



PIBIC/CNPq/UFCEG-2010

EFEITO COMBINADO DA RADIAÇÃO GAMA E *STRESS CRACKING* NO POLIESTIRENO

Fernando Andrade Amorim¹, Marcelo da Silveira Rabello²

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo de avaliar o efeito combinado da radiação gama com o *stress cracking* no poliestireno. Para tanto, foram utilizados três diferentes *grades* de poliestireno para que fosse possível relacionar a massa molar do polímero com o efeito causado pelo agente de *stress cracking*. O material foi submetido a ensaios mecânicos de tração e relaxação, análise do peso molecular viscosimétrico e determinação do teor de reticulação. Os resultados mostraram que houve aumento na resistência a tração dos três *grades* do poliestireno para os corpos de prova que sofreram efeito da radiação gama, na maioria dos casos a radiação de 10KGy proporcionou melhores propriedades mecânicas, enquanto que para 20KGy provocou os menores valores de resistência a tração quando comparado as outras doses de radiação acima de 0KGy. As amostras de menor massa molar (PS – N1921 e PS – N1841) que sofreram ação da radiação gama em conjunto com o *stress cracking* não se obteve variações na resistência a tração quando comparado com as amostras que não sofreram ação da radiação gama, já para o poliestireno de maior massa molar (PS – N2380) houve um aumento de até 5,67% na resistência ao contato com o butanol.

Palavras-chave: Poliestireno; radiação gama; *stress cracking*; propriedades mecânicas

COMBINED EFFECT OF GAMMA RADIATION AND *STRESS CRACKING* IN POLYSTYRENE

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the combined effect of gamma radiation and stress cracking in polystyrene. To this end, we used three different grades of polystyrene, to make possible relate the molecular weight of the polymer with the effect caused by stress cracking agent, the material was subjected to tensile tests and relaxation, analysis of viscosity molecular weight and determination of crosslinking. The results showed an increase in tensile strength of three grades of polystyrene for the specimens was exposed by gamma radiation, in most cases radiations of 10kGy provided better mechanical properties, while 20kGy led to lower values of resistance traction when compared to other radiation doses above 0KGy. The samples of lower molecular weight (PS - N1921 and PS - N1841) who suffered the action of gamma radiation in conjunction with stress cracking was not obtained variations in tensile strength when compared with samples that did not suffer any influence of gamma radiation, however the higher molecular weight polystyrene (PS - N2380) there was an increase of 5.67% in the resistance of butanol's actions.

Keywords: Polystyrene; gamma radiation, stress cracking, mechanical properties

¹ Aluno do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCEG, Campina Grande, PB, E-mail: fernandoandradeamorim@gmail.com

² Professor do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCEG, Campina Grande, PB, E-mail: marcelo@dema.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

O poliestireno é um polímero termoplástico, linear e apresenta estrutura atática, completamente amorfo, transparente, rígido e de fácil processamento. Este material pode ser encontrado de diversas formas, o mais comum é o poliestireno atático também conhecido como “General Purpose (GP)” ou poliestireno cristal (RAM, 1997). No entanto este polímero se mostra sensível quando submetido a altas radiações e ao stress cracking reduzindo suas propriedades mecânicas gerando falhas prematuras no poliestireno (SOUZA, 2005).

Quando o polímero é submetido a ação de uma radiação muito alta, ele responde de maneira complexa, desde quebra de ligações (cisão) ou a formação de reticulações no polímero. Se ocorrer a cisão nas moléculas a degradação está associada com a redução da massa molecular. Por outro lado, a formação da reticulação pode ocasionar na formação de uma “rede” na estrutura molecular do polímero, resultando no aumento da massa molecular (GOWARIKER, 2005). Deste modo, a radiação gama muitas vezes é usada comercialmente para formar ligações cruzadas em polímeros com o objetivo de melhorar o comportamento mecânico, as características de degradação, resistência ao amolecimento e ao escoamento em temperaturas elevadas; de fato, esse processo pode ser conduzido mesmo em produtos que já foram processados (CALLISTER, 2007).

Quando um polímero é exposto simultaneamente a uma tensão e a um agente tensioativo, geralmente resulta em uma dramática redução do seu tempo de fratura, este tipo de falha é conhecida como *Environmental Stress Cracking* (ESC). A tensão aplicada pode ser externa (originada de uma força mecânica aplicada sobre o polímero) ou interna (devido à concentração de tensões internas formadas durante a moldagem do polímero) (SCHEIRS, 2000). Este comportamento depende principalmente da concentração do agente de *stress cracking*, temperatura, tempo de exposição e a força (tensão) aplicada sobre o polímero, podendo ocorrer tanto em polímeros cristalinos como amorfos, porém na maioria das vezes os polímeros amorfos como poliestireno e policarbonato são mais susceptíveis ao ESC (WRIGHT, 1996). Atualmente acredita-se que cerca de 25 % de todos os problemas de falhas em peças poliméricas sejam causados por stress-cracking (JANSEN, 2004).

No stress-cracking o fluido é preferencialmente adsorvido nos sítios do polímero sob alta tensão dilatacional, tais como: sítios com tensão residual resultante do processamento, fissuras (*craze*) ou a extremidade de uma fratura. Após ser adsorvido, este fluido diminuirá as interações entre as cadeias poliméricas causando um efeito localizado de plastificação. Nesta micro região plastificada ocorrerá uma concentração da relaxação da tensão, provocando uma propagação da fissura. A propagação, com o aumento da fissura, favorecerá a adsorção de mais fluido nesta região e o efeito será lento e gradualmente intensificado até se formar uma fratura ou uma falha (DE PAOLI, 2008).

Estudos realizados anteriormente utilizando o efeito combinado da radiação gama e stress cracking no poli(metil metacrilato) (SOUZA, 2007) e policarbonato (MELO 2009) mostraram que a radiação gama provocou cisão nas cadeias dos polímeros reduzindo suas propriedades mecânicas e intensificando o efeito do *stress cracking*.

O presente trabalho teve o intuito de estudar o efeito combinado da radiação gama e *stress cracking* no poliestireno (em três diferentes *grades*) através do estudo das propriedades mecânicas do material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O material utilizado nesse trabalho foi o poliestireno atático ou “General Purpose” (GPPS), utilizou-se três diferentes *grades* deste material: N1921, N1841 e N2380 (Índice de fluidez de 20, 11 e 2 g/10min) fornecido pela INNOVA.

Como agente tensoativo nos testes de *stress cracking* no Poliestireno foi utilizado o butanol, e como solvente para o ensaio de viscosimetria e teor de gel foi utilizado o tolueno como solvente para o polímero.

Moldagem

O Poliestireno foi moldado por injeção, no formato de corpos de prova para testes de tração tipo I, segundo a norma ASTM D-638, utilizando-se uma injetora de rosca, da marca FLUIDMEC, modelo H3040. As condições utilizadas na injeção para o PS-N1921 foi uma temperatura na zona 1 165°C e 170°C na zona 2, tempo de injeção de 2 segundos, tempo de resfriamento de 15 segundos e temperatura do molde de 40°C. Já para PS-N1841 foi utilizada a temperatura de 180°C para zona 1 e zona 2 com tempo de injeção de 4 segundos, tempo de resfriamento de 15 segundos e temperatura do molde de 40°C. Para o PS-N2380 foi utilizada a temperatura de 170°C para a zona 1 e zona 2 e a outras condições foram as mesmas usadas nos *grades* anteriores.

Radiação gama

As amostras de PC foram irradiadas à temperatura ambiente em presença de ar em um irradiador de Co60 Gammacell-220, com taxa máxima de 2,39 kGy/h. O material foi submetido a doses de 10 a 80 kGy.

Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado na Máquina Universal EMIC linha DL (200kgf e 2000kgf) coletando dados de resistência tênsil e deformação de ruptura, que foram obtidos diretamente no programa do computador acoplado ao equipamento.

Foram utilizadas três diferentes velocidades para o ensaio: 5, 1 e 0,5 mm/min, foram ensaiados os corpos de prova sem a presença do butanol e em seguida comparou-se os resultados obtidos.

Ensaio de relaxação

O experimento de relaxação foi utilizado para verificar a sensibilidade das amostras de cada grade do poliestireno ao ESC.

Foi utilizada a Máquina Universal EMIC linha DL (200kgf) realizando testes nas amostras de poliestireno com e sem a presença do butanol para cada pré-carga definida: 1000 e 1100N. Os testes foram realizados numa velocidade de deformação de 5 mm/min até atingir a carga desejada e com um tempo total de 20 minutos.

A aplicação do agente tenso-ativo foi realizada manualmente durante todo o ensaio, com o auxílio de algodão, em apenas uma das faces da amostra identificada a partir da marca de moldagem. Para cada condição foram utilizadas três amostras.

Viscosimetria

A determinação dos parâmetros viscosimétricos foi realizada a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde U 4944 2KRK ($\Phi = 0,75$ mm). A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada segundo (Canevarolo, 2006) em que realizou-se várias medições de viscosidade relativa ($\eta_{rel} = t/t_0$) e em seguida traçou-se o gráfico da viscosidade reduzida ($\eta_{red} = [\eta_{rel} - 1]/c$) em função da concentração, extrapolando $c = 0$, da seguinte forma: $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0}$, com o valor de $[\eta]$ pode-se calcular a massa molar viscosimétrica média a partir da equação:

$$M_v = 0,725 \sqrt{\frac{[\eta]}{11 \cdot 10^{-3}}}$$

Determinação do Teor de Reticulação

A análise do teor de reticulação do poliestireno foi realizada segundo (Silva, 2008). Esta análise foi realizada introduzindo-se aproximadamente 0,3 g de poliestireno em um envelope de papel filtro fechado, disposto no interior de um balão volumétrico contendo tolueno, o qual foi mantido sob ebulição durante 12 horas. Decorrido este tempo, o envelope foi removido do interior do balão e seco em uma estufa operando a 50°C por 72 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Degradação do PS pela radiação gama

Através da observação das Tabelas 1, 2 e 3 é possível verificar as variações nas propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração (1mm/min) para amostras com diferentes doses de radiações. Os resultados mostraram que houve aumentos tanto na resistência a tração quanto na deformação para a maioria das doses de radiação acima de 0 KGy. As diferenças para resistência a tração se mostraram mais acentuadas que a deformação, de modo que o PS – N1921 apresentou uma diferença em até 10,82%, já para o PS – N1841 mostrou-se uma diferença de até 9,03% e o PS – N2380 apresentou uma variação em até 13,05%. Nota-se também que o valor máximo de resistência a tração, para esta velocidade de ensaio, se encontra para na dose de 10KGy de radiação gama.

Tabela 1 - Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação para PS – N1921.

Dose KGy	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (%)
0	31,16	3,93
10	34,53	4,09
20	34,02	4,06
40	33,80	4,08
80	33,13	4,07

Tabela 2 - Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação para PS – N1841.

Dose KGy	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (%)
0	32,11	4,05
10	35,01	4,05
20	32,95	4,04
40	33,95	4,07
80	34,15	4,13

Tabela 3 - Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação para PS – N2380.

Dose KGy	Resistência a Tração (MPa)	Deformação (%)
0	41,24	4,60
10	44,06	4,74
20	42,46	4,76
40	43,62	4,84
80	43,04	4,69

A Figura 1 mostra resistências a tração em função da dose da irradiação para ensaios de tração realizados em diferentes velocidades (5, 1 e 0,5 mm/min) para (a) PS – N1921, (b) PS – N1841, (c) PS – N2380, é possível confirmar que na maioria dos casos ocorre aumento na resistência a tração para doses de radiação acima de 0 KGy e que apresenta valores máximos com doses de radiação em 10 KGy e ainda pode-se afirmar que quanto menor o índice de fluidez (maior massa molar), maior é a facilidade de se obter melhores resistências a tração quando sofrem ação da radiação gama.

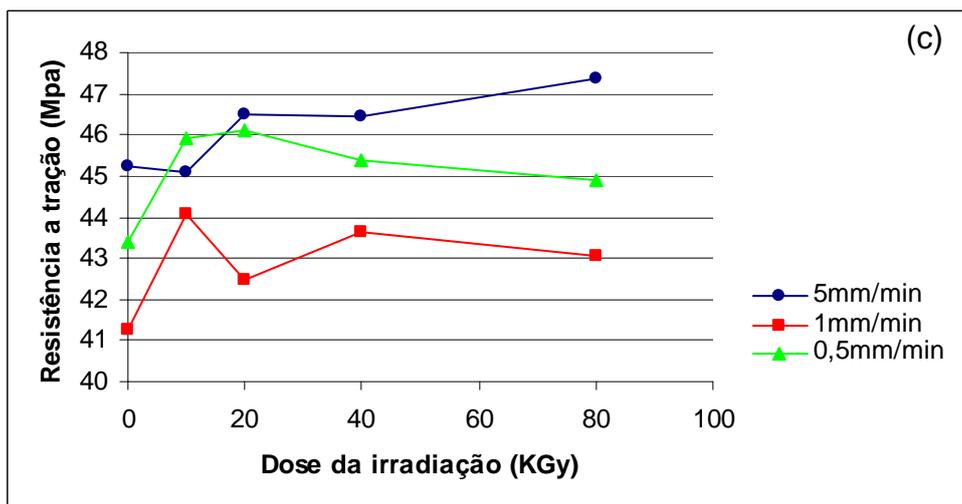
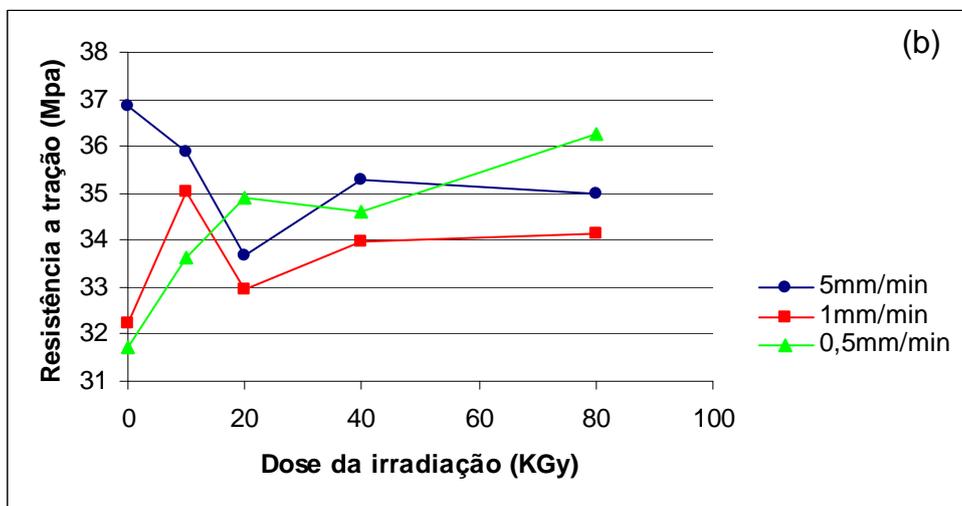
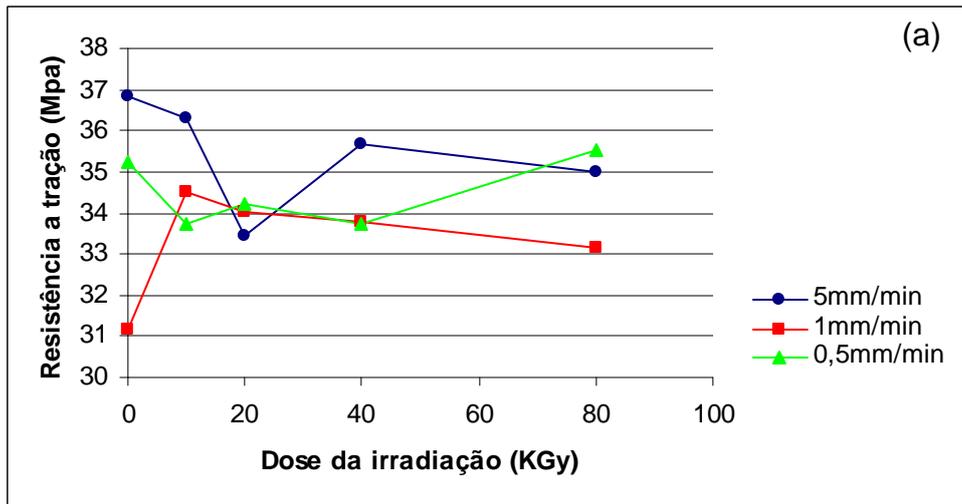


Figura 1: Resistência à tração em função da dose da irradiação (0, 10, 20, 40 e 80 KGy) em diferentes velocidades (5, 1 e 0,5 mm/min) para (a) PS – N1921, (b) PS – N1841, (c) PS – N2380.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos no ensaio de viscosimetria para a determinação da massa molar viscosimétrica do poliestireno, foi escolhido o PS – N1921 para a determinação desta massa molar no intuito de explicar o que ocorreu no polímero para que alterasse suas propriedades mecânicas, desta forma verificou-se que quanto maior a dose da radiação menor a massa molar do polímero, consequentemente maior a cisão de cadeias no polímero, no entanto na dose de radiação de 20 KGy ocorre uma anormalidade nesta relação, que pode explicar o fato desta dose (20KGy) apresentar na maioria das vezes valores

mínimos de resistência tênsil quando comparado as demais doses de irradiação com valores acima de 0 KGy. Na Tabela 5 são mostradas as quantidades de massa, em gramas e em porcentagem, do polímero reticulado que também é um importante instrumento para o entendimento do comportamento do polímero irradiado, percebe-se que o polímero irradiado com 20KGy apresentou menor quantidade de cadeias reticuladas que pode ocasionar em piores propriedades diante das demais doses de radiação, já o polímero com dose de radiação de 40 KGy apresentou maior quantidade em massa de polímero reticulado, no entanto no ensaio de viscosimetria foi observado uma perda de massa molar de cerca de 19,42% o que gera conseqüências negativas na propriedade mecânica do material, por fim o polímero irradiado com 10KGy apresentou a segunda maior quantidade em massa de polímero reticulado e uma menor perda de massa molar quando comparado as outras doses de radiação acima de 0KGy o que gera melhores propriedade mecânicas constatadas na Figura 1.

Tabela 4 - Viscosidade intrínseca e massa molar para o poliestireno (PS – N1921) antes e após a irradiação.

Dose (KGy)	Viscosidade intrínseca	Massa molar
0	0,683	170515
10	0,635	154210
20	0,551	126799
40	0,584	137391
80	0,501	111207

Tabela 5 -

Dose (KGy)	Massa inicial (g)	Massa do PS reticulado (g)	% em massa de PS reticulado
0	0,3033	0	0
10	0,3008	0,050	16,62
20	0,3052	0,024	7,77
40	0,3040	0,073	24,08
80	0,3034	0,035	11,37

Degradação do PS pelo *stress cracking*

Analisando a Figura 2, é possível perceber que existe uma relação em que com o aumento da taxa de deformação, no ensaio de tração, ocorre o aumento da resistência a tração quando o polímero esta em contato com o agente de ESC (butanol), isto deve-se ao fato de que com menores taxas de deformação o tempo de exposição do poliestireno ao butanol é maior, gerando maiores danos as propriedades mecânicas do polímero.

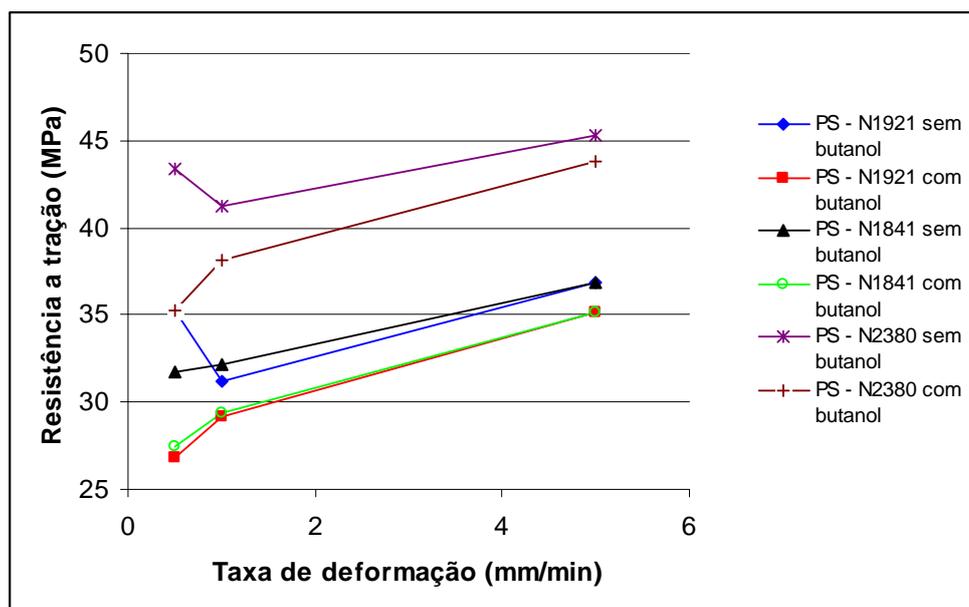


Figura 2: Efeito da taxa de deformação na resistência a tração do poliestireno com e sem a presença do butanol.

Estudos realizados através do ensaio de relaxação, Figura 3, mostraram que sem a presença do butanol os três *grades* apresentaram o mesmo comportamento, entretanto quando submetidos ao contato com o agente tensoativo ocorreram mudanças nas curvas características de relaxação, em que quanto maior o decaimento da curva mais sensível é o polímero diante do agente de ESC. Segundo a Figura 3 (a) o PS – N1841 se mostrou mais frágil quando submetido a este ensaio, mesmo apresentando maior massa molar que o PS – N1921, este comportamento pode estar associado a maior quantidade de vazios presente no PS – N1921 possibilitando maior mobilidade nas cadeias poliméricas.

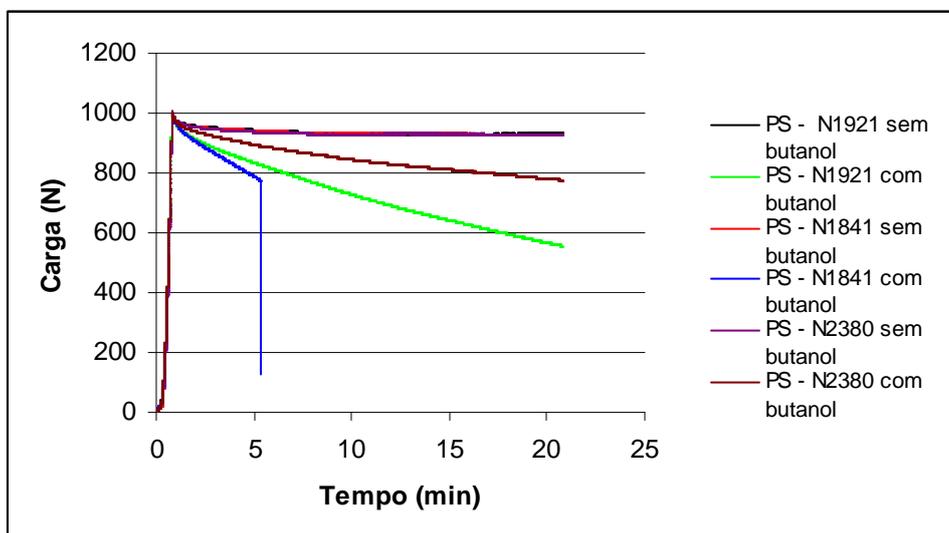


Figura 3: Curvas de relaxação para os diferentes *grades* do PS para tensão fixa de 1000 N com e sem a presença do butanol.

Observando a Figura 4, verifica-se os danos causados a superfície dos corpos de prova do PS – N2380, quando submetidos ao ensaio de relaxação (força fixa = 1100N), em que é visível a presença de *crazes* que surgem nas extremidades do corpo de prova crescendo em direção ao centro do mesmo, originando *crazes* maiores que posteriormente podem causar falhas no polímero.

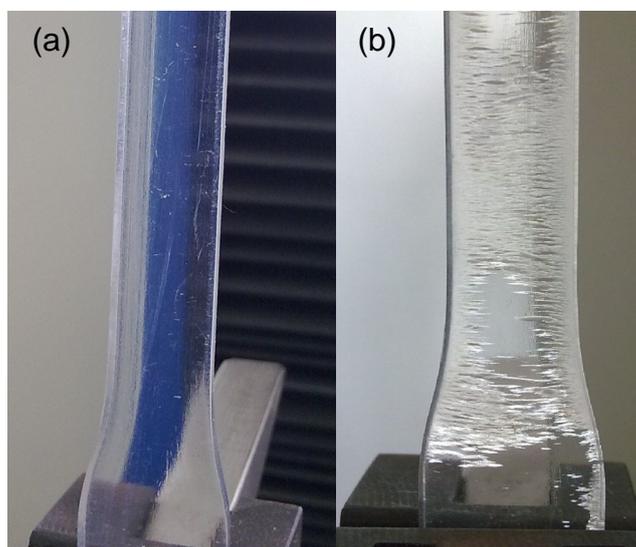


Figura 4: Fotografias das superfícies dos corpos de prova do PS – N2380 submetidos ao ensaio de relaxação (força fixa = 1100N) (a) sem a presença do butanol, (b) com a presença do butanol.

Degradação do PS pelo efeito combinado da radiação gama e *stress-cracking*

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram a resistência a tração dos três *grades* do poliestireno com diferentes doses de radiações com e sem a presença do butanol, deste modo, pode-se afirmar, segundo a Tabela 6 que para o PS – N1921 e PS – N1841 apresentaram valores semelhantes de resistência a tração em todas as doses de radiação gama, no entanto o PS – N2380 se mostrou mais resistente ao *stress-cracking*

quando sofre a ação da radiação gama com um aumento de até 5,67% na resistência ao contanto com o butanol.

Tabela 6 – Valores de resistência a tração em função da dose da radiação com taxa de deformação de 0,5mm/min para o PS - N1921, PS - N1841 e PS - N2380.

	Resistência a tração (MPa) em função da dose de radiação				
	0 KGy	10 KGy	20 KGy	40 KGy	80 KGy
PS - N1921	35,22 ^A	33,71 ^A	34,22 ^A	33,72 ^A	35,53 ^A
	26,80 ^B	26,79 ^B	26,54 ^B	26,47 ^B	26,83 ^B
PS - N1841	31,73 ^A	33,65 ^A	34,89 ^A	34,59 ^A	36,24 ^A
	27,49 ^B	26,69 ^B	27,57 ^B	27,32 ^B	28,32 ^B
PS - N2380	43,40 ^A	45,90 ^A	46,10 ^A	45,37 ^A	44,88 ^A
	35,25 ^B	37,52 ^B	36,29 ^B	37,28 ^B	36,84 ^B

A: sem presença do butanol, B: com presença do butanol

Tabela 7 – Valores de resistência a tração em função da dose da radiação com taxa de deformação de 1mm/min para o PS - N1921, PS - N1841 e PS - N2380.

	Resistência a tração (MPa) em função da dose de radiação				
	0 KGy	10 KGy	20 KGy	40 KGy	80 KGy
PS - N1921	31,16 ^A	34,53 ^A	34,02 ^A	33,80 ^A	33,13 ^A
	29,20 ^B	28,94 ^B	29,22 ^B	28,82 ^B	29,98 ^B
PS - N1841	32,11 ^A	35,01 ^A	32,95 ^A	33,95 ^A	34,15 ^A
	29,34 ^B	29,33 ^B	30,75 ^B	29,30 ^B	27,79 ^B
PS - N2380	41,24 ^A	44,06 ^A	42,46 ^A	43,62 ^A	43,04 ^A
	38,09 ^B	38,30 ^B	36,74 ^B	36,12 ^B	38,38 ^B

A: sem presença do butanol, B: com presença do butanol

Tabela 8 – Valores de resistência a tração em função da dose da radiação com taxa de deformação de 0,5mm/min para o PS - N1921, PS - N1841 e PS - N2380.

	Resistência a tração (MPa) em função da dose de radiação				
	0 KGy	10 KGy	20 KGy	40 KGy	80 KGy
PS - N1921	36,86 ^A	36,32 ^A	33,42 ^A	35,69 ^A	34,98 ^A
	35,14 ^B	33,25 ^B	35,15 ^B	32,98 ^B	33,40 ^B
PS - N1841	36,86 ^A	35,88 ^A	33,66 ^A	35,21 ^A	34,99 ^A
	35,14 ^B	33,02 ^B	34,91 ^B	32,98 ^B	33,40 ^B
PS - N2380	45,25 ^A	45,10 ^A	46,49 ^A	46,47 ^A	47,39 ^A
	43,82 ^B	45,87 ^B	45,57 ^B	45,57 ^B	45,60 ^B

A: sem presença do butanol, B: com presença do butanol

A Figura 5 representa curvas de ensaio de tração comparando o PS - N1841 sem a presença de radiação e sem o agente de stress cracking com o PS - N1841 com radiação (10KGy) e com a presença do agente de stress cracking.

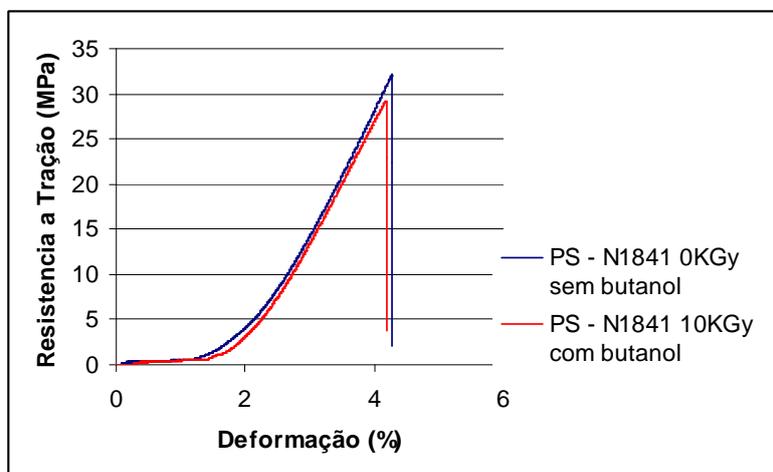


Figura 5: Curvas comparativas de ensaio de tração para o PS - N1841 com e sem a presença do agente tensoativo e radiação.

Pode ser observado na Figura 6 imagens de fissuras superficiais que indica o efeito visual causado pelo stress cracking, em que é o possível observar uma fratura frágil que na medida em que se utiliza uma menor taxa de deformação se tem *crazes* mais grossas indicando um maior contato com o agente tensioativo.

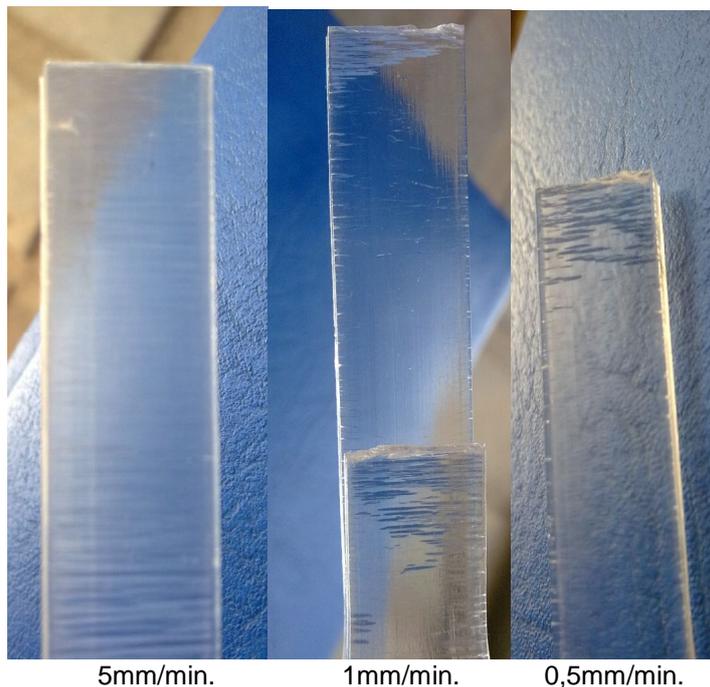


Figura 6: Fotografias das superfícies dos corpos de prova do PS - N2380 irradiados com uma dose de 80 KGy submetidos ao ensaio de tração na presença do butanol com diferentes taxas de deformação

CONCLUSÕES

É possível afirmar que a radiação gama causou aumento na resistência a tração em todos os *grades* do poliestireno, a condição que gerou melhores propriedades mecânicas foram os polímeros com radiações de 10 KGy, enquanto que polímeros com 20KGy apresentaram menores resistências a tração, quando analisado o efeito combinado da radiação gama e *stress cracking* não houve diferença na resistência a tração para os polímeros de menor massa mola (PS – N1921 e PS – N1841) independente da dose da radiação (0 a 80KGy), entretanto para o polímero de maior massa molar (PS – N2380) foi observado maior resistência a ação do stress cracking para as amostras que sofreram radiações acima de 0KGy quando comparado as amostras que não sofreram efeito da radiação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa PIBIC;
A INNOVA por disponibilizar os materiais necessários para a realização do estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALLISTER, W.D., Ciência e engenharia de materiais. LTC, 7ª edição, p 481-482, 2007.
- CANEVAROLO, S.V., Ciência dos polímeros. Artiber Editora, p. 252-255, 2006
- DE PAOLI, M. A., *Apostila do Curso: Polímeros: Degradação e Estabilização*: UNICAMP, 2008.
- GOWARIKER, V.R., SREEDHAR, J., VISWANATHAN, N.V., Polymer science. New age international, p 277-279, 1986.
- HANSEN, C.M., *On predicting environmental stress cracking in polymers. Polymer Degradation and Stability*, p. 43-53, 2002.
- JANSEN, J. A., *Advanced Materials & Processing*, p. 50-5, June 2004.
- MELO, R.N., SILVA, L.G.A, RABELLO, M.S., Efeito Combinado da radiação gama e stress cracking no policarbonato, **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 10, Foz do Iguaçu, 2009.
- RAM, A., Fundamentals of polymer engineering. Plenum Press, p 162-163, 1997.
- SCHEIRS, J., PRIDDY, D., *Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*: Wiley, p 261, 2003.
- SILVA, M.W.S, Compostos a base de EVA reciclado para utilização em calçados. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2008.
- SOUSA, A.R, AMORIM, K.L.E., RABELLO, M.S., The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, 2005.
- SOUSA, A.R, et al. The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**, 2007.
- WRIGHT, D. C., *Environmental Stress Cracking of Plastics, Shawbury*. Shrewsbury (Shropshire, UK): Rapra Technology, 1996.