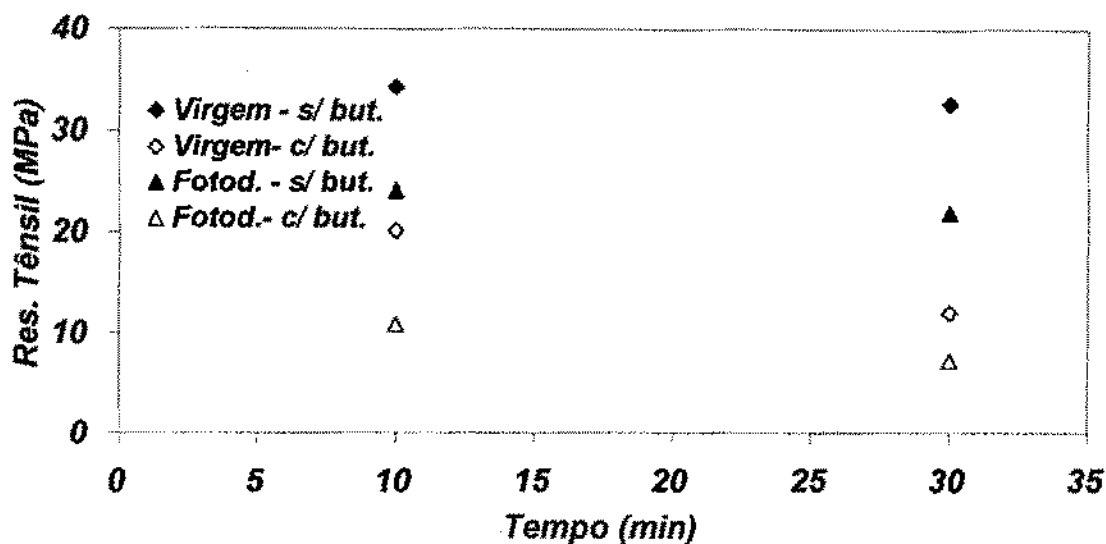


Figura 45 - Comparação de resistência tênsil pós-relaxação entre o PS virgem e fotodegradado por 30 dias.

#### 4.6 Ensaio de tração em diferentes taxas de deformação

A Tabela 5 compara resultados de resistência tênsil do PS virgem e fotodegradado, na velocidade de alongamento de 5mm/min, com a variação do ambiente de teste. A diferença percentual, que não é superior a 10% para os três tipos de amostras, está indicada na quarta coluna.

Tabela 5 - Comparação entre dados de resistência tênsil do PS virgem e fotodegradado à 5mm/min com e sem butanol.

Amostra	Resistência Tênsil (MPa) – sem butanol	Resistência Tênsil (MPa) - butanol	Diferença percentual (%)
PS virgem	38,03 ± 0,38	36,72 ± 0,52	- 3,6
PS fotodegradado – 10 dias	36,20	34,37 ± 0,52	- 5,3
PS fotodegradado – 30 dias	26,69	29,24 ± 1,33	+ 9,5

Apesar da pequena diferença obtida ao se variar o ambiente de teste, a aparência superficial das amostras modificou quando da aplicação do butanol durante o ensaio, formando "crazes" superficiais. Portanto, sob tais condições, não se consegue detectar mudanças apenas pelos dados registrados pelo equipamento de tração. Ou, caso a diferença percentual registrada seja realmente devido a tais mudanças, as condições do ensaio (velocidade de alongamento de 5mm/min) não são adequadas para verificar o fenômeno de ESC. Isso pode ser reforçado com o que foi obtido com outras condições de ensaio. Por exemplo, ao se comparar os resultados obtidos com o PS virgem, realizados na velocidade de alongamento de 0.1mm/min, ver Figura 46, nota-se uma grande discrepância, devido à influência do ambiente. Há uma queda superior a 30% na resistência tênsil, quando o ensaio é realizado na presença de butanol. Um aspecto importante das curvas da Figura 46 é a diferença existente entre elas. Enquanto a curva representante do ensaio realizado sem butanol, segue um comportamento de inclinação praticamente constante até a ruptura, a outra, a partir de uma certa deformação, tem sua inclinação diminuída, tendendo à horizontalidade no ponto de ruptura. Isso indica que está havendo, para uma dada deformação, um menor registro da carga. Como a única diferença entre as amostras é o ambiente, pode-se concluir que no ensaio realizado sob butanol há uma maior dissipação da energia aplicada, devido à formação de "crazes". A menor velocidade de teste proporciona um maior tempo para formação e crescimento de "crazes" bem como um contato mais longo da amostra com o fluido agressivo. Al Saidi et al (2003) e Arnold (1995), entre outros, têm associado o ponto de separação das curvas de ensaios realizados com e sem a presença do ambiente agressivo com o início do surgimento de "crazes" visíveis ao longo da amostra. Entretanto, devido ao estabelecimento de que as "crazes" surgem a partir de um conjunto de vazios microscópicos, a idéia de um ponto de início definido precisa ser tratada com cautela (ARNOLD, 1995).

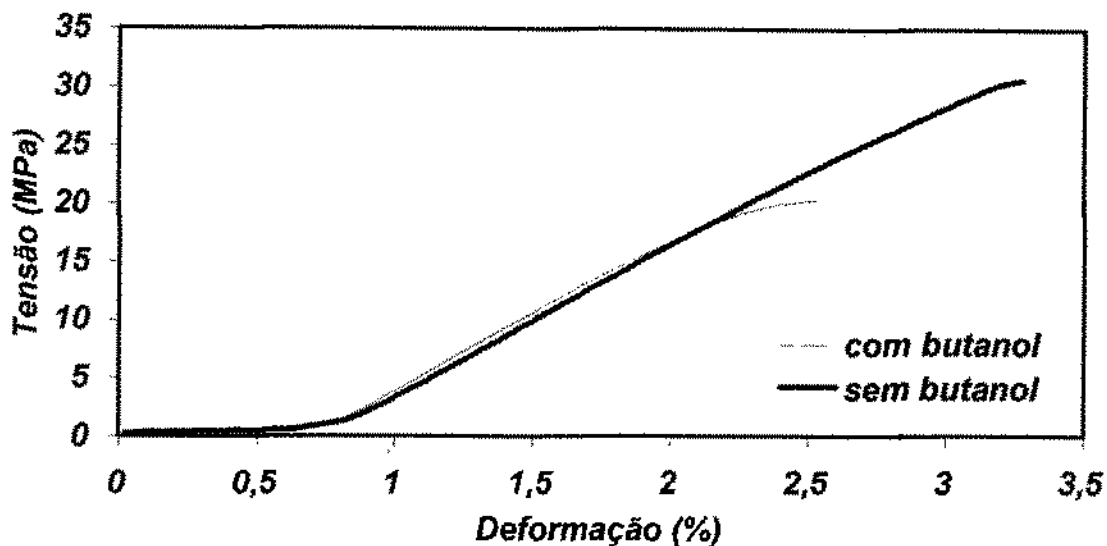


Figura 46 - Curva Tensão-deformação do PS virgem, a 0.1mm/min.

Um resumo do comportamento do PS virgem e fotodegradado por 10 dias quanto ao ambiente do ensaio de tração, em diferentes velocidades de alongamento, é apresentado na Figura 47. Para o PS virgem, observa-se um afastamento das curvas com a diminuição da velocidade de teste, com o butanol afetando negativamente a resistência mecânica. Arnold (1998) realizou estudos de ESC com o PMMA em metanol e etileno-glicol, a partir de ensaios tensão-deformação em diferentes velocidades, comparando aos resultados obtidos sem a presença de líquido. Ele observou, por meio de ensaios realizados sem a presença de líquido, que com a redução da velocidade de alongamento há tempo suficiente para o alcance de uma certa quantidade de deformação anelástica necessária para o surgimento de "crazes", segundo o critério de Wright. Isso ocasiona a ruptura do material em tensões relativamente pequenas ao se comparar aos resultados obtidos em maiores velocidades. Quando o etileno-glicol foi inserido no teste, a tensão e a deformação na ruptura diminuíram de forma drástica com a queda da velocidade de alongamento, devido à difusão do líquido em locais precursores de "crazes". Foi destacado que a curva representante do ensaio sob o líquido seguiu a curva do ensaio realizado sem ele até o ponto de separação, a partir do qual rapidamente houve a ruptura (para cada taxa de deformação). Já com o metanol, que é mais agressivo ao PMMA, houve uma concentração dos

resultados em um dado valor, para taxas de deformação intermediárias, o que foi atribuído a efeitos de tenacificação, como por exemplo, a eliminação de defeitos, em competição com os ocorridos com o etileno-glicol. Comportamento semelhante ao do PS virgem foi apresentado pelo PS fotodegradado por 10 dias.

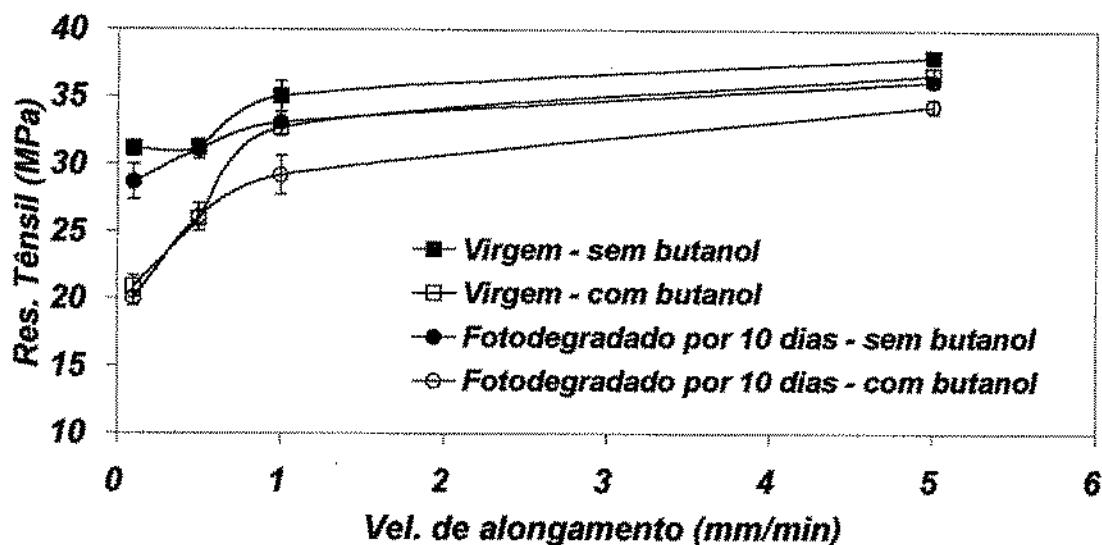


Figura 47 – Resistência Tênsil do PS virgem e fotodegradado por 10 dias, em ensaios realizados com e sem butanol.

Já para o PS fotodegradado por 30 dias, foi observado um comportamento diferente em relação às outras amostras. Apenas na menor velocidade de alongamento, ou seja, a 0.1mm/min, a tensão de ruptura no ambiente agressivo foi inferior, enquanto que nos demais houve inversão. O butanol proporcionou, para a amostra fotodegradada por 30 dias, uma maior deformação e tensão de ruptura, exceto para a velocidade de 0.1mm/min. Novamente fica clara a complexa relação das variáveis no fenômeno de ESC. Para essa amostra os resultados indicaram que houve tenacificação do polímero, devido à ação do butanol. Ele pode ter reduzido a concentração de tensão superficial em maiores velocidades de teste. Já para a menor velocidade, a intensa difusão pode ter predominado pelo maior tempo de ensaio e maior facilidade de plastificação para essa amostra, ocasionando a maior queda nos valores de resistência tênsil e deformação na ruptura. Pode-



se talvez correlacionar esses resultados com os obtidos com os experimentos de relaxação de tensão e tração posterior, onde houve uma manutenção dos dados de tensão de ruptura, mesmo com o aumento da pré-carga de relaxação no ensaio prévio. Nesse caso, pode-se justificar o aumento atual por ser uma situação de maior dinâmica, diferente daquele (ensaio de relaxação), em que havia, durante um tempo fixo de ensaio, a manutenção da deformação (ver Figura 48).

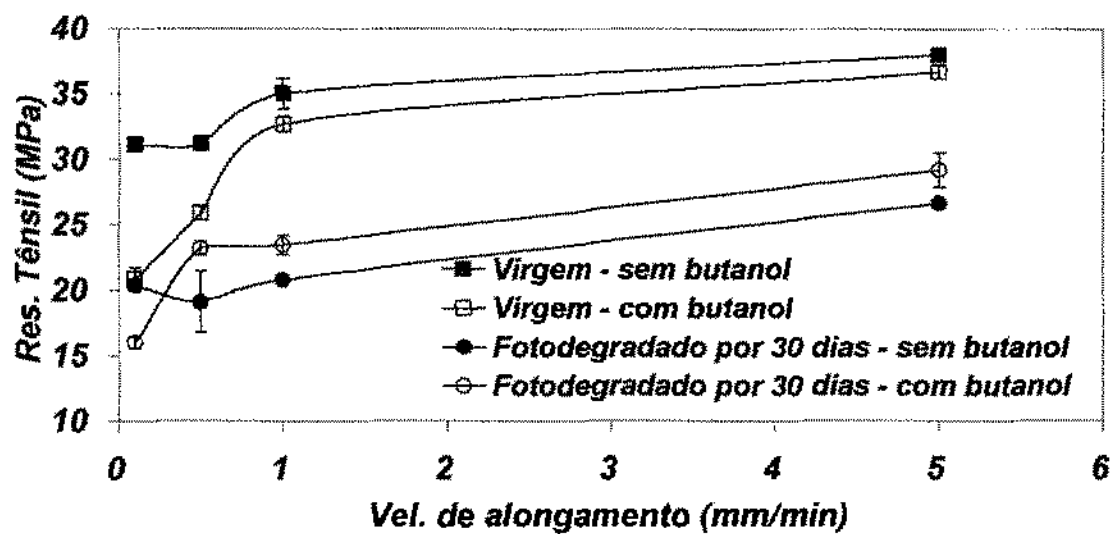


Figura 48 – Comparação da resistência tênsil do PS virgem com a do fotodegradado por 30 dias em função da velocidade de alongamento e do ambiente de ensaio.

## 5 CONCLUSÕES

1- A radiação UV provocou grandes modificações na estrutura molecular do poliestireno, refletindo na redução das propriedades mecânicas;

2- O poliestireno virgem apresentou-se relativamente inerte ao ser exposto ao butanol na temperatura ambiente (23°C) sem tensionamento externo. Apesar de ter sido observada formação de riscos superficiais, os resultados de testes mecânicos não foram sensíveis a tais mudanças;

3- Apesar da pequena absorção de líquido na temperatura ambiente, em tempos longos de exposição ao butanol (140 dias), as faces das amostras que sofreram incidência prévia da radiação ultravioleta por 30 dias mostraram-se intensamente fissuradas;

3- Em exposições ao butanol na temperatura de 60°C, o poliestireno com linha de solda apresentou plastificação, com intensa deterioração superficial, sendo a região de linha de solda a mais preservada;

4- A avaliação da influência da fotodegradação no *stress cracking* por meio do ensaio de relaxação indicou diferentes comportamentos entre o poliestireno virgem e o fotodegradado, com maiores valores de taxa de relaxação para esse último, em ensaios realizados sob as mesmas condições;

5- A resistência tênil das amostras submetidas ao ensaio de relaxação sob butanol caiu drasticamente em relação às amostras ensaiadas sem o líquido;

6- Não foi observada uma relação linear entre aumento da taxa de relaxação com a diminuição da resistência tênil posterior.

7- Foi constatada uma complexa relação entre fotodegradação, tempo de contato entre o líquido e o polímero, velocidade de deformação e propriedades mecânicas;

8- Foi comprovado com os materiais de estudo que o aumento do nível de fotodegradação favoreceu a intensificação do *stress cracking*;

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1- Avaliar o comportamento mecânico de amostras fotodegradadas expostas ao butanol por longos períodos (>100 dias) sem tensionamento externo;

2- Realizar estudos correlacionando os resultados obtidos por meio do equipamento de tração com o dispositivo de flexão confeccionado;

3- Buscar formas de quantificação entre taxa de relaxação e tamanho e quantidade de "crazes";

4- Estudar diferentes combinações líquido/polímero, verificando as propostas existentes na literatura da influência da massa molar do líquido. Por exemplo, estudando séries como etanol, propanol e butanol, buscando correlações;

5- Estudar mais detalhadamente o efeito de ESC em amostras com maior nível de fotodegradação. Por exemplo, com o PS fotodegradado por 60 dias;

6- Avaliação do ganho de massa do poliestireno tensionado, para favorecer a elucidação da ação do líquido durante o fenômeno de ESC.

7- Estudar o efeito da ação simultânea dos mecanismos de ESC e fotodegradação nas propriedades do polímero.

## 7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. A. N. L. *Fotodegradação do poliestireno de alto impacto contendo linhas de solda*. Dissertação (mestrado) – UFCG, 2003.
- AL SAIDI, L. F., MORTENSEN, K., ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2003) 451-461.
- ANDRADY, A.L., HAMID, S. H., HU, X., TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46(1998) 96-103.
- ARNOLD, J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. *Materials Science and Engineering, A* 197(1995) 119-124.
- ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress cracking initiation in PMMA. *Journal of Materials Science*, 33(1998) 5193-5204.
- BIRLEY, A. W., HAWORTH, B. & BATCHELOR, J. *Physics of Plastics*. Hanser, Munich, 1992.
- BOTTINO, F. A., CINQUEGRANI, A. R., DI PASQUALE, G., LEONARDI, L., POLLICINO, A. Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS). *Polymer Testing*, London, v.20, 1-7, 2003.
- CALLISTER, Jr. W. D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 3<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
- CHO, K., LEE, M. S., PARK, C. E. The effect of Freon vapour on fracture behaviour of styrene-acrylonitrile copolymer – I. Craze initiation behaviour. *Polymer*, London, v.39 (n.6-7), 1357-1361, 1998.
- DAVID, N., HON, N. ESR Studies of the Photodegradation of Cellulose Graft Copolymers. *Journal of Polymer Science*, London, v.23, 3591-3600, 1979.
- DE PAOLI, M. A. Apostila do Curso: *Polímeros: Degradação e Estabilização*. UFPB, Campina Grande, 1995.

- FELLER, R. L. *Accelerated Aging, Photochemical and Thermal Aspects*. Livro eletrônico. EUA, 1994. Disponível em:  
<[www.getty.edu/conservation/resources/aging.pdf](http://www.getty.edu/conservation/resources/aging.pdf)>. Acesso em: 12 abr 2003.
- GEUSKENS, G. Photodegradation of polymers. In *Chemical Kinetics*. Vol. 14(1975): 333-424. C. H. Bamford, ed. Amsterdam: Elsevier.
- GOVAERT, L. E., VAN MELICK, H.G.H., MEIJER, H.E.H. Temporary toughening of polystyrene through mechanical pre-conditioning. *Polymer*, 42(2001) 1271-1274.
- GOVAERT, L. E., VAN MELICK, H.G.H., MEIJER, H.E.H. Prediction of brittle-to-ductile transitions in polystyrene. *Polymer*, 44(2003) 457-465.
- GOVAERT, L. E., VAN MELICK, H.G.H., MEIJER, H.E.H. Localisation phenomena in glassy polymers: influence of thermal and mechanical history. *Polymer*, 44(2003) 3579-3591.
- GUSLER, G.M., McKENNA, G.B. The craze initiation response of a polystyrene and a styrene-acrylonitrile copolymer during physical aging. *Polymer Engineering and Science Vol.37-No. 9 (1997) 1442-1448*.
- HANSEN, C. M. *Hansen Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC, Florida, 2000.
- HANSEN, C. M. On predicting environmental stress cracking in polymers. *Polymer Degradation and Stability 77(2002) 43-53*.
- HOUGH, M. C., WRIGHT, D. C. Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics. *Polymer Testing*, 15(1996) 407-421.
- IISAKA, K., NISHIMOTO, Y., SHIBAYAMA K. Kinetics of craze initiation in polystyrene in n-alcohols. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17(1979) 791-798.
- KACZMAREK, H., KAMINSKA, M., SWIATEK, M., SANYAL, S. Photoinitiated degradation of polystyrene in the presence of low-molecular organic compounds. *European Polymer Journal 36(2000) 1167-1173*.
- KRAMER, E. J., WANG, W. V. The micromechanics and microstructure of CO<sub>2</sub> crazes in polystyrene. *Polymer*, v.23(1982) 1667-1674.

- MAXWELL, A. S., TURNBULL, A. *Practical guide to selection of environmental stress cracking test methods for plastics*. NPL Report, 2000. Disponível em: <[http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/polydeg/esc\\_guide\\_cmmta288.pdf](http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/polydeg/esc_guide_cmmta288.pdf)>. Acesso em: 12 nov. 2002.
- MAXWELL, A. S., TURNBULL, A. Chemical probe technique for assessing the susceptibility of polymeric mouldings to environment stress cracking. *Polymer Testing* 22(2003) 259-265.
- MOET, A., BAER, E. On the mechanism of pressure-induced environmental stress cracking in polystyrene. *Journal of Materials Science*, , v.15, 31-41, 1980.
- MOSKALA, E. J., JONES, M. Evaluating Environmental Stress Cracking of Medical Plastics. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, p. 34, May 1998.
- O'DONNELL, B., WHITE, J. R., HOLDING, S.R. Molecular weight measurement in weathered polymers. *Journal of Applied Polymer Science* v.52(1994) 1607-1618.
- RABEK, J.F. *Polymer Photodegradation, Mechanisms and Experimental Methods*. 1.ed. London: Chapman & Hall, 1995.
- RABELLO, M.S. *Aditivação de Polímeros*. 1.ed. São Paulo: Artliber, 2000.
- RABELLO, M.S., WHITE, J.R. Fotodegradação do polipropileno. Um processo essencialmente heterogêneo. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Abr/Jun, 47-56, 1997.
- RAPRA TECHNOLOGY. *Environmental Stress Cracking*. Disponível em: <<http://www.esc-plastics.com>>. Acesso em: 15 set. 2002.
- SANDILANDS, G. J., WHITE, J.R. Effect of injection pressure and crazing on internal stresses in injection-moulded polystyrene. *Polymer*, Newcastle, v.21, 338-343, 1980.
- SCHEIRS, J. *Compositional and Failure Analysis of Polymers*. Wiley, England, 2000.
- SCHLICK, S., BOKRIA, J.G. Spatial effects in the photodegradation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene): a study by ATR-FTIR. *Polymer*, USA, v.43, 3239-3246, 2002.

- SJOERDSMA, S. D. The effect of glycerol on the crazing behaviour of polystyrene in relation to the craze boundary temperature. *Polymer*, USA, v.27, 164-168, 1986.
- SOMERSALL, A. C., GUILLET, J.E. Photoluminescence of synthetic polymers. *Journal Macromolecular Science, Part C, Reviews of Macromolecular Chemistry* 135, 1975.
- TRINH, D.V., LINTON, R.C., VAUGHN, M. M., VAN DE MARK, M. R. Solar simulation photodegradation of polystyrene: Phthalocyanine pigments as inhibitor of the photodegradation process. *Polymer Degradation and Stability*, USA, v.46, 325-331, 1994.
- VAN DER VEGT, A. K. *From Polymers to Plastics*. Livro eletrônico. Disponível em: <<http://130.161.129.68/hlf/polymers.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2002.
- VAN MELICK, H. G. H. *Deformation and failure of polymer glasses*. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2002. Disponível em: <<http://alexandria.tue.nl/extra2/200211322.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2003.
- VOLLRATH, L. Equipment and Test Procedure for Uniaxial and Biaxial ESC Investigations on Plastics. *Polymer Testing*, USA, v.11, 83-87, 1992.
- WANDELT, B., BRZEZINSKI, J., KRYSZEWSKI, M. Gel Permeation Chromatography studies of chain scission and cross-linking during photo-oxidation of atactic polystyrene below and at  $T_g$ . *European Polymer Journal*, Great Britain, v.16, 583-586, 1980.
- WEIR, N.A. Dielectric Studies of Photodegradation and Photooxidation of Polystyrene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, London, v.16, 13-31, 1978.
- WEIR, N.A. Effect of Photooxidation of Polystyrene on its Dielectric Properties. II. Use of Dielectric Loss Measurements to Study Photooxidation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, London, v.16, 1123-1136, 1978.
- WHITE, J.R. Origins and Measurement of Internal Stress in Plastics. *Polymer Testing*, London, v.4, 165-191, 1984.
- YOUNG, R. J., LOWEL, P. A. *Introduction to Polymers*. 2<sup>o</sup> ed., London, Chapman & Hall, 1991.

- ZHANG, X. Residual Stress. Disponível em: <[http://www.me.umn.edu/~kstelson/research\\_sbp/sbp/zhang.htm](http://www.me.umn.edu/~kstelson/research_sbp/sbp/zhang.htm)>. Acesso em: 14 ago. 2003.



## **ANEXOS**

**Anexo 1:**

<b>Resistência Tênsil X Tempo de exposição à UV</b>						
Tempo de exposição à UV em dias	0	10	20	30	41	60
Valores de Resistência Tênsil (MPa)	38,19	35,92	24,10	21,54	22,15	32,86
	40,24	39,87	19,29	22,93	20,31	28,61
	38,48	38,65	23,38	20,17	21,83	28,90
	38,20	37,23		20,90		32,50
	36,84					
<b>Média</b>	<b>38,39</b>	<b>37,92</b>	<b>22,26</b>	<b>21,39</b>	<b>21,43</b>	<b>30,71</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,213</b>	<b>1,716</b>	<b>2,593</b>	<b>1,174</b>	<b>0,984</b>	<b>2,274</b>

<b>Deformação na Ruptura X Tempo de exposição à UV</b>						
Tempo de exposição à UV em dias	0	10	20	30	41	60
Valores de Deformação na Ruptura (%)	3,40	2,94	1,79	1,57	1,76	2,61
	2,83	3,14	1,52	1,71	1,48	2,35
	3,49	3,05	1,85	1,49	1,65	2,37
	3,26	3,06		1,49		2,57
	3,27					
<b>Média</b>	<b>3,25</b>	<b>3,05</b>	<b>1,72</b>	<b>1,56</b>	<b>1,63</b>	<b>2,48</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,252</b>	<b>0,082</b>	<b>0,177</b>	<b>0,102</b>	<b>0,142</b>	<b>0,132</b>

<b>Módulo de Young X Tempo de exposição à UV</b>						
Tempo de exposição à UV em dias	0	10	20	30	41	60
Valores de Módulo de Young (MPa)	1415,9	1325,7	1438,6	1381,0	1365,7	1395,8
	1427,4	1493,5	1329,0	1394,9	1457,5	1421,4
	1357,2	1435,7	1357,7	1395,3	1379,3	1352,5
	1375,5	1386,6		1502,8		1422,5
	1318,7					
<b>Média</b>	<b>1378,94</b>	<b>1410,38</b>	<b>1375,10</b>	<b>1418,50</b>	<b>1400,83</b>	<b>1398,05</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>44,237</b>	<b>71,382</b>	<b>56,834</b>	<b>56,592</b>	<b>49,544</b>	<b>32,776</b>

<b>Massa molar numérica média (Mn) X Tempo de exposição à UV</b>					
Tempo de exposição à UV em dias	0 (grânulos)	0 (pós-injeção)	10	30	60
Valores de Mn (g/mol)	96504	82965	75296	54198	35794
	102242	86359	79614	47623	41640
<b>Média</b>	<b>99373</b>	<b>84662</b>	<b>77455</b>	<b>50911</b>	<b>38717</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>4057,4</b>	<b>2399,9</b>	<b>3053,3</b>	<b>4649,2</b>	<b>4133,7</b>

<b>Massa molar ponderal média (Mw) X Tempo de exposição à UV</b>					
Tempo de exposição à UV em dias	0 (grânulos)	0 (pós-injeção)	10	30	60
Valores de Mw (g/mol)	205443	176952	161219	111054	79669
	205272	177785	153571	102461	90395
<b>Média</b>	<b>205358</b>	<b>177369</b>	<b>157395</b>	<b>106758</b>	<b>85032</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>120,9</b>	<b>589,0</b>	<b>5408,0</b>	<b>6076,2</b>	<b>7584,4</b>

**Anexo 2:**

<b>Resistência Tênsil X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem sem linha de solda (23° C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	6	10	15	25	40
Valores de Resistência Tênsil (MPa)	38,12	37,86	36,36	35,09	36,76	36,31
	37,42	36,78	36,92	34,68	35,45	37,12
	37,00	36,19	35,76	36,46	35,63	36,27
	37,50	36,97	35,56	36,82	37,05	36,87
		36,69	36,25	33,68		
<b>Média</b>	<b>37,51</b>	<b>36,90</b>	<b>36,17</b>	<b>35,35</b>	<b>36,22</b>	<b>36,64</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,461</b>	<b>0,611</b>	<b>0,536</b>	<b>1,295</b>	<b>0,801</b>	<b>0,421</b>
<b>Deformação na Ruptura X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem sem linha de solda (23° C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	6	10	15	25	40
Valores de Deformação na Ruptura (%)	3,18	3,00	3,01	2,89	3,11	2,76
	3,14	2,88	2,95	2,66	2,66	3,01
	3,13	3,10	2,80	2,98	2,88	2,86
	3,16	2,95	2,72	2,93	3,07	2,94
		3,01	3,00	2,63		
<b>Média</b>	<b>3,15</b>	<b>2,99</b>	<b>2,90</b>	<b>2,82</b>	<b>2,93</b>	<b>2,89</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,020</b>	<b>0,080</b>	<b>0,130</b>	<b>0,162</b>	<b>0,207</b>	<b>0,108</b>
<b>Módulo de Young X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem sem linha de solda (23° C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	6	10	15	25	40
Valores de Módulo de Young (MPa)	1363,1	1428,0	1343,8	1386,3	1401,7	1433,0
	1366,8	1391,6	1473,5	1485,7	1429,1	1443,0
	1357,5	1425,0	1341,9	1335,6	1355,2	1415,0
	1326,2	1368,0	1429,8	1490,3	1388,8	1406,2
		1330,8	1374,2	1421,0		
<b>Média</b>	<b>1353,4</b>	<b>1388,7</b>	<b>1392,6</b>	<b>1423,8</b>	<b>1393,7</b>	<b>1424,3</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>18,53</b>	<b>40,78</b>	<b>57,49</b>	<b>66,04</b>	<b>30,68</b>	<b>16,73</b>

**Anexo 3:**

<b>Resistência Tênsil X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem com linha de solda (23°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	10	15	20	25	30
Valores de Resistência Tênsil (MPa)	17,45	23,09	22,25	24,85	23,92	19,78
	15,01	21,67	17,06	20,65	24,43	24,13
	19,69	18,49	18,46	25,99	18,03	20,01
			24,40		20,57	
<b>Média</b>	<b>17,38</b>	<b>21,08</b>	<b>20,54</b>	<b>23,83</b>	<b>21,74</b>	<b>21,30</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2,342</b>	<b>2,356</b>	<b>3,384</b>	<b>2,814</b>	<b>3,009</b>	<b>2,448</b>

<b>Deformação na Ruptura X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem com linha de solda (23°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	10	15	20	25	30
Valores de deformação na ruptura (%)	1,36	1,88	1,88	1,90	1,95	1,55
	1,16	1,84	1,37	1,64	2,01	2,06
	1,61	1,48	1,42	2,11	1,54	1,62
			1,99		1,91	
<b>Média</b>	<b>1,38</b>	<b>1,73</b>	<b>1,67</b>	<b>1,88</b>	<b>1,85</b>	<b>1,74</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,227</b>	<b>0,219</b>	<b>0,313</b>	<b>0,237</b>	<b>0,213</b>	<b>0,276</b>

<b>Módulo de Young (MPa) X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem com linha de solda (23°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	10	15	20	25	30
Valores de Módulo de Young (MPa)	1330,5	1371,3	1347,0	1435,9	1321,7	1363,6
	1559,0	1373,2	1460,3	1403,1	1351,6	1316,5
	1353,9	1392,9	1407,5	1376,3	1323,2	1396,7
			1367,9		1241,8	
<b>Média</b>	<b>1414,5</b>	<b>1379,1</b>	<b>1395,7</b>	<b>1405,1</b>	<b>1309,6</b>	<b>1358,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>125,72</b>	<b>11,96</b>	<b>49,86</b>	<b>29,85</b>	<b>47,23</b>	<b>40,30</b>

**Anexo 4:**

<b>Módulo de Young (MPa) X Tempo de exposição ao butanol. PS virgem com linha de solda (40°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	7	14	20	25	30
Valores de Módulo de Young (MPa)	1330,5	1386,9	1206,8	1438,8	1363,4	1291,7
	1559,0	1445,8	1336,0	1317,6	1311,0	1334,9
	1353,9	1350,7	1348,8	1399,9	1339,3	1329,4
		1331,1	1362,6	1343,1	1308,1	1379,0
<b>Média</b>	<b>1414,5</b>	<b>1378,6</b>	<b>1313,6</b>	<b>1374,9</b>	<b>1330,5</b>	<b>1333,8</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>125,72</b>	<b>50,40</b>	<b>71,99</b>	<b>54,78</b>	<b>26,09</b>	<b>35,76</b>

<b>Módulo de Young (MPa) X Tempo de exposição ao butanol. PS fotodegradado por 10 dias com linha de solda (40°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	7	14	20	25	30
Valores de Módulo de Young (MPa)	1349,3	1385,6	1328,6	1392,3	1363,4	1360,9
	1329,8	1509,3	1309,3	1360,5	1311,0	1433,1
	1321,3	1472,3	1308,6	1300,7	1339,3	1206,0
	1358,9	1419,7	1413,1	1346,7	1308,1	1278,3
<b>Média</b>	<b>1339,8</b>	<b>1446,7</b>	<b>1339,9</b>	<b>1350,1</b>	<b>1330,5</b>	<b>1319,6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>17,29</b>	<b>54,88</b>	<b>49,67</b>	<b>38,04</b>	<b>26,09</b>	<b>98,66</b>

<b>Módulo de Young (MPa) X Tempo de exposição ao butanol. PS fotodegradado por 30 dias com linha de solda (40°C)</b>						
Tempo de exposição ao butanol em dias	0	7	14	20	25	30
Valores de Módulo de Young (MPa)	1324,3	1342,9	1327,1	1314,5	1360,6	1366,2
	1401,3	1402,9	1297,0	1291,9	1336,1	1323,7
			1295,8	1301,7	1319,5	1301,9
			1321,7	1342,4	1354,3	1242,9
<b>Média</b>	<b>1362,8</b>	<b>1372,9</b>	<b>1310,4</b>	<b>1312,6</b>	<b>1342,6</b>	<b>1308,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>54,45</b>	<b>42,43</b>	<b>16,32</b>	<b>21,90</b>	<b>18,59</b>	<b>51,34</b>

**Anexo 5:**

<b>Dados de taxa de relaxação em função da pré-carga e ambiente</b>						
<b>PS Virgem</b>						
<b>Sem Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	900
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,013	0,018	0,018	0,023	0,031	0,082
	0,010	0,016		0,023	0,031	0,120
				0,022	0,032	
<b>Média</b>	<b>0,012</b>	<b>0,017</b>	<b>0,018</b>	<b>0,023</b>	<b>0,031</b>	<b>0,101</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0025</b>	<b>0,0019</b>		<b>0,0003</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0262</b>
<b>Sob Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,008	0,018	0,063	0,139	0,620	
	0,008	0,022	0,049	0,131	0,296	
	0,005	0,020		0,142		
<b>Média</b>	<b>0,007</b>	<b>0,020</b>	<b>0,056</b>	<b>0,137</b>	<b>0,458</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0018</b>	<b>0,0022</b>	<b>0,0095</b>	<b>0,0056</b>	<b>0,2292</b>	
<b>PS Fotodegradado por 10 dias</b>						
<b>Sem Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	300	400	500	600		
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,015	0,022	0,023	0,029		
	0,017	0,021	0,023	0,027		
<b>Média</b>	<b>0,016</b>	<b>0,022</b>	<b>0,023</b>	<b>0,028</b>		
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0019</b>	<b>0,0004</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0019</b>		
<b>Sob Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	300	400	500	600	700	
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,030	0,084	0,144	0,217	0,529	
	0,030	0,076	0,164	0,235	0,726	
					0,784	
<b>Média</b>	<b>0,030</b>	<b>0,080</b>	<b>0,154</b>	<b>0,226</b>	<b>0,680</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0058</b>	<b>0,0136</b>	<b>0,0124</b>	<b>0,1334</b>	
<b>PS Fotodegradado por 30 dias</b>						
<b>Sem Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	200	300	500		
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,012	0,011	0,014	0,024		
	0,008	0,011	0,013	0,024		
		0,013				
<b>Média</b>	<b>0,010</b>	<b>0,012</b>	<b>0,014</b>	<b>0,024</b>		
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0031</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0006</b>		
<b>Sob Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	200	300	400	500	600
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,003	0,014	0,024	0,125	0,236	0,769
	0,003	0,013	0,058	0,127	0,214	0,774
<b>Média</b>	<b>0,003</b>	<b>0,013</b>	<b>0,041</b>	<b>0,126</b>	<b>0,225</b>	<b>0,771</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0243</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0152</b>	<b>0,0033</b>

**Anexo 6:**

**Dados de Resistência tênsil em função da pré-carga do ensaio de relaxação anterior**

**PS Virgem**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	900
Valores de Resistência tênsil (MPa)	35,92	35,96	35,35	35,67	35,31	28,59
	36,54	37,51		33,91	37,25	
<b>Média</b>	<b>36,23</b>	<b>36,73</b>	<b>35,35</b>	<b>35,27</b>	<b>34,41</b>	<b>28,59</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,443</b>	<b>1,096</b>		<b>1,207</b>	<b>3,376</b>	

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700
Valores de Resistência tênsil (MPa)	36,14	27,84	22,15	19,82	
	25,61	20,98	23,04	18,61	13,81
<b>Média</b>	<b>33,07</b>	<b>23,21</b>	<b>22,60</b>	<b>18,47</b>	<b>13,81</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>6,495</b>	<b>4,010</b>	<b>0,628</b>	<b>1,428</b>	

**PS Fotodegradado por 10 dias**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	300	400	500	600
Valores de Resistência tênsil (MPa)	31,61	34,31	35,62	35,54
	31,89	34,23	34,70	34,05
<b>Média</b>	<b>31,75</b>	<b>34,27</b>	<b>35,16</b>	<b>34,79</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,195</b>	<b>0,054</b>	<b>0,653</b>	<b>1,057</b>

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	300	400	500	600	700
Valores de Resistência tênsil (MPa)	17,28	15,30	14,76	16,61	0,00
	17,53	17,15	15,60	15,67	0,00
<b>Média</b>	<b>17,40</b>	<b>16,22</b>	<b>15,18</b>	<b>16,14</b>	<b>0,00</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,177</b>	<b>1,305</b>	<b>0,593</b>	<b>0,664</b>	<b>0,000</b>

**PS Fotodegradado por 30 dias**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	100	200	300	500
Valores de Resistência tênsil (MPa)	23,62	24,55	24,52	27,60
	24,99	19,32	23,08	22,93
<b>Média</b>	<b>24,30</b>	<b>21,48</b>	<b>23,80</b>	<b>25,26</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,967</b>	<b>2,730</b>	<b>1,018</b>	<b>3,304</b>

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	100	200	300	400	500	600
Valores de Resistência tênsil (MPa)	18,09	9,05	12,45	7,77	8,89	0,00
	24,60	10,79	10,75	8,82	10,36	0,00
<b>Média</b>	<b>21,34</b>	<b>9,92</b>	<b>11,60</b>	<b>8,29</b>	<b>9,63</b>	<b>0,00</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>4,607</b>	<b>1,227</b>	<b>1,200</b>	<b>0,742</b>	<b>1,036</b>	<b>0,000</b>

**Anexo 7:**

**Dados de deformação na ruptura em função da pré-carga do ensaio de relaxação anterior**

<b>PS Virgem</b>						
<b>Sem Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	900
Valores de Deformação na ruptura (%)	2,76	2,72	2,64	2,75	2,60	2,26
	2,93	3,06		2,69	3,03	
<b>Média</b>	<b>2,85</b>	<b>2,89</b>	<b>2,64</b>	<b>2,79</b>	<b>2,65</b>	<b>2,26</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,125</b>	<b>0,240</b>		<b>0,115</b>	<b>0,359</b>	
<b>Sob Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	
Valores de Deformação na ruptura (%)	2,74	2,09	1,77	1,86	1,55	
	1,87	1,58	1,85	1,78		
<b>Média</b>	<b>2,36</b>	<b>1,73</b>	<b>1,81</b>	<b>1,76</b>	<b>1,55</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,445</b>	<b>0,311</b>	<b>0,055</b>	<b>0,118</b>		

<b>PS Fotodegradado por 10 dias</b>					
<b>Sem Butanol</b>					
Pré-Carga (N)	300	400	500	600	
Valores de Deformação na ruptura (%)	2,56	2,66	2,85	2,83	
	2,54	2,76	2,82	2,75	
<b>Média</b>	<b>2,55</b>	<b>2,71</b>	<b>2,84</b>	<b>2,79</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,013</b>	<b>0,069</b>	<b>0,025</b>	<b>0,061</b>	
<b>Sob Butanol</b>					
Pré-Carga (N)	300	400	500	600	700
Valores de Deformação na ruptura (%)	1,33	1,27	1,41	1,80	0,000
	1,40	1,51	1,61	1,76	0,000
<b>Média</b>	<b>1,36</b>	<b>1,39</b>	<b>1,51</b>	<b>1,78</b>	<b>0,00</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,046</b>	<b>0,175</b>	<b>0,141</b>	<b>0,028</b>	<b>0,000</b>

<b>PS Fotodegradado por 30 dias</b>						
<b>Sem Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	200	300	500		
Valores de Deformação na ruptura (%)	1,74	1,75	1,79	2,01		
	1,78	1,37	1,67	1,65		
		1,48				
<b>Média</b>	<b>1,76</b>	<b>1,53</b>	<b>1,73</b>	<b>1,83</b>		
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,028</b>	<b>0,195</b>	<b>0,087</b>	<b>0,257</b>		
<b>Sob Butanol</b>						
Pré-Carga (N)	100	200	300	400	500	600
Valores de Deformação na ruptura (%)	1,36	0,69	0,92	0,77	1,05	0,000
	1,82	0,84	0,90	0,93	1,20	0,000
<b>Média</b>	<b>1,59</b>	<b>0,77</b>	<b>0,91</b>	<b>0,85</b>	<b>1,13</b>	<b>0,00</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,326</b>	<b>0,110</b>	<b>0,014</b>	<b>0,117</b>	<b>0,111</b>	<b>0,000</b>



**Anexo 8:**

**Dados de Módulo de Young em função da pré-carga do ensaio de relaxação anterior**

**PS Virgem**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700	900
Valores de Módulo de Young (MPa)	1386,9	1407,8	1399,1	1368,1	1428,3	1325,9
	1432,9	1416,2		1374,8	1398,4	
				1380,8	1355,2	
<b>Média</b>	<b>1409,9</b>	<b>1412,0</b>	<b>1399,1</b>	<b>1374,6</b>	<b>1394,0</b>	<b>1325,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>32,53</b>	<b>5,94</b>		<b>6,35</b>	<b>36,75</b>	

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	100	300	400	500	700
Valores de Módulo de Young (MPa)	1405,8	1450,6	1376,3	1361,9	1366,8
	1418,8	1394,5	1343,6	1275,2	
	1467,6	1396,7		1355,4	
<b>Média</b>	<b>1430,7</b>	<b>1413,9</b>	<b>1360,0</b>	<b>1330,8</b>	<b>1366,8</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>32,58</b>	<b>31,77</b>	<b>23,12</b>	<b>48,29</b>	

**PS Fotodegradado por 10 dias**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	300	400	500	600
Valores de Módulo de Young (MPa)	1307,2	1376,3	1351,0	1366,8
	1322,9	1343,6	1332,8	1331,8
<b>Média</b>	<b>1315,1</b>	<b>1360,0</b>	<b>1341,9</b>	<b>1349,3</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>11,10</b>	<b>23,12</b>	<b>12,87</b>	<b>24,75</b>

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	300	400	500	600
Valores de Módulo de Young (MPa)	1377,0	1320,6	1253,7	1271,9
	1295,6	1285,9	1104,0	1277,8
<b>Média</b>	<b>1336,3</b>	<b>1303,3</b>	<b>1178,9</b>	<b>1274,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>57,56</b>	<b>24,54</b>	<b>105,85</b>	<b>4,17</b>

**PS Fotodegradado por 30 dias**

**Sem Butanol**

Pré-Carga (N)	100	200	300	500
Valores de Módulo de Young (MPa)	1406,7	1495,4	1403,4	1429,3
	1531,3	1459,8	1496,5	1449,4
		1424,1		
<b>Média</b>	<b>1469,0</b>	<b>1459,8</b>	<b>1450,0</b>	<b>1439,4</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>88,11</b>	<b>35,65</b>	<b>65,83</b>	<b>14,21</b>

**Sob Butanol**

Pré-Carga (N)	100	200	300	400	500
Valores de Módulo de Young (MPa)	1350,0	1763,7	1471,2	1090,8	1408,7
	1446,4	1367,8	1386,3	1111,5	1198,6
<b>Média</b>	<b>1398,2</b>	<b>1565,8</b>	<b>1428,8</b>	<b>1101,2</b>	<b>1303,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>68,17</b>	<b>279,94</b>	<b>60,03</b>	<b>14,64</b>	<b>148,56</b>

**Anexo 9:**

<b>Dados de taxa de relaxação em função da pré-carga e tempo</b>				
<b>PS Virgem</b>				
<b>Pré-Carga: 300N</b>				
Tempo de ensaio	<b>10 minutos</b>		<b>30 minutos</b>	
Ambiente	ar	butanol	ar	butanol
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,039	0,048	0,015	0,020
	0,033	0,045	0,017	0,026
		0,059		
<b>Média</b>	<b>0,036</b>	<b>0,051</b>	<b>0,016</b>	<b>0,023</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0046</b>	<b>0,0076</b>	<b>0,0017</b>	<b>0,0041</b>
<b>Pré-Carga: 500N</b>				
Tempo de ensaio	<b>10 minutos</b>		<b>30 minutos</b>	
Ambiente	ar	butanol	ar	butanol
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,048	0,168	0,022	0,165
	0,052	0,203	0,023	0,142
<b>Média</b>	<b>0,050</b>	<b>0,185</b>	<b>0,022</b>	<b>0,154</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0251</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,0161</b>
<b>PS Fotodegradado por 30 dias</b>				
<b>Pré-Carga: 300N</b>				
Tempo de ensaio	<b>10 minutos</b>		<b>30 minutos</b>	
Ambiente	ar	butanol	ar	butanol
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,034	0,061	0,017	0,052
	0,036	0,089	0,009	0,044
<b>Média</b>	<b>0,035</b>	<b>0,075</b>	<b>0,013</b>	<b>0,048</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0012</b>	<b>0,0202</b>	<b>0,0052</b>	<b>0,0055</b>
<b>Pré-Carga: 500N</b>				
Tempo de ensaio	<b>10 minutos</b>		<b>30 minutos</b>	
Ambiente	ar	butanol	ar	butanol
Valores de Taxa de Relaxação (N/s)	0,050	0,232	0,019	0,165
	0,047	0,272	0,019	0,263
<b>Média</b>	<b>0,048</b>	<b>0,252</b>	<b>0,019</b>	<b>0,214</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0023</b>	<b>0,0284</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0691</b>

**Anexo 10:**

<b>Tração pós-relaxação PS virgem</b>						
<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>300N/10 minutos</b>	30,70	3,11	1148,3	21,57	1,95	1326,6
	35,43	3,22	1269,9	21,52	1,98	1254,5
<b>Média</b>	<b>33,06</b>	<b>3,17</b>	<b>1209,1</b>	<b>21,55</b>	<b>1,96</b>	<b>1290,6</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>3,348</b>	<b>0,079</b>	<b>85,98</b>	<b>0,037</b>	<b>0,021</b>	<b>50,98</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>300N/30 minutos</b>	35,27	3,36	1106,6	18,28	1,53	1273,3
	34,21	2,90	1311,8	19,12	1,97	1148,1
<b>Média</b>	<b>34,74</b>	<b>3,13</b>	<b>1209,2</b>	<b>18,70</b>	<b>1,75</b>	<b>1210,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,750</b>	<b>0,323</b>	<b>145,10</b>	<b>0,588</b>	<b>0,306</b>	<b>88,53</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (Mpa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>500N/ 10 minutos</b>	35,29	2,99	1319,7	21,98	2,48	1186,3
	33,36	3,22	1151,8	18,17	1,93	1213,1
<b>Média</b>	<b>34,33</b>	<b>3,11</b>	<b>1235,8</b>	<b>20,08</b>	<b>2,20</b>	<b>1199,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,365</b>	<b>0,164</b>	<b>118,72</b>	<b>2,695</b>	<b>0,389</b>	<b>18,95</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>500N/30 minutos</b>	33,49	3,38	1082,4	10,48	1,32	1188,7
	31,79	2,80	1259,4	13,59	1,82	1103,1
<b>Média</b>	<b>32,64</b>	<b>3,09</b>	<b>1170,9</b>	<b>12,04</b>	<b>1,57</b>	<b>1145,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>1,197</b>	<b>0,414</b>	<b>125,16</b>	<b>2,202</b>	<b>0,354</b>	<b>60,53</b>

**Anexo 11:**

<b>Tração pós-relaxação PS fotodegradado por 30 dias</b>						
<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>300N/10 minutos</b>	22,89	2,06	1296,3	13,36	1,16	1322,7
	26,19	2,22	1244,4	9,70	0,89	1478,3
<b>Média</b>	<b>24,54</b>	<b>2,14</b>	<b>1270,4</b>	<b>11,53</b>	<b>1,02</b>	<b>1400,5</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>2,331</b>	<b>0,116</b>	<b>36,70</b>	<b>2,583</b>	<b>0,191</b>	<b>110,03</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>300N/30 minutos</b>	21,40	1,85	1249,4	5,86	0,69	1607,9
	22,43	1,82	1321,0	7,70	0,89	1143,5
<b>Média</b>	<b>21,92</b>	<b>1,84</b>	<b>1285,2</b>	<b>6,78</b>	<b>0,79</b>	<b>1375,7</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,727</b>	<b>0,018</b>	<b>50,63</b>	<b>1,302</b>	<b>0,142</b>	<b>328,38</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>500N/10 minutos</b>	23,69	2,22	1189,2	9,87	1,01	1271,0
	24,38	2,16	822,3	11,78	1,91	828,9
<b>Média</b>	<b>24,04</b>	<b>2,19</b>	<b>1005,8</b>	<b>10,82</b>	<b>1,46</b>	<b>1049,9</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,484</b>	<b>0,046</b>	<b>259,44</b>	<b>1,354</b>	<b>0,632</b>	<b>312,64</b>

<b>Pré-Carga/Tempo Ensaio anterior</b>	<b>Sem butanol</b>			<b>Com butanol</b>		
	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
<b>500N/30 minutos</b>	25,64	2,10	1330,5	7,16	1,21	1136,4
	18,13	1,94	1141,5			
<b>Média</b>	<b>21,88</b>	<b>2,02</b>	<b>1236,0</b>	<b>7,16</b>	<b>1,21</b>	<b>1136,4</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>5,309</b>	<b>0,115</b>	<b>133,64</b>			