

Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos

Edvânia T. Teófilo, Rafaela N. Melo, Suédina M. L. Silva, Marcelo S. Rabello
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

Resumo: A análise de resistência ao *stress cracking* (ESCR) do PET foi feita em corpos de prova de tração moldados por injeção, utilizando vários agentes químicos (metanol, etanol, propanol, butanol e soluções de hidróxido de sódio em diferentes concentrações). Foram realizados ensaios dinâmicos e estáticos de tração. Durante os testes os corpos de prova foram mantidos em contato com os agentes e as propriedades mecânicas monitoradas. Os resultados evidenciam que todas as soluções de hidróxidos de sódio testadas são agentes agressivos de ESC por diminuírem as propriedades mecânicas do polímero, ocasionando falha catastrófica. Já os demais fluidos, apesar de não terem efeito significativo nas propriedades do PET, afetam drasticamente sua aparência superficial. Observou-se também a ocorrência de ataque químico nos ensaios com NaOH, resultando em redução nas massas molares.

Palavras-chave: PET, stress cracking, ataque químico, propriedades mecânicas.

Stress Cracking and Chemical Attack of PET under Different Chemicals

Abstract: The investigation of *stress cracking* resistance (ESCR) of PET was done in injection-moulded tensile test bars using different fluids as active agents. These were methanol, ethanol, propanol, butanol and solutions based on sodium hydroxide. Both dynamic and static tensile experiments were conducted. During the tensile experiments, the samples were kept in contact with the fluids and the mechanical properties were monitored. The results showed that all sodium hydroxide solutions were aggressive *stress cracking* agents for PET, reducing mechanical properties and causing catastrophic failure. On the other hand, the other fluids did not cause much influence on the mechanical behaviour but changed drastically the surface appearance. Also observed was a chemical attack when NaOH solutions were used, causing a reduction in molar mass of PET molecules.

Keywords: PET, stress cracking, chemical attack, mechanical properties.

Introdução

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico de baixo custo e com excelentes propriedades físicas. Tem um bom desempenho mecânico, resistência química, claridade, boa processabilidade e estabilidade térmica razoável^[1,2]. Apresenta as características ideais para a fabricação de uma grande variedade de produtos em setores de embalagem como refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, etc., além de artigos duráveis utilizados nas indústrias de eletro-eletrônicos e automobilística. Muitas dessas aplicações envolvem o contato com agentes químicos químicos causadores do *stress cracking* (ESC).

O termo *stress cracking* (que não existe uma tradução apropriada para o português) é em geral utilizado para descrever o fenômeno de fissuramento do produto decorrente do contato com determinados tipos de fluidos^[3]. É um fenômeno ainda não completamente entendido, mas que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente químico (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna), levando ao fissuramento no material. Tem sido uma das cau-

sas mais comuns de falha prematura em produtos plásticos, sendo responsável por aproximadamente 25% dos casos^[4]. Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos mostram susceptibilidade ao ESC, porém, na maioria das vezes, os polímeros amorfos mostram uma maior tendência a esse tipo de falha. A maior incidência de falha de polímeros amorfos ao *stress cracking* em relação ao semi-cristalinos é atribuída ao maior volume livre, facilitando a difusão do agente químico para as regiões intermoleculares^[5]. Muitas das falhas por *stress cracking* envolvem contato do produto com fluidos como tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais e até mesmo alimentos como manteiga e sorvete.

O mecanismo de falha por ESC é baseado na suposição de que o fluido ativo, na presença de tensões mecânicas internas ou externas, penetra em algum defeito microscópico, plastificando localmente o polímero e acarretando a formação de *crazing* (microfibrilamento), com subsequente desenvolvimento de trincas que propagam até a fratura catastrófica^[6,7]. Uma importante diferenciação é quanto ao ESC e o ataque químico. Ambos podem apresentar as

mesmas características visuais no produto danificado, mas o ataque químico envolve reações químicas entre o fluido e o polímero (podendo inclusive resultar em degradação molecular), enquanto que o ESC é um fenômeno considerado como meramente físico.

Em suas diversas aplicações, o PET pode estar sujeito à ação simultânea de solventes e tensões mecânicas e, portanto, a investigação do ESC neste material é de grande interesse prático. Há relativamente poucos estudos sobre ESC em PET, com análises envolvendo fluidos como água, nitroetano, isopropanol, soluções de amina e de hidróxido de sódio^[3,8-12].

Freure e colaboradores^[10] examinaram os efeitos das interações da água, nitroetano e isopropanol na superfície de filmes de PET e no mecanismo do ESC. No caso da exposição ao isopropanol, eles observaram aumento na cristalinidade do polímero, devido à absorção do solvente, acompanhada por transesterificação do material.

Moskala & Jones^[3] realizaram estudos de absorção e tensão crítica do PET na presença de isopropanol e de vários outros fluidos, a exemplo do metanol e etanol que também são analisados no presente trabalho. Conforme reportado pelos autores, a absorção dos álcoois foi dificultada pelas fortes características de ponte de hidrogênio desses fluidos. Entretanto, o fato da molécula do líquido dificultar a absorção pelo polímero, não o impede de atuar como agente de ESC^[6].

Zhou^[11] & Moskala^[8] utilizaram soluções aquosas de hidróxido de sódio como fluido ativo para o PET. O primeiro utilizou a concentração de 0,1% para avaliar a resistência ao ESC do polímero em função da cristalinidade, observando uma diminuição da resistência ao *stress cracking* com o aumento no grau de cristalinidade. Uma tendência oposta foi observada por Sanches e outros^[9] na avaliação do ESC do PET em contato com soluções de amina. Por outro lado, Moskala^[8] avaliou os efeitos das concentrações de 0,2; 1 e 3% (em massa) de NaOH na taxa de crescimento de trinca no PET, registrando um aumento na velocidade de propagação das trincas com o aumento da concentração de NaOH.

Embora o fenômeno de *stress cracking* seja conhecido por projetistas e fabricantes de peças há muitas décadas, trata-se de um assunto muito pouco investigado pela literatura científica, com poucas publicações científicas lançadas a cada ano. Um dos autores do presente trabalho tem procurado contribuir nesse tema, com algumas publicações recentes envolvendo ações combinadas de degradação química e ESC em vários polímeros comerciais^[13-17]. No caso do PET, o volume de publicações é ainda mais escasso quando comparado a outros materiais como poliestireno e policarbonato. O levantamento dos fluidos mais danosos ao PET, bem como os mecanismos de falha envolvidos ainda precisam ser melhor estudados. O objetivo desse estudo é avaliar o efeito do tamanho da molécula do fluido (álcool) e de soluções de hidróxido de sódio, em várias concentrações, nas propriedades mecânicas e aparência superficial do PET.

Experimental

O PET utilizado nesse estudo foi o *Cleartuf Turbo* (viscosidade intrínseca 0,80 dl/g), fornecido pela M&G/Rhodia Ster/Brasil, injetado na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D-638) em uma injetora Fluidmec H3040 operando a 300 °C e com temperatura do molde de 15 °C. Como agentes químicos foram utilizados o metanol, etanol anidro, isopropanol e o n-butanol (todos de grau analítico e fabricados pela Nuclear) e soluções aquosas de hidróxido de sódio nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5M.

Os testes de resistência ao *stress cracking* (ESCR), dinâmico e estático, foram conduzidos em uma máquina de teste de tração, Lloyd LR10K, com temperatura da sala fixa em 22 °C. Todas as amostras foram mantidas na sala de teste por no mínimo 24 horas antes de cada ensaio para equilíbrio de temperatura. No teste dinâmico foram utilizadas taxas de deformação de 2 e 5 mm/min e durante a aplicação da carga a superfície da amostra foi mantida em contato com os respectivos fluidos através de uma aplicação manual do agente químico embebido em um chumaço de algodão^[13]. A escolha dessas velocidades de deformação foi baseada em experimentos anteriores^[16], onde observou-se que em velocidades mais altas o tempo de contato com o agente químico era reduzido, diminuindo os efeitos observados. No teste estático, foram utilizadas cargas de 700 a 1900 N e, ao se atingir o valor de força estipulado, o fluido foi aplicado na superfície da amostra e o efeito da relaxação de tensão foi monitorado como diminuição da carga em deformação constante ao longo do tempo. A taxa de relaxação de tensão é dada pela razão entre a diminuição da carga e o tempo de aplicação do solvente (fixado em 20 minutos)^[13]. Após os testes de ESCR, as superfícies dos corpos de prova foram analisadas por macrofotografia.

Medidas da viscosidade intrínseca em amostras de PET, antes e após contato com soluções de NaOH, foram realizadas para a determinação da massa molar do polímero. Tais medidas foram conduzidas em um viscosímetro do tipo Ubbelohde U 4944 2KRK (com diâmetro de capilar de 0,75 mm), utilizando o método ASTM D4603. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa e a massa molar ponderal média foi determinada pela equação abaixo^[18]:

$$\overline{M}_w = 0,68 \sqrt{\frac{[\eta]}{4,68 \times 10^{-4}}} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

ESC em álcoois

A análise de resistência ao *stress cracking* (ESCR) do PET utilizando a série de álcoois (metanol, etanol, i-propanol, n-butanol) teve como objetivo avaliar o efeito do tamanho molar (e polaridade) do agente de ESC. Agentes com baixa

massa molar tendem a ser mais agressivos, devido à maior facilidade para penetrar entre as moléculas do polímero^[4]. Entretanto, apenas o tamanho molar não é suficiente para definir a agressividade do agente de ESC, sendo necessário avaliar também a compatibilidade química entre o agente e o polímero. Essa compatibilidade tem sido mensurada pelo parâmetro de solubilidade^[5,6]. Na Tabela 1 encontram-se os valores de parâmetros de solubilidade dos álcoois utilizados e do PET, como também suas respectivas massas molares.

Na Tabela 2 e Figura 1, estão mostrados os resultados dos ensaios dinâmicos de resistência ao ESC. Os dados evidenciam que os agentes utilizados não afetaram significativamente as propriedades mecânicas do PET, com a manutenção dos mecanismos de deformação do polímero original (Figura 1). Todas as amostras apresentaram alongamento máximo (até o limite de deslocamento do equipamento) sem romper. Entretanto, com o aumento no tamanho molar dos agentes, houve uma pequena diminuição na resistência a tração do PET (Tabela 2).

Tabela 1. Massas molares e parâmetros de solubilidade dos álcoois e do PET.

Substância	Parâmetro de solubilidade (MPa ^{1/2}) ^[3,5]	Massa molar (g.mol ⁻¹)
Metanol	29,7	32,04
Etanol	26,6	46,07
Propanol	23,5	60,09
Butanol	23,3	74,12
PET	23,5	-

Tabela 2. Propriedades tênsis do PET sem solvente e em contato com metanol, etanol, propanol e butanol.

Amostras	Resistência à tração (MPa)	Elongação* (%)
Sem solvente	52,77 ± 1,94	>350
Metanol	52,41 ± 0,60	>350
Etanol	49,81 ± 0,24	>350
Propanol	48,52 ± 1,37	>350
Butanol	49,73 ± 0,95	>350

*Todos os testes foram interrompidos com 350% de deformação devido a limitação de deslocamento das garras do equipamento.

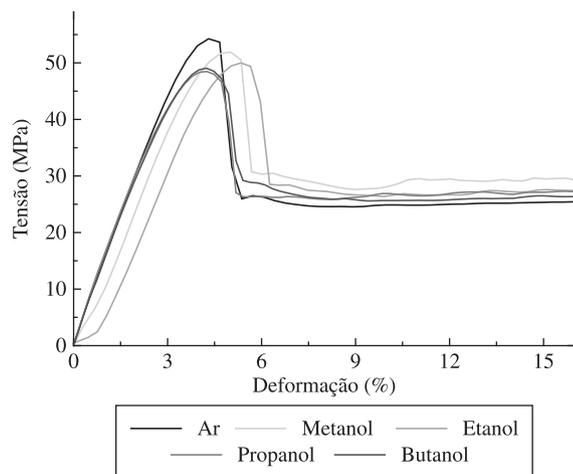


Figura 1. Curvas tensão versus deformação para amostras de PET testadas em diferentes agentes de ESC e na ausência deles (Ar).

Apesar de as diferenças dos resultados não terem sido consideráveis, uma análise de variância (utilizando o recurso ANOVA do Microsoft Excel[®]) realizada com os dados obtidos mostrou que as diferenças entre a resistência tênsil do PET e quando em contato com etanol, propanol e butanol são estatisticamente significantes. A redução da resistência à tração com o tamanho molar do fluido aplicado só foi possível devido aos agentes de maiores massas molares possuírem parâmetros de solubilidade mais próximos ao do polímero, com a predominância do efeito de compatibilidade química sobre o efeito de tamanho molar. Assim, o metanol, apesar de ser o agente de menor tamanho molar, não é o mais agressivo devido seu parâmetro de solubilidade ser mais distante do parâmetro do polímero. Já o propanol e o butanol, apesar de possuírem parâmetros muito próximos ao do PET, provavelmente têm a difusão entre as moléculas do polímero mais dificultada pelos seus tamanhos molares, o que impede uma maior ação agressiva.

Na Figura 2 observa-se a ação dos fluidos na aparência superficial das amostras. Fica evidenciado que houve a for-

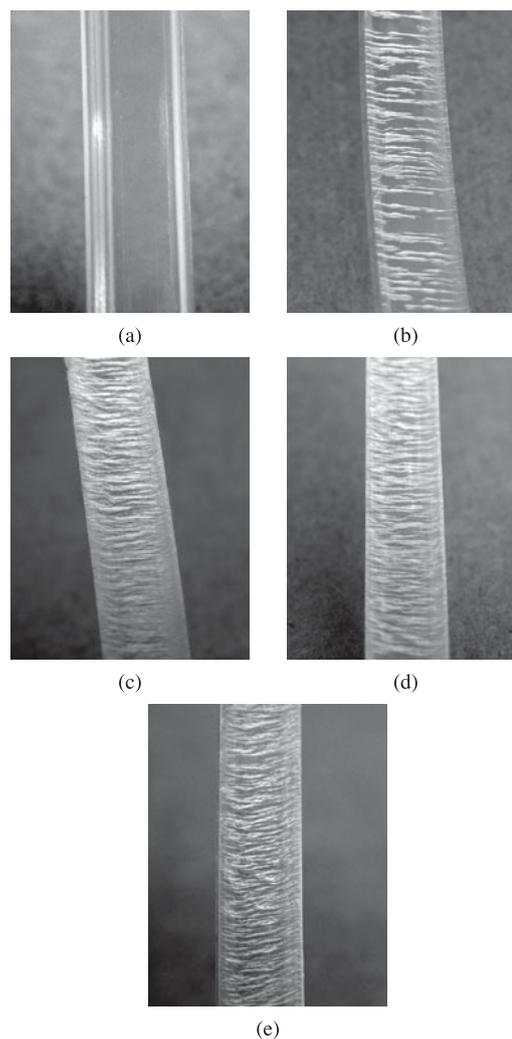


Figura 2. Fotografias das superfícies dos corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de tração com taxa de deformação de 5 mm/min a) sem solvente; b) metanol; c) etanol; d) propanol; e e) butanol. As imagens mostram a região de estrição dos corpos de prova.

mação de microfissuras nas superfícies, embora não tenha impedido o desenvolvimento de grandes deformações após a estrição. É possível que a ação desses agentes tenha sido restrita apenas às camadas mais superfícies dos corpos de prova. As microfissuras geradas podem não ter atingido um nível de concentração de tensão suficiente para superar o valor crítico (K_{Ic}) para a sua propagação e conseqüente desenvolvimento de trincas para causar a falha catastrófica. Assim, apesar dos agentes testados não afetarem significativamente as propriedades do polímero, afetam radicalmente sua aparência superficial. Esse tipo de efeito, a depender do campo de aplicação do produto, pode também se constituir em falha prematura uma vez que, em muitas situações, a perda de aparência resulta em encurtamento da vida útil do componente^[19,20]. Na Figura 2 observa-se também que as microfissuras aparecem perpendicularmente à direção do esforço e que sua quantidade aumenta com a redução do parâmetro de solubilidade, resultando em maior interação com o PET. Visualmente, há uma redução na transparência das amostras.

Dentre os alcoóis testados, o butanol foi que ocasionou maior quantidade de microfissuras superficiais no PET, daí escolheu-se esse agente para a análise de relaxação de tensão. Quando essa análise é feita na presença de um fluido ativo, ocorre liberação de energia devido à plastificação localizada, com formação e propagação de *crazes* (microfibrilamento), o que reduz a força aplicada sob deformação constante^[14]. De

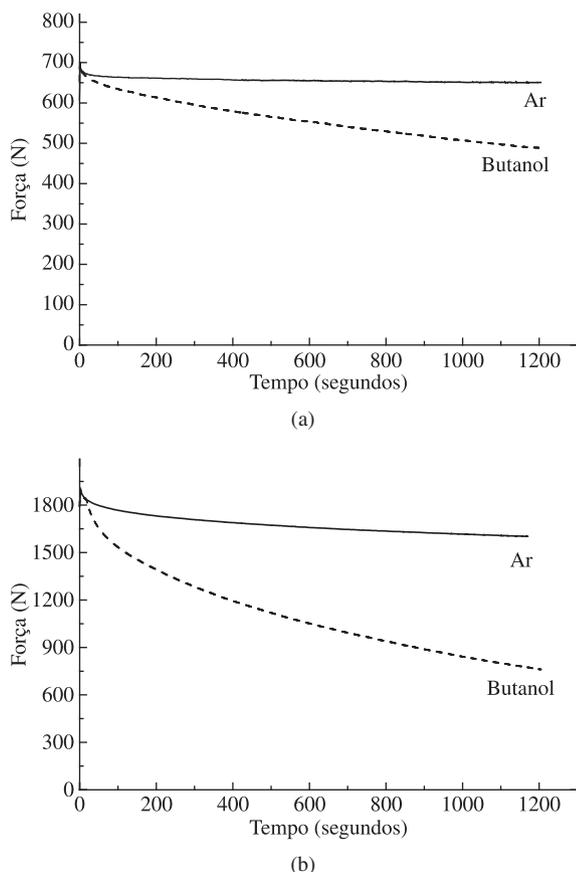


Figura 3. Curvas de relaxação de tensão do PET, na presença e na ausência de butanol (Ar), nas cargas mínima e máxima utilizadas.

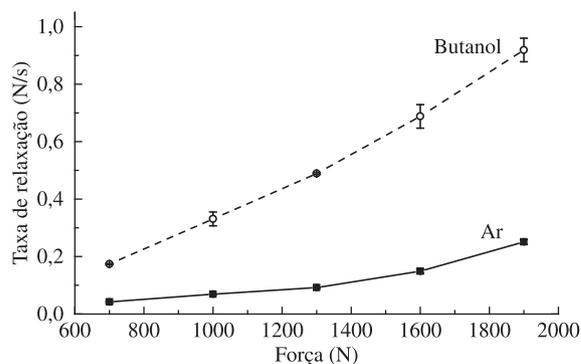


Figura 4. Taxa de relaxação de tensão em função da carga para o PET na presença e na ausência de butanol (Ar).

fato, a relaxação de tensão pode ser considerada como um dos principais testes quantitativos para a avaliação de agentes de *stress cracking* em polímeros^[5,13].

Para o ensaio de relaxação utilizou-se as forças de 700, 1000, 1300, 1600 e 1900 N. Os resultados estão mostrados nas Figuras 3-4. Observa-se que a relaxação de tensão é proporcional ao aumento da carga. Para o PET testado sem butanol a relaxação observada é de aproximadamente 50 e 300 N na menor e maior carga testada, respectivamente (Figura 4). Já para o PET testado na presença de butanol esses valores aumentam respectivamente para 210 e 1140 N. A razão para uma maior relaxação na presença de um agente químico resulta da plastificação local, aumentando a mobilidade molecular na região de formação dos *crazes* e facilitando a difusão do fluido^[15]. Isso ocorre mesmo que não haja a formação de fissuras no material^[17]. A difusão é intensificada quando forças maiores são aplicadas, pelo maior afastamento das cadeias poliméricas (Figura 4).

ESC em soluções de NaOH

Hidróxido de sódio (NaOH), ou soda cáustica, é reconhecidamente um agente de ESC para o PET^[3,12], que provoca grandes reduções em suas propriedades mecânicas. No presente estudo o efeito de soluções aquosas de hidróxido de sódio em diferentes concentrações no comportamento de ESC do PET foi avaliado. As soluções preparadas foram divididas em dois grupos: baixas concentrações (0,05; 0,1; 0,5 e 1 M) e altas concentrações (2; 3; 4 e 5 M). Nas Figuras 5-7, estão apresentados os resultados dos ensaios dinâmicos com taxa de deformação de 5 mm/min.

Fica evidenciado com esses resultados que esse agente de ESC é muito mais agressivo para o PET dos os anteriormente reportados (séries de alcoóis). Todas as amostras romperam com níveis baixos de deformação, indicando a ocorrência de fratura frágil do material em todas as concentrações estudadas, além de uma redução apreciável na resistência tênsil. Para concentrações abaixo de 1 M, não houve alteração significativa na aparência superficial, ou seja, não se formaram nem *crazes*, nem microtrincas visíveis. Entretanto, as deformações máximas foram reduzidas para valores na faixa de 2,5 a 4% (Figura 5). Este comportamento está de acordo com

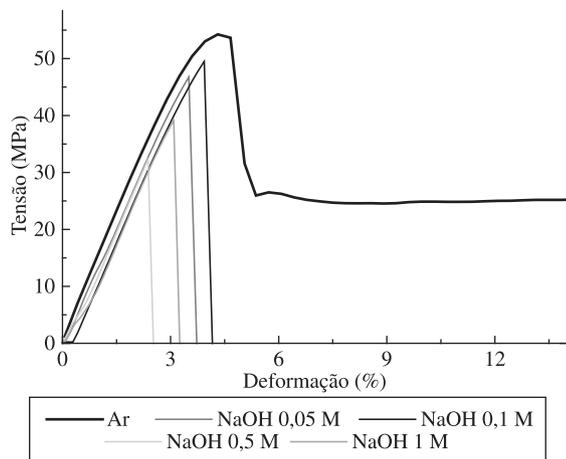
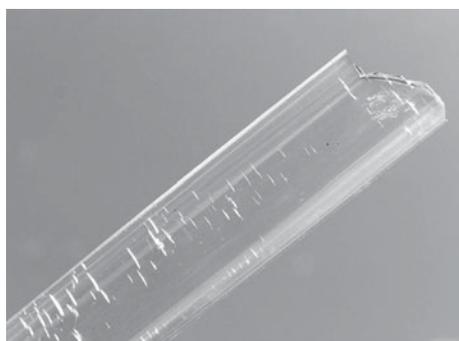
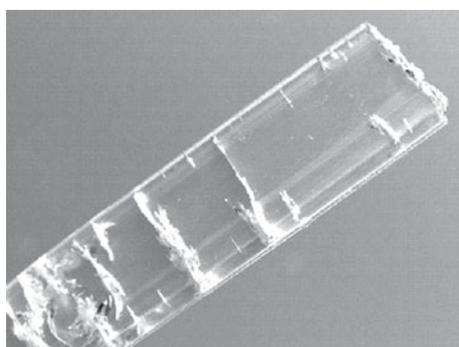


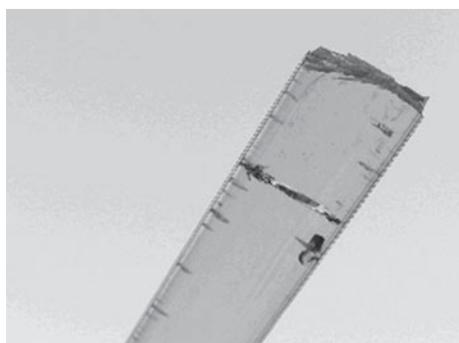
Figura 5. Curvas tensão-deformação para amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 5 mm/min em presença de soluções de NaOH e na ausência delas (Ar).



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução de NaOH de a) 1 M; b) 3 M; e c) 5 M, testados a uma taxa de deformação de 5 mm/min.

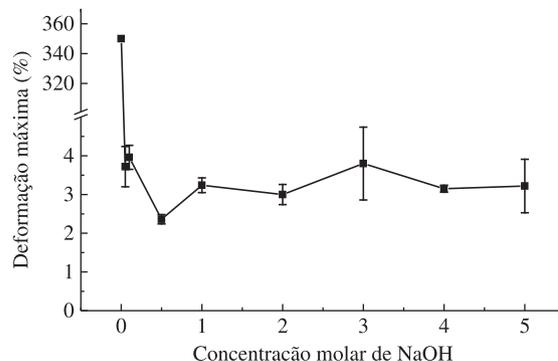
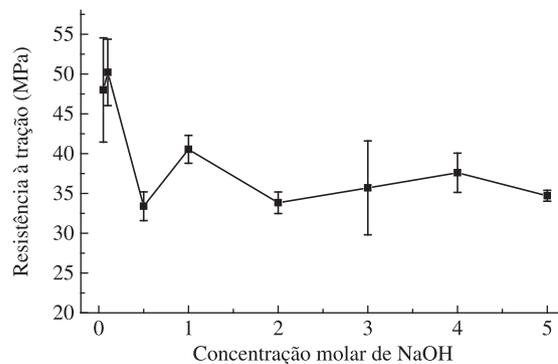


Figura 7. Propriedades tênsis do PET em função da concentração de NaOH a uma taxa de deformação de 5 mm/min.

a afirmação de Bernie & Kambour^[21] de que nos casos de alta agressividade do líquido tem-se uma tendência de se formar uma trinca que se propaga rapidamente (com ausência de *crazes*), devido à alta instabilidade da trinca existente. Em soluções de 1 M as microtrincas começam a aparecer discretamente (Figura 6a), sendo a falha catastrófica ocasionada pela rápida propagação de uma delas. As microtrincas formadas nas concentrações de 2, 4 e 5 M são semelhantes às apresentadas com 1 M, com pouca densidade de trincas, exceto para a concentração de 3 M (Figura 6b, c). Aparentemente, ocorre uma descontinuidade de comportamento na concentração de 3 M que, além de falha catastrófica, apresenta fissuramentos instáveis, ora mais amenos (semelhantes a 1 M) e ora mais agressivos (Figura 6b), na superfície do material. Aparentemente, a não uniformidade de fissuramento pode estar relacionada com descontinuidades locais no produto, como variações de orientação molecular, cristalinidade, defeitos internos, etc. Em outras palavras, podem existir regiões mais propícias para o desenvolvimento do *stress cracking*. Uma relação entre a estrutura interna e o padrão de fissuramento foi discutida anteriormente por um dos autores, em estudos detalhados sobre a fotodegradação do polipropileno^[22-24]. Nesses estudos observou-se que o fissuramento ocorre preferencialmente ao longo de linhas de fluxo geradas durante o processamento. Uma dependência semelhante com o local de fissuramento também pode ocorrer no atual estudo, uma vez que o *stress cracking* deve ocorrer preferencialmente em regiões com maior concentração de tensão^[25] e/ou com menor densidade de emaranhados moleculares. Uma análise deta-

lhada nas Figura 6a,c também mostra descontinuidades na incidência de fissuras em amostra em contato com soluções a 1 M.

As propriedades tênsis do PET são afetadas pelo teor de NaOH nas soluções, mas não se observa linearidade nestas alterações (Figura 7). A instabilidade existente é alta (principalmente no grupo de baixas concentrações), com oscilações de comportamento. Porém, observa-se um maior decaimento nas propriedades a partir de 0,5 M, sendo mais significativo para esta concentração, que apresenta a menor deformação dentre todas as concentrações estudadas como também um dos menores valores de resistência à tração. É possível que o maior grau de afinidade entre a solução de hidróxido de sódio e o PET para provocar ESC ocorre em concentrações intermediárias, sendo os resultados mais instáveis para concentrações abaixo de 1 M. Essa observação, de certa forma, está de acordo com Moskala^[8] que, em seu estudo sobre taxa de crescimento de trinca no PET, observou que em baixas concentrações de NaOH menores valores de K_{Ic} (fator de intensificação de tensão crítico) são obtidos e, conseqüentemente, uma menor resistência ao ESC. De qualquer forma, as variações mostradas no atual estudo em concentrações de NaOH acima de 0,5 M (Figura 7) são consideradas pequenas – dentro dos erros experimentais.

Como não houve formação visível de *crazes* na velocidade de 5 mm/min para as concentrações de NaOH abaixo de 1 M, e apenas poucas *crazes* foram formados para as demais concentrações estudadas (com exceção de 3 M) realizou-se um estudo complementar de *stress cracking* do PET em presença de soluções de NaOH utilizando uma velocidade menor de deformação (2 mm/min). Em menores velocidades de aplicação do esforço mecânico possibilita-se um maior tempo de contato entre o polímero e o agente de ESC, havendo assim um maior tempo para a deformação anelástica, condição necessária para o surgimento de *crazes*^[26,27].

Para essa análise utilizou-se as concentrações de 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 M. Os resultados estão apresentados na Figura 8.

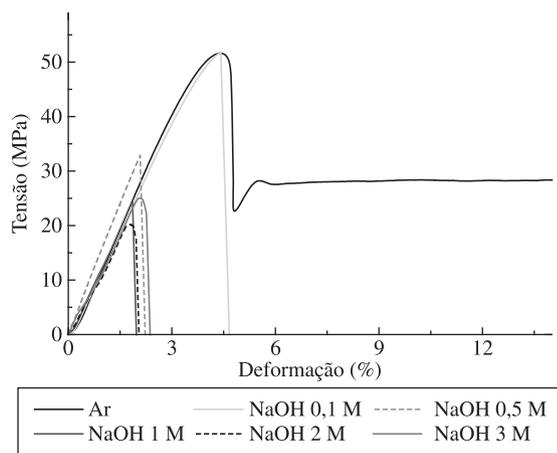


Figura 8. Curvas tensão-deformação de amostras de PET testadas a uma taxa de deformação de 2 mm/min em diferentes concentrações de NaOH e na ausência delas (Ar).

Neste caso já se observa certa consistência na ação do NaOH nas propriedades tênsis do PET, com a agressividade do agente aumentando com o aumento da concentração de NaOH. Observa-se claramente pelo gráfico tensão/deformação (Figura 8) que a resistência à tração diminui com o aumento da concentração até 2 M, e o mesmo se reflete, de certa forma, para a deformação. A alta agressividade do agente mais uma vez é confirmada por ocasionar falha catastrófica, sem formação de *crazes*, na faixa de deformação de 2 a 2,5% para a maioria das concentrações. A exceção se deu, mais uma vez, na concentração de 3 M, que repetiu os mesmos fissuramentos instáveis observados na velocidade de 5 mm/min. A Figura 9 mostra um comparativo entre curvas tensão-deformação nas duas velocidades de teste realizadas e a Figura 10 um resumo das propriedades. Até 0,5 M não se observa influência da velocidade de teste, mas para concentrações superiores observa-se maior agressividade do agente na velocidade de 2 mm/min. O maior tempo de ação entre o PET e as soluções de NaOH, proporcionada pela menor velocidade de teste, faz com que a falha ocorra em valores de tensão e deformação menores. Em baixas taxas de deformação há um maior tempo disponível para a difusão do agente de ESC e, assim, acomodação das deformações aplicadas. Como resultado tem-se um menor número de fissuras (conforme Figura 11, em comparação com a Figura 6), com maior concentração de tensão e, assim, menor resistência mecânica do polímero^[26].

A Figura 12 ilustra curvas de relaxação de tensão nos dois grupos de concentrações estudados. Para o grupo de baixas concentrações escolheu-se a de 1 M, devido ter sido a mais agressiva do grupo no teste de tração a 2 mm/min, conforme dados de resistência à tração e deformação. Para altas concentrações o valor escolhido foi o de 3 M, em virtude do comportamento diferenciado em termos de fissuramento superficial. Para esse ensaio de relaxação utilizou-se forças de 1000, 1300, 1600 e 1900 N (o que equivale a tensões de aproximadamente 25, 33,40 e 47 MPa). Todas as amostras

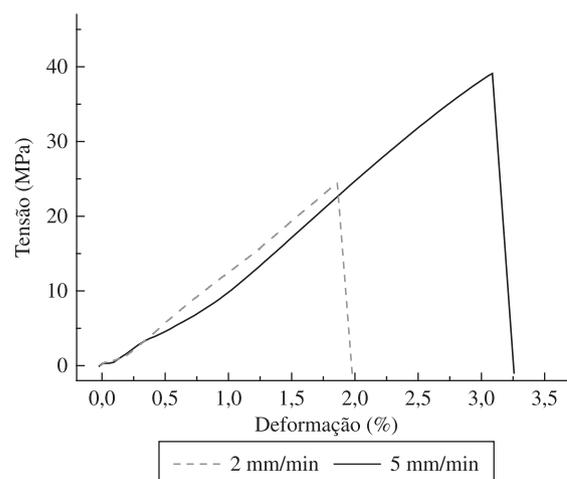


Figura 9. Curvas tensão-deformação em duas velocidades de teste, para soluções a 1 M de hidróxido de sódio.

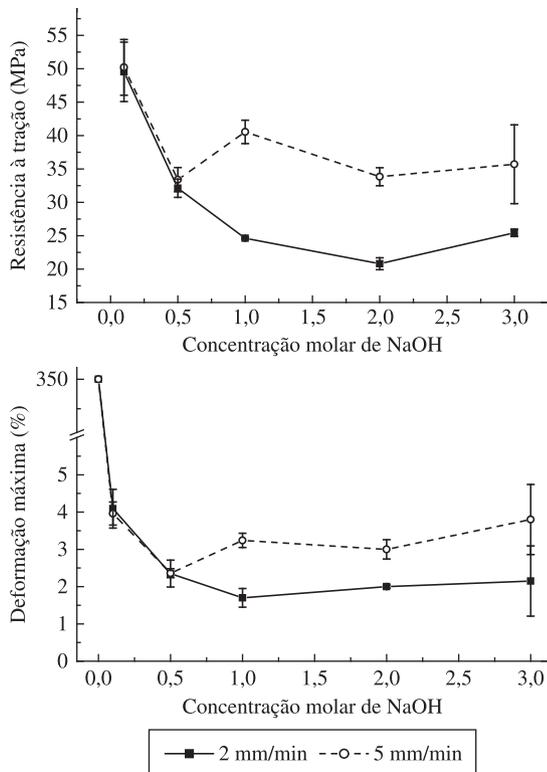
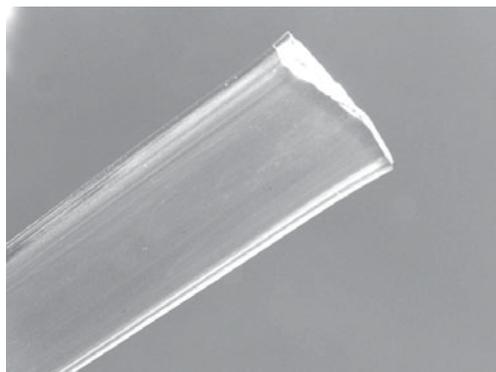


Figura 10. Comparação de propriedades tênsis dos corpos de prova testados em diferentes concentrações de NaOH e nas taxas de deformação de 5 e 2 mm/min.

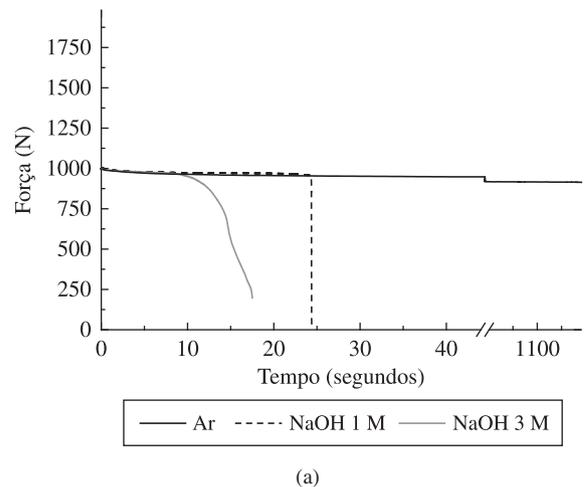


(a)

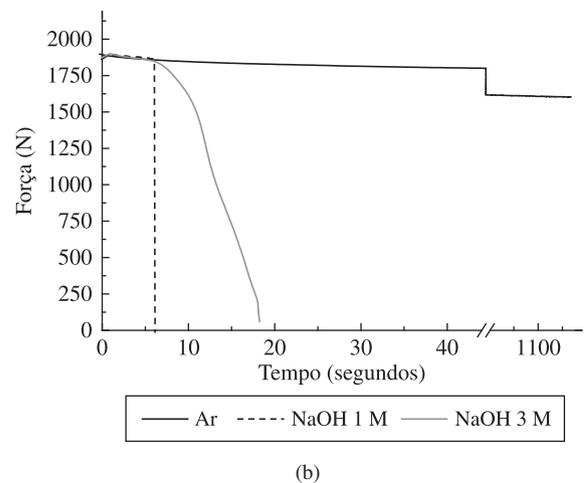


(b)

Figura 11. Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução de NaOH de a) 1 M; e b) 3 M, testados a uma taxa de deformação de 2 mm/min.



(a)



(b)

Figura 12. Curvas de relaxação de tensão do PET nas cargas de a) 1000 N; e b) 1900.

em contato com NaOH romperam durante o teste em todas as cargas e concentrações estudadas, e em tempos inferiores a 25 segundos. Fissuras perpendiculares à direção de aplicação do esforço foram formadas em todos os corpos de prova testados, com quantidade e profundidade variando com a concentração e carga utilizadas (Figura 13). Para a concentração de 1 M observa-se que, na menor força estudada, essas fissuras são pequenas, em pouca quantidade, mas com profundidade relevante, e que se concentram preferencialmente nas extremidades do corpo de prova (Figura 13a). Quando forças maiores são aplicadas, a quantidade de fissuras também aumenta, porém suas profundidades diminuem, de forma que ficam mais superficiais e menos perceptíveis na maior carga testada (Figura 13b). No caso da concentração de 3 M as fissuras são bem visíveis e profundas em todas as cargas utilizadas, sendo que na menor carga são em menor quantidade e mais distantes umas das outras (Figura 13c). A medida que a força aumenta o espaçamento entre elas vai diminuindo (pelo aumento da quantidade) e a profundidade aumenta, de forma que na carga de 1900 N atravessam o corpo de prova, deixando rugosa a superfície oposta a de contato com o líquido.

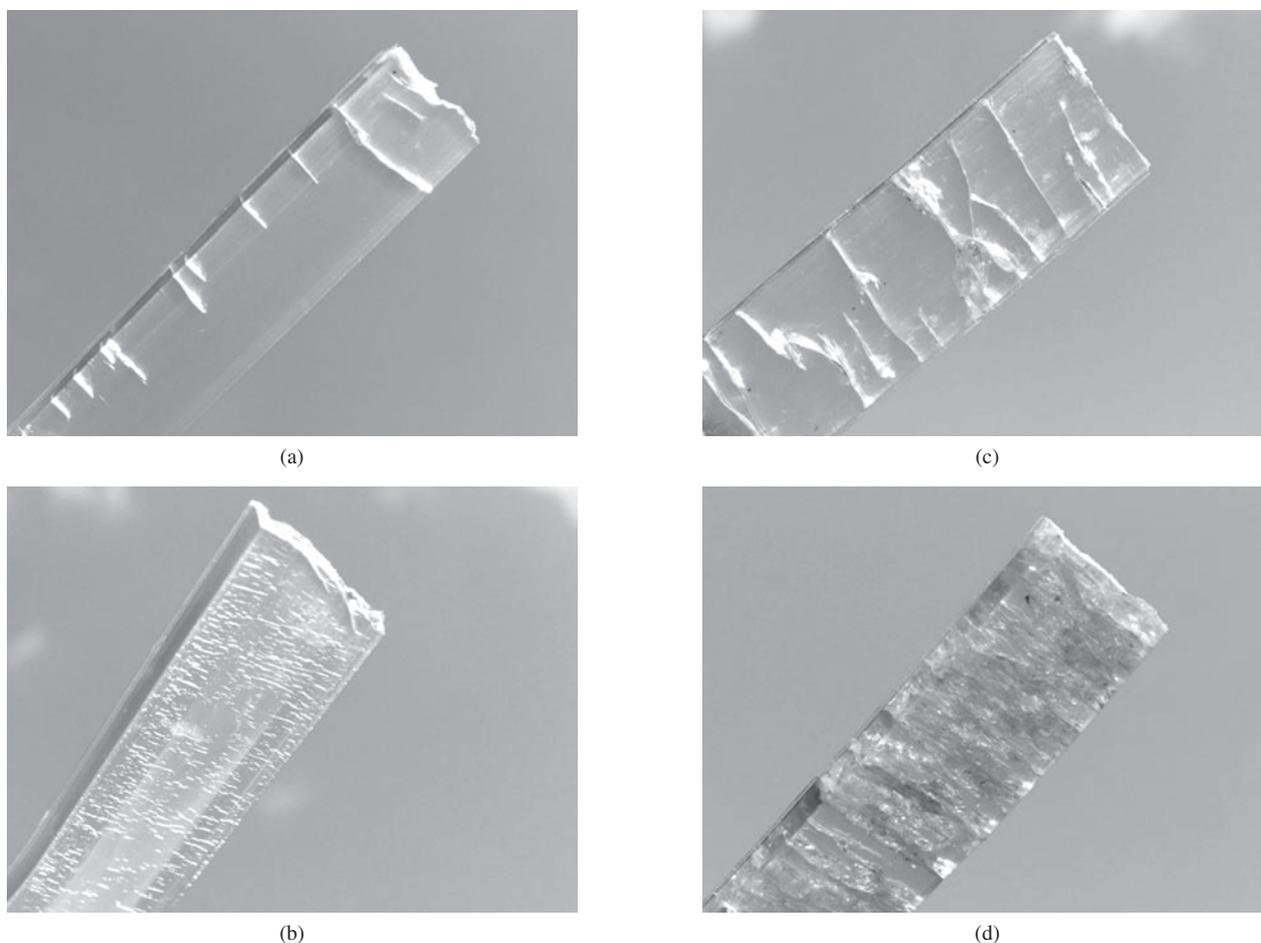


Figura 13. Fotografias dos corpos de prova fraturados no ensaio de relaxação de tensão com diferentes cargas em contato com soluções de NaOH nas concentrações de 1 e 3 M. a) 1 M-1000N; b) 1 M-1900N; c) 3 M-1000 N; e d) 3 M-1900 N.

Nota-se também na Figura 12 que o padrão de decaimento da força é diferente com as duas concentrações utilizadas. Enquanto que para 1 M o decaimento é abrupto, para 3 M a curva de relaxação apresenta uma certa sinuosidade. Essa diferença pode estar relacionada com o padrão de fissuramento (Figura 13). Para amostras expostas a uma concentração de 1 M poucas fissuras foram formadas, tornando-as críticas em situação de concentração de tensão. Por outro lado, o grande número de fissuras na amostra exposta a 3 M tem-se um maior número de pontos concentradores de tensão, oferecendo, assim, um prolongamento no processo de fratura, tornando-a em etapas. Outra explicação para esse comportamento diferente do material exposto à concentração de 3 M seria o excesso de plastificação localizada, o que levaria a um certo amolecimento do material e, daí, uma ruptura em etapas.

Na Figura 14 estão mostrados os resultados de taxa de relaxação em função das cargas utilizadas. Assim como no caso do butanol (Figura 3), a relaxação aumenta com a carga, provavelmente devido ao maior espaçamento proporcionado para a difusão do agente de ESC. Entretanto, enquanto que com butanol a taxa de relaxação máxima não chegou a 1 N/s (Figura 4), com o hidróxido de sódio já se observa notável relaxação na concentração de 1 M, com o valor máximo ultrapassando 6 N/s. O efeito se torna mais intenso com 3 M,

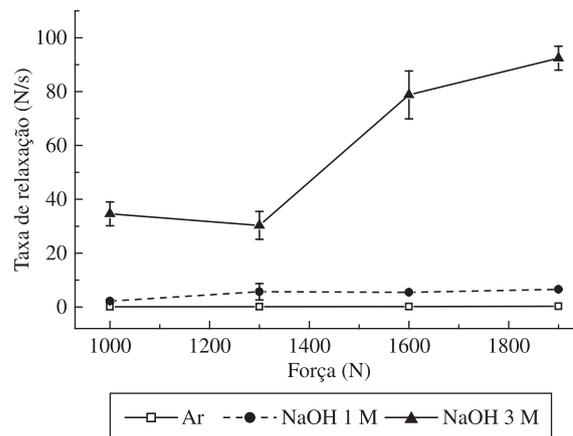


Figura 14. Taxa de relaxação de tensão em função da carga para o PET nas concentrações de 1 e 3 M de NaOH na ausência delas (Ar).

chegando o valor máximo a ultrapassar 90 N/s. Observa-se ainda que a taxa de relaxação com 3 M é relativamente estável até 1300 N, aumentando consideravelmente e, a partir daí, chegando a ser mais que o dobro nas maiores cargas. Isso é coerente com o perfil de fissuramento apresentado pelas amostras. O fissuramento mais agressivo foi observado nas maiores forças (Figura 13d), uma vez que a tensão mecânica potencializa os efeitos de *stress cracking*.

Além do grande fissuramento provocado no teste de relaxação, outro aspecto interessante diz respeito ao tempo de ruptura das amostras, cujos resultados estão compilados na Tabela 3. Para 1 M o tempo de ruptura diminui gradativamente com o aumento da carga, sugerindo que, apesar das microfissuras nas maiores cargas serem superficiais (Figura 13b), têm efeito suficiente para aumentar a susceptibilidade ao ESC. Já para 3 M, observa-se o tempo de ruptura diminuindo com o aumento da carga até 1300 N, a partir daí aumenta, como se a grande quantidade de *crazes* formada nas maiores cargas aumentasse a resistência ao ESC. Nota-se também que, a partir de 1300 N, o tempo de ruptura foi maior para as amostras submetidas às soluções de 3 M. Isso parece paradoxal, mas Souza^[28] afirma em seu estudo sobre o efeito combinado de radiação gama e ESC no PMMA, que o fato de se constatar uma grande quantidade de *crazes* visíveis em amostras não-irradiadas é uma indicação da maior resistência do polímero ao ESC, isso quando as condições do ensaio favorecem a nucleação de novos *crazes* (que é um mecanismo mais eficiente de absorção de energia). Situações de certa forma semelhante foram observadas em estudos de fotodegradação do polipropileno desenvolvidos por um dos autores^[24,29]. Nesses estudos observou-se que exposições prolongadas poderiam ocasionar uma maior resistência à tração do material em comparação com exposições intermediárias. Uma das possíveis explicações, também válida para o presente estudo, seria fundamentada na hipótese de que as fissuras presentes em grande número poderiam mutualmente se anular, diminuindo os efeitos de concentração de tensão que existem em peças com poucas fissuras^[30]. Uma correlação inversa entre os efeitos de *stress cracking* e o tempo de falha também foi observado por Zhou^[11].

Uma outra questão a ser considerada no presente estudo é a possibilidade de haver reações de hidrólise nas moléculas de PET em presença de soluções de NaOH. Sabe-se que este tipo de solução pode ser empregada na indústria para a limpeza química do PET reciclado^[31] ou mesmo para a reciclagem química desse tipo de material^[32]. Em ambos os casos, entretanto, os tratamentos envolvem tempos prolongados e/ou temperaturas elevadas, o que não ocorreu no atual estudo. Experimentos de viscosimetria foram conduzidos em algumas amostras selecionadas e os resultados estão mostrados na Tabela 4. Observa-se uma apreciável redução na massa molar do PET durante os experimentos de ESC, apesar de terem sido conduzidos à temperatura ambiente e tempos muito curtos de exposição (menos de 25 segundos). Em comparação com os resultados

Tabela 3. Tempo de ruptura durante o ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em duas concentrações de NaOH.

Força (N)	Tempo de ruptura (segundos)	
	NaOH 1 M	NaOH 3 M
1000	24	18
1300	18	12
1600	8	14
1900	6	18

de Barbosa^[31], desenvolvido no mesmo laboratório, tem-se uma apreciável diferença na magnitude dos efeitos. Enquanto o tratamento com soluções de 1 M de NaOH por 10 minutos, conduzido por Barbosa, reduziu a massa molar do PET em 15%, no presente estudo a mesma solução reduziu a massa molar do PET em 67% após menos de 25 segundos de exposição (sob uma força de 1000 N). Certamente, o experimento de ESC está causando reações de hidrólise nas cadeias do PET com redução nos tamanhos molares e uma possibilidade a ser considerada é a influência na tensão mecânica. Em trabalhos pioneiros sobre a influência da tensão aplicada na cinética de degradação de polímeros, Zhurkov^[33] observou que a oxidação é acelerada na presença de forças externas e propôs que essa dependência segue uma expressão do tipo Arrhenius:

$$r = A \exp \left[\frac{-(\Delta G - B\sigma)}{kT} \right] \quad (2)$$

onde r é a velocidade de reação, ΔG é a barreira de energia livre, B é o volume de ativação, σ a tensão aplicada, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. De acordo com essa equação, a presença de tensão mecânica reduz o termo energético para a reação química, favorecendo as reações de degradação. Fenômeno semelhante pode acontecer com reações de hidrólise durante os experimentos de ESC, causando redução nos tamanhos molares do PET. Isso caracteriza o fenômeno de ataque químico durante os experimentos, podendo, evidentemente, o *stress cracking* estar ocorrendo simultaneamente. Essa possibilidade foi considerada recentemente por Morrison et al.^[12], que observou uma maior tendência de garrafas de PET à falha prematura quando soluções alcalinas de bicarbonato de sódio eram utilizadas como agentes de ESC. Esses autores, entretanto, não realizaram medidas de massa molar para comprovação dessa hipótese.

Os dados da Tabela 4, todavia, mostram que a redução na massa molar do PET é menor quando forças maiores são aplicadas. Essa tendência também foi observada anteriormente em estudos de oxidação de polímeros^[34], podendo ser atribuído à efeitos de orientação molecular em tensões mais elevadas, reduzindo a capacidade de difusão do agente químico. Outro fato que desperta atenção na Tabela 4 é um efeito mais acentuado de ataque químico quando soluções menos concentradas foram utilizadas. Nesse caso, o sinergismo entre hidrólise e tensão mecânica parece ter sido mais significativo na concentração de 1 M. Esses resultados também ajudam a explicar o menor tempo de ruptura nessas amostras para tensões elevadas (Tabela 3), uma vez que tamanhos molares menores implicam em menor concentração de emaranhados, resultando em maior tendência à falha prematura. O maior ní-

Tabela 4. Massa molar ponderal média de amostras selecionadas. O PET puro apresentou um $M_w = 44.600 \pm 260$.

Força (N)	M_w	
	NaOH 1 M	NaOH 3 M
1000	14.700 ± 80	18.000 ± 70
1900	21.700 ± 150	32.800 ± 160

vel de fissuramento nas amostras expostas a 3 M (Figura 13) indica que, nessa concentração, o nível de interação com o PET potencializou o *stress cracking*, mesmo que não tenha provocado o máximo em termos de ataque químico.

Conclusões

O presente estudo teve por objetivo avaliar a ação de *stress cracking* causada por vários agentes químicos (metanol, etanol, propanol, butanol e soluções de hidróxido de sódio em diferentes concentrações) nas propriedades mecânicas e aparência superficial do PET. Para a série de alcoóis utilizada houve deterioração na aparência superficial das amostras mas sem grandes conseqüências para as propriedades mecânicas. Houve predominância do efeito de compatibilidade química polímero-fluido sobre o efeito de tamanho molar dos alcoóis na quantidade de *crazes* e microfissuras formada. Por outro lado, constatou-se que todas as soluções de hidróxido de sódio testadas são agentes agressivos de ESC para o PET por diminuir drasticamente suas propriedades mecânicas. A concentração de 3 M foi a mais danosa para a aparência superficial do polímero, ocasionando fissuramentos intensos em todos os testes realizados. As demais concentrações, em sua maioria, ocasionaram falha catastrófica sem formação de um significativo número de *crazes*. Foi observado também a ocorrência de ataque químico causado pelas soluções alcalinas, especialmente quando tensões mecânicas mais baixas foram aplicadas durante os testes, resultando em grandes reduções nas massas molares do PET.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à M&G/Rhodia Ster pela doação do polímero. ETT é grata à Capes por sua bolsa de mestrado.

Referências Bibliográficas

- Awaja, F. & Pavel, D. - Eur. Polym. J., **41**, p.1453 (2005).
- Wellen, R. M. R. & Rabello, M. S. - Polimeros - Cienc Tecnol, **XVII**, p.113 (2007).
- Moskala, E. J. & Jones, M. - Med. Plas. Biomater. Magazine, May, (1998).
- Jansen, J. A. - Adv. Mater. Process., June, p.50 (2004).
- Wright, D. C. - "Environmental Stress Cracking of Plastics", Rapra, Shawbury (1996).
- Hansen, C. M. - Polym. Degrad. Stab., **77**, p.43 (2002).
- Turnbull, A.; Maxwell, A. S. & Pillai, S. - Polym. Test., **19**, p.117 (2000).
- Moskala, E. J. - Polymer, **39**, p.675 (1998).
- Sanches, N. B.; Dias, M. L. & Pacheco, E. B. A. V. - Polym. Eng. Sci., **48**, p.1953 (2008).
- Freure, C.; Chen, G. & Horton, J. H. - Surf. Sci., **437**, p.231 (1999).
- Zhou, H. - "Effects of Microcrystallinity on Physical Aging and Environmental Stress Cracking of Poly (ethylene terephthalate) (PET)", Tese de Doutorado, University of Toledo, Estados Unidos (2005).
- Morrison, E. D.; Malvey, M. W.; Johnson, R. D.; Anacker, J. L. & Brown, K. A. - Polym. Test., **27**, p.660 (2008).
- Sousa, A. R.; Amorim, K. L.; Medeiros, E. S.; Melo, T. J. A. & Rabello, M. S. - Polym. Degrad. Stab., **91**, p.1504 (2006).
- Sousa, A. R.; Araujo, E. S.; Carvalho, A. L.; Rabello, M. S. & White, J. R. - Polym. Degrad. Stab., **92**, p.1465 (2007).
- Timoteo, G. A. V.; Fechine, G. J. M. & Rabello, M. S. - Macromol. Symp., **258**, p.162 (2007).
- Timoteo, G. A. V.; Fechine, G. J. M. & Rabello, M. S. - Polym. Eng. Sci., **48**, p.2003 (2008).
- Sousa, A. R.; Araujo, E. S. & Rabello, M. S. - J. Mater. Sci., **44**, p.1035 (2009).
- Berkowitz, S. - J. Appl. Polym. Sci., **29**, p.4353 (1984).
- Ezrin, M. - "Plastics Failure Guide", Hanser, Munich (1996).
- Scheirs, J. - "Compositional and Failure Analysis of Polymers", Wiley, Chicester (2000).
- Bernier, G. A. & Kambour, R. P. - Macromolecules, **1**, p.393 (1968).
- Rabello, M. S. & White, J. R. - Polym. Degrad. Stab., **56**, p.55 (1997).
- Rabello, M. S. & White, J. R. - Plast. Rubb. Compos. Proc. Appl., **25**, p.237 (1996).
- Rabello, M. S. & White, J. R. - Polimeros: Cienc Tecnol, **7**, p.47 (1997).
- Al-Saidi, L. F.; Mortensen, K. & Almdal, K. - Polym. Degrad. Stab., **82**, p.451 (2003).
- Arnold, J. C. - Mat. Sci. Eng., **A197**, p.119 (1995).
- Arnold, J. C. - J. Mater. Sci., **33**, p.5193 (1998).
- Sousa, A. R. - "Estudo do efeito combinado da degradação por radiação gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de polímeros vítreos", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pernambuco, Brasil (2008).
- Rabello, M. S. & White, J. R. - J. Appl. Polym. Sci., **64**, p.2505 (1997).
- White, J. R. & Turnbull, A. - J. Mater. Sci., **29**, p.584 (1994).
- Barbosa, H. D. C. - "Limpeza química do PET pós-consumo visando uma reciclagem diferenciada", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).
- Karayannidis, G. P. & Achilias, D. S. - Macromol. Mater. Eng., **292**, p.128 (2007).
- Zhurkov, S.; Zakrevsyi, V.; Korsukov, V. & Kuksenko, V. - J. Polym. Sci., **10**, p.1509 (1972).
- White, J. R. & Rapoport, N. Ya. - Trends Polym. Sci., **2**, p.197 (1994).

Enviado: 30/01/09

Reenviado: 27/04/09

Aceito: 29/04/09