



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING EM POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO



Vinicius G. Grassi^{1*}, Madalena C. Forte, Marcus F. Dal Pizzol²

¹ Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Materiais – Escola de Engenharia, UFRGS, Av. Osvaldo Aranha 99, CEP: 90035-190, Porto Alegre, RS. E-mail: vinigrassi@starmedia.com

² Innova S.A, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, III Pólo Petroquímico, Triunfo, RS, CEP: 95853-000, e-mail: mdalpizz@pecom.com.ar

Environmental Stress Cracking in High Impact Polystyrene

High Impact Polystyrene (HIPS) is a rubber toughened polymer that presents singular features, especially for the dispersion of rubbery particles in the glassy matrix of polystyrene (PS). The HIPS has a large application in the industry of packing, for that, its chemical resistance is an important property. The combination of a chemical agent and the residual tensions, has as consequence the brittleness of the material. This phenomenon is known like environmental stress cracking (ESC). The ESC resistance is determined by the structural and morphological characteristics of the material, besides the physical factors, like temperature, type of chemical agent, tension and time of contact with the agent. In the case of HIPS, the structural characteristics include rubber particle size and composition, the content of rubber and the molar mass of PS matrix. In this work, were analyzed the ESC resistance of 4 commercial HIPS by the measurement of residual elongation after contact with many chemical agents, in different conditions. The structure-properties correlation were discussed.

Introdução

A utilização de borracha no processo de polimerização do estireno leva à obtenção de um copolímero heterofásico, parcialmente graftizado, com domínios discretos de borracha dispersos em uma matriz contínua de poliestireno (PS), conhecido por Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)^[1,2]. No interior dos domínios de borracha, encontram-se ainda subinclusões de PS. O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas de borracha, o conteúdo de borracha, a massa molar da matriz de PS e o conteúdo de fase gel têm grande influência nas propriedades do material. A fase gel representa a fração insolúvel do HIPS em tolueno, segundo a técnica de separação de fases de Ruffing^[3], sendo composta pela borracha não-graftizada, pela borracha entrecruzada, pela borracha graftizada (localizada na interface PS-borracha) e pelo PS ocluído no interior das partículas de borracha. A resistência química do PS é consideravelmente aumentada pela inclusão de borracha no processo de polimerização do estireno. Essa propriedade é extremamente importante em função da larga aplicação do HIPS na indústria de embalagens, as quais podem

sofrer ataque químico dos alimentos, principalmente de alimentos gordurosos, e apresentar perda de suas propriedades físico-mecânicas. O contato do HIPS com determinadas substâncias químicas, associado a tensões existentes no material origina o *environmental stress cracking* (ESC). Estima-se que este fenômeno seja responsável por 20 à 30% da ruptura dos diversos materiais plásticos sob tensão^[4]. Basicamente, o ESC é o resultado da combinação da ação de um agente químico e de tensões externas ou residuais internas no material, originadas principalmente durante o seu processamento. O ataque químico no material pode produzir efeitos variados como dissolução de material polimérico, ruptura da peça ou formação de uma região translúcida ou opaca.

O objetivo desse trabalho é avaliar a influência das variáveis estruturais do HIPS na sua resistência ao ESC. Para tal, foram selecionadas 4 amostras comerciais usualmente utilizadas em aplicações que exigem alta resistência química. A propriedade de alongamento residual e a queda do módulo elástico após contato com o agente químico foram as escolhidas no monitoramento da resistência ao ESC, e a microscopia

eletrônica de varredura (MEV) como técnica auxiliar no entendimento do fenômeno do ESC.

Experimental

Foram avaliadas 4 amostras comerciais de HIPS, representadas por A, B, C e D. Essas foram caracterizadas quanto ao seu tamanho de partícula de borracha (através da técnica de espalhamento de luz), o teor de borracha (através da espectroscopia no infravermelho), o conteúdo de fase gel (através do método do gel de Ruffing^[3]), o índice de inchamento em tolueno, a massa molar (através da cromatografia por permeação em gel) e a sua resistência à tração. Os agentes químicos selecionados foram a margarina, o sorvete e uma mistura 1:1 ácido oleico/azeite de oliva. Os corpos de prova (20 x 0,21 x 200 mm) foram injetados e prensados com o objetivo de minimizar as tensões internas. Logo após, foram submetidos a tensões externas da ordem de 1 MPa e 4 MPa, calculada através da distância entre as garras que mantém preso o corpo de prova (CP). Os agentes químicos foram “pincelados” sobre a superfície dos CPs e os testes foram realizados em temperatura de 5°C e 23°C.

A propriedade de resistência à tração foi medida com os seguintes parâmetros: número de CPs = 5; velocidade para medição de módulo elástico = 20 mm/min, alongação até ruptura = 100 mm/min; distância entre garras 120mm, em sala com temperatura (23°C) e umidade (50%) controlada.

As análises de MEV foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL20.

Resultados e Discussão

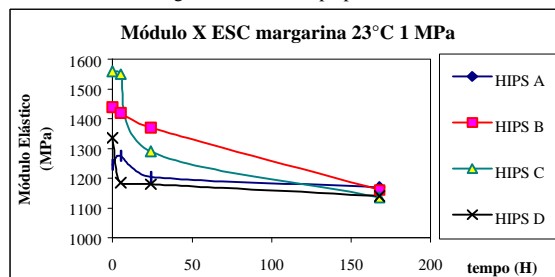
A Tabela 1 mostra os resultados da caracterização das 4 amostras.

Tabela 1 – Caracterização das 4 amostras de HIPS

	HIPS A	HIPS B	HIPS C	HIPS D
Mw (g/mol x 10 ³)	139	173	151	168
% fase gel	27,9	23,5	24,3	30,5
(%) PB	8,8	8,3	8,6	8,1
Índice de Inchamento	10,2	13,9	13	11,1
Tamanho de partícula (µm)	4,6	4,7	2,86	4,4
Módulo Elástico por tração (Mpa)	1245	1440	1560	1335
Alongamento na ruptura (%)	115	105	105	115

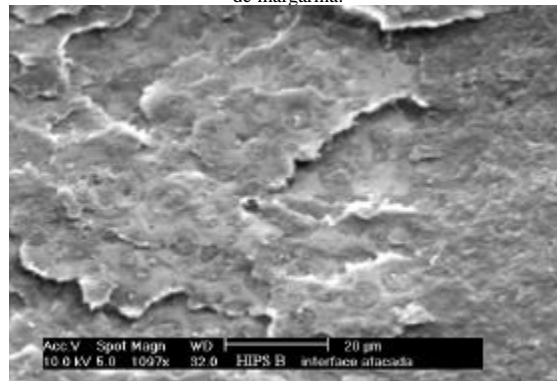
Após o ataque químico com os diferentes agentes químicos, evidenciou-se a diminuição da alongação residual das 4 amostras, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Diminuição na alongação residual. ESC pela ação de margarina, 23°C, 1 Mpa por 168H



Observa-se na Figura 1 que nas primeiras horas do ataque químico há uma queda intensa na alongação, resultante da formação de fissuras no material. O agente químico de baixa tensão superficial adere à superfície do polímero e reduz a energia total da superfície, permitindo a formação e crescimento de poros que darão origem mais facilmente as fissuras. Segue uma segunda etapa, onde ocorre a propagação das fissuras formadas, sendo praticamente independente da tensão aplicada. A pressão capilar na extremidade da fissura é a força motora do seu crescimento. A superfície fissurada (face rompida durante ensaio de tração) do HIPS B é mostrada na Figura 2. Os poros formados, medidos através dessa técnica, apresentam diâmetro médio de 4 µm. A presença de uma espécie de linha divisória, localizada no lado direito da imagem, indica a extensão da difusão da margarina.

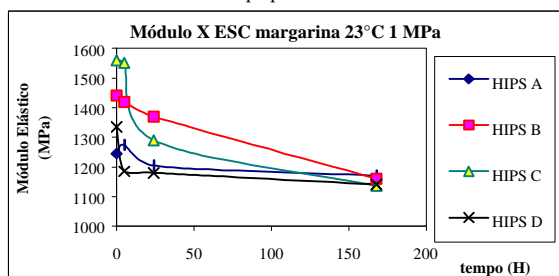
Figura 2: Imagem MEV de superfície fissurada após ataque químico de margarina.



Testes similares foram feitos variando-se o agente químico, a tensão aplicada, a temperatura e o tempo de ataque. Da mesma forma, corpos de prova chamados de “brancos”, ou seja, amostras somente tensionadas ou apenas em contato com o agente químico, foram ensaiadas. Comprovou-se que a diminuição na alongação do HIPS ocorre somente quando tensão e agente químico agem simultaneamente no material, não havendo perda de alongação significativa, nas condições testadas, pela ação isolada de um dos componentes do ESC.

A queda do módulo elástico do material é outra evidência após o ataque químico, conforme mostrado na Figura 3.

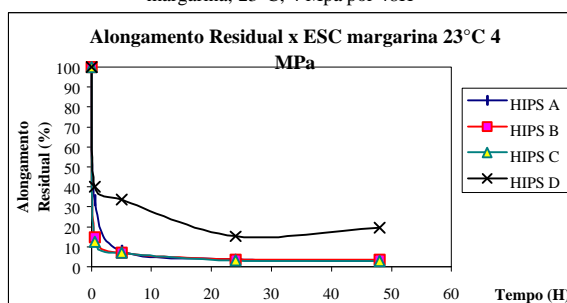
Figura 3 – Queda no módulo elástico pela ação de margarina, 23°C, 1 Mpa por 168H



A queda no módulo elástico está relacionada com a ação plastificante do agente químico. Ao difundir, esse agente aumenta a distância entre as cadeias da macromolécula e, conseqüentemente, são minimizadas as interações físicas entre as mesmas. Esta plastificação, entretanto, resulta em uma fragilização do material quando este é submetido a uma tensão de tração. Pelo fato de posicionar-se entre as cadeias da macromolécula, e possuir uma tensão superficial menor que a do polímero, o agente químico permite que os poros sejam formados mais facilmente. Os poros dão origem a fissuras que, ao se propagarem, ocasionam a fratura no material.

A tensão à que o material é submetido tem grande influência na sua fragilização. A Figura 4 mostra a alongação residual das 4 amostras em contato com margarina em tensão de 4 Mpa, a 23°C.

Figura 4 – Diminuição na alongação residual. ESC pela ação de margarina, 23°C, 4 Mpa por 48H



Na tensão de 4 MPa percebe-se que, mesmo para tempos muito pequenos de contato com o agente químico, a diminuição na alongação é bastante acentuada.

Além das variáveis físicas, a estrutura do material é determinante na resistência ao ESC. A amostra B apresentou a menor perda de alongação após 168 H, em contato com a margarina (23°C, 1 MPa). Pela Tabela 1, percebe-se que essa amostra possui o maior tamanho de partícula de borracha. Uma hipótese para explicar a maior resistência ao ESC, é que estas partículas atuam de maneira a nuclear diversas fissuras pequenas através da matriz de PS. Nota-se também que

o HIPS B é o que possui maior massa molar e maior índice de inchamento, indicando baixo entrecruzamento da borracha. Cadeias maiores da fase contínua de PS podem estabilizar as fissuras, uma vez formadas, enquanto o baixo entrecruzamento pode conferir maior mobilidade para a partícula de borracha. Os HIPS A e C possuem resistência ao ESC semelhante após 168 H em contato com o agente químico, conforme Figura 1. Apesar do HIPS C possuir o menor tamanho de partícula de borracha entre as amostras analisadas, possui um alto teor de borracha, o que pode compensar o pequeno diâmetro médio de partícula.

O HIPS D é o de menor conteúdo de borracha, entre as amostras analisadas e maior porcentagem de fase gel. Sua resistência ao ESC é a menor entre as 4 amostras, levando-se em conta uma tensão de 1 MPa e temperatura de 23°C.

No que se refere ao módulo elástico, após 168 H em contato com o agente químico, as 4 amostras tendem a apresentar um valor semelhante. As amostras que possuem maior conteúdo de fase gel tem naturalmente um módulo menor, assim, apresentam uma queda mais acentuada no seu valor.

Conclusões

O fenômeno do ESC no HIPS é função da tensão aplicada, da temperatura, do agente químico, do tempo de contato e da estrutura do material.

As variáveis estruturais do HIPS, que contribuem para uma alta resistência ao ESC, incluem um elevado diâmetro médio de partícula de borracha, um baixo grau de entrecruzamento e alto teor de borracha, além de alta massa molar da matriz de PS.

Entre as amostras analisadas, a amostra B mostrou ser a de maior resistência ao ESC, levando-se em conta as condições de 1 Mpa e 23°C de temperatura. Nessas condições, o HIPS D é o que apresenta menor resistência ao ESC. Em tensões maiores essa amostra mostrou ser a de maior resistência.

Segundo resultados experimentais, altos valores de fase gel têm influência negativa na resistência ao ESC no HIPS, quando este é submetido a baixas tensões. Esta evidência pode estar ligada ao alto teor de PS ocluído na partícula de borracha.

Em tensões mais elevadas, o alto conteúdo de fase gel, associado a um menor teor de borracha, contribui para uma maior resistência ao ESC.

A correlação resistência ao ESC X estrutura do HIPS é um tanto complexa. As variáveis estruturais não podem ser analisadas de maneira isolada.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de mestrado e à INNOVA S.A. pelas amostras de HIPS e pelo apoio analítico.

Referências Bibliográficas

1. V. G. Grassi; M. C. Forte; M. F. D. Pizzol
Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2001, submetido.
2. C. B Bucknall in *Toughened Plastics*, Applied Science, Londres, 1977.
3. N. R Ruffing, U. S. Patent 3,243,48, 1966
4. M. C. Hough, D. C Wright *Polymer Testing* 1996, 15, 407.