

RESISTÊNCIA DOS POLIETILENOS AO STRESS CRACKING AMBIENTAL (*ESC - ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING*)

Guilherme de Castilho Queiroz

No contato com agentes ambientais (*environmental*) com ação tensoativa como, por exemplo, óleos e seus aditivos, sabões ou detergentes e sob condições de tensão (*stress*), os materiais poliméricos podem apresentar falhas mecânicas por fissuramento (*cracking*) sob tensões relativamente menores que aquelas que causariam o fissuramento na inexistência destes agentes mais agressivos.

Sob tensão mecânica (*stress* - conforme ilustra a Figura 1), a difusão das moléculas do tensoativo¹ (como os detergentes) dentro do polímero age abaixando as forças coesivas que mantêm as moléculas de amarração (*tie molecules*) nos cristalitos², dificultando o seu estiramento e facilitando, assim, o desligamento da lamela³ (Scheirs apud Andersen, 2004). Conseqüentemente, a fissura (*cracking*) se inicia com valores de tensão (*stress*) abaixo do nível de tensão que levaria à ruptura do material em situação normal.

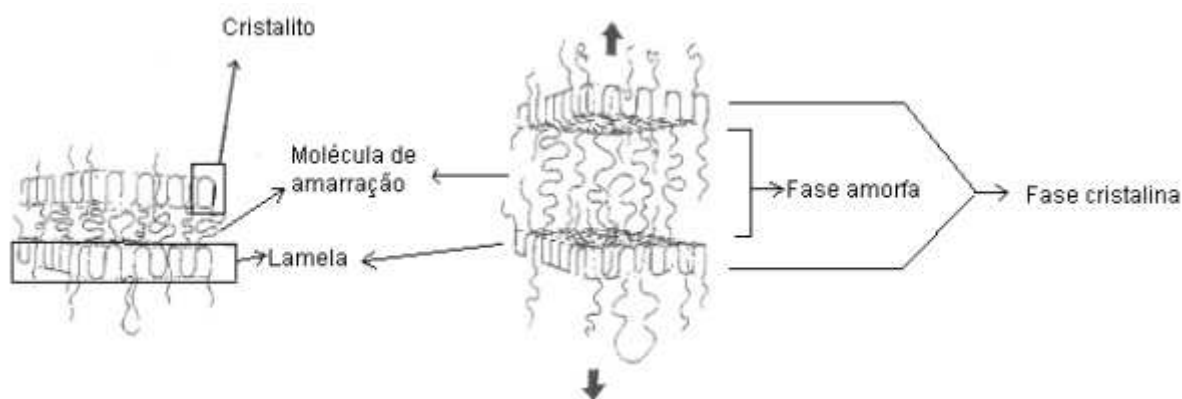


FIGURA 1. Passos iniciais na deformação do polietileno.

Fonte: Adaptado de Lustigen apud Andersen, 2004.

Segundo Mano e Mendes (1999): "As regiões ordenadas constituem o cristalito, isto é, regiões ou volumes de matéria em que as unidades estruturais, sejam átomos, íons, meros ou moléculas, estão arranjadas em um sistema geométrico regular. Os cristalitos encontram-se dispersos em meio à matriz amorfa, que consiste de moléculas rejeitadas durante o processo de cristalização. Considerando um grau de complexidade maior, pode ocorrer a associação desses cristalitos, formando estruturas laminares denominadas lamelas (*lamellae*)."

Para melhor entender o ESC é necessário diferenciar os tipos de falha em em polímeros em “dútil” e “frágil”, esta última típica de ESC, que dependerão de considerações como tempo e nível de tensão (*stress*).

Na falha “dútil”, quando a carga de tração ou compressão é alta, as moléculas de amarração alongam até o ponto que não podem mais ser estiradas e, então, as lamelas quebram-se em pequenas unidades (blocos, conforme ilustra a Figura 2.a) que, segundo o modelo descrito por Lustigen (apud Andersen, 2004), são denominadas de “blocos mosaicos” e passam a apresentar uma nova morfologia de fibra, conforme ilustra a Figura 2.b.

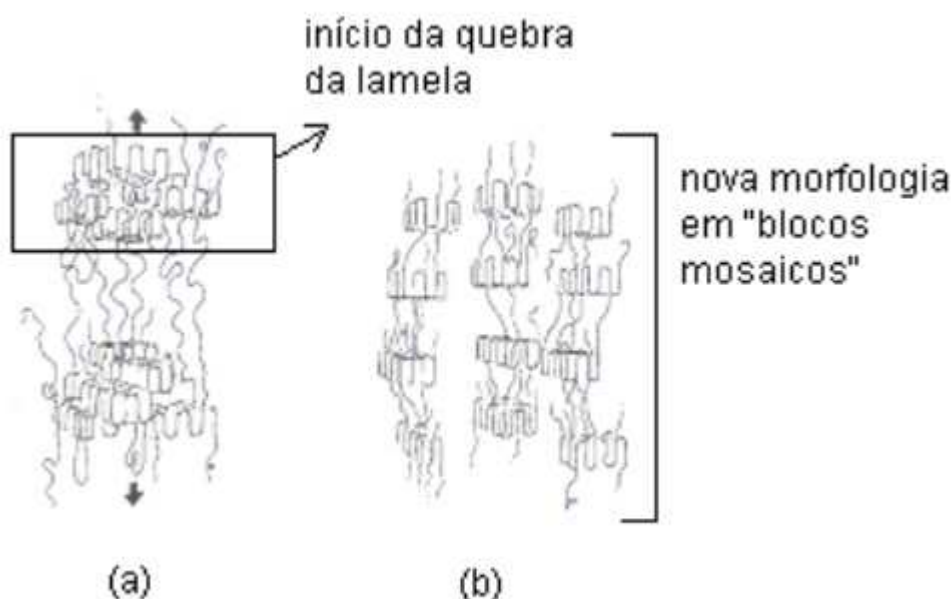


FIGURA 2. Passos na deformação “dútil” do polietileno: (a) início da quebra da lamela e (b) nova morfologia de fibra em “blocos mosaicos”.

Fonte: Adaptado de Lustigen apud Andersen, 2004.

Na falha “frágil” dos polímeros, o processo ocorre após períodos de tempo longos e em menores níveis de tensão que os do mecanismo de falha dútil, descrito anteriormente. Neste caso, o baixo nível de tensão leva a um pequeno estiramento da molécula de amarração (Figura 1) por um longo período de tempo e daí, após um determinado período de tempo, a maioria das moléculas de amarração se desliga da lamela (Figura 3.a) e a carga não pode ser suportada pelas poucas moléculas remanescentes e, como resultado, o material falha conforme ilustra a Figura 3.b.

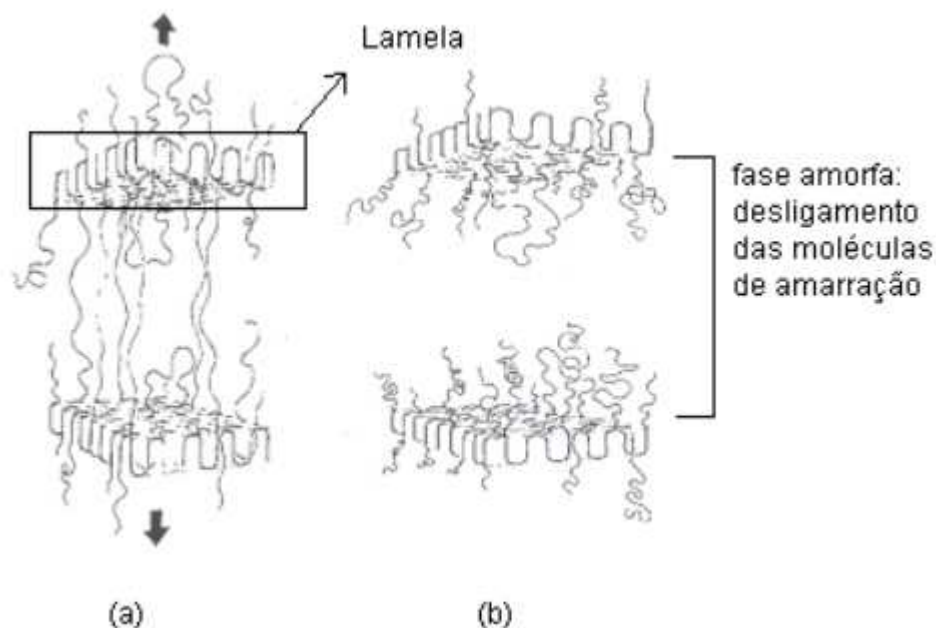


FIGURA 3. Passos na deformação “frágil” do polietileno: (a) desligamento das moléculas de amarração da lamela e (b) falha por desligamento total das moléculas de amarração da lamela.

Fonte: Adaptado de Lustigen apud Andersen, 2004.

Portanto, o grau de cristalinidade tem um profundo efeito na capacidade de deformação e fratura/falha dos polietilenos. A Tabela 1 reporta alguns resultados de Andersen (2004) que ilustram esta influência.

TABELA 1. Tempo de falha (horas) de blendas de PE com EVA no ensaio *Bell telephone test* em diferentes temperaturas.

Amostra	Conteúdo de EVA (%)	Tempo de falha a 30°C (h)	Tempo de falha a 50°C (h)	Tempo de falha a 60°C (h)	Tempo de falha a 70°C (h)
PE/EVA-0,0	0,0	3	1	6	5
PE/EVA-1,8	1,8	6	2	10	8
PE/EVA-3,6	3,6	9	3	23	-
PE/EVA-5,4	5,4	23	5	46	-
PE/EVA-7,1	7,1	23	7	-	-
PE/EVA-8,9	8,9	-	-	-	-

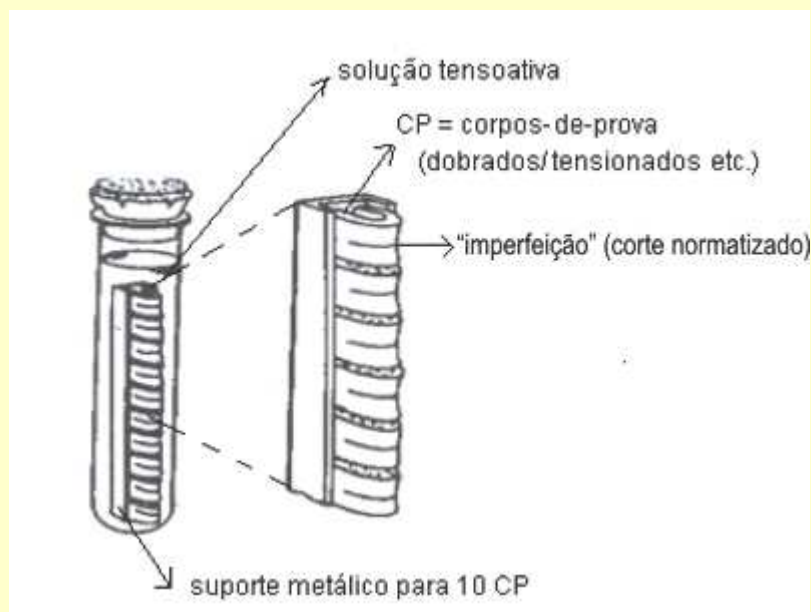
Fonte: Andersen, 2004.

Observa-se que com o aumento de EVA na blenda, tem-se uma diminuição do grau de cristalinidade com conseqüente aumento na resistência ao ESC. Entretanto, a influência do grau de cristalinidade na resistência ao ESC depende da temperatura, uma vez que a relação entre a capacidade de deformação da fase amorfa e aumento da temperatura não é linear.

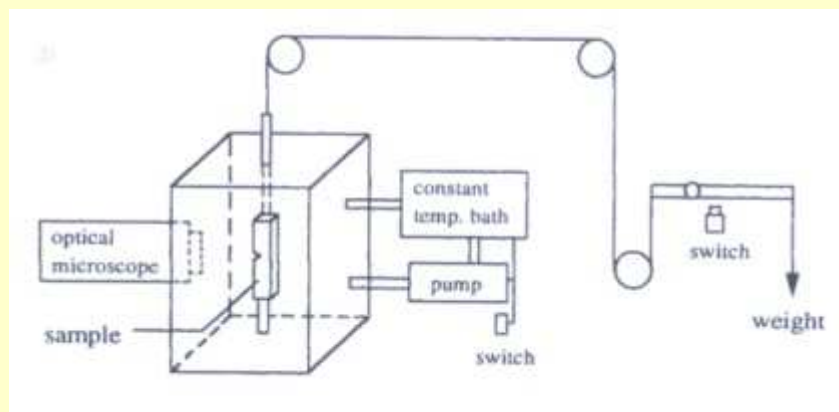
Segundo Andersen (2004), existem diversas variáveis e propriedades críticas dos polímeros que afetam a resistência ao ESC, por exemplo:

- quanto maior a massa molecular, maiores as cadeias do polímero, que resulta em mais moléculas de amarração e aumento da resistência ao ESC;
- a resistência ao ESC aumenta com o aumento da região amorfa (diminuição do grau de cristalinidade e da densidade), devido à maior capacidade de deformação das regiões amorfas, sendo, portanto, os copolímeros mais resistentes ao ESC que os homopolímeros;
- o aumento no teor do comonômero e comonômeros de cadeia mais longas diminuem o grau e a velocidade de cristalização, por exemplo, proporcionando ao PELBD (polietileno linear de baixa densidade) melhor resistência ao ESC, devido à presença da α -olefina (estudos revelaram que a resistência ao ESC em solução de Igepal aumentou dramaticamente com o aumento no comprimento das cadeias curtas laterais com 2-4 para 6 átomos de carbono);
- o aumento do conteúdo de pigmentos geralmente diminui a resistência ao ESC, quando, por exemplo, os pigmentos atuam como agentes de nucleação aumentando a cristalinidade (RABELLO, 2000);
- o *stress* residual do processo de fabricação também influencia o comportamento da resistência ao ESC dos polímeros.

Os trabalhos de pesquisa em resistência ao ESC tiveram início na década de 1960 quando os funcionários da *Bell Telephone Company*, dos Estados Unidos da América (EUA), observaram fissuras freqüentes nos cabos de isolamento de PE, depois que estes tinham sido limpos com solução de sabão. Por isto, o sistema de análise de resistência ao ESC é conhecido como Bell Telephone Test (a Figura 4.a ilustra o sistema montado para análise em função do tempo e temperatura). O pesquisador J.B.Howard foi pioneiro no estudo do fenômeno de ESC, que dos cabos se estendeu para os tubos, garrafas, geomembranas etc. No caso das pesquisas com as garrafas de PE para detergentes, por exemplo, verificou-se que um importante teste complementar era o de densidade do polímero, uma vez que a resistência ao ESC diminui quando a densidade aumenta (Scheirs *apud* Andersen, 2004). O *Bell telephone test* mantém a deformação constante enquanto outros métodos mantêm a carga/tensão constante, como o sistema ilustrado na Figura 4.b.



(a) com deformação constante - sistema para o *Bell telephone test*



(b) sistema de ensaio com carga constante

FIGURA 4. Métodos de ensaio de resistência ao ESC: (a) com deformação constante - sistema para o *Bell telephone test* e (b) sistema de ensaio com carga constante.

Fonte: Andersen, 2004.

A crítica aos sistemas com deformação constante, como o tão usado *Bell telephone test* (Figura 4.a) da ASTM D 1693 (2005), em relação a sistemas com carga constante, como o ilustrado pela Figura 4.b, é devido à capacidade do material plástico de “relaxar” e suportar menor carga ao longo do tempo (uma vez que a carga diminui com o tempo no referido sistema).

Existem também ensaios específicos para baldes injetados (ASTM D 1975-95) e tambores plásticos (ASTM D 5571-94), entre outros. Um sistema de avaliação da resistência ao *stress cracking* ambiental é o de embalagens sopradas de polietileno, descrito pela norma ASTM D 2561-95 (Reapproved 2005), que é um método útil para determinar o efeito do *design* da embalagem e de *stress* residual do processo de fabricação na resistência ao *stress cracking* ambiental e a resistência de uma embalagem já utilizada para um produto específico.

Referências Bibliográficas

ANDERSEN, B. **Investigations on environmental stress cracking resistance of LDPE/EVA blends**. 2004. 99 f. Dissertation. (Dr.-Ing.) - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät , Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale),Germany, 2004.

ANDRADE, C. T. et al. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Livraria Interciência, 2001. 256 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM D1693**: standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics. Philadelphia, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM D2561-95 (Reapproved 2005)**: standard test method for environmental stress-crack resistance of blow-molded polyethylene containers. Philadelphia, 1996.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 242 p.

SCHEIRS, J. **Compositional and failure analysis of polymers**. J. Wiley & Sons, Chichester, 2000.

LUSTIGER, A. Understanding environmental stress cracking in polyethylene. In: **Medical Plastics: degradation, resistance & failure analysis**. R. C. Portnoy, SPE, Plastic Design Library, 1998. p. 66-71.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 191 p.

1 *Composto que age na superfície limítrofe entre fases e altera a tensão interfacial (Andrade et al., 2001).*

2 *Cristalito polimérico (polymer crystallite): pequeno domínio cristalino. Um cristalito pode ter contornos irregulares e parte de suas macromoléculas constituintes podem estender-se além de seus contornos (Andrade et al., 2001).*

3 *Lamela polimérica (polymer lamella): estrutura em forma de lâmina, que se desenvolve em polímeros semicristalinos contendo cadeias flexíveis, cuja espessura é formada pelas cadeias do polímero que se apresentam como hastes agrupadas regularmente (Andrade et al., 2001).*