

Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução

E. T. Teófilo, M. S. Rabello*

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

Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 12/07/2013; aceito em 26/09/2013)

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

Resumo:

A metodologia de ensaio é de suma importância numa investigação científica, podendo influenciar nos dados obtidos. No presente estudo a influência da forma de aplicação do fluido agressivo na falha por *stress cracking* e ataque químico do PET foi avaliada fazendo uso de ensaios de tração e de relaxação de tensão. No ensaio de tração, os fluidos foram aplicados de duas diferentes formas: (i) antes ou (ii) durante o tensionamento. Os resultados mostraram que quando o fluido é aplicado durante o tensionamento os efeitos do *stress cracking* são mais evidentes, com formação de trincas mais instáveis. No ensaio de relaxação, as soluções foram aplicadas durante a relaxação e apenas no início do processo. Neste caso, a diferença quanto à forma de aplicação da solução só foi notória quando se utilizou concentrações muito baixas, conforme evidenciado pela formação diferenciada de microfibrilas. As medidas de massa molar indicaram que o ataque químico também pode ser mais pronunciado dependendo da forma de aplicação da solução.

Palavras-chave: PET; *stress cracking*; ataque químico; soluções alcalinas.

Abstract:

The test procedure is an aspect of crucial importance in technical investigation, with influence if data obtained. In the current work, the effect of the procedure to apply the aggressive fluid on the stress cracking phenomenon of PET was evaluated under tensile and stress relaxation tests. In the tensile test, the solutions were applied in two different ways: (i) before and (ii) during the test. The results showed that when the fluid is applied during loading the effects of stress cracking are more evident, showing unstable cracks. In relaxation tests, the fluid was applied during relaxation and only at the beginning of the test. In this case the effect of the application procedure was significant only when low concentration solutions were used. The measurements of molar mass indicated that chemical attack can also be affected by test procedure.

Keywords: PET; stress cracking; degradation; alkaline solutions.

1. Introdução

Environmental stress cracking (ESC) é uma falha de natureza frágil que ocorre de maneira muito frequente em materiais poliméricos sujeitos simultaneamente a tensões poliaxiais e contato com um meio (fluido agressivo) [1].

É comum confundir ESC com ataque químico pois ambos provocam fissuramento e fragilização no material. Uma inspeção visual na peça pode não ser suficiente para diferenciar os dois fenômenos. Alguns autores consideram que a principal diferença entre os fenômenos seria a ocorrência ou não de reação química, uma vez que o ESC tem sido associado como um fenômeno “puramente físico” enquanto que o ataque químico ocorreria com reações químicas entre o fluido e o polímero (podendo inclusive

resultar em degradação molecular). Porém alguns outros autores também consideram a possibilidade de ataque químico pelo fluido causador de stress cracking [2-4]. Neste aspecto, poderíamos considerar que a diferenciação entre os dois fenômenos não seria a ocorrência ou não de reação química e sim a presença ou não de tensão mecânica. Dessa forma, o fissuramento e fragilização do material em presença de fluidos e sob tensão caracterizaria o ESC, mesmo que ocorra degradação do material.

Nos estudos de ESC com o poli(tereftalato de etileno) (PET) quando se utiliza soluções alcalinas como agente agressivo, a possibilidade de ataque químico é mencionada [2,4], mas de uma maneira especulativa, carecendo de um melhor embasamento experimental. Nesse propósito, os presentes autores realizaram estudos anteriores e verificaram a

*Email: marcelo@dema.ufcg.edu.br (M. S. Rabello)

ocorrência simultânea de reações químicas durante os experimentos de ESC na presença de soluções aquosas de hidróxido de sódio [5]. Mesmo considerando o pioneirismo e a importância dos estudos anteriores destes autores [5], ainda existem grandes carências no entendimento da influência dos agentes orgânicos na susceptibilidade de polímeros ao stress cracking. A complexidade do fenômeno é grande uma vez que cada caso pode ser muito particular, com a probabilidade de falha dependendo das características do material polimérico, das condições de exposição ao meio agressivo e da natureza e magnitude da tensão [6].

Existem vários ensaios normalizados para avaliar a resistência de materiais ao ESC, em geral utilizando fluidos padrões [7]. Entretanto, como nos casos reais a falha ocorre em contato com fluidos diversos, muitos resultados da literatura técnica são obtidos sem seguir esses padrões. Diversos tipos de ensaios são realizados, com diversos tipos de esforços e aparato experimental, contanto que se tenha os elementos básicos para a ocorrência de ESC (tensão e fluido agressivo). Os ensaios realizados à deformação constante, em tração ou flexão, são os mais utilizados devido, principalmente, à facilidade operacional.

Nessa variada gama de possibilidades, a metodologia de ensaio assume papel de suma importância, pois pode trazer resultados bem diferenciados. A forma de aplicação do fluido agressivo durante a avaliação do ESC do PET em contato com soluções aquosas de hidróxido de sódio é o principal objetivo do presente estudo. Os testes foram realizados em situação de tração e de relaxação.

2. Materiais e Métodos

O PET utilizado foi o Cleartuf Turbo (viscosidade intrínseca 0,75 dl/g), fornecido pela M&G Polímeros do Brasil. Os corpos de prova de tração tipo I (ASTM D-638) foram produzidos em uma injetora Fluidmec operando a 260°C e com temperatura do molde de 8°C. Como agentes de ESC foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1M. A análise da resistência ao ESC foi conduzida em uma máquina universal de ensaio DL da EMIC, fazendo uso de testes de tração e de relaxação de tensão de acordo com procedimentos anteriores [5]. Na análise da forma de aplicação do fluido, as soluções foram aplicadas ora durante os ensaios (com passagem ininterrupta até a falha catastrófica) e ora antecedendo-os (nesse caso, com passagem apenas uma vez na superfície da amostra, submetendo-a imediatamente ao teste). No teste de relaxação foram utilizadas forças de 1300 a 1900N e a aplicação da solução se deu ao atingir a força estipulada. Após os testes, foram feitas fotografias digitais e microscopia ótica para análise do fissuramento superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise das superfícies de fratura. Realizou-se também medidas da

viscosidade intrínseca de acordo com o método ASTM D 4603. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa e a massa molar ponderal média (M_w) foi determinada pela equação abaixo [8]:

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

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaio de tração

A Figura 1 mostra as alterações no comportamento tensão-deformação do PET sob a ação da menor concentração de hidróxido de sódio testada (0,1M). Não se observa variações consideráveis com a aplicação da solução antes do tensionamento. Já com aplicação do fluido durante o teste, além de se ter uma resistência à tração discretamente menor, o comportamento do material muda de dúctil para frágil, com ocorrência de falha catastrófica em torno de 8% de deformação (a deformação do PET na ausência de fluido agressivo foi superior a 400%).

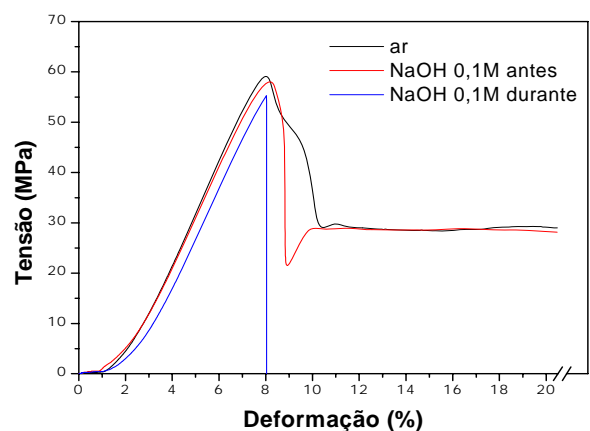


Figura 1. Curvas tensão-deformação do PET testado na ausência de fluidos (ar) e na presença de 0,1M de NaOH aplicada antes e durante o tensionamento

Para os ensaios realizados com as demais soluções de NaOH a falha catastrófica ocorreu com deformações inferiores a 5%, tanto quando o fluido foi aplicação antes do tensionamento quanto durante o teste (Figura 2). No entanto, a resistência à tração das amostras foi menor quando a solução foi aplicada durante o tensionamento, possivelmente devido ao fato de que nessa metodologia de aplicação se fornece

maior quantidade de solução para ocasionar a falha, a qual favorece o crescimento de trincas. Essa observação está coerente com o fissuramento proporcionado no material (ver Figura 3). Todas as amostras com solução passada durante o tensionamento falharam com visualização de pouquíssimas ou nenhuma fissura superficial, mostrando que a trinca formada se propaga rapidamente sem tempo para nucleação de mais trincas. Isso está coerente com o mecanismo de falha proposto por Jansen [9], em que a trinca formada passa a agir como um concentrador de tensão, favorecendo o processo de plastificação e fratura, o qual é acelerado na presença de maior quantidade de solução.

Os padrões de fissuramento exibidos pelas amostras estão exemplificados na Figura 3. Uma observação relevante é quanto à localização das trincas: na passagem da solução durante o tensionamento. Elas tendem a se formar nas arestas do corpo de prova (canto vivo), que se constitui em um concentrador de tensão, facilitando sua rápida propagação. Já com a passagem antes do tensionamento, observa-se um fissuramento mais intenso e localizado no caminho de aderência (proporcionada pela tensão superficial) da solução com o polímero, numa interação mais branda (como em um estado de equilíbrio), resultando na nucleação de mais trincas.

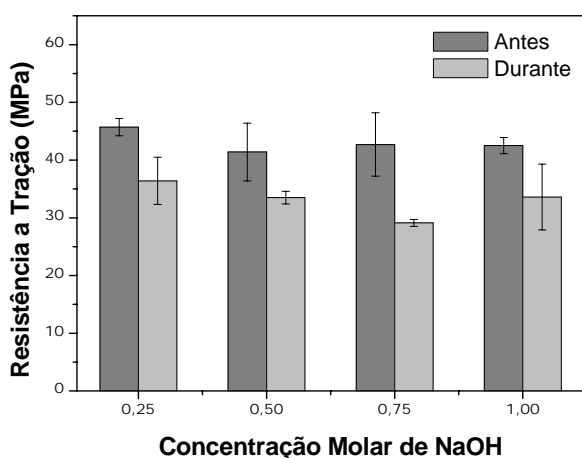


Figura 2. Resistência a tração do PET sob diferentes concentrações de NaOH aplicadas antes e durante o tensionamento

As Figuras 4 e 5 apresentam exemplos de superfícies de fratura observadas por MEV, evidenciando as diferenças proporcionadas pelo método de aplicação da solução 1M. Observa-se que a falha teve início na superfície de contato com o fluido, caracterizada pela superfície espelho, e que a forma de aplicação da solução influencia na quantidade de trincas que se propagam para ocasionar a fratura. Na aplicação antes do tensionamento (Figura 4a), uma trinca atinge o

tamanho crítico e se propaga com padrão frágil, semelhante a uma trinca de fadiga. Nesse caso, é evidente que a trinca avança em zonas, formando marcas de fratura semelhantes às marcas de praia, o que sugere que a fratura pode estar ocorrendo em etapas. Por outro lado, a aplicação durante o tensionamento pode proporcionar a propagação simultânea de mais de uma trinca, com padrões diferenciados (Figura 5a), tanto de “marcas de praia” (Figura 5b) como de rápida propagação (Figura 5c).

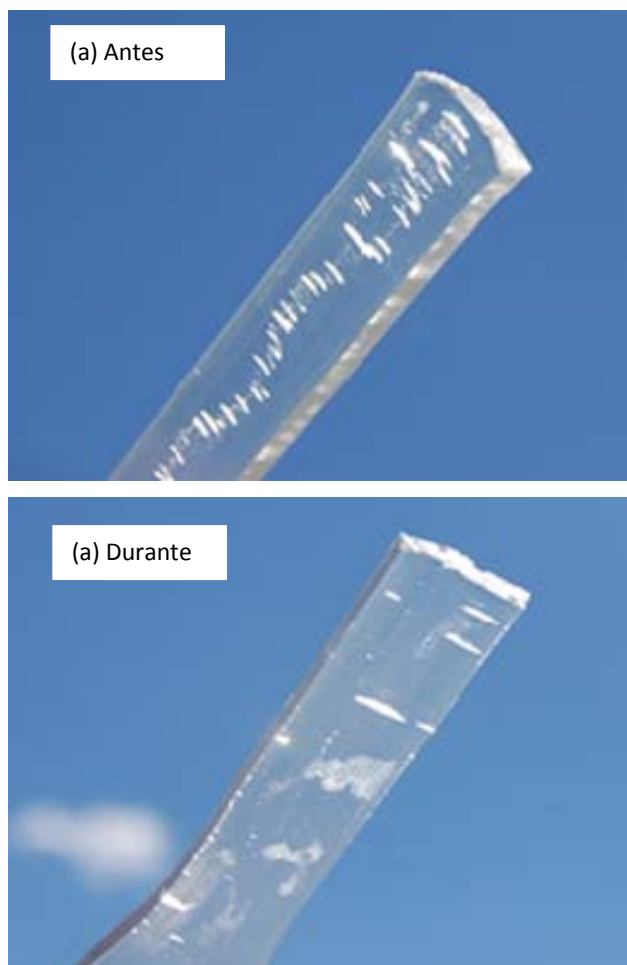


Figura 3. Fotografias de corpos de prova de PET fraturados em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M, aplicada (a) antes do tensionamento e (b) durante o tensionamento. As trincas se formam no caminho deixado pela solução em (a)

Para as micrografias dos corpos de prova fraturados pelo contato da solução antes do tensionamento (Figura 4), observa-se que a pouca quantidade de solução presente na superfície da amostra favorece a nucleação de trinca que se propaga com formação de três zonas distintas: zona de propagação lenta, zona mista (de transição) e zona de propagação rápida (Figura 4b). A zona de propagação lenta é caracterizada por uma pequena região lisa, mostrando o início

da trinca, seguida de uma região ondulada, mostrando um avanço da trinca em incrementos. A zona de transição tem o mesmo padrão esférico da zona de propagação lenta, porém com ausência de ondulações e superfície bem menos rugosa que a região de propagação rápida. Ampliações dessas regiões podem ser vistas nas Figuras 4c-d, onde se observa que a

região ondulada apresenta poros ao final de cada “onda”, sugerindo uma localização preferencial dos *crazes* (Figura 4c). Na zona de transição esses *crazes* são observados com maior intensidade (Figura 4d).

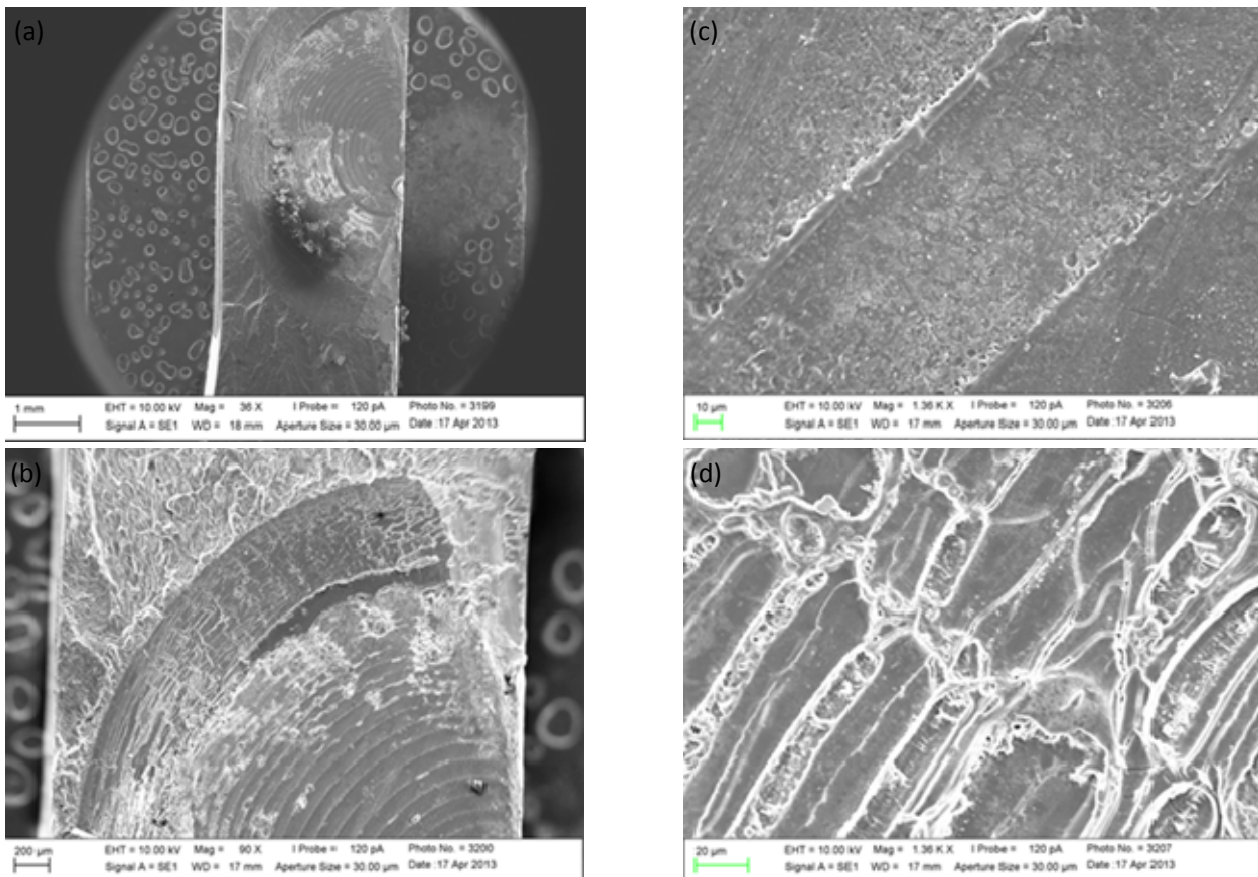


Figura 4. Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença de 1M de NaOH com aplicação *antes* do tensionamento. (a) visão geral; (b) ampliação mostrando as três zonas de fratura distintas; (c) ampliação da zona de propagação lenta (região ondulada) e (d) ampliação da zona de transição

Para as micrografias dos corpos de prova fraturados com aplicação da solução durante o tensionamento (Figura 5), observam-se múltiplas trincas se propagando, tanto com o padrão mencionado anteriormente (Figura 5b) como em um padrão que sugere velocidade mais rápida (Figura 5c). Nesse ultimo caso tem-se uma pequena região lisa seguida de uma região rugosa com padrão ondulatório, indicando que a trinca avança em etapas, mesmo em alta velocidade. As trincas com menores velocidades de propagação apresentam região ondulada com intensas rachaduras internas (Figura 5d), mostrando a grande agressividade proporcionada pela maior quantidade de solução durante a fratura.

3.2. Ensaio de relaxação de tensão

A exposição do PET às soluções de NaOH com concentração de 0,1M apresentou um comportamento

diferenciado, com as amostras testadas a 1000 e 1300N rompendo apenas quando o agente foi passado durante o ensaio. Entretanto, para os ensaios realizados a 1600 e 1900N não houve falha catastrófica em nenhuma das duas formas de aplicação. Para as concentrações superiores a 0,25M, ocorre colapso da estrutura em ambas as formas de aplicação para todas as forças testadas. O comportamento diferenciado para a concentração de 0,1M também se estende para o fissuramento observado nas amostras, o qual está exemplificado na Figura 6 para a força de 1600N. Observa-se que quando o fluido é aplicado no início da relaxação que as microfissuras, apesar de pouco profundas, são bem visíveis superficialmente (Figura 6a). Por outro lado, com aplicação da solução durante a relaxação, curiosamente as “fissuras” são semelhantes à névoa e quase imperceptíveis, mas com maior profundidade que no caso anterior (Figura 6b). Isso sugere que a pouca quantidade de solução quando da aplicação do fluido no início

da relaxação, proporcione um contato mais estável com a superfície do polímero (em equilíbrio) num tempo suficiente para que as microfibrilas formadas evoluam para trincas bem definidas. Na aplicação do fluido durante a relaxação, por sua vez, maiores quantidades de solução estão sendo

sucessivamente espalhadas na superfície da amostra, numa interação aleatória com esta, formando as microfissuras em grande quantidade (dando esse caráter de névoa).

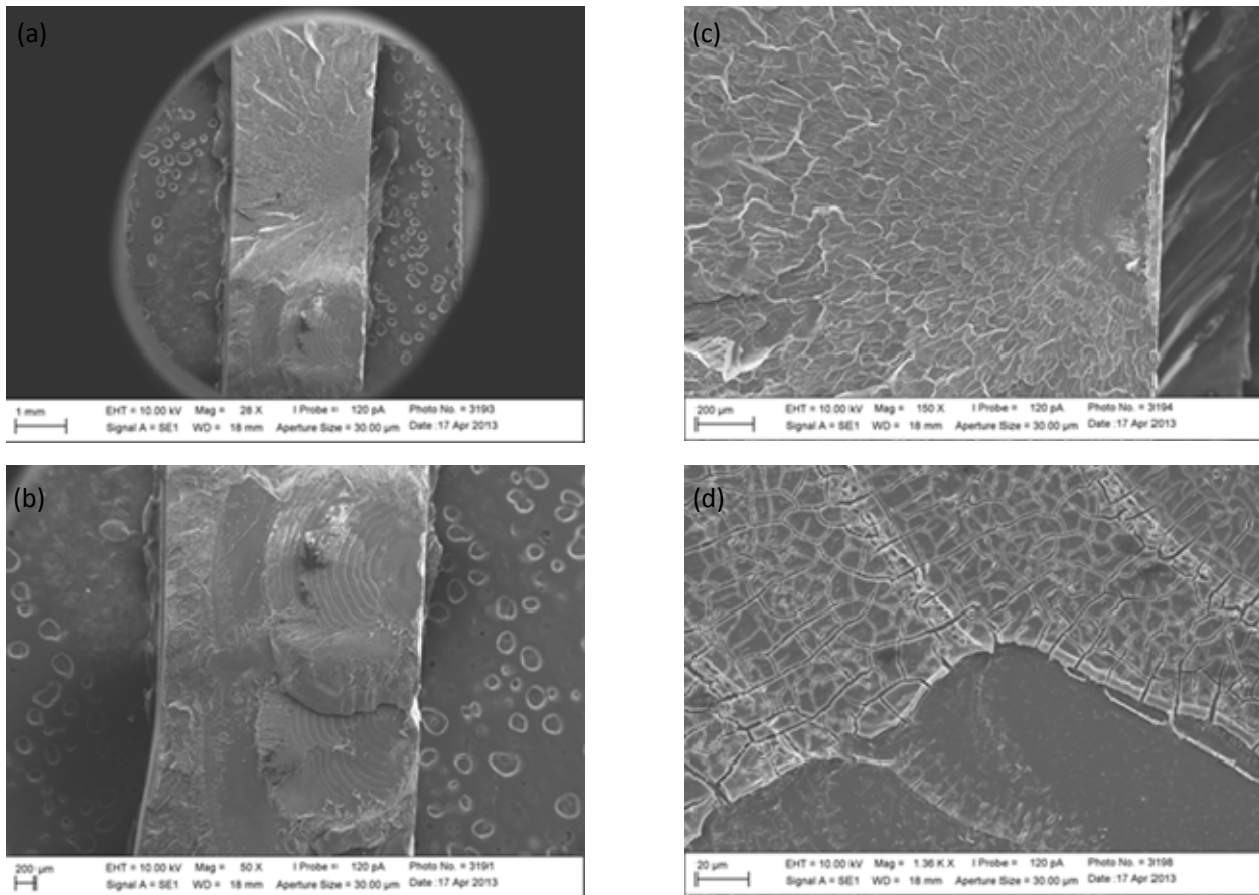


Figura 5. Micrografias da superfície de fratura do PET ensaiado sob tração na presença de 1M de NaOH com aplicação *durante* o tensionamento. (a) visão geral; (b) ampliação da parte inferior mostrada em “a”; (c) ampliação da região com perfil de rápida propagação de trinca e (d) ampliação da região ondulada vista em “b”

Em estudo anterior [5] foi observado uma apreciável redução na massa molar do PET durante os experimentos de ESC, apesar de terem sido conduzidos à temperatura ambiente e em tempos muito curtos de exposição. Com o intuito de averiguar se a forma de aplicação da solução seria capaz de afetar a degradação do polímero de forma diferenciada, fez-se uso novamente de experimentos de viscosimetria. Os dados estão reportados na Tabela 1 e evidenciam que na presença de tensões mais baixas o ataque químico é mais pronunciado quando a solução é aplicada durante a relaxação, evidenciando, mais uma vez, a interação mais agressiva do fluido com o polímero nessa metodologia de ensaio. Porém, ao se aumentar a força tem-se uma inversão nos resultados, mostrando uma notável influência da tensão mecânica: na forma mais branda de interação fluido-polímero (aplicação do

fluido no início da relaxação), o aumento de tensão favorece ainda mais a degradação. Esse resultado está de acordo com os estudos pioneiros de Zhurkov e colaboradores [10] sobre a influência da tensão na cinética de degradação de polímeros, onde demonstrou que a presença de tensão mecânica reduz o termo energético para a reação química, favorecendo as reações de degradação. Entretanto, o mesmo não se observa quando se aplica o fluido durante a relaxação. Nesse caso, a rápida propagação da trinca proporcionada pela maior quantidade de solução é intensificada na presença de maiores tensões, mostrando que o efeito de concentração de tensão é mais significativo do que o de redução de energia para a degradação. Assim, o corpo de prova rapidamente entra em colapso, sem tempo de haver maiores interações que favoreçam o ataque químico.

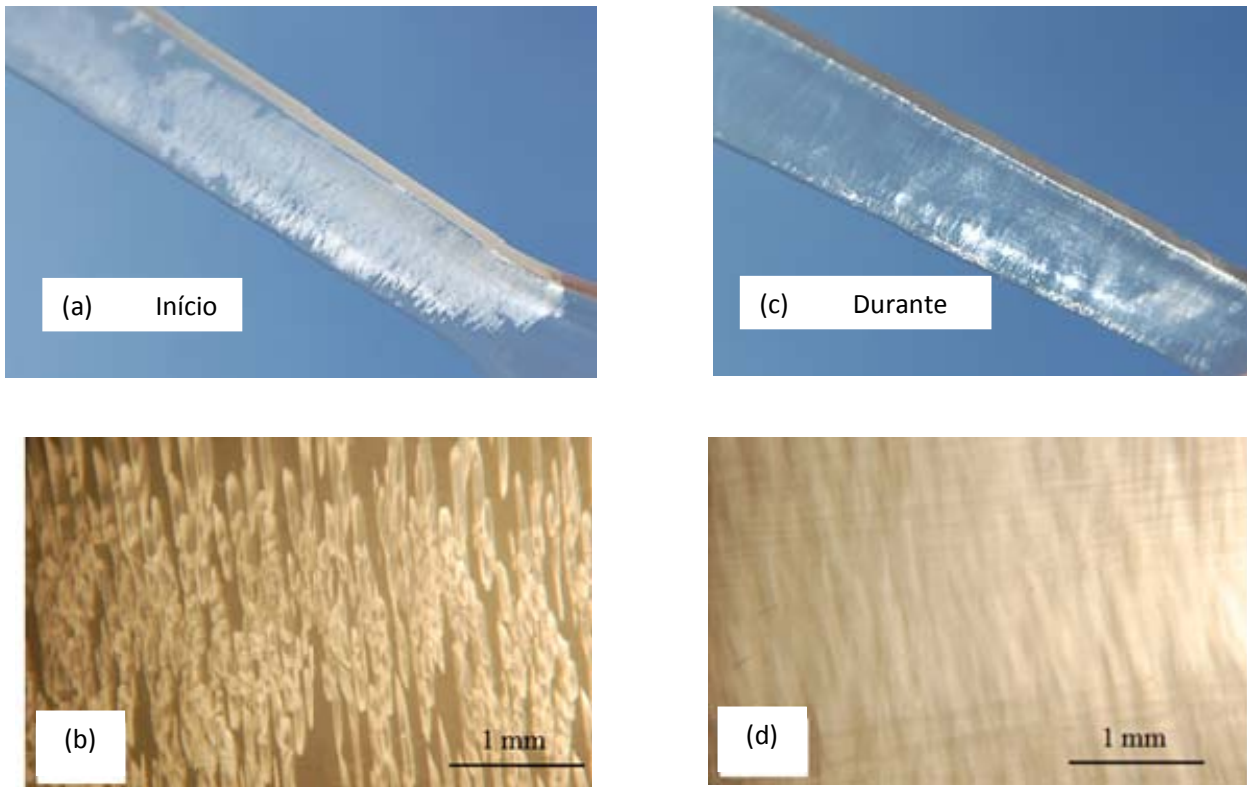


Figura 6. Fotografias e microscopia ótica de superfícies de corpos de prova de PET submetidos ao ensaio de relaxação de tensão na força de 1600N e em contato com 0,1M de NaOH com aplicação no início da relaxação (a-b) e durante a relaxação (c-d)

Tabela 1. Massa molar ponderal média de amostras de PET submetidas ao ensaio de relaxação de tensão em diferentes forças e em contato com solução aquosa de NaOH na concentração de 1M com aplicação no início e durante a relaxação. O PET na ausência de solução apresentou um $M_w = 42.700 \pm 840$

Força (N)	M_w	
	Início	Durante
1300	30.340 ± 293	26.710 ± 17
1600	25.970 ± 189	32.670 ± 69

4. Conclusões

Verificou-se que a forma de aplicação da solução de NaOH na superfície de corpos de prova de PET durante o ensaio de ESC exerce forte influencia nos resultados obtidos. Acredita-se que isso esteja relacionado com as quantidades diferenciadas de solução para ocasionar o dano. O procedimento adotado influencia tanto na quantidade de trincas formadas quanto na sua velocidade de propagação. Maiores quantidades de solução no ensaio de tração (aplicação durante o tensionamento) ocasionaram

propriedades tênses inferiores e trincas mais instáveis. No ensaio de relaxação a diferença quanto à metodologia só foi notória quando se utilizou concentrações muito baixas. O ataque químico em presença de maiores quantidades de solução foi mais significativo para baixas tensões. Sugere-se que a ocorrência de ataque químico simultaneamente aos efeitos de ESC é função tanto da quantidade de líquido a se difundir na amostra quanto da velocidade de propagação das trincas formadas.

Referências

- [1] Lustiger, A. Understanding environmental stress cracking in polyethylene. Medical Plastics and Biomaterials Magazine, July, 1996.
- [2] Moskala, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethylene terephthalate). Polymer, v.39, n.3, p. 675-680, 1998.
- [3] Freure, C., Chen, G., Horton, J.H., Surf. Sci., v. 437, p. 231-238, 1999.
- [4] Morrison, E. D., Malvey, M. W., Johnson, R. D.,

- Anacker, J. L., Brown, K. A. Effect of chemical environments on stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles. *Polymer Testing*, v. 27, p. 660-666, 2008.
- [5] Teófilo, E. T., Silva, S. M. L., Rabello, M. S. Stress cracking and chemical degradation of poly(ethylene terephthalate) in NaOH aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, p. 3089-3101, 2010.
- [6] Turnbull, A., Maxwell, A. S. Test methods for environmental stress cracking of polymeric materials. NPL Technical Review, March, 1999.
- [7] Sousa, A. R. Estudo do efeito combinado da degradação por radiação gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de polímeros vítreos. 2009. 210f. Tese de Doutorado, UFPE.
- [8] Berkowitz, S. A. Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoro-isopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 29, p. 4353-4361, 1984.
- [9] Jansen, J. A. Environmental stress cracking - the plastic killer. *Adv. Mat. & Processing*, June, p. 50-53, 2004.
- [10] Zhurkov, S., Zakrevsyi, V., Korsukov, V., Kuksenko, V. Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2*, v. 10, p. 1509-1520, 1972.