

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

Estudo da Resistência Química de Poliestireno de Alto Impacto às Gorduras

Vinícius Galhard Grassi

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais-PPGEM

Estudo da Resistência Química de Poliestireno de Alto Impacto às Gorduras

Vinícius Galhard Grassi
Químico Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr Carlos Arthur Ferreira – UFRGS/EE/DEMAT

Prof. Dr César Liberato Petzhold – UFRGS/IQ/Depto de Química Orgânica

Dr Telmo Ojeda – OPP Petroquímica/III Pólo Petroquímico

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho à memória de minha nonna Ana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, fiéis amigos, apoiadores incondicionais: Wilmar, Beatriz e Robledo.

À professora Maria Madalena pela orientação, confiança e atenção dada ao projeto desta Dissertação.

Ao Marcus Dal Pizzol que me ensinou a trabalhar com bom humor, objetividade e foco nos resultados. Agradeço ainda pela importante contribuição na discussão de resultados.

À Fabiana Fortes, por ser a minha fiel escudeira durante o trabalho.

Aos colegas de Lapol, especialmente ao Alvaro, Franco, Giovane e Miguel pela amizade. Agradeço ao Fabrício pelas análises de DMA, à Fernanda pelas análises de MEV e ao Tiago pela presteza.

À Innova S.A., empresa que apoiou o projeto e me acolheu com extremo profissionalismo. Um agradecimento em especial aos colegas Cristiano, Luciana, Micheli e Vilson pelo importante apoio analítico.

Ao governo brasileiro que, através do CNPq, concedeu a bolsa de mestrado.

À UFRGS que, através do PPGEM, ofereceu todas as condições para o bom andamento do projeto.

À Porto Alegre e ao seu povo que aquerenciaram este gaudério.

Faço uso das palavras do gaúcho Érico Veríssimo em "O Tempo e o Vento" para exaltar o belo pôr-do-sol da cidade:

"... o disco esbraseado do sol desce por trás de nuvens rosadas, na forma de esguios zepelins de comprimento vário, com contornos luminosos. A barra carmesim que começa no ponto em que o céu e terra se encontram, degrada-se em rosa, ouro e malva para se transformar num gelo esverdeado, que acaba por fundir-se na abóbada de água-marinha que é o resto do céu..."

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

(Trabalhos apresentados e publicados em periódicos científicos e congressos, relativos ao tema desta Dissertação de Mestrado)

GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental Stress Cracking Resistance of HIPS to Fatty Substances: Influence of Material Structure and Composition. **Polymer**, 2002, submetido.

GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental Stress Cracking Resistance of HIPS to Fatty Substances: Effect of Tension, Temperature and Type of Fatty Food. **Journal of Materials Science**, 2002, submetido.

GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.XI (3), p.158, 2001.

GRASSI, Vinícius G.; FORTE, Maria M.C.; DAL PIZZOL, Marcus F., Environmental stress cracking em poliestireno de alto impacto. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** Gramado, RS, 2001, p.401-404.

DAL PIZZOL, M.F.; GRASSI, V.G.; ANGIOLINI, F., Geração dinâmica de estireno residual na injeção de HIPS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** Gramado, RS, 2001, p.1574-1577.

DAL PIZZOL, Marcus F.; GRASSI, Vinícius G.; ANGIOLINI, F., Generation of Residual Styrene in Injection Molding of HIPS **Proceedings of SPE Conference ANTEC 2002** San Francisco, California, USA, 05-09/05/2002.

GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental stress cracking resistance of HIPS to fatty food. **Proceedings of IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS 2002** Beijing, China, 07-12/07/2002.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 GRAFTIZAÇÃO E ENTRECruzAMENTO.....	4
2.2 MORFOLOGIA.....	8
2.3 FASE GEL, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS PARTÍCULAS DE BORRACHA	10
2.4 MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO	11
2.5 CARACTERIZAÇÃO DO HIPS.....	13
2.5.1 <i>Morfologia</i>	14
2.5.2 <i>Teor e microestrutura de borracha</i>	14
2.5.3 <i>Conteúdo de Fase Gel</i>	16
2.5.4 <i>Índice de Inchamento e Grau de Graftização</i>	17
2.5.5 <i>Tamanho (TPB) e Distribuição de Tamanho de Partícula de Borracha (DTPB)</i>	17
2.6 RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO HIPS	18
2.6.1 <i>Resistência ao Environmental Stress Cracking</i>	19
2.7 GORDURAS E ÓLEOS	22
2.8 MERCADO BRASILEIRO DE POLIESTIRENO.....	25
3 OBJETIVO	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS.....	28
4.1.1 <i>HIPS</i>	28

4.1.2	<i>Agentes químicos</i>	28
4.1.3	<i>Solventes</i>	29
4.2	EQUIPAMENTOS E MÉTODOS	29
4.2.1	<i>Caracterização das amostras</i>	29
4.2.2	<i>Preparação dos corpos-de-prova (CPs)</i>	37
4.2.3	<i>Método para avaliação da ESCR</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS ESTRUTURAIS E COMPOSICIONAIS DO HIPS	45
5.1.1	<i>Tamanho de partícula de borracha</i>	55
5.1.2	<i>Conteúdo de Fase gel</i>	58
5.1.3	<i>Entrecruzamento da borracha</i>	59
5.1.4	<i>Teor de PB</i>	59
5.1.5	<i>Massa Molar da matriz de PS</i>	59
5.1.6	<i>Conteúdo de PS ocluído:</i>	60
5.1.7	<i>Conteúdo de oligômeros, voláteis e estireno residual:</i>	60
5.2	INFLUÊNCIA DA TENSÃO	60
5.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	64
5.4	INFLUÊNCIA DO TIPO E DO TEOR DE GORDURA	68
5.4.1	<i>Ataque químico a 5 °C</i>	68
5.4.2	<i>Ataque químico a 23 °C</i>	70
6	CONCLUSÕES	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: MECANISMO DE FORMAÇÃO DO COPOLÍMERO GRAFTIZADO PS-PB, ONDE R• = QUALQUER RADICAL FORMADO NO MEIO REACIONAL (1)	5
FIGURA 2: POSSÍVEIS COMBINAÇÕES DE MACRORRADICAIS NA OBTENÇÃO DE: (A) PS HOMOPOLÍMERO; (B) PB ENTRECruzADO; (C) COPOLÍMERO GRAFTIZADO EM "T"; (D) E COPOLÍMERO GRAFTIZADO EM "H", ONDE: ○ = UNIDADE ESTIRÊNICA, ● = UNIDADE BUTADIÊNICA E ●○ = SÍTIO DE GRAFTIZAÇÃO (1)	6
FIGURA 3: INTERFACE PS-BORRACHA EM HIPS COM MORFOLOGIA TIPO <i>SALAMI</i> ONDE: ○ = UNIDADE ESTIRÊNICA, ● = UNIDADE BUTADIÊNICA E ●○ = SÍTIO DE GRAFTIZAÇÃO (1)	7
FIGURA 4: FOTOMICROGRAFIA DE MET HIPS PRODUZIDO COM MORFOLOGIA DO TIPO <i>SALAMI</i> ()	8
FIGURA 5: FOTOMICROGRAFIA DE MET DE HIPS COM MORFOLOGIA DO TIPO <i>CORE SHELL</i> (1)	9
FIGURA 6: FOTOMICROGRAFIA DE MET DE UMA BLEND A PÓS-REATOR DE SBR E PS (21)	10
FIGURA 7: MECANISMO DE ABSORÇÃO DE IMPACTO DO HIPS ATRAVÉS DO FISSURAMENTO DA MATRIZ (1)	11
FIGURA 8: ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DO POLIBUTADIENO NA REGIÃO ENTRE 1100 E 600 cm^{-1} , COM A IDENTIFICAÇÃO DO PICO DE ABSORÇÃO DE CADA ISÔMERO E A SUA RESPECTIVA ESTRUTURA QUÍMICA....	15
FIGURA 9: QUADRO RESUMO DAS VARIAÇÕES DE ALGUMAS PROPRIEDADES DO HIPS VERSUS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS (1)	18
FIGURA 10: ESQUEMA REPRESENTANDO A ESTRUTURA QUÍMICA DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADO, MONOINSATURADO E POLINSATURADO ()	23
FIGURA 11: CURVA DE CALIBRAÇÃO E RESPECTIVA EQUAÇÃO DA RETA DESENVOLVIDAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE PB EM AMOSTRAS DE HIPS.....	32
FIGURA 12: CURVA DE CALIBRAÇÃO E RESPECTIVA EQUAÇÃO DA RETA DESENVOLVIDAS PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEO MINERAL EM AMOSTRAS DE HIPS	33
FIGURA 13: POSSÍVEL ROTA DE FORMAÇÃO E ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS OLIGÔMEROS FORMADOS A PARTIR DO ESTIRENO NA OBTENÇÃO DO HIPS.....	34
FIGURA 14: PORTA-AMOSTRAS E CPS TENSIONADOS UTILIZADOS NOS ENSAIOS PARA A SIMULAÇÃO DO ATAQUE QUÍMICO SOB TENSÃO CONTROLADA	39
FIGURA 15: CURVA TENSÃO X DEFORMAÇÃO DA AMOSTRA DE HIPS C ANTES (A) E APÓS (B) O ATAQUE QUÍMICO....	41
FIGURA 16: VARIAÇÃO DA (A) ESCR DAS AMOSTRAS DE HIPS EM FUNÇÃO DA AÇÃO ISOLADA DA MARGARINA DE SOJA A 23 °C E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DAS AMOSTRAS DE HIPS EM FUNÇÃO DA AÇÃO ISOLADA DA TENSÃO DE 1 MPA A 23 °C.....	44
FIGURA 17: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DE BORRACHA DAS AMOSTRAS DE HIPS.....	47

FIGURA 18: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM A MISTURA AZEITE DE OLIVA/ÁCIDO OLEICO 1:1 A 23 °C E 1 MPA.....	50
FIGURA 19: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM CREME VEGETAL A 23 °C E 1 MPA.....	51
FIGURA 20: VARIAÇÃO DA(A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM MANTEIGA A 23 °C E 1 MPA.....	51
FIGURA 21: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM MARGARINA DE MILHO A 23 °C E 1 MPA.....	52
FIGURA 22: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM MARGARINA DE SOJA A 23 °C E 1 MPA.....	53
FIGURA 23: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM MARGARINA DE SOJA A 5 °C E 1 MPA.....	54
FIGURA 24: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM SORVETE A 5 °C E 1 MPA	54
FIGURA 25: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM UMA MISTURA DE AZEITE DE OLIVA/ÁCIDO OLEICO 1:1 A 5 °C E 1 MPA	55
FIGURA 26: FOTOMICROGRAFIA DE MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE HIPS A, ATACADA COM MANTEIGA A 1 MPA E 23 °C.....	56
FIGURA 27: FOTOMICROGRAFIA DE MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE HIPS B, ATACADA COM MARGARINA DE SOJA A 1 MPA E 5 °C.....	56
FIGURA 28: FOTOMICROGRAFIA DE MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DA AMOSTRA DE HIPS D, ATACADA COM CREME VEGETAL A 1MPA E 23 °C.....	57
FIGURA 29: FOTOMICROGRAFIA DE MEV DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE UMA AMOSTRA DE HIPS, ATACADA COM UM SOLVENTE ORGÂNICO (141).....	58
FIGURA 30: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DE AMOSTRAS DE HIPS EM CONTATO COM MARGARINA DE SOJA A 23 °C E 4 MPA.....	61
FIGURA 31: CURVAS DE RELAXAÇÃO DE TENSÃO DAS AMOSTRAS DE HIPS MANTIDAS SOB DEFORMAÇÃO CONSTANTE DE 0,005% A 30 °C	62
FIGURA 32: EFEITO DA TENSÃO SOBRE O MÓDULO ELÁSTICO E ALONGAMENTO RESIDUAL APÓS 24H (HIPS A, MARGARINA A 23 °C).....	64
FIGURA 33: EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE O MÓDULO ELÁSTICO E ALONGAMENTO RESIDUAL APÓS 24 HORAS (HIPS A, MARGARINA A 1 MPA)	65
FIGURA 34: VARIAÇÃO DA ESCR DAS AMOSTRAS DE (A) HIPS A, (B) HIPS B, (C) HIPS C E (D) HIPS D EM CONTATO COM MARGARINA DE SOJA E MISTURA AZEITE DE OLIVA/ÁCIDO OLEICO A 23 °C E A 5 °C E 1 MPA ..	67

FIGURA 35: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS A EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 5 °C E 1 MPA	68
FIGURA 36: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS B EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 5 °C E 1 MPA	69
FIGURA 37: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS C EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 5 °C E 1 MPA	69
FIGURA 38: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS D EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 5 °C E 1 MPA	70
FIGURA 39: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS A EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 23 °C E 1 MPA.....	71
FIGURA 40: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS B EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 23 °C E 1 MPA.....	71
FIGURA 41: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS C EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 23 °C E 1 MPA.....	72
FIGURA 42: VARIAÇÃO DA (A) ESCR E DO (B) MÓDULO ELÁSTICO DO HIPS D EM FUNÇÃO DO TIPO DE AGENTE QUÍMICO GORDUROSO, A 23 °C E 1 MPA.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO DE ALGUNS ALIMENTOS GORDUROSOS EM RELAÇÃO AO CONTEÚDO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS, MONOINSATURADOS E POLINSATURADOS (117)	24
TABELA 2: COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ÁCIDOS GRAXOS DO AZEITE DE OLIVA (117)	24
TABELA 3: CONDIÇÕES DE ANÁLISE UTILIZADAS NA QUANTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS OLIGÔMEROS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE HIPS	35
TABELA 4: CONDIÇÕES DE ANÁLISE UTILIZADAS NA QUANTIFICAÇÃO DO ESTIRENO RESIDUAL E DAS SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE HIPS.....	36
TABELA 5 : PROGRAMA DE CONDICIONAMENTO PARA ELIMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS EM CPs DE HIPS	38
TABELA 6: GRUPOS DE AMOSTRAS DE HIPS SEGUNDO O ALONGAMENTO RESIDUAL	42
TABELA 7: ESCALA DE AVALIAÇÃO DA ESCR DAS AMOSTRAS DE HIPS	43
TABELA 8: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS DE HIPS	45
TABELA 9: PRINCIPAIS OLIGÔMEROS E ESTIRENO RESIDUAL PRESENTES NAS AMOSTRAS DE HIPS	48

LISTA DE SÍMBOLOS

ABS: copolímero estireno-butadieno-acrilonitrila
Ae: área do pico usado como padrão para quantificação de PB através de FTIR
AQ: agente químico
CDCB: *cis* difenil ciclobutano
CPs: corpos-de-prova
CSTR: *Continuous Stirred Tank Reactor*
C₁₆H₃₄: hexadecano
DB: difenil 1-buteno
DMA: analisador dinâmico mecânico
DTPB: distribuição de tamanho de partícula de borracha
E: módulo elástico
ESC: *environmental stress cracking*
ESCR: resistência ao *environmental stress cracking*
FDA: *Food and Drug Administration*
FID: detector por ionização em chama
FTIR: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
h: altura do pico de absorvância do isômero *trans* do PB no seu espectro de FTIR
hs: altura do pico de absorção à cerca de 1377 cm⁻¹, obtida após subtração
HDT: temperatura de deflexão térmica
HIPS: Poliestireno de Alto Impacto
H₂: hidrogênio
MEK: metil etil cetona
MET: microscopia eletrônica de transmissão
MEV: microscopia eletrônica de varredura
Mw: massa molar ponderal média
N₂: nitrogênio
OsO₄: tetraóxido de ósmio
PB: polibutadieno
PFR: *Plug Flow Reactor*
PP: polipropileno

ppm: partes por milhão

PS: poliestireno

SB: copolímero dibloco de estireno-butadieno

SBR: copolímero estireno-butadieno

TPB: tamanho de partícula de borracha

TDCB: *trans* difenil ciclobutano

Tg: temperatura de transição vítrea

THF: tetrahidrofurano

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as variáveis composicionais e estruturais que determinam a resistência ao ESC (ESCR) do HIPS às gorduras, bem como a influência do tipo e do teor de gordura no alimento, da temperatura e da tensão. Para tal, quatro amostras de HIPS comerciais foram submetidas ao ataque químico por alimentos gordurosos, sob diferentes tensões e temperaturas. Os alimentos gordurosos utilizados como agentes químicos foram: margarina de soja e de milho, creme vegetal à base de soja, manteiga, sorvete e uma mistura de azeite de oliva e ácido oleico.

Com base no alongamento residual das amostras atacadas quimicamente e na análise de suas respectivas superfícies de fratura, foi proposta uma escala com valores de ESCR. A variação do módulo elástico foi simultaneamente monitorada.

Nenhuma das amostras de HIPS testadas apresentou-se completamente apropriada para o uso em embalagem de alimentos gordurosos. Observou-se que o nível de fragilização das amostras estudadas foi amplamente dependente à temperatura do teste. O início do processo de difusão das gorduras através do material é antecipado pelo aumento da temperatura e também da tensão. As amostras de HIPS apresentaram comportamentos diferenciados quando atacadas a 5 e a 23 °C por razão da diferença no coeficiente de expansão térmica entre a borracha e o PS. Em temperaturas mais elevadas, ocorre uma maior compressão da borracha sobre a matriz de PS, contribuindo para a dissipação da tensão.

Com base nos resultados obtidos, sugere-se que um HIPS indicado para a embalagem de alimentos gordurosos, independentemente da temperatura de aplicação, deve apresentar as seguintes características: (a) tamanho de partícula de borracha próximo a 5 μm ; (b) massa molar ponderal da matriz de PS próxima a 200.000 g/mol; (c) conteúdo de fase gel próximo a 30%, com alto nível de entrecruzamento da borracha e (d) conteúdo de borracha entre 8 e 9%.

O tipo de gordura, e não necessariamente a sua quantidade no alimento, foi o fator preponderante para intensificar o ataque químico ao HIPS. As gorduras saturadas foram mais agressivas do que as gorduras mono e polinsaturadas.

ABSTRACT

Structural and compositional parameters that determine the ESCR of HIPS to the fatty foods, as well as the influence of the fat type and content, the temperature and the tension on it, were studied in this work. Four HIPS commercial samples were submitted to the chemical attack by fatty foods, under different tensions and temperatures. The fatty food used as chemical agents were: soy and corn margarine, vegetal cream from soy, butter, ice cream and a mixture of olive oil and oleic acid.

Based on the residual elongation of the chemically attacked samples and on the analysis of their respective fracture surfaces, it was proposed a scale with ESCR values. The variation of the elastic modulus was simultaneously evaluated.

Therefore none of tested HIPS samples showed to be completely suitable for the use in fatty food packaging. The embrittlement level of the tested samples was found to be very dependent on test temperature. The beginning of the fat diffusion process through the material is anticipated with the tension and temperature increasing. The HIPS samples showed differentiated behaviors when attacked at 5 and 23 °C by reason of the difference in the thermal expansion coefficient between the rubber and the PS matrix. At more elevated temperatures, a higher compression of rubber over the PS matrix takes place, contributing to the tension dissipation.

Based on the obtained results, it was suggested that a HIPS designed to fatty food packaging, regardless of the appliance temperature, should have the following characteristics: (a) rubber particle size around to 5 μm ; (b) molar mass of the PS matrix around to 200.000 g/mol; (c) gel phase content around to 30%, besides the high rubber crosslinking level and (d) rubber content between 8 and 9%.

The type of fat, and not necessarily its content in the food, was the main factor to intensify the chemical attack to HIPS. The saturated fats were more aggressive to HIPS than the mono and poli unsaturated ones.

1 INTRODUÇÃO

A tenacificação de polímeros é uma técnica bastante conhecida e consiste basicamente na incorporação de uma fase borrachosa em uma matriz rígida de um polímero. Em função da versatilidade e das características morfológicas particulares, estes polímeros tenacificados com borracha vêm despertando o interesse de diversos pesquisadores (1-7).

A inclusão de borracha no processo de polimerização do estireno originou um polímero tenacificado de amplo sucesso comercial, o Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). A dispersão de partículas borrachosas através da matriz vítrea do poliestireno (PS) tem como principal resultado um considerável aumento da sua tenacidade pela absorção de energia de impacto e resistência ao *environmental stress cracking* (ESCR).

O fenômeno do *environmental stress cracking* (ESC) é o resultado da combinação entre duas variáveis: a tensão e o contato com o agente químico. Como resultado prático do ESC, há uma diminuição considerável do tempo de vida útil dos materiais. Do ponto de vista da aplicação final, o aumento da ESCR do PS através da inclusão de partículas de borracha permitiu ampliar a utilização de polímeros estirênicos principalmente na indústria de refrigeração e de embalagens alimentícias.

As gorduras presentes nos alimentos são reconhecidamente os agentes químicos mais agressivos ao HIPS. A crescente utilização do HIPS como material de embalagem de alimentos gordurosos, além da necessidade do aumento da vida útil dessas embalagens, requer um melhor entendimento do fenômeno do ESC e o desenvolvimento de tipos de HIPS com maior ESCR.

A avaliação do comportamento do HIPS quando em contato sob tensão com alimentos gordurosos, tais como margarinas, sorvetes e manteiga, é o primeiro passo para a obtenção de tipos específicos de HIPS com alta ESCR às gorduras. Outro aspecto importante é avaliar o tipo de interação do agente químico com as diferentes fases do material. É necessário que se observe a influência das principais variáveis estruturais e composicionais do HIPS na sua ESCR, tais como: tamanho da partícula de borracha e seu nível de entrecruzamento; massa molar da matriz de PS;

conteúdo de PS graftizado e ocluído na partícula de borracha e, finalmente, o conteúdo total de borracha.

Neste trabalho algumas amostras de HIPS comerciais foram avaliadas quanto à sua ESCR frente a alimentos gordurosos. Correlações entre estrutura e composição das amostras de HIPS e suas respectivas ESCR foram estabelecidas visando o desenvolvimento de tipos de HIPS voltados a aplicação na área de embalagens de alimentos gordurosos.

As amostras de HIPS foram selecionadas levando-se em consideração a aplicação no segmento de refrigeração, onde os gabinetes dos refrigeradores feitos de HIPS requerem uma alta ESCR porque podem entrar em contato com agentes de expansão como o gás freon e o ciclopentano. Os alimentos gordurosos foram selecionados dentre aqueles normalmente embalados com embalagens plásticas, visando um futuro acondicionamento dos mesmos em embalagens de HIPS. Os alimentos selecionados foram: manteiga, sorvete, margarinas à base de milho e de soja e uma mistura entre azeite de oliva e ácido oleico. Assim, o tipo e teor de gordura avaliados foram restritos a composição dos produtos selecionados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é uma blenda heterofásica de reator obtida basicamente a partir da polimerização de uma solução de 5 a 10% de borracha no monômero de estireno (1). Durante os estágios iniciais da reação ocorre o crescimento radicalar das cadeias de poliestireno (PS), iniciadas termicamente ou pela ação de peróxidos. Simultaneamente, parte dessas cadeias de PS em crescimento é graftizada nas cadeias de borracha preponderantemente através da abstração de hidrogênios alílicos à dupla ligação do elastômero (2,3).

Quando a conversão do estireno atinge aproximadamente 15%, ocorre o fenômeno de inversão de fases (4). Nesse momento, o PS passa a formar uma fase rígida e contínua ao passo que a borracha forma partículas discretas, compostas pelas cadeias homopoliméricas de borracha, pelas cadeias de borracha graftizadas com cadeias de PS, além do PS ocluído no interior das partículas de borracha durante a inversão de fases (5).

A reação se completa quando o material é submetido simultaneamente a baixas pressões e altas temperaturas, com o objetivo de extrair o monômero de estireno não-reagido e permitir o entrecruzamento de parte das cadeias de borracha (6). O principal objetivo da inclusão de borracha no processo de produção do PS é o aumento da sua resistência ao impacto.

A presença de partículas de borracha dispersas em uma matriz rígida classifica o HIPS em uma classe de materiais conhecidos por polímeros tenacificados com borracha (7).

O primeiro estudo documentado sobre a obtenção do HIPS data de 1927, sendo uma patente de processo de produção de PS a partir da polimerização de uma solução de borracha em estireno (8). O processo não obteve sucesso comercial porque o produto formado apresentava-se reticulado e, portanto, não-moldável. Desenvolvimentos posteriores feitos pela empresa Dow Chemical Company nos anos 40 e 50, resultaram em produtos comerciais à base de PS e copolímeros estireno-butadieno (SBR) obtidos por processo em emulsão, os quais passaram a ser chamados de *High Impact Polystyrene* (HIPS). A partir de 1960, as borrachas do tipo

SBR preferencialmente incorporadas ao PS passaram a ser substituídas por polibutadieno (PB) (9).

Atualmente, uma nova geração de HIPS está baseada na utilização de polibutadienos do tipo *alto-cis* (10) (microestrutura com alta porcentagem de configuração *cis*) e em novos processos que permitam a obtenção de produtos com características bimodais (em relação à distribuição de tamanho das partículas de borracha) (11-13), aos quais atribui-se um melhor balanço entre rigidez, resistência ao impacto e brilho. Nessa nova geração de HIPS, novamente a Dow Chemical Company desponta pelo depósito de patentes (14,15) e, principalmente, pela produção dos novos materiais já em escala comercial.

A seguir, dados relacionados à estrutura, a composição, à morfologia, ao mecanismo de tenacificação e às propriedades do HIPS, bem como as técnicas usualmente utilizadas na sua caracterização, serão apresentados e comentados separadamente.

2.1 Graftização e Entrecruzamento

A graftização de parte das cadeias de PS na cadeia de PB é iniciada pela abstração de hidrogênios, preferencialmente alílicos, da cadeia macromolecular do elastômero por radicais livres gerados no meio reacional. Em seguida, ocorre a adição à cadeia de PB de um macrorradical de PS em crescimento, gerando um copolímero graftizado PS-PB, conforme representado esquematicamente na Figura 1.

Na ausência do monômero estireno, somente o aquecimento não induz a formação de ligações cruzadas (entrecruzamento) no PB. Isto demonstra que as ligações duplas presentes na cadeia do PB não participam diretamente na graftização ou na formação de ligações cruzadas durante a obtenção do HIPS (3).

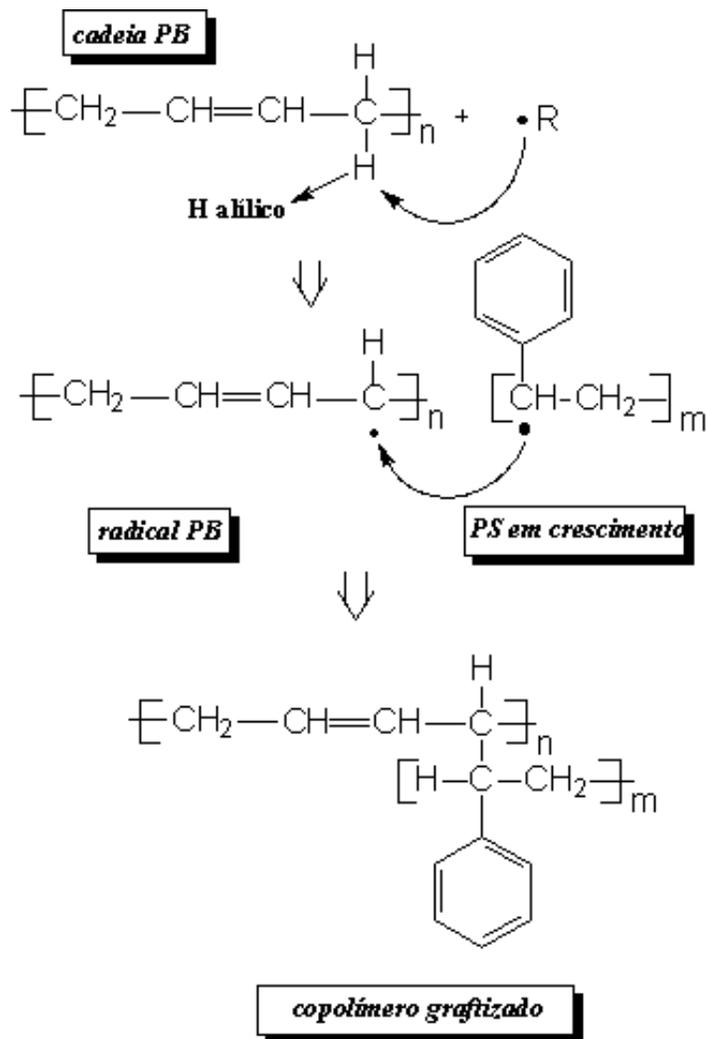


Figura 1: Mecanismo de formação do copolímero graftizado PS-PB, onde $R\bullet$ = qualquer radical formado no meio reacional (1)

Majoritariamente, há uma combinação entre os macrorradicais de PS com formação de PS homopolímero (Figura 2a), havendo ainda uma combinação entre os macrorradicais de PB resultando no entrecruzamento da borracha (Figura 2b). A incorporação de uma ou mais cadeias de PS na cadeia de PB pode ocorrer através de diferentes possibilidades de combinação de segmentos ou blocos radicais de PS com os macrorradicais de PB. Essas possibilidades estão ilustradas na Figura 2c e Figura 2d, observando-se a formação de copolímeros graftizados com estrutura em "T" e "H", respectivamente.

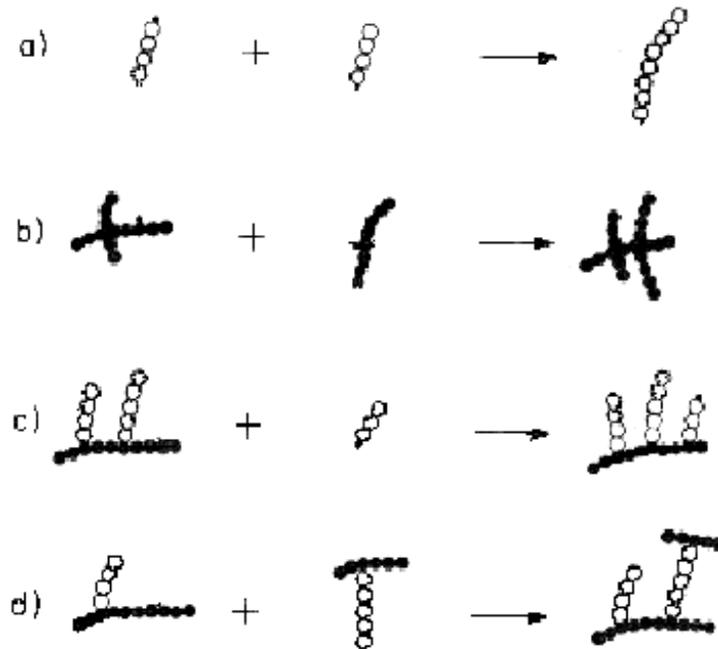


Figura 2: Possíveis combinações de macrorradicais na obtenção de: (a) PS homopolímero; (b) PB entrecruzado; (c) copolímero graftizado em "T"; (d) e copolímero graftizado em "H", onde: ○ = unidade estirênica, ● = unidade butadiênica e ●○ = sítio de graftização (1)

O PS homopolímero é produzido essencialmente através do mecanismo de terminação por combinação de macrorradicais de PS, entre outros. O copolímero graftizado PS-PB pode ser formado pela combinação entre cadeias radicais de PB e um ou mais macrorradicais de PS caracterizando a graftização em "T". Estas estruturas são responsáveis pela melhor adesão superficial entre a matriz de PS e a partícula borrachosa no HIPS. O copolímero graftizado PS-PB ainda pode ser formado pela combinação de duas cadeias de PB graftizadas com radicais de PS em crescimento, levando a formação de graftização em "H". Essa combinação também pode ser considerada como uma espécie de entrecruzamento que envolve as cadeias de PS e contribui para o aumento da rigidez do sistema. Este entrecruzamento proporciona estabilidade morfológica às partículas de borracha (16). Entretanto, o grau de entrecruzamento não deve ser muito alto de forma a não comprometer a propriedade de resistência ao impacto do HIPS.

O início da formação do copolímero graftizado é detectado quando a conversão do estireno alcança aproximadamente 2% (3). A formação do PS homopolímero se dá durante todo o processo de polimerização. Em média, cerca de

80% do estireno é convertido em PS homopolímero e 20% é graftizado nas cadeias de PB. Tanto a graftização quanto o entrecruzamento da borracha aumentam com a temperatura de polimerização e a conversão do estireno (17). Com o aumento da conversão, a graftização e conseqüentemente o entrecruzamento da borracha são favorecidos em relação a homopolimerização do estireno. Isto ocorre basicamente porque os sítios de graftização nas cadeias de PB tornam-se progressivamente mais disponíveis em relação ao monômero estireno. A eficiência da graftização é maior para a polimerização que utiliza iniciadores do tipo peróxido do que em processos iniciados termicamente (16).

A Figura 3 ilustra esquematicamente o tipo de interação em nível molecular que ocorre entre a fase borrachosa e a fase vítrea do HIPS. Esta interação será tanto maior e melhor quanto maior for o número de moléculas de copolímero graftizado PS-PB. Estas estruturas localizam-se na interface de maneira que os blocos de PS ficam dispostos na matriz ou nas oclusões de PS, enquanto as cadeias do PB graftizado dispõem-se na fase borrachosa (18,19). Ocorre portanto uma interação entre as fases rígida e flexível, além da ligação covalente entre o PS e o PB através da graftização (20).

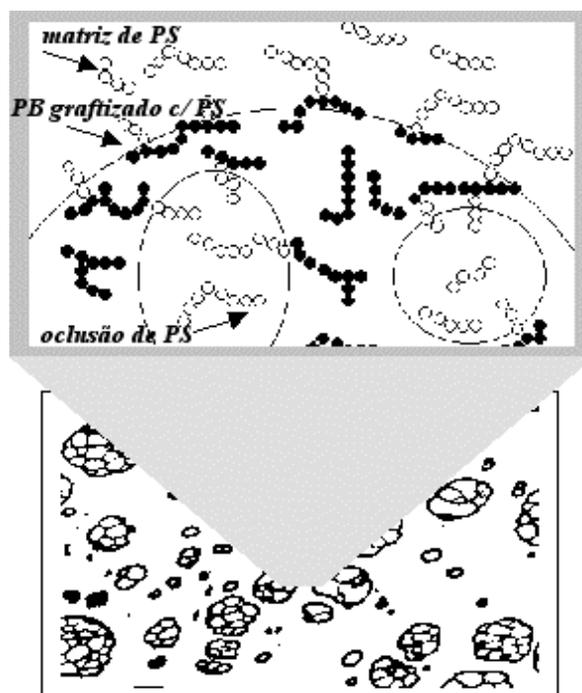


Figura 3: Interface PS-borracha em HIPS com morfologia tipo *salami* onde: ○ = unidade estirênica, ● = unidade butadiênica e ●○ = sítio de graftização (1)

2.2 Morfologia

As diferenças morfológicas entre as resinas de HIPS resultam especialmente das diferenças nos processos de produção e no tipo e conteúdo de borracha. Existe uma grande variedade de tipos de HIPS disponíveis comercialmente. Os mais comuns possuem tamanho de partícula de borracha (TPB) de até 5 μm e morfologia do tipo *salami*. Esta típica morfologia está representada na Figura 4, que mostra uma fotomicrografia de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma amostra de HIPS (a parte escura na fotomicrografia corresponde à fase borracha, enquanto a parte clara corresponde à fase PS). Pela imagem verifica-se que esta morfologia consiste em subinclusões de PS envolvidas por uma membrana de borracha e é característica de HIPS obtido em processo de polimerização em massa.

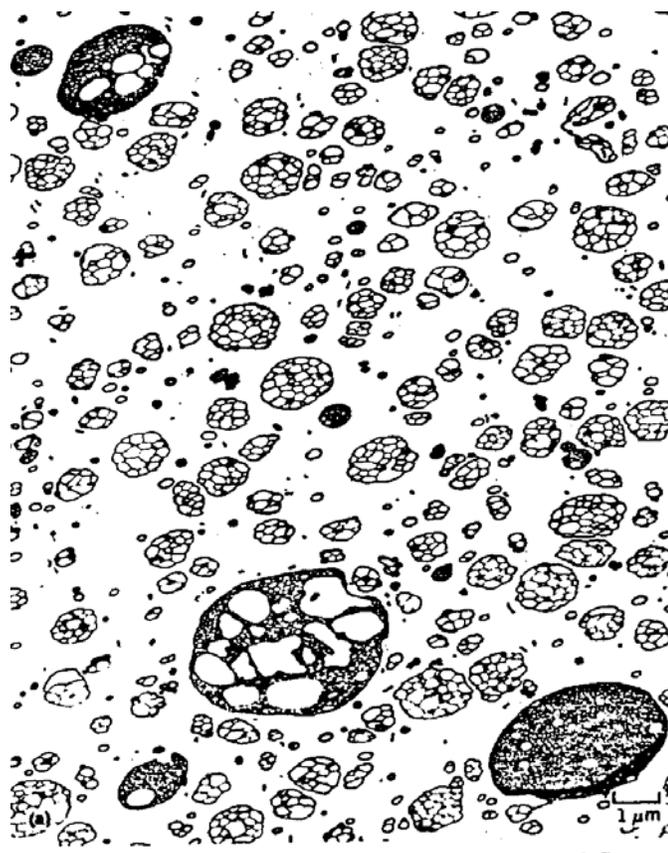


Figura 4: Fotomicrografia de MET HIPS produzido com morfologia do tipo salami (21)

O uso de copolímeros dibloco de estireno-butadieno (SB), principalmente os de baixa viscosidade Mooney (viscosidade em solução), permitem a obtenção de partículas de borracha com estrutura do tipo *core shell*. Estas partículas são compostas por um único núcleo de PS revestido por uma membrana de PB,

conforme mostrado na Figura 5 através de uma fotomicrografia de MET. Esta morfologia não afeta significativamente a transparência do PS, permitindo a obtenção de uma resina semitransparente normalmente utilizada na fabricação de embalagens (22). As partículas de PS recobertas por borracha são da ordem de 0,2 μm . O HIPS com TPB desta ordem não apresenta a mesma resistência ao impacto que o HIPS com morfologia do tipo *salami*. Partículas de borracha inferiores a 0,1 μm afetam muito pouco a transparência do HIPS, pois são menores do que o comprimento de onda da radiação visível (21).

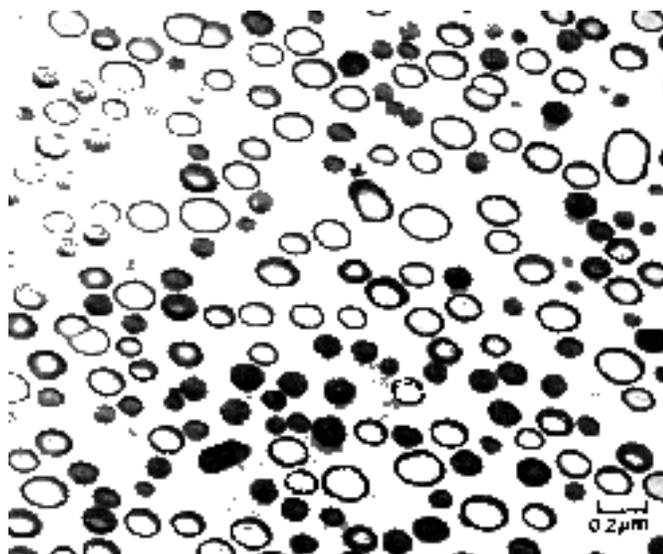


Figura 5: Fotomicrografia de MET de HIPS com morfologia do tipo *core shell* (1)

A mistura de borrachas de distintas viscosidades tem se apresentado como uma tendência na obtenção de tipos de HIPS destinados a aplicações específicas, principalmente àquelas que exigem um compromisso entre a resistência ao impacto, o brilho e/ou a rigidez do material (12). O balanço otimizado de propriedades tem sido atribuído a distribuição bimodal das partículas de borracha, enquanto os tipos comuns de HIPS apresentam geralmente uma distribuição monomodal.

A Figura 6 mostra a fotomicrografia de MET de uma blenda pós-reator de PS homopolímero e borracha do tipo SBR (copolímero estatístico). A morfologia da mistura PS/SBR difere substancialmente daquela obtida em reator, no caso o HIPS, apresentando domínios de borracha dispersos no PS sem as oclusões características do HIPS. Nesse caso, não há o mesmo tipo de interação interfacial que ocorre no HIPS por não haver cadeias de copolímero graftizado PS-PB.

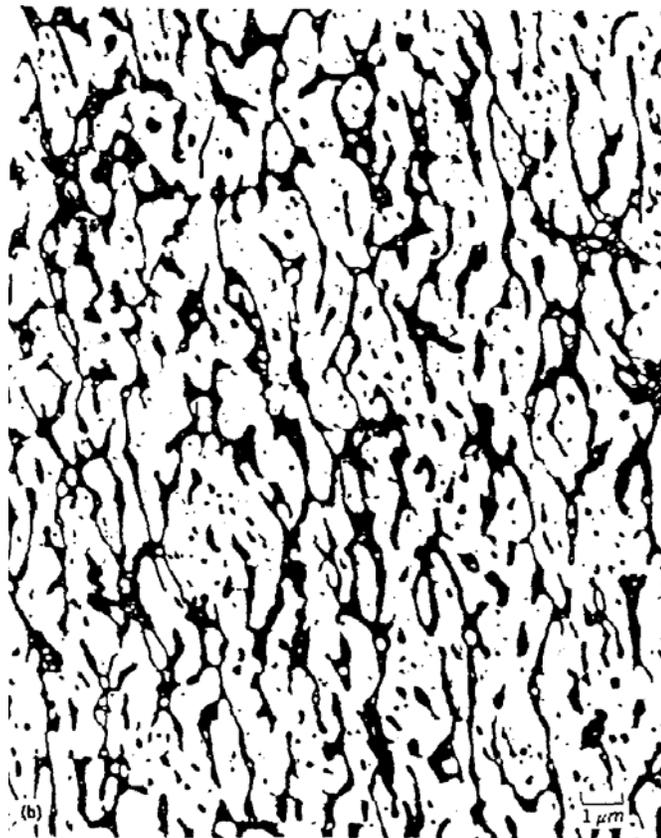


Figura 6: Fotomicrografia de MET de uma blenda pós-reator de SBR e PS (21)

2.3 Fase Gel, Tamanho e Distribuição de Tamanhos das Partículas de Borracha

A partícula de borracha é formada pela chamada fase gel, que por sua vez representa a fração insolúvel do HIPS em tolueno, segundo a técnica de separação de fases de Ruffing (23). A fase gel no HIPS é composta pelo PB não graftizado (homopolímero), pelo PB entrecruzado, pelo copolímero graftizado PS-PB e pelo PS ocluído no interior das partículas de borracha. As cadeias de copolímero graftizado PS-PB ficam dispostas na interface entre a partícula de borracha e a matriz de PS, magnificando a adesão entre ambas.

A distribuição de tamanho das partículas de borracha (DTPB) tem influência direta sobre as propriedades do HIPS (24). A maioria dos tipos comerciais de HIPS apresenta uma DTPB estreita e monomodal. A bimodalidade das partículas de borracha pode significar uma melhoria no balanço de propriedades (25). Neste caso, as partículas de borracha de tamanho maior conferem resistência ao impacto ao

material, enquanto as partículas pequenas conferem brilho ao mesmo tempo que mantém a rigidez do sistema.

O TPB e a DTPB são controlados pela taxa de cisalhamento no meio reacional até a inversão de fases, devido às viscosidades relativas das fases, e pela tensão interfacial entre essas fases (21,26). Uma distribuição bimodal de tamanho partículas pode ser obtida basicamente pelo uso de borrachas com distintas viscosidades, na qual a borracha de maior viscosidade gera partículas maiores e a borracha de menor viscosidade gera as partículas de menor tamanho.

2.4 Mecanismo de Tenacificação

Os mecanismos envolvidos na tenacificação do PS, em função da presença da borracha, incluem o fissuramento da matriz de PS e a cavitação da borracha (27-32). A presença de uma segunda fase tenacificadora na matriz de PS modifica significativamente o seu comportamento mecânico, levando à ocorrência de modos de microdeformação com maior consumo de energia. Assim, a concentração, a composição, a dimensão, a morfologia e as propriedades da fase tenacificadora são fatores extremamente relevantes no desempenho do material (33).

O mecanismo de fissuramento é o principal responsável pela absorção e dissipação de energia de impacto no HIPS (34,35). A Figura 7 mostra esquematicamente o mecanismo de absorção de impacto do HIPS quando este é submetido a uma energia de impacto.

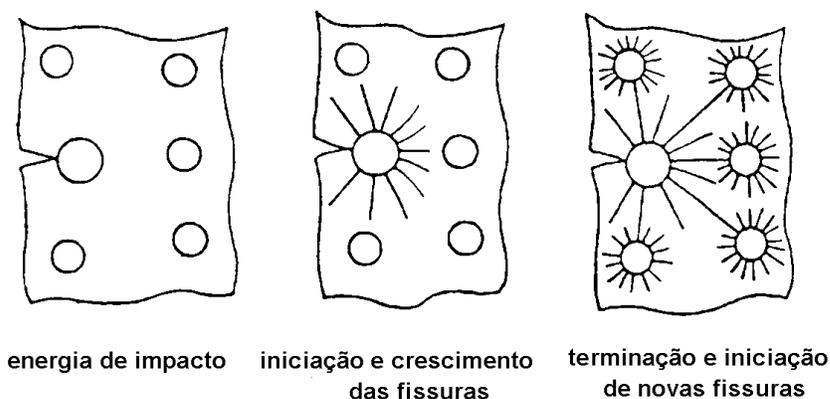


Figura 7: Mecanismo de absorção de impacto do HIPS através do fissuramento da matriz
(1)

Existe uma concordância no sentido de que as partículas de borracha absorvem a energia de impacto porque podem atuar da seguinte forma: (a) seriam iniciadoras ou nucleadoras de fissuras e (b) agiriam como terminadoras de fissuras, evitando a transformação rápida destas fissuras em uma fratura (36).

Quando o HIPS é submetido a uma energia de impacto, parte desta energia é dissipada pela borracha sob a forma de calor, pela vibração térmica de seus átomos, e através dos movimentos de relaxação de segmentos da macromolécula. A energia restante é dissipada pela formação de diversas fissuras a partir da interface da matriz de PS com a partícula de borracha. Estas fissuras irão propagar-se através da matriz de PS até encontrar uma nova partícula de borracha onde a energia irá novamente ser dissipada sob forma de calor. Assim, novas fissuras poderão ser nucleadas, originando um processo de redistribuição da energia de impacto.

Tecnicamente, o mecanismo de fissuramento pode ser explicado em termos de propagação de microporos através da instabilidade de meniscos ou fibrilas que os separam (37-40). Entre os fatores relacionados à partícula de borracha que aumentam a formação de microfissuras, e portanto a absorção de energia de impacto, estão o seu correto tamanho e a sua morfologia esférica (41-47); a boa adesão entre a partícula de borracha e a matriz de PS (48,49); o alto teor de borracha (50); a baixa Tg (temperatura de transição vítrea) da borracha (51) e a correta distância entre as partículas (26,52). Outro fator estrutural que auxilia a formação das fissuras é o alto coeficiente de expansão térmica da borracha, que tende a comprimir o PS da matriz gerando mais facilmente as fissuras que irão impedir a fratura. Assim, a diferença no coeficiente de expansão térmica entre a borracha e o PS tem reflexo positivo na propriedade de resistência ao impacto do HIPS.

A massa molar da matriz de PS tem efeito desprezível na formação das fissuras, mas uma alta massa molar auxilia na estabilização das fissuras uma vez que estas sejam formadas. De maneira oposta, o TPB tem uma grande influência no mecanismo de fissuramento. Pequenas partículas de borracha, com tamanho menor do que 1 μm , são menos eficientes na tenacificação do HIPS do que as partículas maiores (2-5 μm), para um mesmo teor de borracha (53-55).

A natureza da morfologia interna das partículas de borracha também tem grande importância no processo de fissuramento. A presença de algumas pequenas subinclusões de PS permite que ocorra uma fibrilação interna à partícula, causada pela orientação das cadeias de PS em função da tensão aplicada. A alongação do material na direção da tensão aplicada é acompanhada por uma significativa contração da fase borracha na direção equatorial, gerando poros grandes na interface borracha-matriz. Como os argumentos em relação à mecânica de fratura indicam que os poros grandes são mais danosos do que os poros pequenos, deve-se evitar a formação de partículas pequenas compostas exclusivamente de borracha, ou seja, sem as oclusões de PS, as quais podem originar poros maiores.

A partir das questões consideradas, tanto a iniciação quanto a terminação de fissuras pelas partículas de borracha podem ocorrer de maneira satisfatória: (a) minimizando-se o número de partículas sólidas de todos os tamanhos (compostas exclusivamente de borracha, sem as oclusões de PS); (b) evitando-se a formação de partículas de borracha menores que um tamanho crítico para a nucleação de fissuras; e (c) favorecendo-se a formação de partículas maiores que o tamanho crítico (para maximizar o total de partículas que iniciam fissuras), preferencialmente com um grande número de pequenas oclusões de PS.

Nos polímeros tenacificados com borracha (7), a geração de poros pode ocorrer na matriz (fissuramento) ou ainda no interior das partículas de borracha, ocasionando o que se chama de cavitação da borracha. A cavitação ocorre devido a uma expansão elástica do precursor da cavidade, permitindo um alívio da tensão hidrostática do material e iniciando um escoamento por cisalhamento da matriz (56). Entretanto, o mecanismo de cavitação ocorre no HIPS sem que haja o escoamento da matriz (57). Alguns estudos indicam que o processo de cavitação precede o de fissuramento no HIPS (58).

2.5 Caracterização do HIPS

Na caracterização do HIPS tem sido normalmente empregada a microscopia ótica ou eletrônica (59-61), a análise química (62), a análise dinâmico mecânica (10,63), a espectroscopia no infravermelho (64-66) e as técnicas de espalhamento

de luz (67-69), dentre as mais citadas. Uma caracterização adequada deve elucidar as seguintes particularidades do HIPS.

2.5.1 Morfologia

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem sido largamente utilizada como forma de elucidar aspectos morfológicos e microestruturais do HIPS, além de auxiliar o entendimento do mecanismo de fissuramento. Devido à baixa variação de densidade eletrônica entre os constituintes do HIPS (borracha e PS), utiliza-se a técnica de manchamento com o tetraóxido de ósmio (OsO_4) para se obter um melhor contraste de imagem entre as fases. O OsO_4 reage preferencialmente com as ligações duplas da borracha insaturada, aumentando assim a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases. O aumento da intensidade de espalhamento de elétrons nas regiões ricas em borracha comparadas à matriz de PS não-manchada produz um escurecimento destas regiões na fotomicrografia de MET (70).

A MET possibilita a elucidação de muitos detalhes morfológicos particularmente quanto à estrutura interna das partículas, que não são observáveis por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A MEV tem sido utilizada principalmente em análise de superfícies fraturadas com o objetivo de estudar o mecanismo de tenacificação (34,53,71).

A Microscopia Ótica é normalmente empregada na avaliação da DTPB no HIPS. O estudo da morfologia interna das partículas não é possível através desta técnica (1).

2.5.2 Teor e microestrutura de borracha

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é usada na determinação da microestrutura do PB e na quantificação deste em HIPS.

O conteúdo de PB pode ser determinado pela medida da altura do pico de absorvância do isômero *trans* do PB, a partir do espectro de absorção no infravermelho do HIPS. Nesta região do espectro (à cerca de 965 cm^{-1}) não há sobreposição de bandas de absorção do PB e do PS. Desta forma, na quantificação de PB no HIPS através de FTIR considera-se somente a contribuição do isômero *trans*. Sabe-se, entretanto, que as borrachas polibutadiênicas usualmente utilizadas

em HIPS comerciais contém uma maior proporção de isômero *trans* em relação às demais microestruturas. No caso de HIPS compostos por PB de alto conteúdo de configuração *cis*, este método não é indicado para a determinação do teor de PB.

Não é possível visualizar a absorção dos isômeros *cis* e *vinil* do PB no espectro no infravermelho do HIPS, pois nesta região há uma intensa absorção das ligações do anel aromático da unidade estirênica. Esta é a maior dificuldade encontrada para a determinação da microestrutura do PB em HIPS.

A Figura 8 mostra o espectro de FTIR característico de um PB usado na obtenção do HIPS, com a identificação da estrutura química de cada isômero e do respectivo pico de absorção de energia no infravermelho.

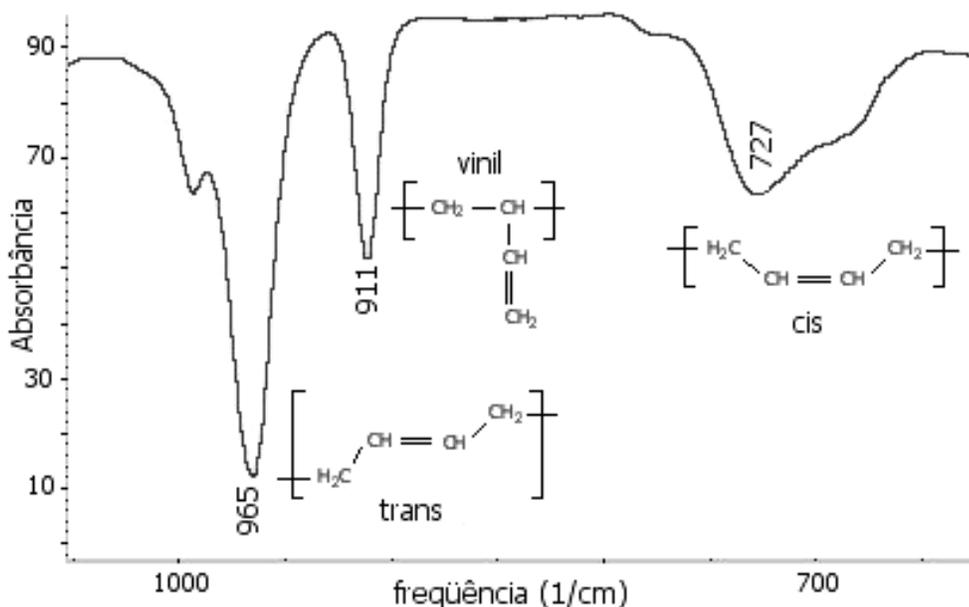


Figura 8: Espectro de absorção no infravermelho do polibutadieno na região entre 1100 e 600 cm⁻¹, com a identificação do pico de absorção de cada isômero e a sua respectiva estrutura química

Conforme mostrado na Figura 8, os isômeros estruturais do PB absorvem energia em frequências distintas do espectro no infravermelho. O isômero *trans* absorve energia em uma frequência de aproximadamente 965 cm⁻¹, enquanto os isômeros *vinil* e *cis* absorvem respectivamente à cerca de 911 e 727 cm⁻¹.

A análise do PB é importante porque a sua microestrutura influencia diretamente as propriedades do HIPS. Maiores proporções de isômero *cis* tendem a

conferir uma maior resistência ao impacto à baixa temperatura, em virtude desta estrutura apresentar uma menor Tg (geralmente inferior a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (72)) e cristalizar em temperatura sub-ambiente. A obtenção industrial de PB com alto conteúdo de isômero *cis* é possível através da polimerização catalítica do butadieno com catalisadores à base de Cobalto ou Neodímio. Há também evidências de que altos conteúdos de isômero *vinil* contribuem para a obtenção de estruturas graftizadas e aumento do nível de entrecruzamento da borracha, em função do hidrogênio alílico estar ligado a um carbono terciário (65).

Para a determinação do teor de PB no HIPS pode-se também utilizar um método titulométrico baseado na reação de adição de Iodo a ligação dupla do elastômero. A titulação dos produtos da reação com tiosulfato de sódio permite a quantificação do iodo em excesso não-reagido, e conseqüentemente o teor de PB. Este método é suscetível à presença de interferentes, que são todas as substâncias que tenham ligações duplas e alguns tipos de peróxidos que reagem com o iodo. Além disso um tipo particular de interferente deriva da polimerização, como reações de transferência de cadeia, depolimerização e terminação por desproporcionamento. Outra possibilidade de interferência é o nível de oxidação da borracha. Apesar da possibilidade de interferência, este método é indicado por não sofrer influência da microestrutura do PB.

2.5.3 Conteúdo de Fase Gel

Um método tipicamente usado para determinar o conteúdo (%) da fase gel no HIPS é o teste do gel de Ruffing (23). Neste método, o material é dissolvido em tolueno e a fase borrachosa é isolada por centrifugação. O tolueno é removido do material isolado, através de aquecimento e pressão reduzida. A relação entre a fase borrachosa seca e o peso da amostra original determina a fração em peso da segunda fase. Esse procedimento, entretanto, apresenta alguns inconvenientes. O primeiro é com o solvente: é possível que as subinclusões de PS possam ser extraídas das partículas de borracha em diferentes proporções por diferentes solventes (73). Outro problema está na centrifugação, onde a quantidade de partícula de borracha centrifugada depende do nível de entrecruzamento da

borracha e do TPB: partículas pequenas são mais difíceis de centrifugar e a eficiência da centrifugação aumenta com o grau de entrecruzamento da borracha.

Estas duas dificuldades, juntamente com o fato de que as partículas de borracha podem estar parcialmente inchadas pelo solvente mesmo após a secagem, afetam a precisão das medidas (74,75).

2.5.4 Índice de Inchamento e Grau de Graftização

A caracterização do índice de inchamento da borracha no HIPS é realizada diretamente no gel seco (após a separação de fases, segundo o método do gel de Ruffing (23)), utilizando-se normalmente o tolueno. Calcula-se a porcentagem de inchamento através da seguinte relação:

$$\% \text{ inchamento} = W_2 - W_1 / W_1 \times 100$$

onde W_1 e W_2 representam o peso da amostra antes e após o inchamento, respectivamente. A porcentagem de inchamento corresponde ao inverso da densidade de entrecruzamento. O grau de graftização pode ser expresso através da relação % fase gel/ % PB. Esta medida é um tanto imprecisa, uma vez que considera-se que o PS ocluído nas partículas de borracha esteja totalmente graftizado, o que na realidade não ocorre. Não há atualmente um método confiável e reprodutível para que se quantifique corretamente o grau de graftização no HIPS (74). Métodos alternativos para a quantificação de graftização foram até então desenvolvidos para o copolímero estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS) (76-80). Para o HIPS foi proposta a utilização de cálculos matemáticos, estimando a eficiência de graftização em relação a conversão térmica de estireno em PS (81).

2.5.5 Tamanho (TPB) e Distribuição de Tamanho de Partícula de Borracha (DTPB)

Atualmente, o principal método de medida do TPB e da DTPB no HIPS é a técnica de espalhamento de luz (82,83), especialmente a técnica de espalhamento de radiação laser em pequenos ângulos. Quando uma determinada partícula passa através de um feixe de radiação laser, ela provoca o espalhamento da luz em um ângulo que é inversamente proporcional ao seu tamanho. A luz espalhada é coletada por um detector e analisada em relação a um padrão de difração previamente definido. Dentro de certos limites, o padrão de espalhamento de luz de um grupo de

partículas é idêntico à soma dos padrões individuais de espalhamento de luz de todas as partículas presentes. O resultado é relacionado com a contribuição da frequência de cada TPB, gerando uma curva de DTPB. Esta medida ainda pode ser feita através de técnicas de microscopia eletrônica, entretanto a medida é bidimensional (74).

2.6 Relações entre estrutura e propriedades do HIPS

As propriedades apresentadas pelo HIPS são dependentes de fatores tais como: teor e tipo de borracha, TPB e DTPB, morfologia das partículas de borracha, grau de entrecruzamento e graftização, massa molar da matriz de PS, comportamento viscoelástico da borracha e grau de adesão entre borracha e matriz. Como as variáveis que afetam as propriedades não são independentes, a otimização de uma propriedade pode ser obtida em detrimento de outra (21,84). A Figura 9 mostra um quadro resumo da variação de algumas propriedades do HIPS em relação ao teor de PB, ao grau de entrecruzamento da borracha, à graftização, ao TPB, e em relação à massa molar da matriz (21).

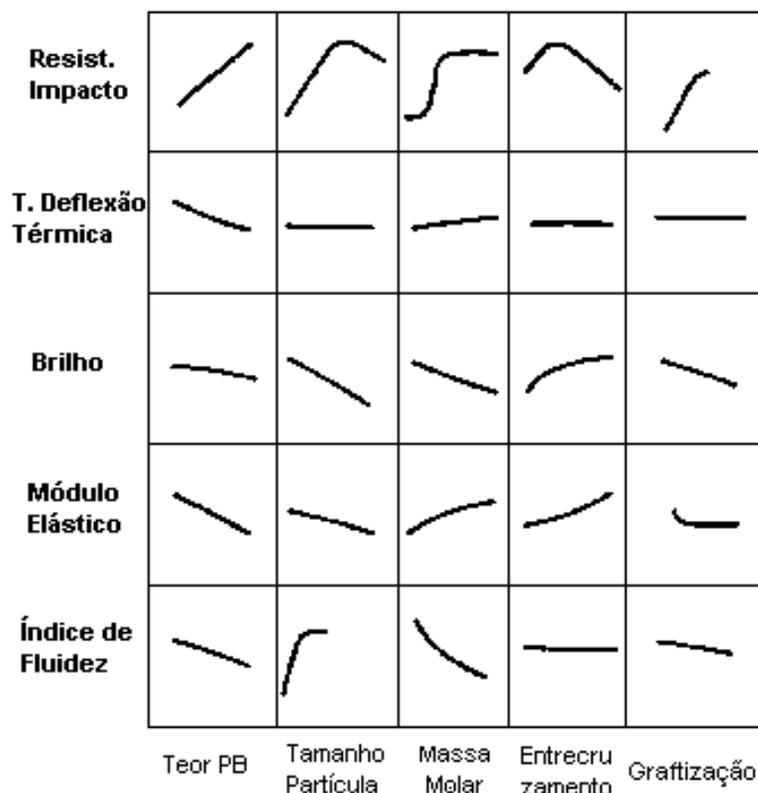


Figura 9: Quadro resumo das variações de algumas propriedades do HIPS versus características estruturais (1)

De uma maneira geral, a resistência ao impacto do HIPS é a propriedade que sofre a maior influência em função das modificações da partícula de borracha. O teor de PB, o TPB e porcentagem de graftização no HIPS contribuem para a elevação da sua resistência ao impacto. O entrecruzamento da borracha apresenta influência contrária, ou seja, tende a diminuir a eficiência da partícula de borracha em conferir tenacidade à matriz de PS (85). No caso da influência do TPB, percebe-se que há um TPB limite para o acréscimo de resistência ao impacto no HIPS (86). A partir deste ponto, o aumento do TPB tem efeito danoso à resistência ao impacto do HIPS.

O módulo elástico tende a diminuir com o aumento do teor de PB e do TPB. O aumento da massa molar do PS e do entrecruzamento da borracha contribuem positivamente para o aumento desse, enquanto a graftização apresenta pequena influência na rigidez do HIPS.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) do HIPS sofre um leve acréscimo com o aumento da massa molar do PS e uma diminuição com o incremento no teor de PB. Em relação aos demais fatores, a influência destes sobre a HDT do HIPS é muito pequena.

O brilho tende a diminuir com o aumento do teor de PB e do TPB, aumentando com o entrecruzamento da borracha. Além da influência das variáveis composicionais do HIPS, o brilho é largamente influenciado pelas condições durante a moldagem por injeção. Uma maior temperatura do molde de injeção, em especial, favorece a obtenção de maiores valores de brilho no HIPS.

O índice de fluidez do HIPS diminui significativamente com o aumento da massa molar da matriz e do teor de PB. Efeito contrário é atribuído ao TPB. É comum a adição de óleo mineral (até 5%) ao HIPS com o objetivo de aumentar a sua fluidez. As cadeias carbônicas de óleo mineral auxiliam o fluxo do material fundido durante o seu processamento, atuando como lubrificante interno.

2.6.1 Resistência ao Environmental Stress Cracking

A resistência química é mais uma das propriedades do HIPS que é fortemente influenciada por fatores composicionais, estruturais e morfológicas anteriormente citados (87). Mais especificamente a resistência química sob tensão, conhecida por resistência ao *environmental stress cracking* (ESCR), é requerida em função da larga

aplicação do HIPS na indústria de embalagens (o termo *environmental stress cracking* (ESCR) neste trabalho será utilizado em língua inglesa por não haver até então um termo correspondente em português). Estas podem sofrer ataque químico dos alimentos e apresentar perda de suas propriedades físico-mecânicas originais.

Uma carência normalmente apresentada pelos tipos comuns de HIPS é a sua baixa resistência às gorduras (ver **2.7**), que pode ser aumentada pela mistura com polietileno de alta densidade (geralmente em torno de 10%) (88,89), pela adição de acrilonitrila no processo de obtenção do HIPS (16), ou pela adição de uma pequena quantidade de polibuteno de baixo peso molecular ao HIPS (90).

Na aplicação do HIPS em embalagem de produtos alimentícios, além da resistência química aos componentes do alimento, um baixo conteúdo de monômero de estireno não-reagido é exigido. Na seleção de tipos de HIPS para tal aplicação, deve-se levar em consideração a possibilidade do incremento do conteúdo de monômero estireno durante o processamento por injeção (91,92). O teor de estireno que pode ser gerado na injeção é função das condições de processamento (basicamente temperatura de injeção) e do seu conteúdo original na resina, o qual varia segundo a tecnologia empregada. Os tipos comuns de HIPS possuem geralmente de 200 até 1000 ppm de estireno residual, conteúdo bem abaixo da exigência do FDA (*Food and Drug Administration*) para a aplicação em embalagem de alimentos, que é de 2500 ppm (93).

Além das embalagens, a ESCR também é requerida para aplicações em refrigeração onde o material pode entrar em contato com o ciclopentano (94) ou o freon (95-97), agentes expansores do poliuretano responsável pelo isolamento térmico dos refrigeradores. Há poucos trabalhos científicos discutindo a relação estrutura-ESCR do HIPS para aplicações em embalagens, especialmente às destinadas a embalagem de alimentos gordurosos (98-100). A maior parte dos estudos neste sentido destina-se ao estudo da ESCR do HIPS frente aos agentes de expansão.

Genericamente, o *environmental stress cracking* (ESC) é o resultado da combinação da ação de um agente químico (AQ) e de tensões residuais existentes no material (101). A ESCR é considerada como uma espécie de resistência química,

diferindo apenas por apresentar um componente de tensão. Muitas vezes, o conhecimento desta propriedade passa a ser mais importante do que propriamente a propriedade de resistência química, pois na prática dificilmente as embalagens estarão totalmente livres de tensões, mesmo que estas sejam em níveis muito baixos. A tensão pode ser externa ou residual interna ao material, originada durante o seu processamento e/ou por choques durante o manuseio da peça ou embalagem.

Como resultado prático do ataque químico sob tensão, pode ocorrer a fratura prematura do material em serviço em um nível de tensão inferior a sua tensão de escoamento (21). Visualmente, o ataque químico ao material pode produzir efeitos variados como a dissolução do material polimérico ou a formação de uma região translúcida ou opaca.

O processo de formação de fissuras pela ação de um AQ, também conhecido por *crazing*, é a principal característica do ESC e pode ser detalhado como a seguir. Uma vez iniciado o processo de difusão do AQ através do material tensionado, as moléculas difundidas promovem o aumento da velocidade de propagação das fissuras nucleadas a partir da partícula de borracha, o que acaba gerando uma rede de fissuras (102). Estudos realizados com o policarbonato e o etanol como AQ, indicam que a presença de agentes químicos determina apenas o processo de propagação das fissuras, não exercendo influência no fenômeno de iniciação das fissuras (103). Entretanto, existem estudos que sugerem que a tensão crítica para a iniciação das fissuras diminui consideravelmente pela ação de vapores e líquidos orgânicos, especialmente no caso de bons solventes (104).

O ESC é um fenômeno puramente físico e pode ser explicado em termos de efeito plastificante ou através do mecanismo de redução de energia superficial. Baseado na teoria da plastificação, a ruptura pode ocorrer através da concentração de tensões em um ponto, originada pela difusão de pequenas moléculas do agente agressor (105,106). A teoria da redução da energia superficial sugere que um AQ de baixa tensão superficial adere à superfície do polímero e reduz a energia total da superfície, permitindo a formação e a propagação de poros que darão origem mais facilmente as fissuras. O ESC está relacionado com a diferença no parâmetro de solubilidade entre o polímero e o AQ (107) e, no caso específico do agente agressor ser um gás, com a sua pressão relativa (108).

Os testes que visam avaliar a ESCR de materiais poliméricos consistem em aplicar uma tensão ou uma deformação pré-determinada no material e colocá-lo em contato com uma dada substância química (principalmente solventes orgânicos, detergentes, gases de expansão e gorduras) (109-115). Então, monitora-se o tempo, a deformação ou a tensão a uma dada temperatura, necessária para o início da formação de fissuras ou a ruptura do material em função da ação do AQ. Outro método utilizado é o monitoramento da variação da propriedade de alongamento na ruptura ao longo do tempo (116). Os testes basicamente diferem em termos de temperatura, além do nível e tipo (tração, flexão e compressão) de tensão aplicada.

2.7 Gorduras e óleos

O uso do HIPS como embalagem de alimentos gordurosos é restringida basicamente pela sua baixa ESCR às gorduras presentes nos alimentos, como já mencionado em 2.6.1. Para a avaliação da ESCR do HIPS e o desenvolvimento de tipos com alta ESCR às gorduras deve-se necessariamente levar em consideração os tipos e o conteúdo de gordura presente em tais alimentos.

As gorduras e os óleos são ésteres derivados do glicerol e de ácidos graxos, que são ácidos orgânicos possuindo 4 a 24 átomos de carbono. Eles podem ser de cadeias curtas (4 a 6 átomos de carbono), de cadeias médias (8 a 12 átomos) e de cadeias longas (mais do que 12). Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e pela posição das duplas ligações.

Quanto ao número de duplas ligações na sua cadeia, os ácidos graxos são classificados como saturados, mono e polinsaturados (Figura 10). Os saturados não contêm ligação dupla entre os átomos de carbono e são encontrados especialmente em gorduras de origem animal. As gorduras saturadas são encontradas em grande quantidade na manteiga (aproximadamente metade da gordura contida na manteiga é do tipo saturada) e no sorvete (teor de gordura total próximo a 10%, sendo uma grande parte do tipo saturada). Os monoinsaturados contêm uma única ligação dupla e os polinsaturados apresentam duas ou mais ligações duplas, sendo encontrados normalmente em gorduras e óleos de origem vegetal.

Em razão da diferença na estrutura química, basicamente no número de insaturações, as gorduras apresentam-se à temperatura ambiente na forma sólida enquanto os óleos apresentam-se na forma líquida.

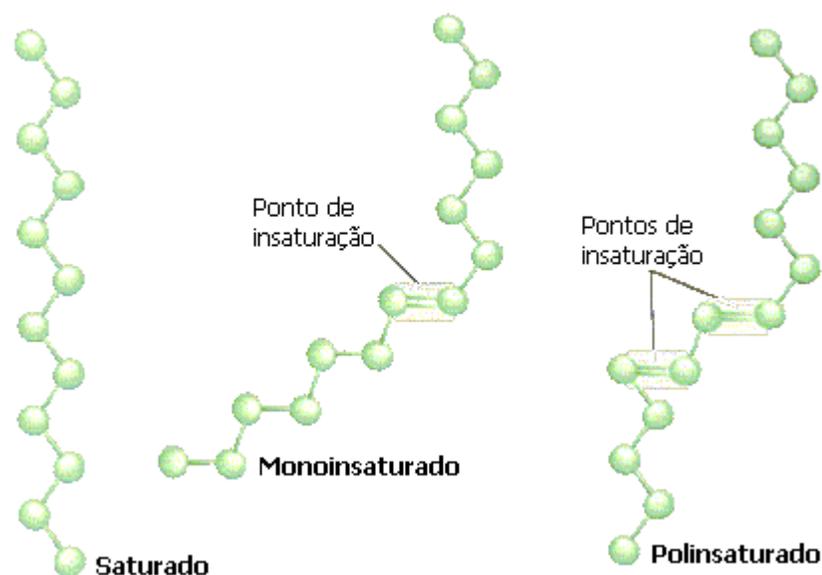


Figura 10: Esquema representando a estrutura química de ácidos graxos saturado, monoinsaturado e polinsaturado (117)

A margarina é uma emulsão de gorduras em água, composta basicamente de óleos vegetais que foram parcialmente hidrogenados (118). Além disso, contém corantes, aromatizantes, sal, vitaminas, emulsificantes, conservantes e leite em pó. Dados sobre a composição de ácidos graxos e as características das margarinas no Brasil (118) e em diversos países (119-123) podem ser obtidos na literatura. A adição de hidrogênio às duplas ligações destes óleos, entretanto não elimina totalmente as insaturações. Assim, as margarinas e também os cremes vegetais são ricos em ácidos graxos poli e monoinsaturados (124). Os cremes vegetais diferem das margarinas por apresentarem um menor conteúdo de gordura na emulsão com água.

A Tabela 1 mostra a concentração média dos principais ácidos graxos de quatro alimentos gordurosos usados na alimentação, atualmente embalados com materiais plásticos. A Tabela 2 mostra a concentração típica de ácidos graxos no azeite de oliva.

Tabela 1: Composição de alguns alimentos gordurosos em relação ao conteúdo de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados (117)

Ácidos graxos	Azeite virgem	Margarina	Óleo de girassol	Óleo de milho
Saturados				
C 12:0 láurico*	0	1,5%	0	0
C 14:0 mirístico	traços	0,5%	traços	0,6%
C 16:0 palmítico	12%	23,7%	8%	14,9%
C 18:0 esteárico	2,3%	5,2%	2,5%	2,3%
C 20:0 araquidônico	0,4%	0,8%	0,2%	0,3%
C 22:0 behênico	0	0,5%	traços	traços
C 24:0 lignocérico	0	0	0	traços
Monoinsaturados				
C 16:1 palmitoleico	1%	1,4%	0,1%	0,3%
C 18:1 oleico	72%	36,9%	13%	30%
C 20:1 elaídico	0	1,4%	0,1%	0,1%
C 22:1 erúcico	0	3,8%	0	0,1%
Polinsaturados				
C 18:2 linoleico	11%	21,1%	75%	50%
C 18:3 linolênico	0,7%	2%	0,5%	1,6%

* A abreviatura C 12:0, por exemplo, representa um ácido graxo de 12 carbonos sem insaturações.

Tabela 2: Composição típica de ácidos graxos do azeite de oliva (117)

Ácidos graxos	Conteúdo (%)
oleico	56 – 83
palmítico	7,5 - 20
linoleico	3,5 – 20
esteárico	0,5 – 5
palmitoleico	0,3 – 3,5
linolênico	0 – 1,5
mirístico	0 – 0,1
araquidônico	0,8 (máx.)
behênico	0,2 (máx.)
lignocérico	1 (máx.)
heptadecanóico	0,5 (máx.)
heptadecenóico	0,6 (máx.)

2.8 Mercado brasileiro de poliestireno

A produção brasileira de poliestireno (PS) pela Basf e Dow Química, até o segundo semestre de 2000 não supria a demanda nacional, havendo a necessidade de se importar PS de suas subsidiárias, além de disputarem um mercado pouco concorrido. Esse cenário começou a mudar com a produção de PS pela Innova S.A. em setembro do mesmo ano. No primeiro semestre de 2002, a Videolar iniciou a produção de PS, acirrando ainda mais a disputa por PS no mercado brasileiro (125).

As mudanças, embora recentes, já começaram a redesenhar o setor de PS no Brasil. Juntas, Innova, Basf, Dow e Videolar geram uma capacidade instalada de produção de mais de 600 mil toneladas/ano, contra uma demanda que em 2001, por exemplo, foi de 300 mil toneladas. Além dessa relação entre demanda e oferta, o mercado brasileiro de PS poderá ser amplamente afetado pela associação da Basf e Dow, anunciada recentemente, devendo concretizar-se até 2005 com a construção de uma nova unidade de produção de 500 mil t/ano de estireno, principal insumo na produção de PS (126).

A unidade brasileira de PS da Basf instalada na cidade de São José dos Campos-SP desde 1997, no final de 2001, após reconfigurar o sistema de reação para a produção de 60 mil t/ano de PS cristal (PS homopolímero) e ampliar a unidade de poliestireno de alto impacto (HIPS), totalizou uma capacidade de produção de 190 mil t/ano (127).

A Dow Química, localizada em Guarujá-SP e operando com tecnologia própria, inaugurou em 2001 uma nova fábrica com capacidade de 120 mil t/ano de PS cristal, desativando a antiga. Além disso, em 2002 concluiu a modernização da unidade de HIPS. A empresa possui atualmente uma capacidade de produção instalada entre 190 e 200 mil t/ano (128).

A Innova S.A., localizada em Triunfo-RS (III Pólo Petroquímico), tem uma capacidade instalada de 120 mil t/ano e produz PS cristal e de alto impacto com tecnologia da empresa italiana Enichem. A Innova anunciou que planeja somar entre 80 a 90 mil toneladas à capacidade atual tão logo o mercado sinalize favoravelmente (125).

Com tecnologia da empresa Atofina e uma capacidade de produção de até 120 mil t/ano, a Videolar está instalada em Manaus-AM e entrou no mercado brasileiro para disputar principalmente o fornecimento de PS para os fabricantes do setor de eletro-eletrônicos instalados na Zona Franca de Manaus (125).

Os setores de refrigeração, eletro-eletrônicos e embalagens são os principais consumidores de PS no mercado brasileiro. Em especial no segmento de embalagem de alimentos, a disputa acirrada entre o poliestireno (PS) e o polipropileno (PP) exige o desenvolvimento de tipos especiais do PS para aplicações específicas como, por exemplo, embalagens de alimentos gordurosos (129). Assim, tendo-se em vista a disponibilidade de PS no mercado brasileiro, e a baixa utilização deste em embalagens de alimentos gordurosos, optou-se, neste trabalho, por avaliar a resistência ao ESC de grades comerciais de HIPS visando uma futura aplicação do mesmo no mercado de embalagem de alimentos.

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da composição e da estrutura do HIPS na sua resistência ao *environmental stress cracking* (ESCR) às gorduras presentes nos alimentos. Adicionalmente, buscou-se avaliar a influência do tipo e quantidade de gordura contida nos alimentos, da tensão e da temperatura na ESCR do HIPS aos alimentos gordurosos selecionados.

Para tanto, quatro amostras comerciais de HIPS, com percentual de borracha semelhantes e obtidas por diferentes tecnologias foram selecionadas dentre aquelas para aplicações onde se requer alta ESCR. Os alimentos gordurosos escolhidos foram a manteiga, margarina de milho, margarina e creme vegetal à base de soja, sorvete (vendidos comercialmente e com composição química especificadas pelos fabricantes), além de uma mistura entre azeite de oliva e ácido oleico.

Corpos-de-prova de HIPS (gravatas), com uma face recoberta pelo agente químico (alimento) foram mantidas sob tensão previamente definida, em uma temperatura constante, em um dispositivo construído especificamente para tal.

A ESCR das amostras ao longo de tempo foi avaliada basicamente através da variação dos valores do alongamento na ruptura e do módulo elástico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 HIPS

Foram selecionadas quatro amostras de HIPS comerciais produzidas por diferentes tecnologias, apresentando a morfologia do tipo *salami*. Essas foram codificadas neste trabalho como HIPS A, B, C e D. Das amostras, três (HIPS A, B e D) são indicadas especificamente para aplicações que exigem alta ESCR (na área de refrigeração) e uma amostra (HIPS C) para aplicações que exigem alta resistência ao impacto. A tecnologia empregada na obtenção destas amostras é bastante similar, através da polimerização em massa, com o uso de reatores do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) e PFR (*Plug Flow Reactor*).

A seleção das amostras de HIPS teve como critério a escolha de materiais com características estruturais e composicionais que favorecessem a resistência ao *environmental stress cracking*, particularmente em relação aos agentes de expansão utilizados em refrigeração. Através da seleção de uma quarta amostra de HIPS, com características relacionadas à alta resistência ao impacto, buscou-se uma alternativa para a interpretação dos resultados. As informações relacionadas à estrutura e a aplicação das amostras foram obtidas através da inspeção do *portfólio* de produtos dos principais produtores mundiais de HIPS com atuação no Brasil.

4.1.2 Agentes químicos

Foram selecionados produtos alimentícios com diferentes teores e tipos de gordura. Os agentes químicos (AQs) selecionados foram uma mistura 1:1 de ácido oleico (Merck) e azeite de oliva (usado como um AQ padrão) e cinco produtos alimentícios gordurosos comerciais (o conteúdo total de gordura está indicado entre parênteses para cada agente químico, segundo informação do próprio fabricante): margarina de soja (70%), margarina de milho (70%), creme vegetal à base de soja (40%), manteiga (80%) e sorvete (8%).

Nesta dissertação foram considerados como principais agentes químicos a gordura ou o óleo presente no alimento, desprezando-se uma possível contribuição dos demais compostos presentes nos mesmos.

4.1.3 Solventes

Na caracterização química das amostras de HIPS foram utilizados os seguintes solventes p.a. da Merck: tolueno (utilizado na quantificação da fase gel e na determinação do índice de inchamento da borracha), metil etil cetona (MEK) (utilizado na quantificação da fase gel e na determinação do TPB e da DTPB), etanol (utilizado na determinação do TPB e da DTPB, e no preparo da amostra para a quantificação de estireno residual). Também foram utilizados o tetrahidrofurano (THF) (utilizado na determinação da massa molar da matriz de PS e no preparo da amostra para a quantificação de estireno residual), o clorofórmio e a acetona (utilizadas no preparo da amostra para a quantificação de estireno residual).

O THF utilizado na determinação da massa molar da matriz de PS foi filtrado à vácuo através de um filtro de politetrafluoretileno e logo após degaseificado em banho de ultra-som por 30 minutos

A ciclohexanona foi utilizada como padrão interno na quantificação de estireno residual das amostras de HIPS por cromatografia gasosa. Para a quantificação dos oligômeros, o padrão interno utilizado foi o hexadecano. O gás de arraste utilizado na cromatografia foi o nitrogênio (N₂), enquanto no detector por ionização em chama foram utilizados o hidrogênio e o ar sintético.

4.2 Equipamentos e Métodos

4.2.1 Caracterização das amostras

4.2.1.1 Conteúdo de Fase gel

O procedimento utilizado para a determinação do conteúdo de fase gel de cada amostra de HIPS foi uma variação do teste de gel de Ruffing (23). Neste procedimento, uma amostra de HIPS de aproximadamente 1 grama foi dissolvida em cerca de 60 mL de uma mistura de 57% de tolueno e 43% de metil etil cetona (MEK) e mantida em repouso durante 12 horas à temperatura ambiente. Após a centrifugação a 20.000 r.p.m. (centrífuga da Hitachi, modelo himac CR 22F) durante

20 minutos a 20 °C, o gel inchado pela mistura de solventes foi decantando e o sobrenadante contendo o PS da matriz foi separado. O procedimento de adição de solvente, centrifugação e separação das fases foi realizado mais duas vezes. Após a total separação entre o gel e a matriz de PS, o gel foi então coagulado pela adição de 30 mL de etanol. Após 30 minutos em repouso, o gel coagulado em etanol foi filtrado a vácuo através de um cadinho filtrante G4, previamente pesado. O cadinho filtrante contendo o gel foi levado à estufa a 40°C e mantido sob vácuo por 12 horas. A amostra foi retirada da estufa e mantida durante 1 hora em dessecador à temperatura ambiente. A relação entre o massa do gel seco e a amostra original, multiplicada por 100, é considerada como sendo o conteúdo em percentual da fase gel.

4.2.1.2 Tamanho e Distribuição de Tamanho de partícula de borracha:

A análise do TPB e da DTPB foi realizada a partir do gel seco, obtido na determinação do conteúdo de fase gel. O aparelho utilizado nas análises foi o Mastersizer Micro Particle Analyzer, da Malvern Instruments. Uma amostra de 0.03 gramas de gel seco foi dispersa em aproximadamente 25 mL de MEK. A amostra foi mantida durante 20 segundos sob ultra-som para uma melhor dispersão do gel no solvente. A amostra foi adicionada à célula do analisador de tamanho de partícula, à qual já havia sido adicionado aproximadamente 150 mL de etanol (meio dispersante). Essa foi colocada no aparelho sob uma radiação do tipo laser que incide sobre as partículas de borracha dispersas. A radiação é espalhada e o ângulo de espalhamento é medido e correlacionado matematicamente, via software acoplado ao aparelho, gerando a DTPB e o TPB médio da dispersão.

4.2.1.3 Massa molar e distribuição de massas molares (polidispersidade) da matriz de PS:

Para a determinação da massa molar e da polidispersidade de massas molares das cadeias da matriz de PS, foi utilizado o procedimento a seguir. O sobrenadante obtido no procedimento de determinação do conteúdo de fase gel foi usado para a determinação da massa molar da matriz de PS. Mais especificamente, a amostra analisada foi obtida após a primeira etapa de centrifugação e de separação do gel inchado (ver 4.2.1.1). A amostra foi colocada em um banho-maria

com uma corrente de N₂ para a evaporação do solvente. Após a retirada do solvente, preparou-se uma solução com concentração 0,15% de PS em THF. A solução foi mantida em banho-maria durante 30 minutos. Então, 150 µL da amostra foram injetados a 23 °C, através de uma coluna Phenogel (porosidade de 1,000,000 a 1,000 angstrom, diâmetro de 5µm e dimensão 300 x 7,6 mm). O aparelho utilizado foi um cromatógrafo líquido GPC da Waters (modelo 515 HPLC), com detector por índice de refração da Waters (modelo 2410).

4.2.1.4 Índice de inchamento

Para a determinação do índice de inchamento da borracha nas amostras de HIPS utilizou-se um método semelhante ao utilizado na determinação do conteúdo de fase gel. Entretanto, o tolueno foi utilizado como solvente em substituição à mistura entre MEK e tolueno. O restante do procedimento foi realizado de maneira idêntica até a determinação do conteúdo de fase gel. Então, a amostra de gel seco ainda no cadinho filtrante foi mantida em contato com o tolueno durante 5 horas em um dessecador. Este contato foi realizado através da base inferior do cadinho, de maneira que o solvente estivesse ao nível da placa porosa do cadinho. A diferença de massa entre o gel inchado e o gel seco fornece o índice de inchamento da borracha em tolueno.

4.2.1.5 Teor de borracha:

A determinação do teor de PB nas amostras originais de HIPS foi feita através de um espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Nicolet, modelo Avatar 360. Foi desenvolvido um método de quantificação de PB em HIPS baseado na relação entre a altura do pico de absorbância do isômero *trans* do PB (h) (à cerca de 965 cm⁻¹) e a área do pico de absorção na região entre 1631 e 1564 cm⁻¹ (Ae). A absorção na região de 965 cm⁻¹ foi utilizada por não apresentar sobreposição de bandas de absorção entre o PS e a borracha, e corresponde a deformação angular da ligação entre o carbono e o hidrogênio da ligação olefínica presente no PB. A região entre 1631 e 1564 cm⁻¹ corresponde a absorção de energia para o estiramento simétrico de ligações do anel aromático.

O valor da relação h/A_e foi utilizado na equação da curva de calibração, mostrada na Figura 11, construída a partir da medida da relação h/A_e de 6 amostras padrões de HIPS com teores de PB conhecidos.

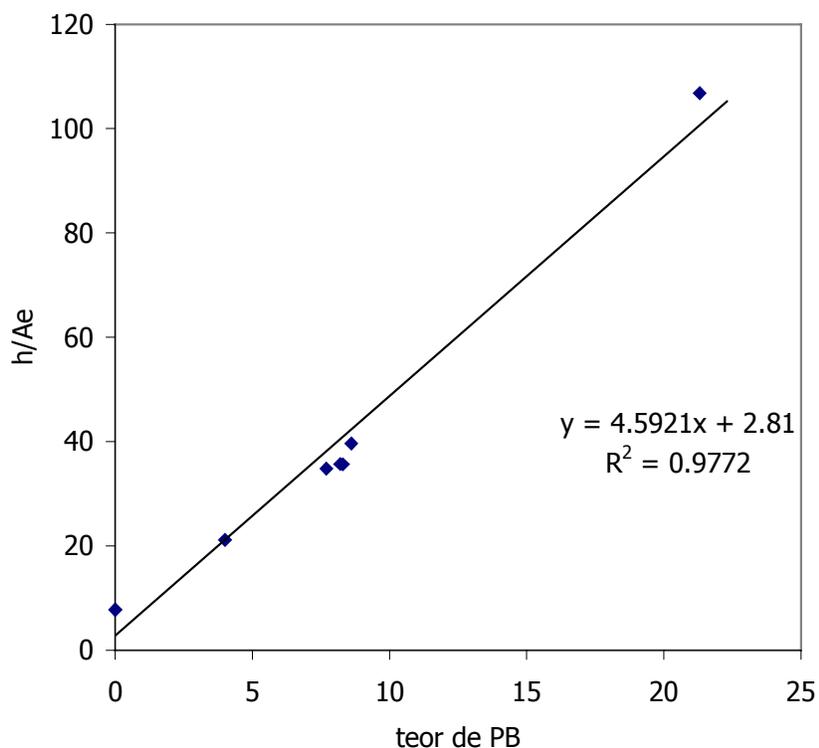


Figura 11: Curva de calibração e respectiva equação da reta desenvolvidas para a quantificação de PB em amostras de HIPS

A partir da obtenção do espectro de FTIR do filme (com espessura de 0,08 mm) de cada amostra de HIPS, a altura h e área A_e foram medidas. A substituição de "y" na equação mostrada na Figura 11 pelo valor da relação h/A_e , fornece o valor de "x" que é o teor de PB.

4.2.1.6 Teor de óleo mineral:

A determinação do teor de óleo mineral nas amostras de HIPS foi realizada através de um espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Nicolet, modelo Avatar 360. Foi desenvolvido um método de quantificação de óleo mineral em HIPS baseado na relação entre h_s e A_e :

- h_s é a altura do pico de absorção à cerca de 1377 cm^{-1} , medido no espectro de FTIR resultante da subtração do espectro da amostra de HIPS e do espectro de uma amostra de PS que não contém óleo mineral. Há

portanto uma subtração entre 2 contribuições de absorção: (1) contribuição do óleo mineral + HIPS e (2) contribuição do PS, resultando apenas a contribuição do óleo mineral. O pico a 1377 cm^{-1} corresponde a energia absorvida para a deformação angular simétrica da ligação entre o carbono e o hidrogênio do grupamento CH_3 terminal presente na cadeia carbônica do óleo mineral.

- A_e é a área do pico de absorção na região entre 1631 e 1564 cm^{-1} , e corresponde a absorção de energia para que ocorra o estiramento simétrico de ligações do anel aromático.

O valor da relação h_s/A_e foi utilizado na equação da curva de calibração, mostrada na Figura 12, construída a partir da medida da relação h_s/A_e de 9 amostras padrões de HIPS com teores de óleo mineral conhecidos.

A partir da obtenção do espectro de FTIR do filme (com espessura de $0,25\text{ mm}$) de cada amostra de HIPS, a altura h_s e a área A_e foram medidas. A substituição de "y" na equação mostrada na Figura 12 pelo valor da relação h_s/A_e , fornece o valor de "x" que é o teor de óleo mineral.

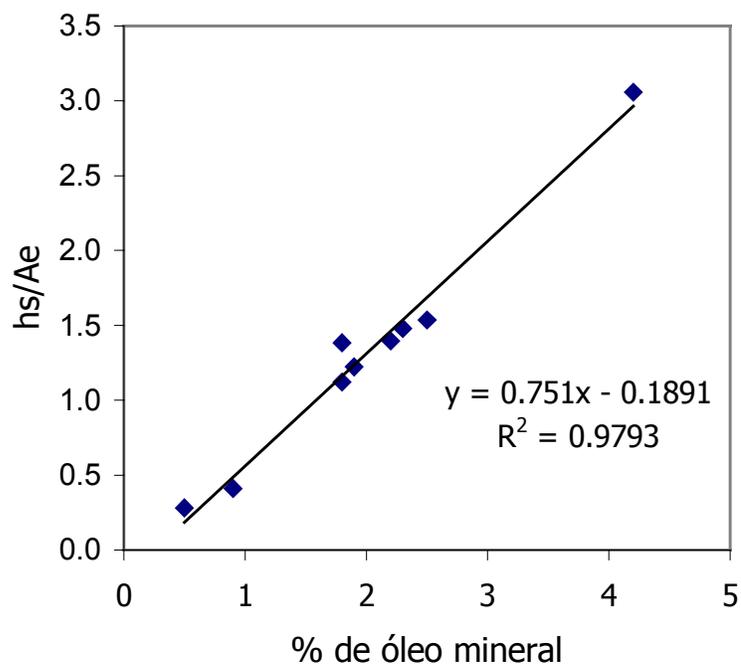


Figura 12: Curva de calibração e respectiva equação da reta desenvolvidas para a quantificação de óleo mineral em amostras de HIPS

4.2.1.7 Conteúdo de oligômeros e de estireno residual:

Para a quantificação dos principais oligômeros presentes nas amostras de HIPS, 3mL de uma solução de aproximadamente 400 ppm de hexadecano ($C_{16}H_{34}$, utilizado como padrão interno) em clorofórmio foi adicionada a 0,2 gramas de amostra. O polímero, logo após, foi precipitado pela adição de 7 mL de etanol e a solução foi diretamente injetada em um cromatógrafo a gás. O conteúdo de cada oligômero é calculado pela área do pico obtida no cromatograma, que é relacionada com a área do pico do respectivo padrão e a do padrão interno. Na Tabela 3 estão listadas as condições de análise utilizadas.

Foram quantificados os seguintes oligômeros nas amostras de HIPS: *cis* difenil ciclobutano, *trans* difenil ciclobutano, difenil 1-buteno, trímero linear e trímero cíclico. A estrutura química e as possíveis rotas de formação a partir do estireno dos principais oligômeros gerados na obtenção do HIPS, são mostrados na Figura 13.

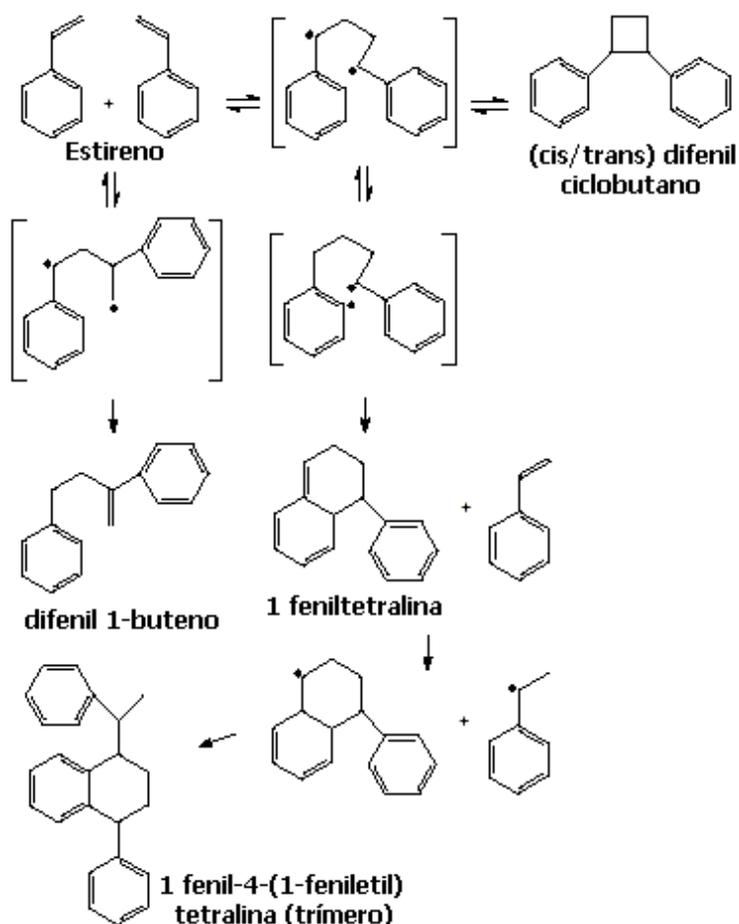


Figura 13: Possível rota de formação e estrutura química dos principais oligômeros formados a partir do estireno na obtenção do HIPS

A análise de oligômeros foi realizada em um cromatógrafo a gás Varian modelo Chrompack CP 3800, com detector por ionização em chama (FID) e uma coluna capilar Zebron ZB.

Tabela 3: Condições de análise utilizadas na quantificação dos principais oligômeros presentes nas amostras de HIPS

Detector	
Temperatura (°C)	300
Fluxo de H ₂ (mL/min)	30
Fluxo de ar (mL/min)	300
Injetor	
Temperatura (°C)	250
Gás de arraste	N ₂
Quantidade de amostra (µL)	1,0
Coluna	
Tipo	Capilar
Diâmetro interno (mm)	0,25
Comprimento (m)	30
Fluxo de arraste (mL/min)	0,7
Temperatura limite (°C)	370

A quantificação de estireno residual e de substâncias voláteis nas amostras de HIPS foi realizada utilizando-se a ciclohexanona como padrão interno. Preparou-se uma solução 1:1 de THF e acetona contendo 150 ppm do padrão interno. Adicionou-se 5 mL desta solução contendo a ciclohexanona a 0,3 gramas de amostra. A solução foi filtrada e logo após injetada em um cromatógrafo a gás. O estireno e as substâncias voláteis são identificadas no cromatograma através dos seus respectivos tempos de retenção. As suas concentrações são determinadas pela comparação de suas áreas com a área do padrão interno. Na Tabela 4 estão listadas as condições de análise utilizadas.

A análise de estireno residual e de voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás Varian modelo Chrompack CP 3800, com detector por ionização em chama (FID) e uma coluna capilar com fase estacionária DBWAX.

Tabela 4: Condições de análise utilizadas na quantificação do estireno residual e das substâncias voláteis presentes nas amostras de HIPS

Detector	
Temperatura (°C)	280
Fluxo de H ₂ (mL/min)	30
Fluxo de ar (mL/min)	300
Injetor	
Temperatura (°C)	250
Gás de arraste	N ₂
Quantidade de amostra (µL)	1,0
Coluna	
Tipo	Capilar
Diâmetro interno (mm)	0,32
Material	sílica
Comprimento (m)	30
Fluxo de arraste (mL/min)	0,7
Temperatura limite (°C)	265

4.2.1.8 Índice de fluidez:

A análise do índice de fluidez das amostras de HIPS foi realizada segundo a norma ASTM 1238 (130), a 200 °C e com um peso de 5 kg. Adicionou-se ao cilindro do plastômetro (Melt Flow Tester da CEAST) aproximadamente 5 gramas da amostra de HIPS. Com o auxílio de um pistão compactou-se o material, eliminando as bolhas de ar. Antes do início do teste, o material ficou durante 4 minutos a 200 °C para a sua homogeneização térmica. Pesa-se a massa que foi forçada a passar por um capilar durante um determinado intervalo de tempo. Estes parâmetros são controlados pelo software do plastômetro, que fornece o valor de fluidez para a amostra em gramas de material que flui pelo capilar durante 10 minutos (g/10').

4.2.1.9 Propriedades mecânicas:

Os testes de tensão x deformação dos corpos-de-prova (CPs) de HIPS foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos ZWICK Z010/TN2S modelo 2000. As propriedades de resistência à tração das amostras de HIPS, como o módulo E e o alongamento na ruptura, foram determinados a partir de ensaios realizados nas seguintes condições:

- número de CPs = 3
- velocidade para medição de módulo E= 20 mm/min
- velocidade para medição de alongamento na ruptura = 100 mm/min
- distância entre garras = 120mm
- temperatura = 23 °C ± 2
- umidade = 50% ± 5.

4.2.1.10 Propriedades dinâmico-mecânicas:

As curvas de relaxação da tensão das amostras de HIPS foram realizadas em um analisador dinâmico mecânico da T.A. Instruments modelo DMA 2980. A análise foi conduzida a 30 °C, mantendo-se uma deformação constante de 0,005% durante 720 minutos, com o auxílio de um *clamp* do tipo *dual cantilever* no modo *iso-strain*.

4.2.1.11 Análise morfológica:

Para a análise da morfologia da superfície fraturada dos CPs em ensaios de tensão x deformação, as amostras foram depositadas em um substrato de aço e metalizadas. Logo após, foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo XL20.

4.2.2 Preparação dos corpos-de-prova (CPs)

4.2.2.1 Injeção dos corpos de prova:

Os CPs (dimensões: 20 x 0,21 x 200 mm) foram moldados em uma máquina injetora marca Engel, modelo ES 330/110 HL-Victory. Os parâmetros de injeção foram os seguintes:

- Pressão de injeção = 110 Bar
- Pressão de recalque = 60 Bar
- Contra-pressão = 20 Bar
- Tempo de recalque = 20 segundos
- Tempo de injeção = 1.6 segundos
- Temperatura de molde = 50 °C
- Temperatura do bico 1 = 220 °C, zona 2 = 215 °C, zona 3 = 215 °C, zona 4 = 210 °C.
- Velocidade de injeção = 200 mm/s

4.2.2.2 Compressão dos CPs:

Após a injeção, os CPs foram submetidos a um programa de condicionamento em uma prensa Mecanoplast modelo PLR 25, com temperaturas de 115 °C a 175 °C e pressões de 1000 kg a 20.000 kg (Tabela 5). O objetivo desta etapa foi eliminar as possíveis tensões residuais nos CPs injetados.

Tabela 5 : Programa de condicionamento para eliminação de tensões residuais em CPs de HIPS

Etapa	Temp. (°C)	Pressão (Kg)	Tempo (s)
1	115	1.000	145
2	130	2.000	145
3	145	6.000	145
4	160	12.000	145
5	175	20.000	180

Após o programa de condicionamento os CPs foram resfriados até 23 °C e mantidos em repouso por 24 horas nesta temperatura e umidade de 50%.

4.2.3 Método para avaliação da ESCR

Para a avaliação da ESCR das amostras de HIPS, os CPs de cada amostra foram submetidos a diferentes tensões, as quais foram calculadas através da Equação 1 (131), que leva em conta a rigidez dos materiais através da inclusão do valor do módulo elástico,

$$S = d \left(\frac{E}{\sigma} - 1 \right) \operatorname{sen} \left(\frac{lo}{d \left(\frac{E}{\sigma} - 1 \right)} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

onde S é a distância (em centímetros) entre as garras que prendem o CP, E é o módulo elástico do material (em MPa), σ é a tensão (em MPa) a ser aplicada no CP, e lo e d são o comprimento e a espessura do CP (em centímetros), respectivamente. A maioria dos métodos utilizados para a determinação da ESCR de polímeros, incluindo o método ASTM D 543 - 95, não levam em consideração a rigidez dos materiais.

Os AQs foram aplicados nos CPs com o auxílio de um pincel. Os testes para avaliação da ESCR das amostras de HIPS foram realizados em estufa com condicionamento dos CPs em tensionadores, exemplificado na Figura 14, que foram desenvolvidos durante o trabalho especificamente para esta aplicação. O nível de tensão aplicada foi ajustado pela distância S entre as garras (paralelas entre si) que fixam os CPs. Para cada amostra de HIPS foram utilizadas diferentes distâncias S nos tensionadores, em função da diferença de rigidez entre os materiais. Nos testes que visaram estudar a ESCR de cada amostra de HIPS frente aos AQs, os ensaios foram conduzidos a 5 °C (análises do valor de E e alongamento residual após 4, 8, 16, 30 e 60 dias de ataque químico) e a 23 °C (análises do valor de E e alongamento residual após 1, 5, 10 e 15 dias de ataque químico), em tensões de 1, 4 e 7.6 MPa. O alongamento residual foi definido como sendo o percentual de alongamento em relação ao valor inicial de alongamento na ruptura, segundo a Equação 2,

$$(\varepsilon_X/\varepsilon_0).100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde ε_X é o valor de alongamento na ruptura (em porcentagem) medido para o material após ataque químico, sob tensão, durante um determinado período (dias ou horas) e ε_0 é o valor de alongamento na ruptura (em porcentagem) medido antes deste sofrer o ataque químico.

Na avaliação da influência da tensão na ESCR do HIPS, os testes foram realizados em tensões de 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 4 e 7.6 MPa. No estudo da influência da temperatura, os testes foram realizados a -10, 5, 23 e 50 °C. O AQ foi removido do CP com o auxílio de um lenço de papel antes do ensaio mecânico.

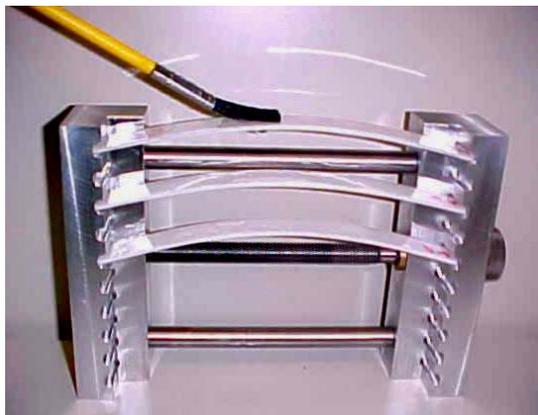


Figura 14: Porta-amostras e CPs tensionados utilizados nos ensaios para a simulação do ataque químico sob tensão controlada

Neste trabalho, a diferenciação da resistência das amostras de HIPS ao *environmental stress cracking* teve como base o comportamento das amostras no decorrer dos testes de tensão x deformação e principalmente no valor de resistência apresentado após 15 e 60 dias, respectivamente para temperaturas de 23 °C e 5 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De uma maneira geral, os CPs tensionados que sofreram ataque químico dos alimentos gordurosos apresentaram uma tendência de fragilização com a diminuição do valor de alongamento na ruptura e uma variação menos pronunciada no valor do módulo elástico E. A partir desta constatação, definiu-se que o monitoramento do alongamento seria um parâmetro de maior sensibilidade que o valor do módulo E para diferenciação da ESCR do HIPS.

O alongamento na ruptura do HIPS está estritamente ligado ao seu componente flexível ou borrachoso. É função da partícula de borracha promover a deformação plástica no HIPS diferenciando-o em termos de propriedades mecânicas do PS, que é um polímero rígido e por conseguinte frágil. Assim, a variação no alongamento na ruptura observada para as amostras de HIPS atacadas quimicamente, deve ser entendida como uma diminuição na eficiência do componente borrachoso em conferir ductilidade ao material.

A Figura 15 mostra curvas características de tensão x deformação da amostra de HIPS C antes (a) e após (b) o ataque químico. Assim como para as demais amostras, observou-se um diminuição do alongamento na ruptura em função do ataque químico.

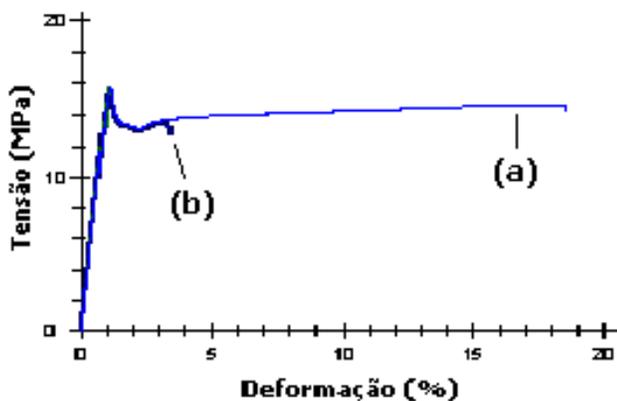


Figura 15: Curva tensão x deformação da amostra de HIPS C antes (a) e após (b) o ataque químico

O valor do módulo E do HIPS é determinado principalmente pela fração volumétrica da matriz rígida de PS, ou seja, o seu componente elástico. Para uma

mesma massa molar da matriz de PS, o incremento no conteúdo de borracha gera uma diminuição no valor do E porque há uma diminuição na fração volumétrica do PS. O módulo elástico do HIPS, portanto, resulta de uma contribuição significativa da matriz e uma contribuição menor do componente elastomérico. A diminuição na interação entre a partícula de borracha e a matriz de PS irá minimizar a transferência de energia entre as fases, por exemplo em um teste de tensão x deformação. Como resultado, há um acréscimo da rigidez pela diminuição da contribuição da borracha no valor do E do HIPS.

A diminuição no valor do módulo E, verificada em determinados casos para as amostras de HIPS atacadas quimicamente, está associada basicamente a ação do AQ sobre o seu componente rígido, o PS da matriz. As moléculas de gordura do AQ, uma vez difundidas, tendem a plastificar a matriz aumentando a distância entre as cadeias de PS.

Na ESCR do HIPS, a partícula de borracha tem maior importância do que a matriz de PS. Sendo assim, uma escala para avaliação da ESCR do HIPS foi elaborada com base nos resultados de alongamento residual (propriedade definida em 4.2.3) apresentados pelos CPs. Os valores de alongamento residual foram então classificados em três grupos, conforme mostrados na Tabela 6. O critério para estabelecer a faixa de alongamento para cada grupo da escala foi baseado na característica da superfície fraturada dos CPs rompidos em teste de resistência à tração, observada através da fotomicrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da inspeção visual dos CPs.

Tabela 6: Grupos de amostras de HIPS segundo o alongamento residual

Grupo	Along. residual	Fotomicrografia de MEV	Inspeção visual
I	< 30%	Fratura na interface borracha-PS, conforme a Figura 28.	Fissuramento generalizado, perpendicular a tensão aplicada.
II	Entre 30% e 70%	-	Pontos localizados de difusão, que são nucleadores das fissuras.
III	> 70%	-	Idêntico ao CP que não sofreu ataque químico.

A partir da definição dos grupos, os valores de alongamento residual de cada três CPs de uma amostra de HIPS, pertencentes a um dos grupos, foram

organizados em uma escala crescente de valores de 1 a 10, relativos a menor ou maior ESCR, mostrada na Tabela 7. O número de asteriscos contidos nas três colunas dos grupos correspondem ao número de CPs que apresentaram alongamento residual equivalente à faixa daquele grupo.

Tabela 7: Escala de avaliação da ESCR das amostras de HIPS

Grupo I	Grupo II	Grupo III	Escala	ESCR
***			1	menor ↓ maior
**	*		2	
**		*	3	
*	**		4	
*	*	*	5	
*		**	6	
	***		7	
	**	*	8	
	*	**	9	
		***	10	

* = Número de corpos-de-prova

Os valores entre 1 e 3 na escala indicam que as amostras de HIPS possuem uma ESCR baixa em relação a um determinado AQ, apresentando baixos valores de alongamento residual. Em relação às amostras que apresentaram ESCR entre 1 e 3, as amostras que foram atacadas com os AQS e que apresentaram valores de ESCR entre 4 e 6, foram classificadas em um nível de resistência levemente superior. Entretanto, observou-se que o alongamento residual destas amostras gerou uma dispersão de resultados muito grande, com valores nos três grupos de alongamento propostos neste trabalho. Há portanto neste caso, portanto, uma certa dificuldade na predição do comportamento de uma amostra de HIPS em uma aplicação real quando em contato com um dado AQ. Os valores 7 e 8 da escala indicam que as amostras de HIPS possuem uma ESCR média-alta em relação a um determinado AQ, enquanto os valores 9 e 10 indicam que a amostra de HIPS possui uma ESCR alta.

Adicionalmente aos testes de monitoramento do alongamento residual e do valor do módulo E dos CPs tensionados e em contato com o AQ, foram realizadas análises dos CPs a 23 °C para avaliar isoladamente a influência das variáveis do ESC: agente químico e tensão. A Figura 16a mostra a variação da ESCR com o tempo de contato de CPs das amostras de HIPS não-tensionadas mas em contato com a margarina de soja. Nenhum efeito significativo pode ser atribuído a ação

isolada do AQ. Para avaliar isoladamente a influência da tensão, realizou-se um monitoramento do valor do E (Figura 16b) dos CPs tensionados a 1 MPa, entretanto sem o AQ. Como resultado, as amostras de HIPS apresentaram um pequeno aumento no valor do E que pode ser atribuído a orientação das cadeias poliméricas sob tração.

O objetivo destes testes foi separar os efeitos da tensão e da presença do AQ de maneira que as observações feitas não pudessem ser atribuídas ou confundidas com efeitos individuais, uma vez que o ESC resulta da combinação de ambas as variáveis. Os resultados dos testes chamados “brancos” indicaram que a presença isolada das principais variáveis do ESC tem pouca influência na fragilização do material, entretanto apresentam um efeito sinérgico quando atuam simultaneamente.

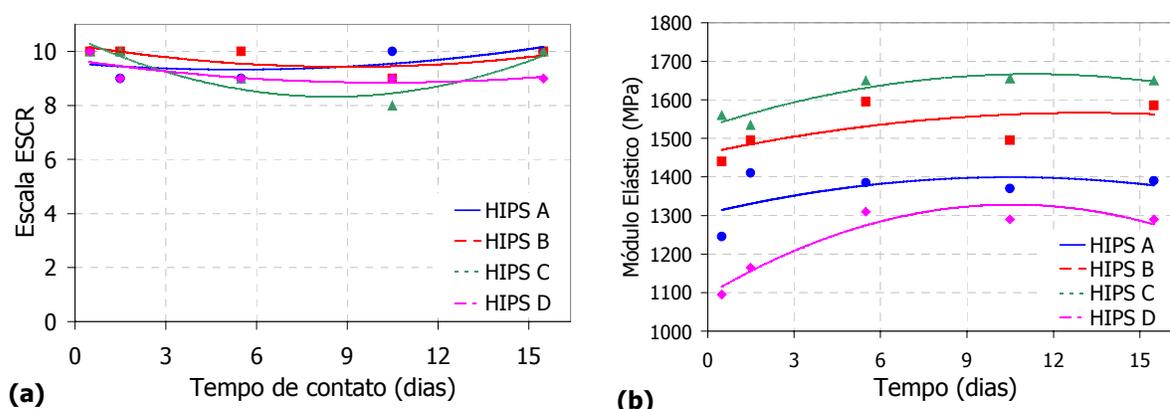


Figura 16: Variação da (a) ESCR das amostras de HIPS em função da ação isolada da margarina de soja a 23 °C e do (b) módulo elástico das amostras de HIPS em função da ação isolada da tensão de 1 MPa a 23 °C

Neste trabalho não foi discutida a relação de parâmetros de solubilidade entre os componentes poliméricos do HIPS (polibutadieno e poliestireno) e os agentes químicos, basicamente em virtude da inexistência de tais valores para as gorduras. É conhecido que quanto mais próximos forem os valores de parâmetro de solubilidade de dois componentes maior será a miscibilidade entre estes. Assim, neste caso, espera-se também que tanto maior será a afinidade ou a extensão do ataque químico sobre o material quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade do HIPS e do agente agressor (107).

Os demais resultados obtidos através da simulação do ataque químico sob diferentes tensões e temperaturas permitiram a discussão da ESCR do HIPS em função de variáveis estruturais e composicionais, bem como da tensão aplicada, da temperatura e do tipo do agente químico utilizado nos testes.

5.1 Influência das variáveis estruturais e composicionais do HIPS

A Tabela 8 apresenta os dados oriundos da caracterização das amostras de HIPS, analisadas como tal. As amostras selecionadas apresentam diferenças pouco significativas comparando-se a massa molar ponderal média da matriz de PS. As amostras de HIPS B (173.000 g/mol) e D (168.000 g/mol) possuem uma massa molar semelhante e superior àquela apresentada pelas amostras de HIPS C (151.000 g/mol) e A (140.000 g/mol), sendo esta a amostra de menor massa molar ponderal média. A polidispersidade das massas molares das amostras é equivalente e apresenta valor em torno de 2. A massa molar do PB não foi determinada porque o seu valor encontra-se alterado em relação ao valor inicial (no processo de produção do HIPS, o PB utilizado apresenta massa molar variável, geralmente da ordem de 300.000 g/mol (72)). Esta alteração ocorre em virtude do entrecruzamento e da graftização parcial, ocorridas durante a produção do HIPS. Não há atualmente um método que possibilite a determinação da massa molar do PB no produto final.

Tabela 8: Características e propriedades das amostras de HIPS

Propriedades	<i>HIPS A</i>	<i>HIPS B</i>	<i>HIPS C</i>	<i>HIPS D</i>
Mw¹ matriz PS (g/mol x 10³)	140	173	151	168
Polidispersidade	2,06	2,1	2,1	2
Fase gel (%)	27,9	23,5	24,3	30,5
Polibutadieno (% em peso)	8,8	8,3	8,6	8,1
% fase gel / % PB	3,2	2,8	2,8	3,7
Índice de inchamento em tolueno	10,2	13,9	13	11,1
Óleo mineral (%)	1,6	1,9	1,1	1,7
Tamanho de partícula de PB (µm)	4,6	4,7	2,9	4,4
Módulo elástico por tração (MPa)	1245	1440	1560	1095
Alongamento na ruptura (%)	40	38	47	50
Índice de fluidez (g/10')	4,8	3,5	4,8	2,6

¹ Mw = massa molar ponderal média

Ainda com relação ao PB, as amostras de HIPS apresentam um conteúdo entre 8 e 9%. A amostra de HIPS A apresenta o maior conteúdo de PB (8,8%) enquanto no outro extremo a amostra de HIPS D apresenta 8,1%. O PB possui um custo maior do que o estireno, sendo estes os componentes básicos utilizados na obtenção do HIPS. Portanto, torna-se fundamental que as propriedades desejadas para o HIPS sejam obtidas utilizando-se o menor conteúdo de borracha possível.

A relação entre a porcentagem de fase gel e o teor de PB é um importante indicativo do volume da partícula de borracha. Valores maiores para esta relação sugerem um maior conteúdo de PS ocluído, utilizando-se um mesmo conteúdo de borracha. Neste aspecto, a amostra de HIPS D possui o maior valor (3,76) para a referida relação, sendo um indicativo do seu alto conteúdo de PS ocluído. As amostras de HIPS B e C apresentaram respectivamente 2,83 e 2,82 como valor para a relação % fase gel / % PB. A amostra de HIPS A possui um conteúdo de PS ocluído que é intermediário ao apresentado pelas demais amostras.

As amostras de HIPS D (30,5%) e A (27,9%) apresentaram o maior conteúdo de fase gel. As amostras de HIPS C e B apresentaram um conteúdo de fase gel próximo a 24%.

O nível de entrecruzamento da borracha no HIPS está representado pelo seu índice de inchamento em tolueno. Este índice tem uma relação inversa com o entrecruzamento da borracha. Quanto mais entrecruzada estiver a borracha presente na partícula, menor será o inchamento em presença de solvente. Em ordem crescente de nível de entrecruzamento da borracha tem-se HIPS B < HIPS C < HIPS D < HIPS A. A medida de entrecruzamento da borracha está intimamente ligada ao conteúdo de fase gel. Em ensaio de inchamento, a retenção do solvente é também afetada pela presença de estruturas graftizadas, sendo que as cadeias entrecruzadas de borracha podem estar ao mesmo tempo graftizadas com PS.

O conteúdo de óleo mineral das amostras de HIPS é bastante semelhante e está situado entre 1,1 (HIPS C) e 1,9% (HIPS B). Desta forma, não foi possível estabelecer uma correlação entre o conteúdo de óleo mineral das amostras de HIPS e a suas respectivas ESCR às gorduras. As amostras de HIPS A e C apresentaram o

maior índice de fluidez (4,8 g/10'), seguidas respectivamente pelas amostras de HIPS B (3,5 g/10') e D (2,6 g/10').

A determinação do TPB apresentou a diferença estrutural mais pronunciada entre as amostras. O HIPS C possui um TPB que é cerca de 1/3 menor do que o TPB das demais amostras. As amostras de HIPS A, B e D apresentaram respectivamente TPB de 4,6, 4,7 e 4,4 μm . As amostras de HIPS B e C apresentaram a maior rigidez, representada pelos seus valores de E. A amostra que apresentou o menor valor de E foi a do HIPS D, seguida da amostra de HIPS A.

A Figura 17 mostra a DTPB das amostras de HIPS obtida através da técnica de espalhamento de luz. As amostras de HIPS A e C possuem uma DTPB mais larga do que as demais amostras de HIPS, com uma contribuição significativa das partículas de tamanho menor do que 0,2 μm . As partículas de borracha que possuem tal tamanho são indesejáveis no HIPS quando a ESCR e/ou a resistência ao impacto é requerida em uma dada aplicação. Entretanto, sabe-se que as partículas dessa ordem de tamanho tendem a conferir um maior brilho ao material do que as partículas maiores.

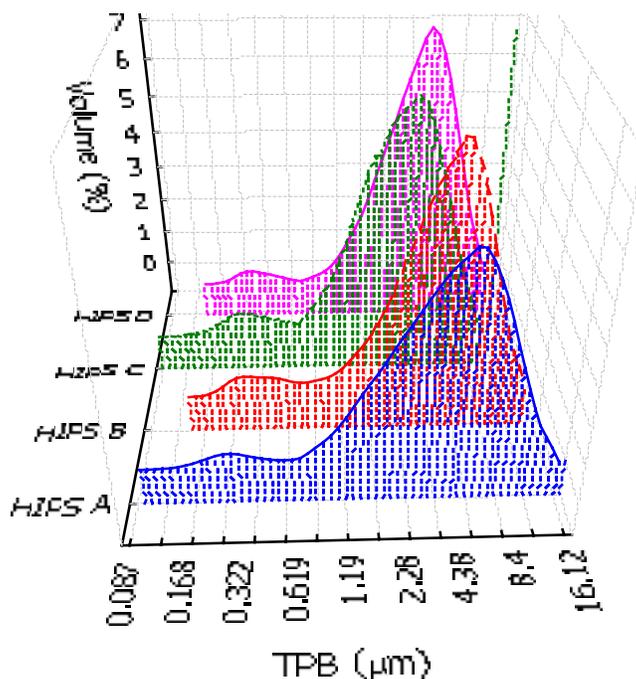


Figura 17: Distribuição de tamanho de partículas de borracha das amostras de HIPS

A formação de uma pequena população de partículas de borracha com tamanho menor do que $1\ \mu\text{m}$ é inevitável durante a obtenção do HIPS, basicamente em virtude das características do processo e da borracha. As amostras de HIPS D e B possuem uma DTPB mais estreita, sendo a amostra de HIPS B a que apresenta a maior população de partículas de borracha com maior tamanho. A amostra de HIPS D apresenta a maior densidade de partículas de borracha com tamanho em torno de $4,5\ \mu\text{m}$. Apenas a amostra de HIPS C apresentou um pico de TPB inferior a $3\ \mu\text{m}$.

A Tabela 9 apresenta os resultados da quantificação dos principais oligômeros formados durante a produção de cada amostra de HIPS e o respectivo conteúdo de estireno monômero não-reagido remanescente nas amostras.

Tabela 9: Principais oligômeros e estireno residual presentes nas amostras de HIPS

Compostos	Unidade	<i>HIPS A</i>	<i>HIPS B</i>	<i>HIPS C</i>	<i>HIPS D</i>
Estireno	ppm	125	435	235	970
Voláteis totais	ppm	180	465	285	1.030
cis difenil ciclobutano (CDCB)	ppm	60	55	70	55
trans difenil ciclobutano (TDCB)	ppm	1.200	850	905	520
Difenil 1-buteno (DB)	ppm	110	125	120	145
Trímero linear	ppm	2.290	1.790	1.970	1.520
Trímero cíclico	ppm	6.390	7.615	6.280	4.900

Comparando-se as amostras, a diferença no conteúdo de oligômeros é mais acentuada para o oligômero TDCB, principalmente entre as amostras de HIPS A (1.200 ppm) e D (520 ppm). A amostra de HIPS D é a que apresenta ainda o menor conteúdo de trímero cíclico (4.900 ppm) e linear (1.520 ppm). Entretanto, o seu conteúdo de estireno residual e voláteis totais (basicamente composto de etilbenzeno) é aproximadamente 6 vezes maior do que o conteúdo de voláteis na amostra de HIPS A. De maneira geral, a amostra de HIPS B apresentou um conteúdo intermediário de oligômeros, estireno e voláteis totais, com exceção do alto conteúdo de trímero cíclico (7.615 ppm). A amostra de HIPS C apresentou valores de estireno residual e oligômeros semelhantes aos apresentados pela amostra de HIPS A.

A quantificação dos oligômeros e principalmente do estireno residual no HIPS é de fundamental importância em virtude da sua larga aplicação como embalagem de alimentos. Existe a possibilidade da migração destes compostos para os alimentos e por esta razão baixos níveis de oligômeros e de estireno residual são requeridos (132-140).

Em resumo, como resultado da caracterização das amostras, a de HIPS A destacou-se pelo baixo conteúdo de monômero residual e voláteis totais, alto conteúdo de fase gel e PB, alto entrecruzamento da borracha e baixa massa molar da matriz de PS. A amostra de HIPS B destacou-se pela alta massa molar da matriz, baixo conteúdo de fase gel e entrecruzamento da borracha, além do elevado TPB médio e uma DTPB com maior população de partículas de borracha de tamanho elevado. A amostra de HIPS C apresentou o menor TPB entre as amostras selecionadas e um baixo conteúdo de PS ocluído e fase gel. A amostra de HIPS D destacou-se pelo elevado conteúdo de fase gel e PS ocluído, além do alto conteúdo de voláteis totais e estireno residual.

As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 mostram a variação da ESCR e do valor do módulo E para as amostras de HIPS selecionadas em função do ataque químico a 1 MPa a 23 °C, ao longo de 15 dias. Os AQs são, respectivamente, a mistura de ácido oleico e azeite de oliva, o creme vegetal, a manteiga, a margarina de milho e a margarina de soja.

Em relação à ESCR das amostras à mistura azeite de oliva/ácido oleico a 23 °C e 1 MPa, mostrada na Figura 18a, a amostra de HIPS B é a que melhor manteve suas características iniciais de alongamento apresentando o melhor índice de resistência após 15 dias de ataque químico sob tensão. As amostras de HIPS A e D apresentaram valores de ESCR semelhantes frente à mistura azeite de oliva/ácido oleico, ao final de 15 dias, apresentando ainda uma tendência de estabilização em uma faixa intermediária de ESCR (valores de 4 a 6 na escala). A amostra de HIPS C apresentou uma tendência de recuperação no alongamento após 10 dias de ataque químico. Além disso, muitos valores na escala de ESCR encontrados para a amostra de HIPS C situam-se na faixa de 4 a 6, valores estes discutidos anteriormente como uma situação intermediária de resistência. Esses fatos dificultam a predição de seu comportamento em uma aplicação real.

Com relação a variação do valor de E, mostrada na Figura 18b, as amostras de HIPS praticamente não apresentaram variações em função do contato com a mistura azeite de oliva/ácido oleico a 23 °C e 1 MPa, comparando-se os valores de E obtidos na caracterização inicial e os medidos após 15 dias de ataque químico. Sugere-se que para o período testado, tal AQ não possui ação nociva, principalmente de plastificação, sobre a matriz de PS.

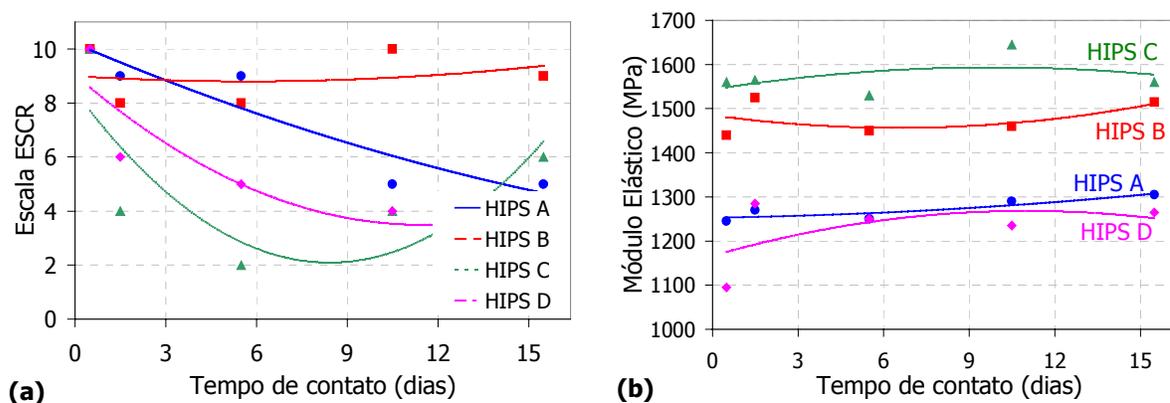


Figura 18: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com a mistura azeite de oliva/ácido oleico 1:1 a 23 °C e 1 MPa

A Figura 19 mostra a variação da ESCR (Figura 19a) e do valor do módulo elástico (Figura 19b) para as amostras de HIPS atacadas com o creme vegetal (a 23 °C e 1 MPa). Mais uma vez a amostra de HIPS B apresentou uma boa ESCR após 5 dias de contato sob tensão, com uma tendência de diminuição da resistência após tal período. As amostras de HIPS C e D apresentaram um decaimento inicial intenso na ESCR e uma recuperação da resistência após 10 dias. A amostra de HIPS A mostrou uma ESCR semelhante à apresentada frente a mistura azeite de oliva/ácido oleico, discutida anteriormente para a Figura 18a.

A variação do valor de E das amostras de HIPS em função do ataque químico com creme vegetal foi similar. De uma maneira geral, as amostras apresentaram um pequeno enrijecimento inicial mostrado pelo aumento do E. A tendência parabólica das curvas de monitoramento do valor de E observada para o HIPS B foi interpretada através de duas etapas diferenciadas: (a) Aumento do E: o AQ solvata as estruturas graftizadas (PS graftizado em PB), diminuindo a interação entre a partícula de borracha e a matriz. Como o valor de E do HIPS resulta da contribuição da borracha e do PS, a diminuição da interação entre as fases maximiza a

contribuição do PS e (b) Diminuição do valor de E: a ação plastificante do AQ sobre a matriz de PS aumenta a distância entre as cadeias.

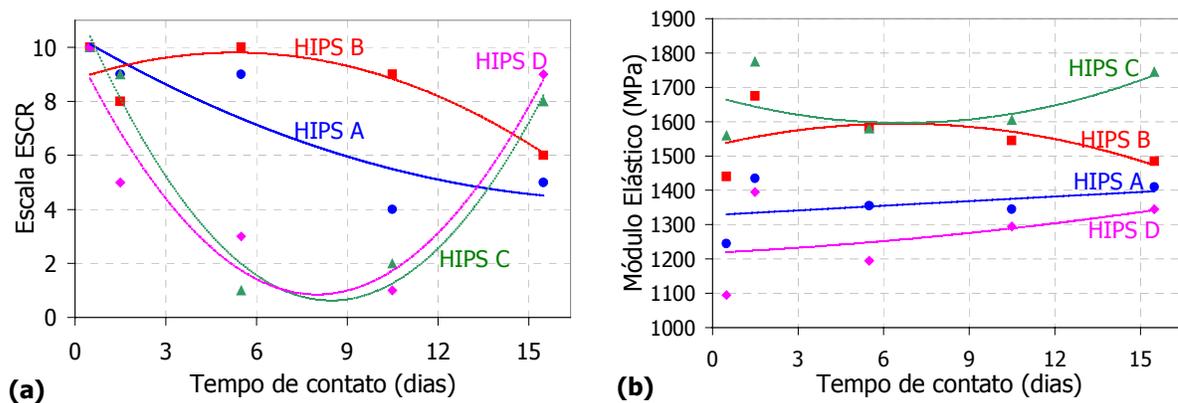


Figura 19: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com creme vegetal a 23 °C e 1 MPa

Essas fases diferenciadas do ESC das amostras de HIPS sobre o valor de E não foi evidenciada para todos os AQs. Entende-se que a etapa (b) de diminuição de E é um processo mais avançado de dano ao material pela ação do AQ do que na etapa (a).

Com exceção do HIPS C, as amostras foram pouco resistentes quando atacadas com a manteiga (a 1 MPa e a 23 °C), conforme mostrado na Figura 20a. A amostra de HIPS C apresentou valores de ESCR mais uma vez situados entre 4 e 6 na escala, entretanto, mostrou uma ESCR superior às demais amostras. Estas, após 5 dias de ataque químico com manteiga apresentaram significativa diminuição no valor de alongamento quando rompidos no teste de tensão x deformação.

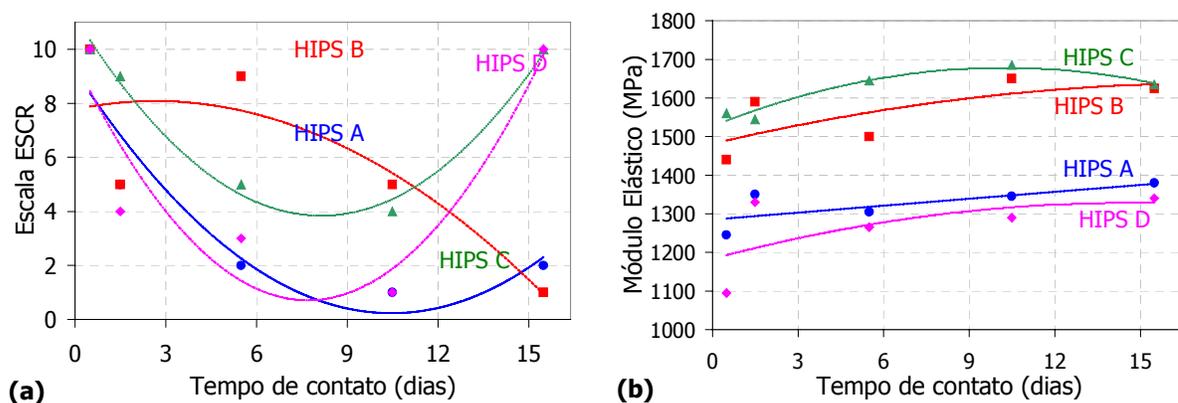


Figura 20: Variação da(a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com manteiga a 23 °C e 1 MPa

A ação da manteiga sobre o valor de E das amostras de HIPS foi muito pequena (Figura 20b). Uma tendência de aumento no seu valor pode ser atribuída principalmente a ação da tensão na orientação das cadeias. Neste caso, um comparativo pode ser feito em relação a Figura 16b, onde foram apresentados os resultados do estudo da influência isolada da tensão nos testes de ESCR das amostras de HIPS.

A Figura 21 mostra a variação da ESCR e módulo elástico com o tempo das amostras de HIPS em contato com a margarina de milho. Os valores de ESCR estão situados preferencialmente em uma região considerada de resistência intermediária (Figura 21a). Uma tendência de recuperação do alongamento residual das amostras após 5 dias em contato com a margarina de milho pode ser observada através do aumento dos valores de ESCR da escala. A amostra de HIPS B mostrou uma menor fragilização pela ação da margarina de milho do que as demais amostras. Com exceção da amostra de HIPS C, a tendência parabólica das curvas de monitoramento do valor de E para as amostras de HIPS mais uma vez foi observada (Figura 21b), entretanto com uma curvatura menor do que a observada nos testes com creme vegetal (Figura 19b). Desta forma, as amostras de HIPS mostraram uma ESCR satisfatória frente a margarina de milho quando tensionadas a 1 MPa e a 23 °C.

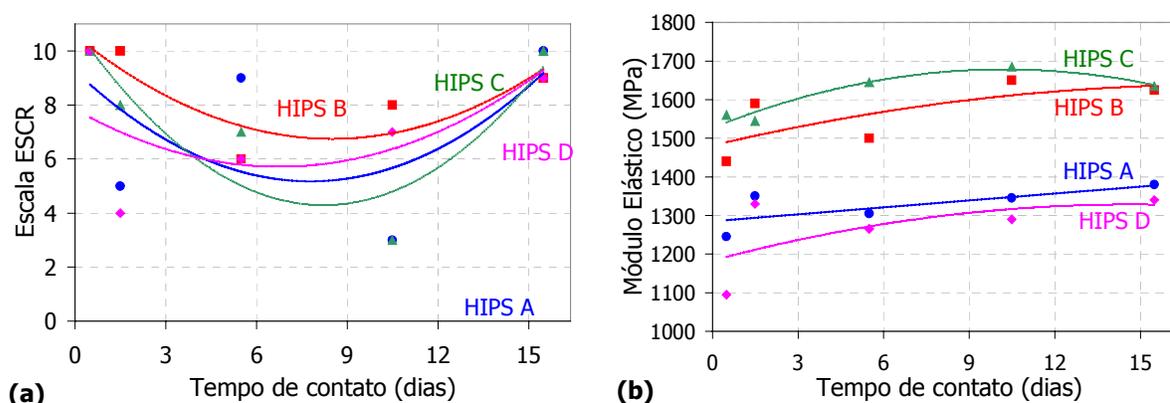


Figura 21: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com margarina de milho a 23 °C e 1 MPa

A Figura 22 mostra a variação da ESCR e módulo elástico das amostras de HIPS frente o AQ margarina de soja. A amostra de HIPS D mostrou uma baixa ESCR, mesmo em curtos tempos de contato com o AQ (Figura 22a). A amostra de HIPS C apresentou uma tendência de queda na ESCR menos acentuada que a amostra de

HIPS D. Ambas as amostras apresentaram uma tendência de recuperação no alongamento após 10 dias, visto pelo aumento no valor de ESCR atribuído através da escala. A amostra de HIPS B foi a de melhor desempenho, seguida pela amostra de HIPS A. Quanto a variação do valor de E das amostras em função do tempo de contato sob tensão com a margarina de soja (Figura 22b), as amostras de HIPS apresentaram apenas um enrijecimento inicial, visto pelo aumento do valor de E.

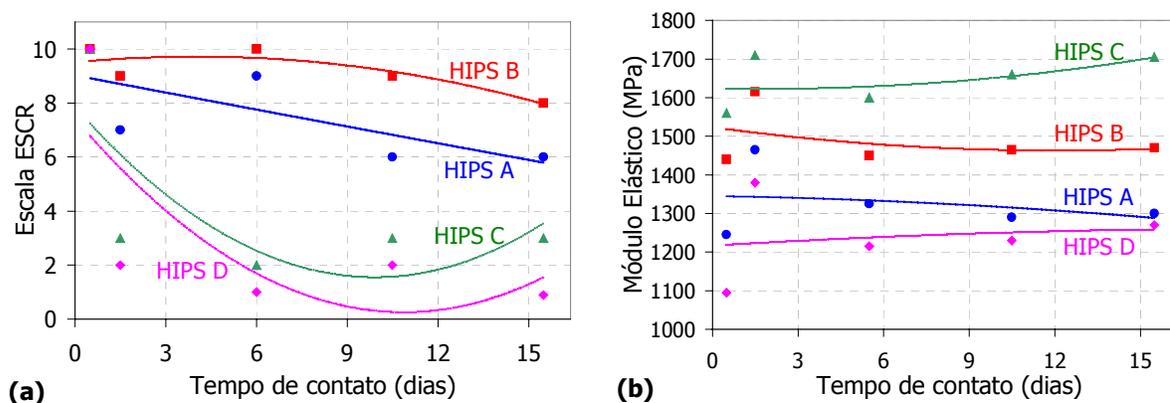


Figura 22: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com margarina de soja a 23 °C e 1 MPa

Nas Figuras 23, 24 e 25 é mostrado o monitoramento da ESCR e do módulo elástico para as amostras de HIPS em função do ataque químico agora a 5 °C e a 1 MPa ao longo de 60 dias (30 dias para a mistura de ácido oleico e azeite de oliva). Os AQs utilizados nestes testes foram, respectivamente, a margarina de soja, o sorvete e a mistura ácido oleico/azeite de oliva.

Diferentemente do resultado apresentado a 23 °C, a amostra de HIPS B não mostrou um bom desempenho frente aos AQs a 5 °C. Apresentou uma tendência praticamente linear de perda no seu alongamento residual, vista pela queda no valor de ESCR da escala, após 60 dias de ataque químico (Figuras 23a, 24a e 25a). Este efeito pronunciado dos agentes químicos sobre a ESCR da amostra de HIPS B a 5 °C não foi acompanhado na mesma intensidade com relação a variação do valor de E (Figuras 23b, 24b e 25b). Atribui-se aos resultados obtidos para a amostra de HIPS B a 5 °C a ação do AQ, o qual causa uma diminuição da interação entre a partícula de borracha e o PS, e não devido a uma ação plastificante deste sobre a matriz de PS. As amostras de HIPS A e D apresentaram os melhores resultados a 5 °C, com um decaimento da resistência mais pronunciado frente ao ataque químico com a

mistura de azeite de oliva/ácido oleico. No teste com a margarina de soja a amostra de HIPS C apresentou um comportamento não muito diferenciado ao apresentado no teste a 23 °C com o mesmo AQ (Figura 22), e os valores de resistência situaram-se na região intermediária da escala de ESCR entre 4 e 6. Ao final de 60 dias de ataque químico com sorvete, tanto a amostra de HIPS C como a de HIPS B apresentaram uma baixa ESCR.

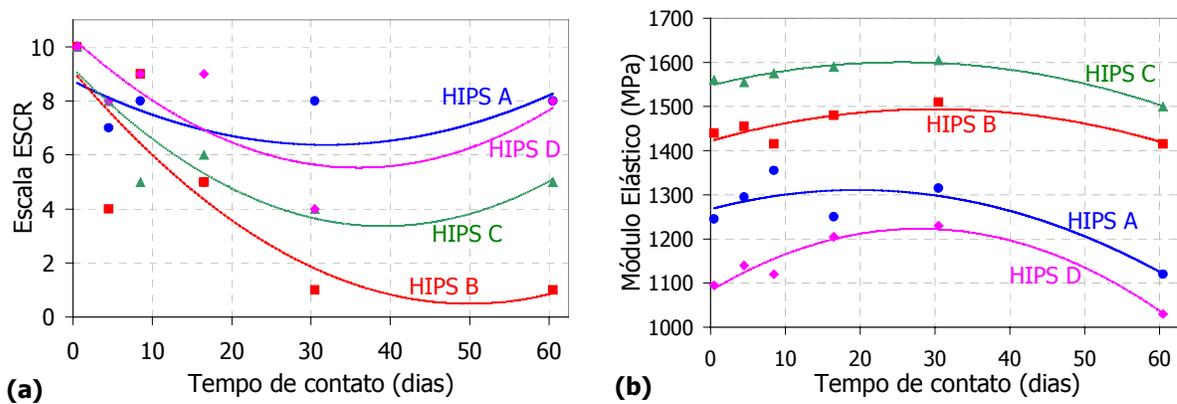


Figura 23: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com margarina de soja a 5 °C e 1 MPa

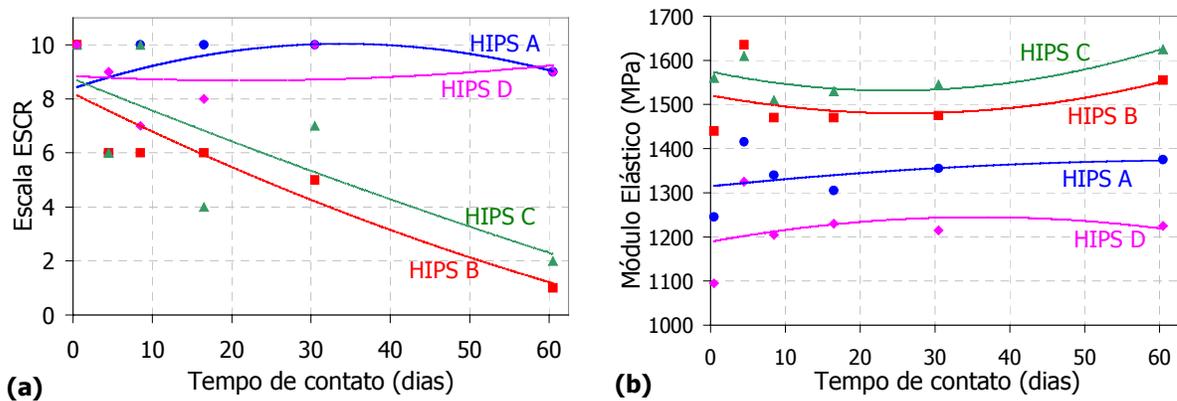


Figura 24: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com sorvete a 5 °C e 1 MPa

Resumindo, pode-se dizer que a amostra de HIPS B apresentou a maior ESCR a 23 °C e que as amostras de HIPS A e D apresentaram ESCR semelhantes entre si e superior às demais amostras quando os testes foram realizados a 5 °C. A amostra de HIPS C apresentou a menor ESCR, independente da temperatura do teste especialmente por apresentar freqüentemente resultados de ESCR situados na faixa

intermediária da escala. O fator temperatura tem extrema importância na predição do comportamento do HIPS frente aos AQs.

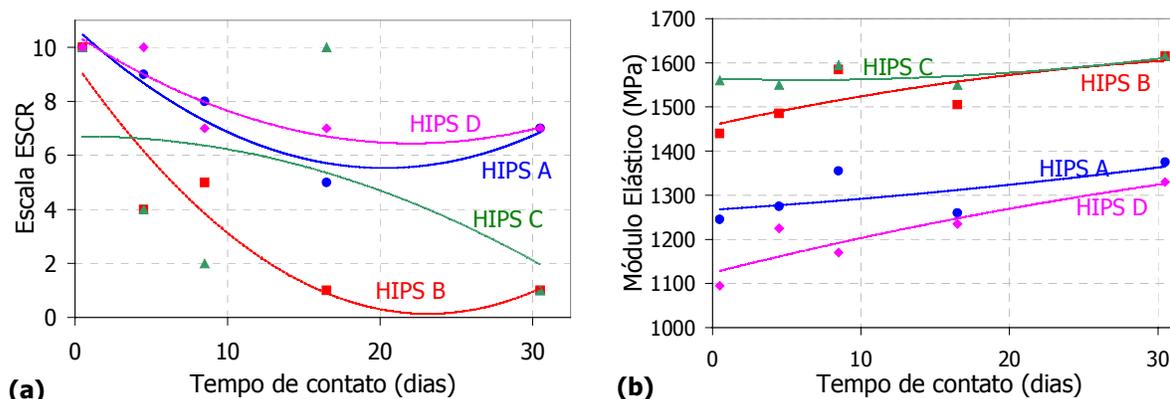


Figura 25: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com uma mistura de azeite de oliva/ácido oleico 1:1 a 5 °C e 1 MPa

A seguir, as principais variáveis estruturais e composicionais determinadas para as amostras de HIPS são discutidas quanto à sua relação com a ESCR observada nos testes com os diferentes AQs.

5.1.1 Tamanho de partícula de borracha

Foram realizadas análises comparativas do TPB antes e após 15 dias de ataque químico a 23 °C e 1 MPa com a margarina de soja. Os resultados foram idênticos, indicando que não houve solubilização parcial da partícula de borracha pela ação do AQ. A amostra de HIPS C é a que possui o menor TPB, apresentando de uma maneira geral a menor ESCR segundo os critérios adotados. O TPB tem importância fundamental na ESCR do HIPS, e para uma alta ESCR frente às gorduras verificou-se que quanto maior o TPB, melhor a resistência do material. Sugere-se que as partículas de borracha atuem como barreiras para as gorduras difundidas do alimento para o material. Uma dificuldade adicional no entendimento da interação e/ou miscibilidade do AQ com as diferentes fases do HIPS (polibutadieno e poliestireno) reside fundamentalmente na inexistência de valores de parâmetro de solubilidade para as gorduras.

A fotomicrografia de MEV das superfícies fraturadas das amostras de HIPS intensamente fragilizadas em função do ataque químico foi semelhante, independentemente do AQ. Este comportamento padrão pode ser observado na

Figura 26, que apresenta uma fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS A rompida após ataque químico a 23 °C e 1 MPa com manteiga.

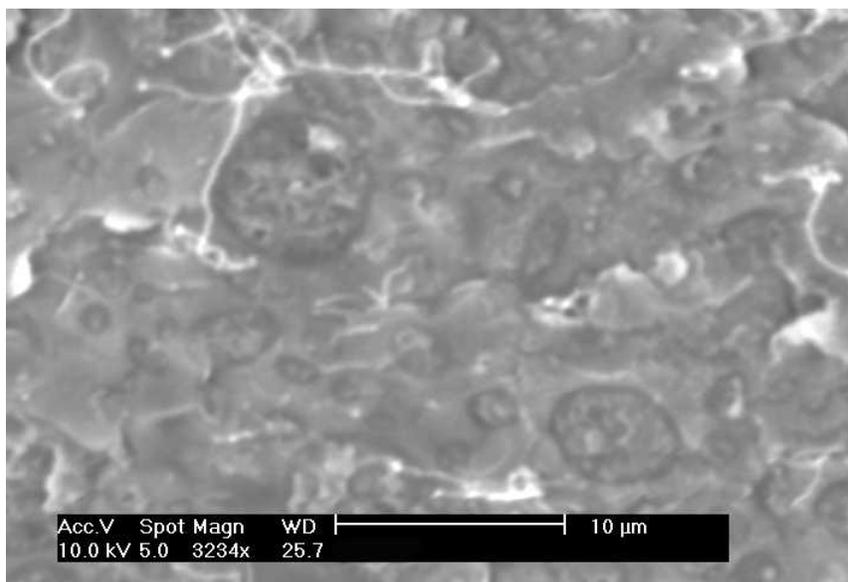


Figura 26: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS A, atacada com manteiga a 1 MPa e 23 °C

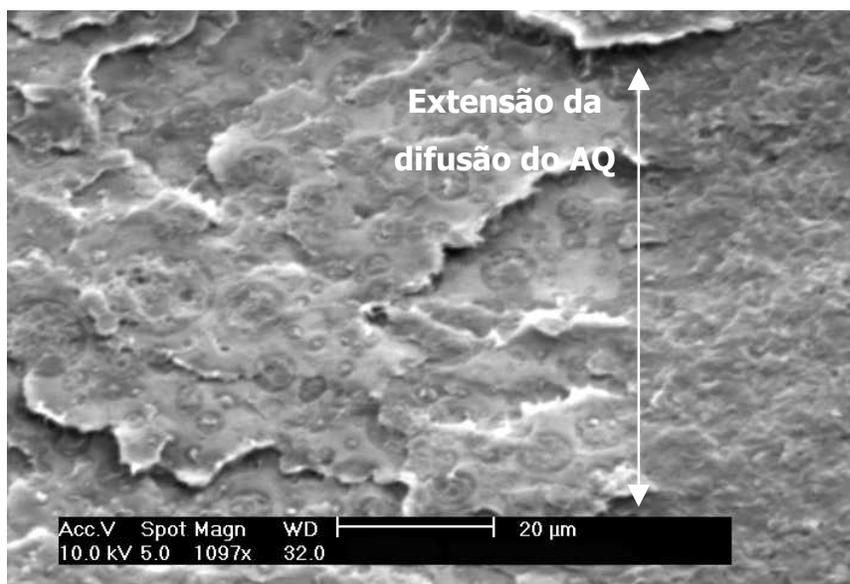


Figura 27: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS B, atacada com margarina de soja a 1 MPa e 5 °C

A fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS B, atacada durante 60 dias com margarina de soja a 1 MPa e 5 °C é mostrada na Figura 27. Uma seta foi traçada no lado direito da fotomicrografia, indicando supostamente a extensão da difusão do AQ (da esquerda para a direita). Na região

ao lado direito da fotomicrografia, não observou-se o mesmo defeito superficial apresentado em uma superfície fraturada fragilmente (região no lado esquerdo da fotomicrografia até a seta). Desta forma, a difusão do AQ é o fator responsável pela fragilização do HIPS, uma vez que a superfície de fratura que não entrou em contato com o AQ não mostrou o mesmo comportamento quando rompida.

A Figura 28 mostra uma fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS D atacada por 15 dias com creme vegetal a 23 °C e 1 MPa, obtida pela ruptura em teste de tensão x deformação. O tamanho do defeito superficial gerado na ruptura, em função do descolamento da partícula de borracha da matriz, é comparável com o tamanho de partícula de borracha obtido na caracterização inicial, situado entre 4 e 5 µm. Diversos defeitos superficiais podem ser visualizados na Figura 28, sendo que um deles foi destacado através de um círculo para facilitar a compreensão. Desta maneira, sugere-se que as moléculas de gordura difundidas através do material ficam retidas na interface entre a partícula de borracha e a matriz de PS, facilitando a formação de poros que irão gerar fissuras até a ruptura do material em um teste de tensão x deformação. A fratura ocorre, portanto, na interface entre as fases que compõe o HIPS.

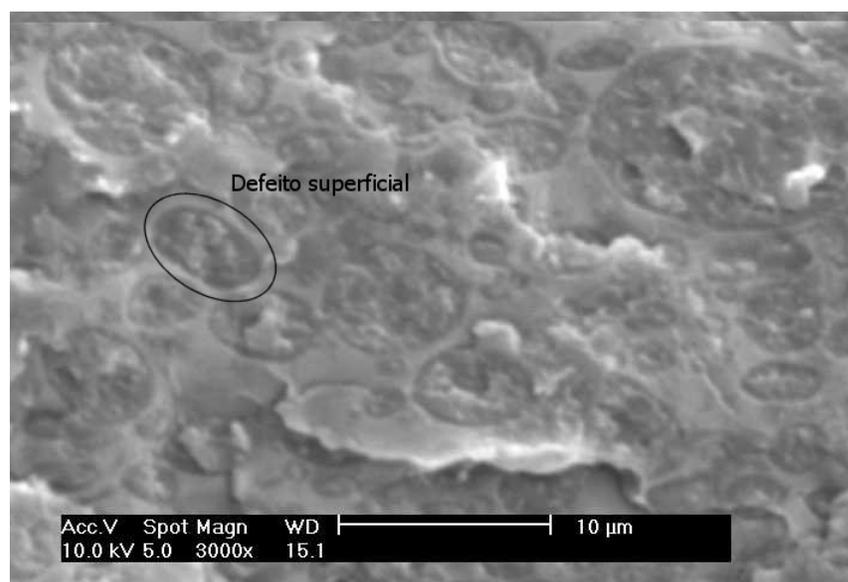


Figura 28: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura da amostra de HIPS D, atacada com creme vegetal a 1MPa e 23 °C

Este padrão de fotomicrografia, visto na Figura 29, já foi anteriormente apresentado (141) para uma amostra de HIPS atacada com solvente orgânico.

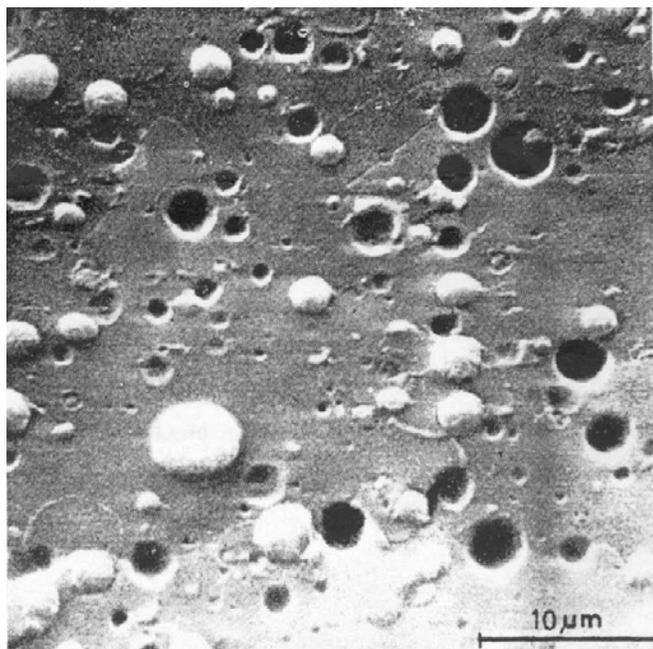


Figura 29: Fotomicrografia de MEV da superfície de fratura de uma amostra de HIPS, atacada com um solvente orgânico (141)

Um interpretação semelhante à considerada neste trabalho foi apresentada pelos autores, citando o descolamento da partícula de borracha e a geração de poros na matriz de PS. A boa qualidade da imagem foi obtida através do tratamento da superfície fraturada com um solvente adequado.

5.1.2 Conteúdo de Fase gel

Foram realizadas análises comparativas de conteúdo de fase gel antes e após 15 dias de ataque químico com margarina de soja a 1 MPa e 23 °C. Os resultados foram idênticos, indicando não haver alteração no conteúdo de fase gel por solubilização da partícula de borracha e/ou das estruturas que a constituem. Conteúdos maiores de fase gel tendem a conferir uma maior ESCR ao HIPS. Entretanto, a 23 °C o conteúdo de fase gel tem menor influência na ESCR do HIPS do que a 5 °C. O fenômeno de ESC no HIPS está intimamente ligado à tendência de fragilização do material pela ação do AQ. Uma possível fratura irá ocorrer preferencialmente na interface entre a matriz de PS e a partícula de borracha. É nessa região que a atuação das cadeias graftizadas de PS em PB tem a maior importância, pois essas estruturas magnificam a adesão entre as fases. A 5 °C, onde os movimentos moleculares são ainda mais restringidos do que à temperatura ambiente, a contribuição das cadeias graftizadas PS-PB é mais intensa e explica a

maior influência do conteúdo de fase gel na ESCR do HIPS em temperaturas menores.

5.1.3 Entrecruzamento da borracha

Conforme discutido anteriormente em **5.1**, a medida de entrecruzamento da borracha está intimamente ligada ao conteúdo da fase gel. Portanto, assim como o conteúdo de fase gel o entrecruzamento da borracha é benéfico à ESCR do HIPS. Entretanto, um excessivo entrecruzamento pode causar o enrijecimento indesejado do material, comprometendo a habilidade da borracha no processo de relaxação da tensão e no incremento de resistência ao impacto do HIPS.

5.1.4 Teor de PB

A importância do percentual de borracha na ESCR do HIPS está diretamente relacionada com a possibilidade da borracha gerar estruturas que contribuam para o conteúdo de fase gel e para a partícula de borracha. A relação entre o teor de PB e a ESCR do HIPS não pode ser avaliada de maneira absoluta e independente, omitindo-se a contribuição das demais variáveis estruturais aqui discutidas. De uma maneira geral, o aumento no conteúdo de borracha é benéfico à ESCR do HIPS às gorduras.

5.1.5 Massa Molar da matriz de PS

A principal relação encontrada entre a ESCR do HIPS e a sua massa molar é que materiais com maior M_w tendem a apresentar uma maior estabilidade nos testes. Entenda-se estabilidade como uma pequena dispersão nos resultados obtidos nos ensaios de tensão x deformação (neste trabalho o resultado final é baseado na contribuição do alongamento na ruptura de 3 CPs atacados quimicamente). Essa constatação é um indicativo da maior confiabilidade na predição de seu comportamento, mesmo que este não seja o desejado. As amostras de HIPS B e D, que possuem a maior massa molar da matriz entre as amostras testadas, apresentaram a menor dispersão de resultados. As amostras de HIPS A e C apresentaram a menor confiabilidade na predição do comportamento quando em uso, especialmente a amostra de HIPS C que além de apresentar baixa massa molar é a amostra com o menor TPB. Portanto, há uma relação direta entre a estabilidade

e a alta massa molar da matriz de PS quando em aplicações que exigem alta ESCR a alimentos gordurosos.

5.1.6 Conteúdo de PS ocluído:

Para um mesmo conteúdo de borracha no HIPS, o aumento do volume da partícula de borracha pode ser obtido através do aumento das oclusões de PS. Sabendo que um TPB maior confere uma maior ESCR ao HIPS frente às gorduras, um alto conteúdo de PS ocluído é requerido.

5.1.7 Conteúdo de oligômeros, voláteis e estireno residual:

Não foi encontrada uma relação direta entre a ESCR das amostras de HIPS e as suas respectivas concentrações de monômero de estireno residual, de etilbenzeno (que representa a maior parte do conteúdo de voláteis totais) e teor dos principais oligômeros. Entretanto, para a aplicação do HIPS em embalagem para alimentos é desejável que a resina apresente o menor conteúdo possível de moléculas que possam difundir da embalagem para o alimento.

A principal preocupação neste sentido é a difusão do monômero de estireno não-reagido. Além de possíveis alterações de gosto e de odor em alimentos, a toxicidade e os níveis aceitáveis de exposição ao estireno têm sido exaustivamente discutidos (142-147).

O baixo conteúdo de estireno residual apresentado pelas amostras de HIPS A e C são aspectos positivos para a aplicação destes materiais em embalagem de alimentos. Nesta linha de raciocínio, a amostra de HIPS D é a menos recomendada, afinal apresentou quase 2% de seu conteúdo total composto por estireno residual e substâncias voláteis (essencialmente etilbenzeno). A amostra de HIPS B apresentou um conteúdo de estireno residual que é intermediário ao apresentado pelas demais amostras.

5.2 Influência da tensão

A influência da tensão aplicada sobre os CPs das amostras de HIPS pode ser observada comparando-se a Figura 22 e a Figura 30. Estas figuras mostram, respectivamente, para tensões de 1 e 4 MPa, a variação da ESCR e do módulo

elástico das amostras de HIPS atacadas com margarina de soja a 23 °C. Na tensão de 1 MPa o monitoramento foi realizado durante 15 dias, enquanto que para 4 MPa o monitoramento foi realizado durante apenas 48 horas. O aumento da tensão aplicada maximizou a fragilização dos CPs das amostras de HIPS em função da ação do AQ. Os CPs ensaiados com margarina de soja a 23 °C em tensões de 1 e 4 MPa apresentaram um formato semelhante de curva do módulo elástico (Figura 22b e Figura 30b), mesmo que comparadas para diferentes intervalos de tempo. Em ambas as tensões, as amostras de HIPS apresentaram uma tendência em aumentar a sua rigidez (visto através do aumento do valor de E) em função do ataque químico sob tensão.

Em relação ao monitoramento da ESCR (Figura 22a e Figura 30a), o aumento da tensão tende a aproximar a ESCR das amostras. Em ensaios a 1 MPa não observou-se a mesma ordem de resistência das amostras ao ESC. Através dos ensaios de tensão x deformação a 1 MPa, é possível a seleção de amostras de HIPS com melhor ESCR para aplicações que envolvam contato com determinados AQs. A diferenciação da ESCR de cada amostra frente ao AQ, que foi claramente observada para a tensão de 1 MPa (Figura 22a), não foi observada a 4 MPa (Figura 30a).

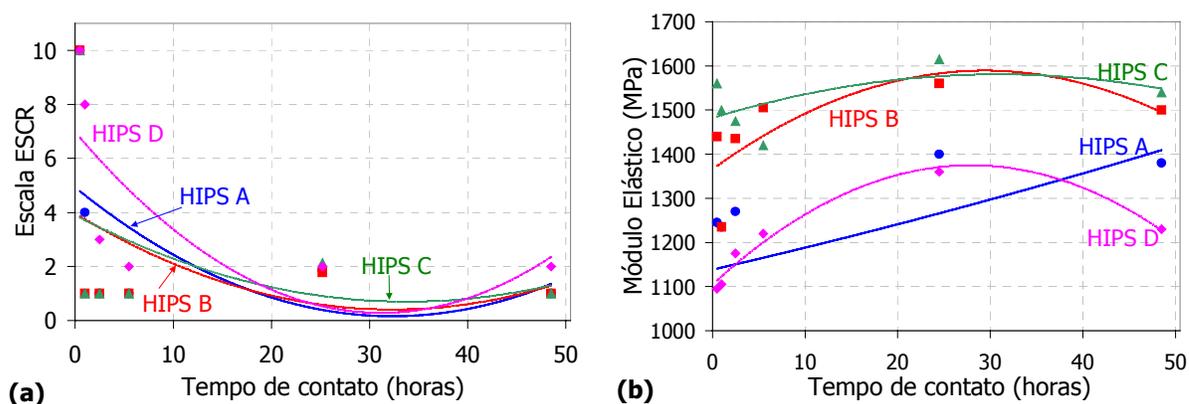


Figura 30: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico de amostras de HIPS em contato com margarina de soja a 23 °C e 4 MPa

Em tensão de 4 MPa, logo na primeira hora de ataque químico, as amostras de HIPS apresentaram uma fragilização intensa. Com exceção da amostra de HIPS D, as demais amostras apresentaram comportamento idêntico e as curvas geradas estão praticamente sobrepostas. A amostra de HIPS D apresentou uma queda menos intensa na ESCR para um pequeno intervalo de tempo, que pode ser

explicada em função de uma maior habilidade desta amostra no processo de relaxação da tensão.

A Figura 31 mostra as curvas de relaxação de tensão para as amostras de HIPS mantidas sob uma deformação constante de 0,005% a 30 °C. Analisando-se as curvas, observou-se que as amostras apresentaram comportamentos distintos em relação a relaxação da tensão. Este dado foi levado em consideração quando as amostras foram submetidas a uma tensão no teste de ESCR (mencionado para a eq. 2). A amostra de HIPS D necessitou uma tensão maior para manter sua deformação em 0,005%. Tal observação assinalou que a amostra de HIPS D possui uma maior habilidade no processo de relaxação da tensão e em níveis mais elevados de tensão este efeito contribuiu para a sua melhor ESCR em um pequeno intervalo de tempo (Figura 30a), em comparação com as demais amostras. De qualquer forma, após 48 horas de ataque químico a amostra de HIPS D apresentou uma ESCR semelhante às demais amostras.

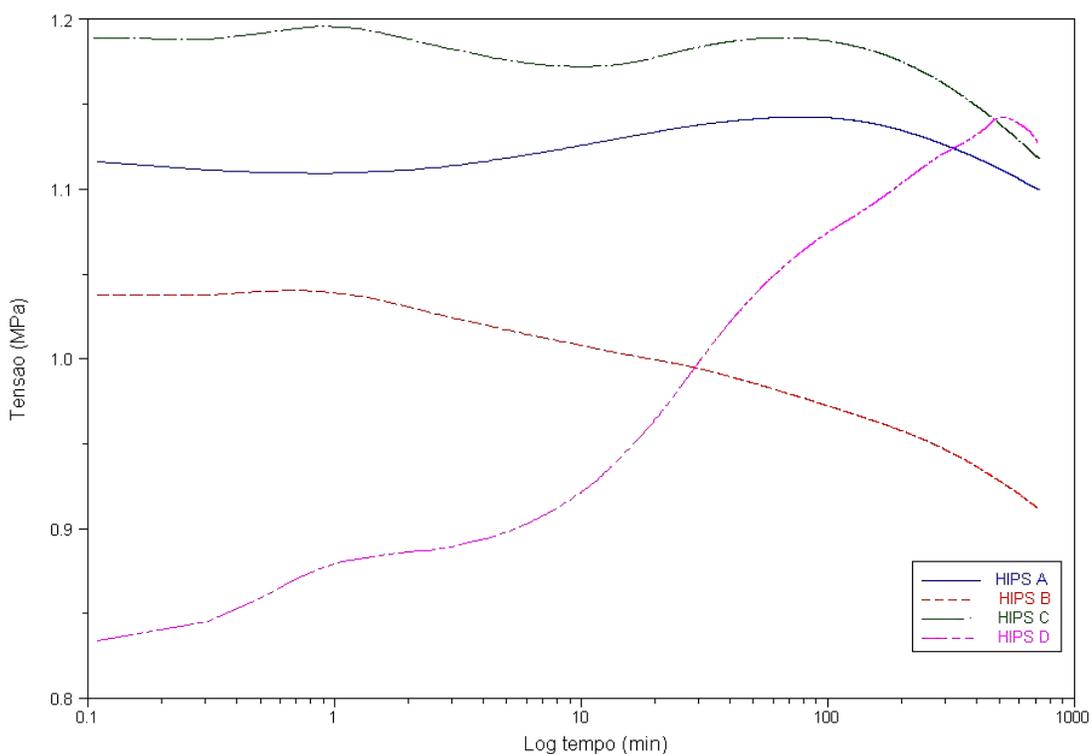


Figura 31: Curvas de relaxação de tensão das amostras de HIPS mantidas sob deformação constante de 0,005% a 30 °C

O formato das curvas de relaxação de tensão obtidas para as amostras de HIPS A e C foi similar (Figura 31). A amostra de HIPS B mostrou ter a menor

eficiência no processo de relaxação da tensão em relação às demais amostras. A magnitude do nível de tensão relacionado a uma deformação de 0,005% é diferenciada para cada amostra de HIPS e é uma consequência de características das suas partículas de borracha, da rigidez da matriz de PS e do conteúdo de PB. A relaxação da tensão no HIPS está também relacionada com a dissipação da tensão aplicada através da formação de fissuras a partir da interface entre a partícula de borracha e a matriz (148).

Os testes realizados com uma tensão de 7,6 MPa foram considerados muito agressivos, havendo uma fragilização intensa das amostras em curtos intervalos de tempo. A amostra de HIPS C, por exemplo, rompeu antes do ensaio de tensão x deformação, ainda no tensionador, cerca de 24 horas após o início do ataque químico com margarina de soja a 23 °C.

O efeito da tensão na ESCR do HIPS pode ser melhor observado na Figura 32, que mostra a variação do valor de E e do alongamento residual (cada ponto corresponde à média aritmética de 3 análises) em função da tensão aplicada para a amostra de HIPS A em contato com margarina de soja, a 23 °C. Para o intervalo entre 1,2 e 1,8 MPa há uma queda mais pronunciada no alongamento residual da amostra.

A difusão do AQ através do material tem como primeiro efeito a diminuição do seu alongamento na ruptura, através da minimização da adesão entre as fases. Desta forma, a deformação plástica promovida pela partícula de borracha é suprimida e o material é rompido sem que ocorra a deformação total das cadeias de borracha. O limite do efeito do ataque químico sobre o HIPS é que este material torne-se tão frágil quanto o PS homopolímero, que não possui borracha na sua composição. Após a deterioração da deformação plástica que seria conferida pela partícula de borracha, um segundo efeito do AQ ocorre sobre a matriz de PS. O AQ interage com as cadeias de PS da matriz, que circundam as partículas de borracha, promovendo a sua plastificação. Assim, a distância entre as cadeias de PS é aumentada e durante um esforço de tração (como em um ensaio de tensão x deformação) será facilitada a formação de poros que poderão resultar na ruptura do material. A formação destes poros estará relacionada com uma energia necessária para a formação de uma nova superfície. Esta energia superficial necessária será

minimizada pela presença do AQ, que possui uma energia de superfície menor do que a do PS (95).

O fenômeno do ESC está ligado à energia necessária para que inicie o processo de difusão do agente agressor através do material. Há uma tensão limite para que se inicie este processo difusional que é determinada pela interação entre o AQ e o material. O valor dessa tensão está condicionado a uma dada condição de temperatura e de tempo. Para a amostra de HIPS A, esta tensão está compreendida no intervalo entre 1,2 a 1,8 MPa, para o tempo de 24 horas e temperatura de 23 °C. É importante ressaltar que esta tensão implica em uma deformação no material.

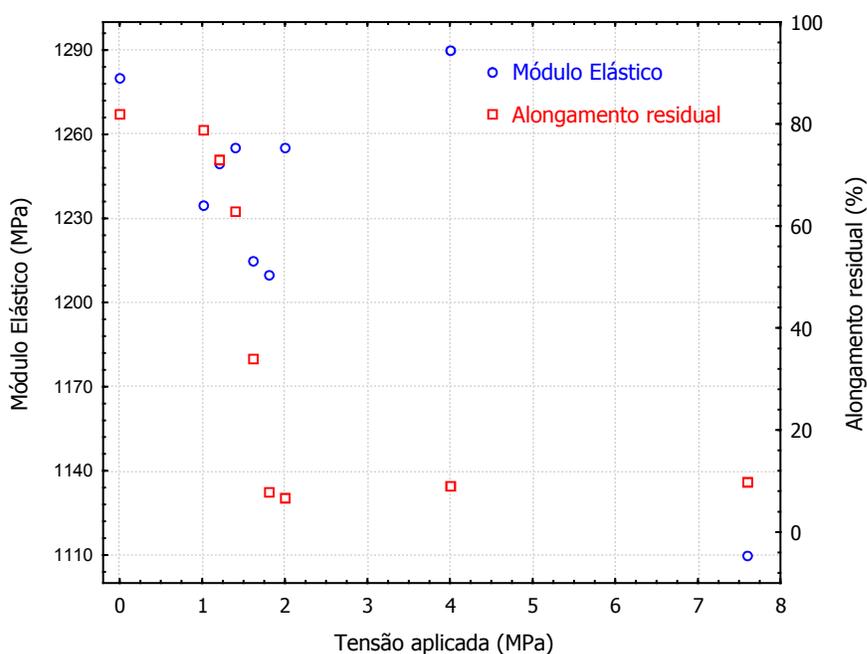


Figura 32: Efeito da tensão sobre o módulo elástico e alongamento residual após 24H (HIPS A, margarina a 23 °C)

5.3 Influência da temperatura

A queda do alongamento residual e a variação no valor de E da amostra de HIPS A em função do acréscimo da temperatura é mostrado na Figura 33 (cada ponto corresponde à média aritmética de 3 medidas). As análises de tensão x deformação foram realizadas em temperatura de 23 °C, após 24 horas de ataque químico a diferentes temperaturas. A margarina de soja foi usada como AQ, enquanto os CPs foram mantidos sob uma tensão de 1 MPa. Verificou-se que ocorreu, simultaneamente, um decaimento do alongamento residual do material e

um aumento do valor de E em função do aumento da temperatura do teste. A baixas temperaturas, o efeito do AQ sobre a amostra de HIPS A foi muito pequeno para o intervalo de tempo estudado. Sugere-se que em temperaturas abaixo de zero o tempo necessário para o início do processo de difusão seja muito grande. Desta forma, o tempo de apenas 24 horas não permitiu a observação do fenômeno de ESC.

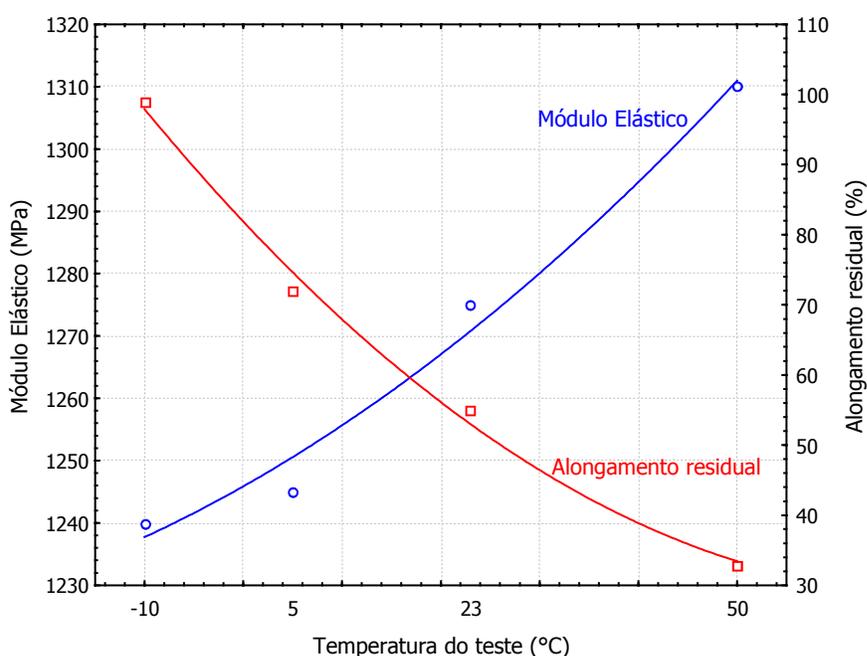


Figura 33: Efeito da temperatura sobre o módulo elástico e alongamento residual após 24 horas (HIPS A, margarina a 1 MPa)

O efeito do aumento da temperatura sobre o valor de E da amostra de HIPS A é diferente do observado para a tensão (Figura 32). Enquanto o aumento da tensão promove uma pequena diminuição do seu módulo elástico (aproximadamente de 1250 para 1150 MPa, após 24 horas de ataque químico com margarina de soja a 23 °C), o aumento da temperatura contribui para um aumento do valor de E da amostra (aproximadamente de 1250 para 1300 MPa, após 24 horas de ataque químico com margarina de soja a 1 MPa).

Na discussão do efeito da tensão sobre a ESCR do HIPS (ver 5.2), a ação do AQ foi dividida em duas etapas distintas. Baseado nessas etapas, pode-se dizer que a ação plastificante do AQ sobre a matriz de PS não foi observada no estudo da influência da temperatura sobre a ESCR do HIPS. O aumento do valor de E

observado em função do aumento da temperatura está relacionado exclusivamente com a diminuição na interação entre a partícula de borracha e a matriz de PS. Assim, a contribuição da matriz de PS no valor do E medido foi acrescida em função da menor transferência de energia entre as fases. Semelhante ao efeito da tensão, houve uma diminuição no alongamento residual da amostra.

Após 24 horas de ataque químico a 50 °C, cerca de 40% do alongamento residual da amostra de HIPS A foi mantido, sem que uma fragilização intensa fosse observada. Comparando-se este valor com o alongamento residual de aproximadamente 50% obtido em temperatura de 23 °C, pode-se afirmar que o aumento de duas vezes no valor da temperatura não foi acompanhado de uma fragilização do material na mesma proporção.

Comparando-se ainda as Figuras 22a e 23a, que mostram respectivamente a variação da ESCR de amostras de HIPS em contato com margarina a 23 °C e a 5 °C sob tensão de 1 MPa, percebe-se que a amostra de HIPS B apresentou uma baixa ESCR a 5 °C mas uma alta ESCR a 23 °C. De maneira contrária, a amostra de HIPS D apresentou alta ESCR em temperatura de 5 °C e baixa ESCR a 23 °C. As amostras de HIPS A e C apresentaram menor variação de resultados em função da temperatura, segundo o método proposto.

Um raciocínio semelhante ao proposto para a influência da tensão na ESCR do HIPS, baseado unicamente na energia necessária para a difusão do AQ, poderia ser aplicado para explicar a influência da temperatura. Entretanto, um fator adicional torna a discussão um pouco mais ampla para a questão da temperatura do teste. O processo de fissuramento da matriz de PS, característico do ESC, está relacionado com a diferença no coeficiente de expansão térmica entre a borracha e o PS e a sua ocorrência é benéfica ao processo de resistência ao ESC. A borracha tende a comprimir o PS dissipando a tensão através da formação de inúmeras fissuras através da matriz de PS, dificultando a ocorrência de uma fratura frágil. Esse fator é fortemente influenciado pela temperatura do teste, uma vez que em temperaturas mais elevadas a borracha tende a aumentar ainda mais a compressão sobre a matriz de PS.

Em função do efeito provocado pela diferença no coeficiente de expansão térmica entre as fases, o aumento da temperatura do teste não pode ser usado como meio de acelerar a determinação da ESCR do HIPS.

A ESCR do HIPS depende, portanto, da temperatura e é diferenciada a influência desta sobre cada material, como pode ser visto na Figura 34, a qual apresenta a variação da ESCR das amostras de HIPS em função do logaritmo do tempo de contato com margarina de soja e a mistura de ácido oleico e azeite de oliva a 5 e a 23 °C, sob tensão de 1 MPa.

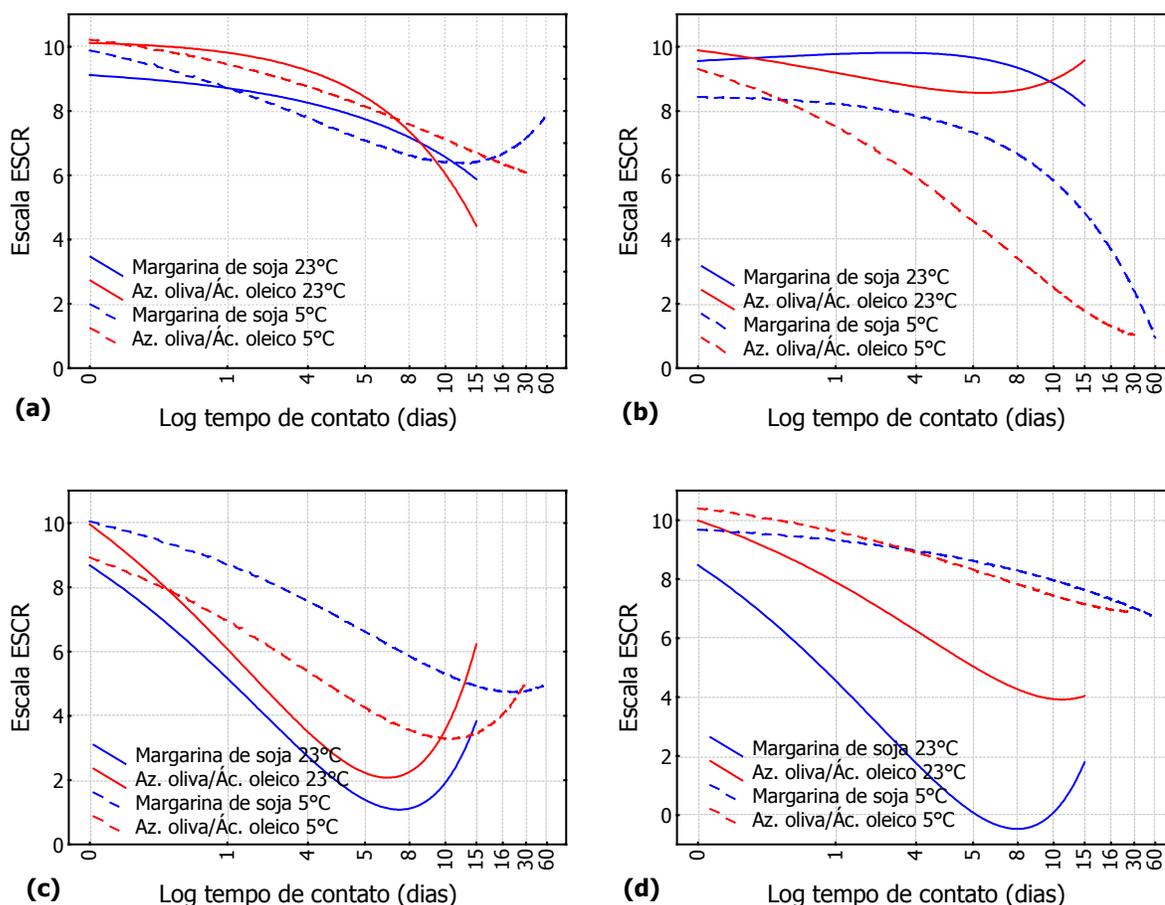


Figura 34: Variação da ESCR das amostras de (a) HIPS A, (b) HIPS B, (c) HIPS C e (d) HIPS D em contato com margarina de soja e mistura azeite de oliva/ácido oleico a 23 °C e a 5 °C e 1 MPa

O efeito da temperatura sobre a amostra de HIPS A (Figura 34a) foi muito pequeno. Em contraste, a amostra de HIPS B (Figura 34b) apresentou uma ESCR aos Aqs completamente diferente em função da temperatura. A 23 °C essa amostra apresentou uma boa performance de ESCR em relação aos Aqs, não verificada para

a temperatura de 5 °C. As amostras de HIPS C (Figura 34c) e D (Figura 34d) ao contrário, apresentaram uma melhor performance a 5 °C do que a 23 °C.

5.4 Influência do tipo e do teor de gordura

5.4.1 Ataque químico a 5 °C

A influência do tipo e do teor de gordura sobre a ESCR das quatro amostras de HIPS, mantidas a 5 °C, pode ser avaliada através das Figuras 35, 36, 37 e 38. Essas figuras mostram respectivamente a variação da ESCR e do valor de E das amostras de HIPS A, B, C e D em contato com margarina de soja, azeite de oliva/ácido oleico e sorvete, em função do tempo de contato. Os testes foram realizados sob tensão de 1 MPa ao longo de 60 dias.

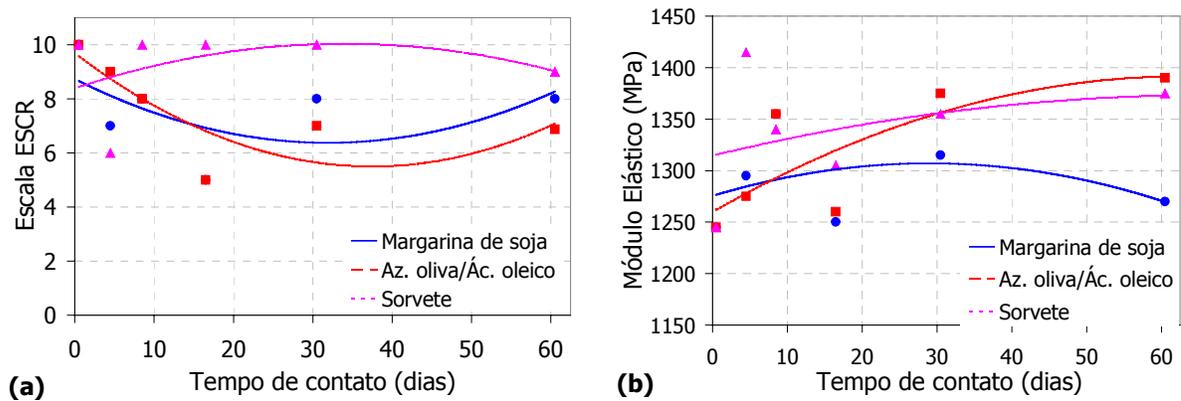


Figura 35: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS A em função do tipo de agente químico gorduroso, a 5 °C e 1 MPa

Comparando-se as Figuras 35b, 36b, 37b e 38b, verifica-se que somente a amostra de HIPS D apresentou uma variação mais intensa do módulo com o tempo de contato. Apesar do formato parabólico da curva de monitoramento do módulo elástico em função do ataque químico com sorvete e margarina de soja, ao final de 60 dias o valor de E foi semelhante ao obtido na caracterização inicial da amostra. Para todas as amostras a mistura de azeite de oliva e ácido oleico promoveu um aumento praticamente linear do valor do módulo, o qual foi mais intenso para a amostra de HIPS D.

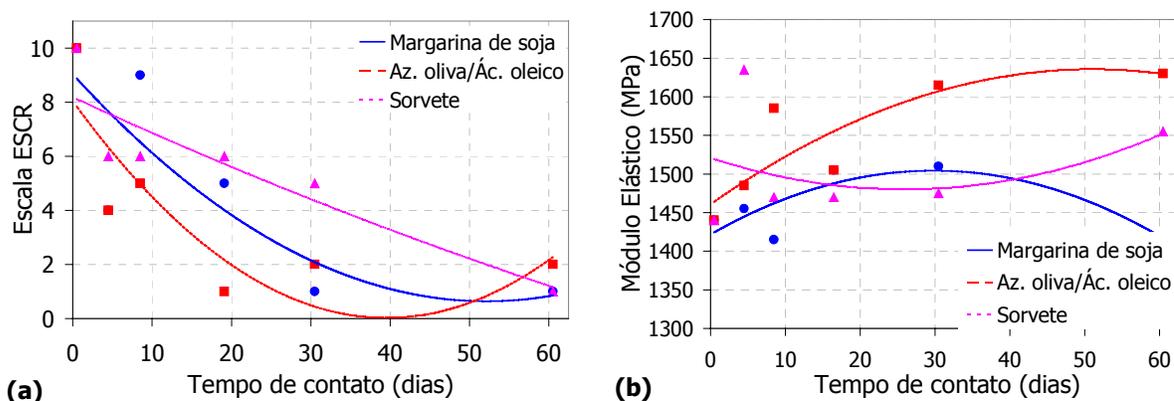


Figura 36: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS B em função do tipo de agente químico gorduroso, a 5 °C e 1 MPa

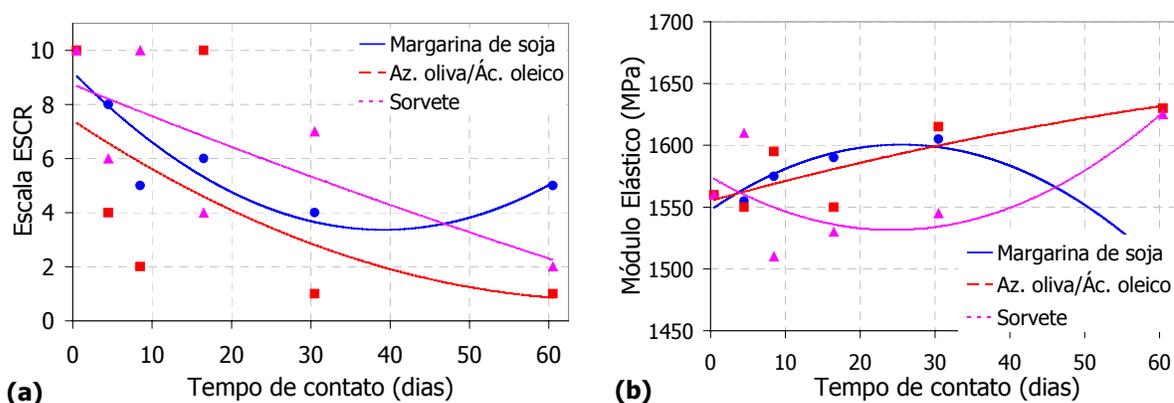


Figura 37: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS C em função do tipo de agente químico gorduroso, a 5 °C e 1 MPa

As amostras de HIPS B (Figura 36a) e C (Figura 37a), ao final de 60 dias em contato com os AQs a 5 °C, apresentaram respectivamente uma ESCR baixa e uma ESCR intermediária. Mesmo contendo cerca de apenas 8% de gordura o sorvete promoveu uma perda de alongamento das amostras (vista pela queda dos valores da escala de ESCR) que é comparável à promovida pela margarina de soja e pela mistura azeite de oliva/ácido oleico. O sorvete possui um conteúdo de gordura aproximadamente nove vezes menor do que a margarina, entretanto, a gordura presente no sorvete é majoritariamente de origem animal (gordura do leite). A margarina de soja e a mistura azeite de oliva/ácido oleico contêm basicamente gorduras de origem vegetal. Portanto, as gorduras de origem animal foram mais agressivas às amostras HIPS do que as de origem vegetal.

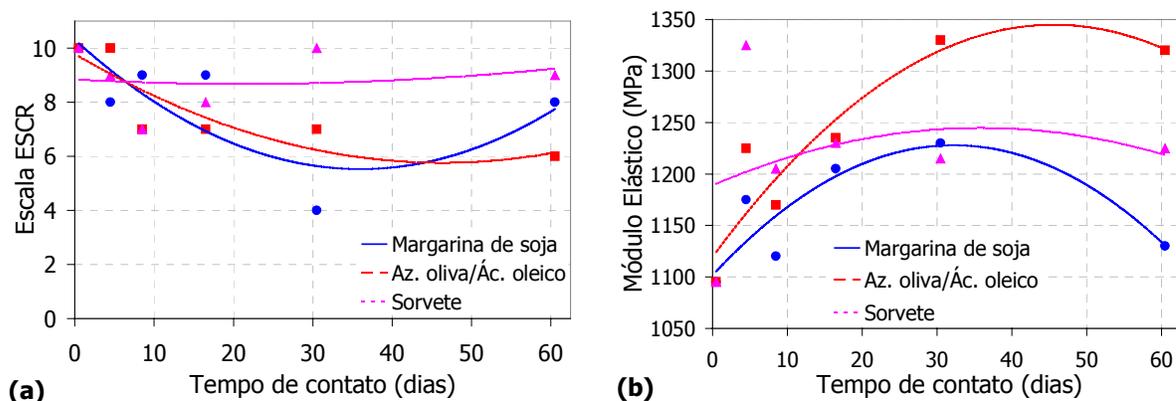


Figura 38: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS D em função do tipo de agente químico gorduroso, a 5 °C e 1 MPa

Apesar da variação do módulo elástico, a amostra de HIPS D apresentou ao longo do tempo uma boa performance em relação à sua ESCR, comprovada pelos valores da escala de ESCR na Figura 38a. Fato semelhante com relação à ESCR foi observado para a amostra de HIPS A (Figura 35a).

5.4.2 Ataque químico a 23 °C

A influência do tipo e do teor de gordura na ESCR das quatro amostras de HIPS estudadas pode ser avaliada nas Figuras 39, 40, 41 e 42. As figuras mostram, respectivamente, a variação da ESCR e do valor de E das amostras de HIPS A, B, C e D em contato com margarina de soja, azeite de oliva/ácido oleico, manteiga, creme vegetal e margarina de milho. Os testes foram realizados sob tensão de 1 MPa ao longo de 15 dias. Observa-se claramente que a influência dos AQs é diferenciada para cada amostra, não havendo a mesma ordem de grandeza de resistência em função do AQ. O principal critério para discussão que segue é o valor de ESCR e de E apresentado pelas amostras após 15 dias de ataque químico.

O monitoramento da ESCR das amostras de HIPS A (Figura 39a) e B (Figura 40a) em contato com o creme vegetal e a manteiga mostraram que ao final de 15 dias estes foram os AQs mais agressivos aos materiais, apesar do creme vegetal conter um teor de gordura (40%) bem inferior ao contido na margarina de soja (70%).

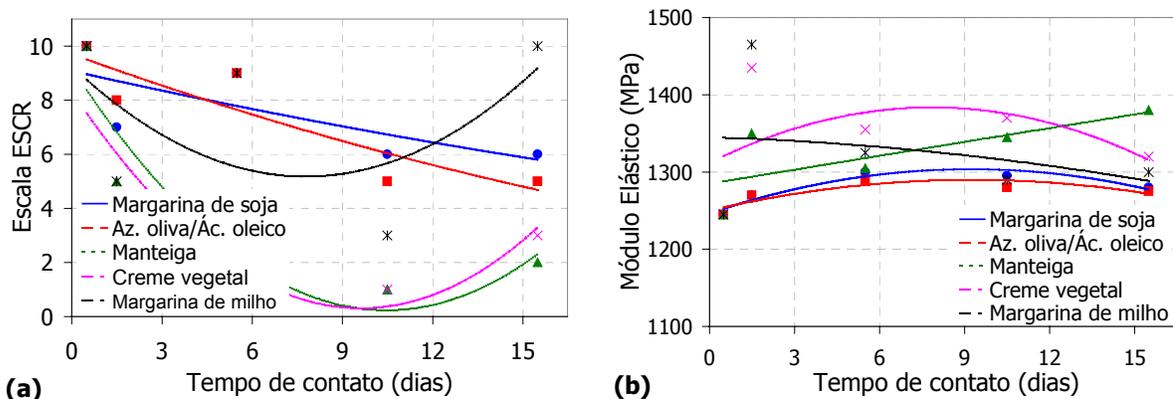


Figura 39: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS A em função do tipo de agente químico gorduroso, a 23 °C e 1 MPa

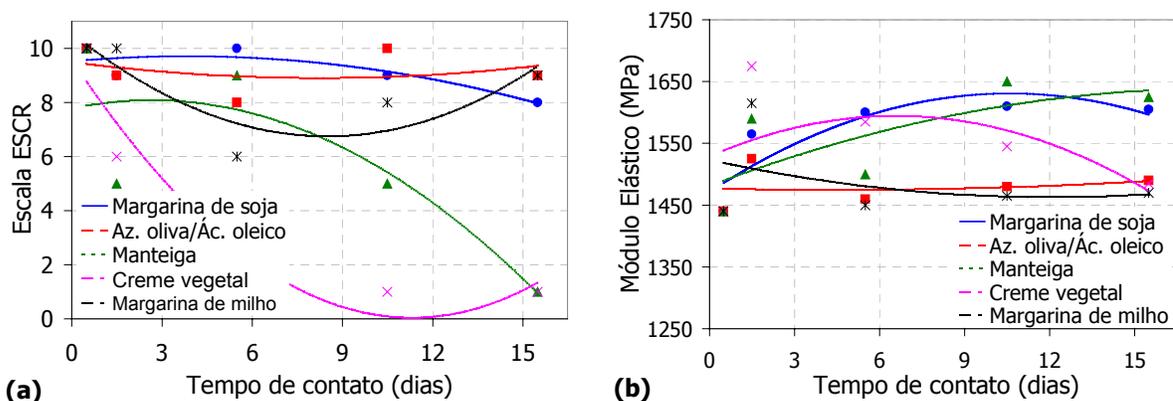


Figura 40: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS B em função do tipo de agente químico gorduroso, a 23 °C e 1 MPa

A partir do 5º dia em contato com o creme vegetal, ambas as amostras apresentaram uma intensa fragilização. Este comportamento observado durante o monitoramento da ESCR das amostras em contato com creme vegetal foi acompanhado também pela variação dos seus respectivos valores de módulo (Figura 39b e Figura 40b), segundo as distintas etapas anteriormente propostas em função da difusão do AQ. Resumidamente, propõe-se que em uma primeira etapa o AQ minimize a interação entre as fases e em uma segunda etapa promova a plastificação da matriz.

Até o 5º dia de ataque químico, a amostra de HIPS B apresentou uma ESCR média à manteiga, entretanto apresentou-se fragilizada e com uma baixa ESCR ao final de 15 dias de ataque químico sob tensão. Ao final de 15 dias, a amostra de HIPS B apresentou uma alta ESCR aos AQs margarina de milho, margarina de soja e

à mistura de azeite de oliva e ácido oleico. Em relação a este dois últimos AQs, ao final de 15 dias a amostra de HIPS A mostrou ter uma ESCR intermediária (valores entre 4 e 6 na escala de ESCR do HIPS), com uma clara tendência de fragilização. Quando em contato com a margarina de milho, logo após o primeiro dia de ataque químico a ESCR da amostra de HIPS A apresentou-se em uma região intermediária, seguida de uma recuperação de alongamento residual após o décimo dia, vista através do aumento no valor de ESCR da escala.

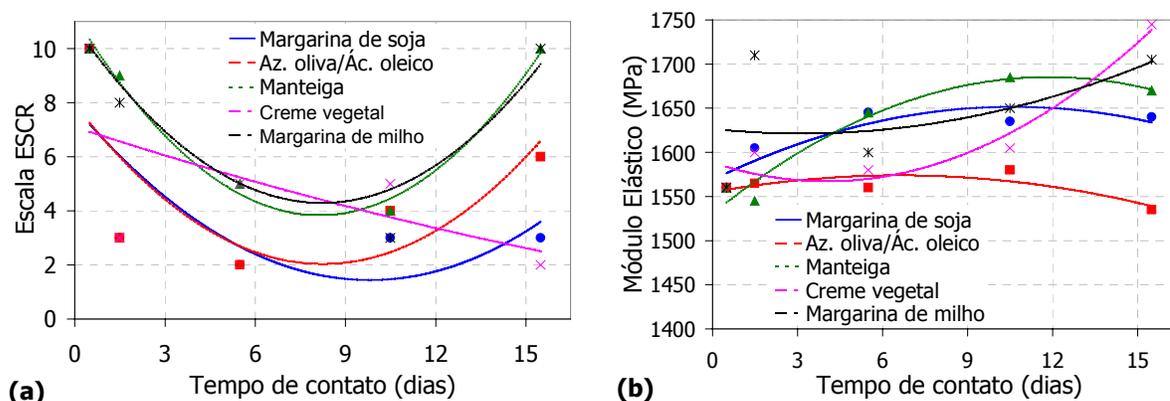


Figura 41: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS C em função do tipo de agente químico gorduroso, a 23 °C e 1 MPa

A amostra de HIPS C mostrou diversos valores de ESCR em uma região intermediária de resistência (Figura 41a) e uma leve tendência de aumento no valor do E (Figura 41b). Esta tendência de enrijecimento foi mais pronunciada com a manteiga, a margarina de milho e o creme vegetal. Mostrou também uma tendência da recuperação da sua ESCR após 10 dias de ataque químico, fato que não foi acompanhado por alteração significativa no seu componente elástico.

Semelhante ao HIPS C, a amostra de HIPS D apresentou tendência de recuperação da ESCR após aproximadamente 10 dias de ataque químico (Figura 42a), quando atacada quimicamente pelos AQs a 23 °C e 1 MPa. Em comparação com as amostras de HIPS A (Figura 39a) e B (Figura 40a), apresentou a menor ESCR em relação à margarina de soja. O valor do E medido ao longo de 15 dias em função do ataque químico apresentou de uma maneira geral uma tendência de aumento (Figura 42b).

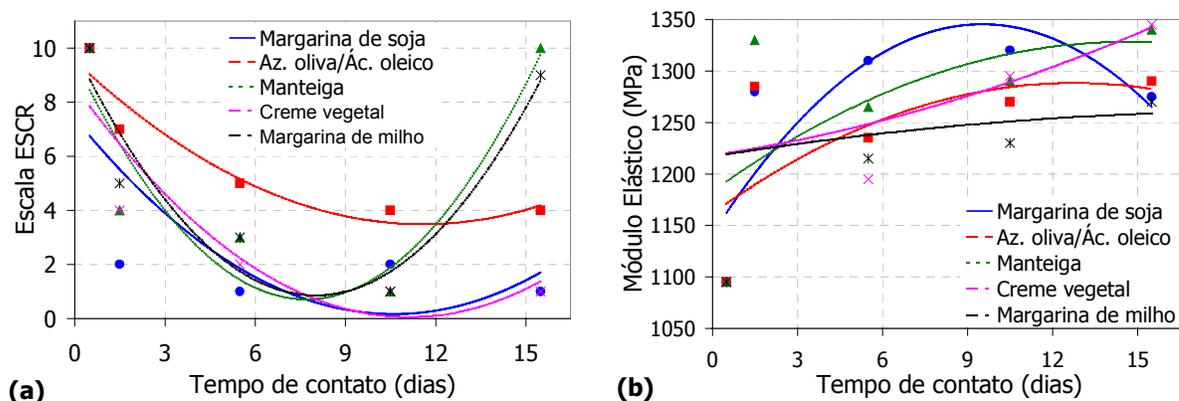


Figura 42: Variação da (a) ESCR e do (b) módulo elástico do HIPS D em função do tipo de agente químico gorduroso, a 23 °C e 1 MPa

Com base nas observações realizadas em função do ataque químico às amostras de HIPS, conclui-se que o tipo de gordura, e não necessariamente a sua quantidade no alimento, é o fator preponderante para um maior ataque químico ao HIPS.

A ESCR de cada amostra de HIPS aos AQs é diferenciada e, além das variáveis composicionais e estruturais do HIPS, é extremamente influenciada pela origem da gordura contida no alimento. À temperatura ambiente, a manteiga de uma maneira geral foi o AQ mais agressivo às amostras de HIPS. A agressividade deste AQ pode estar relacionada com o fato de ser composto essencialmente de gordura de origem animal, ou seja, gordura com alto teor de ácidos graxos saturados. A manteiga possui cerca de 80% de gordura na sua composição, sendo a metade deste conteúdo composto por gorduras de cadeia saturada, segundo as informações do próprio fabricante.

As margarinas também contêm na sua composição uma pequena quantidade de gordura de origem animal em função da adição de leite em pó a emulsão de gordura (118). Entretanto, este teor de gordura saturada é muito menor do que o contido na manteiga. Por este motivo, as amostras de HIPS foram menos atacadas pelas margarinas do que pela manteiga. Ainda segundo informações de fabricantes, a margarina de soja utilizada como AQ neste trabalho contém cerca de 35% de polinsaturados, 45% de monoinsaturados e 20% de saturados.

A mistura entre ácido oleico e azeite de oliva, composta por um óleo de origem vegetal, mostrou ser um AQ de agressividade média apresentando o menor efeito sobre o valor do E das amostras de HIPS. O azeite de oliva contém basicamente gorduras monoinsaturadas (124).

O ataque químico sobre as amostras de HIPS tem como principal efeito a diminuição da interação entre a partícula de borracha e a matriz de PS. Levando-se em conta a proposta de que as moléculas de gordura do AQ irão se alocar preferencialmente nas interfaces entre a partícula de borracha e o PS, sugere-se que a afinidade entre tais moléculas e a borracha seja de fundamental importância no processo de ESC.

Basicamente, as gorduras de origem animal diferem das de origem vegetal por apresentar um maior conteúdo de ácidos graxos com cadeia carbônica sem insaturações. As moléculas de PB por sua vez mantêm na cadeia principal uma insaturação, independente de estarem graftizadas ou entrecruzadas. É plausível que a similaridade da estrutura química entre as moléculas de PB e as moléculas de gordura insaturada (de origem vegetal) contribua para uma melhor dispersão e portanto homogeneização destas cadeias moleculares quando ambas estiverem em contato. Nesta mesma linha de raciocínio, as moléculas de gordura que apresentam cadeia carbônica saturada terão uma menor afinidade com as estruturas presentes na interface entre a partícula de borracha e o PS. Como efeito desta baixa afinidade, parte das moléculas de gordura saturada irão migrar ou manter-se na fase vítrea de PS. Desta forma, explica-se a diminuição do valor do módulo elástico das amostras de HIPS: as moléculas de gordura saturada migram para a matriz de PS aumentando a distância entre as cadeias poliméricas (efeito plastificante). Em contrapartida, as moléculas insaturadas promovem uma solvatação em torno das cadeias de PB insaturadas, minimizando a eficiência da transferência da energia entre o PS e a partícula de borracha.

6 CONCLUSÕES

A maior resistência ao *environmental stress cracking* (ESCR) do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) frente às gorduras mostrou ser dependente da temperatura, da tensão (que está relacionada a uma deformação no material), do tipo de agente químico e das características composicionais e estruturais do material.

A amostra de HIPS B, com maior massa molar ponderal média da matriz e tamanho de partícula de borracha (TPB) e menor conteúdo de fase gel, apresentou maior ESCR aos agentes químicos a 23 °C, enquanto as amostras de HIPS A e D, com menores valores de massa molar ponderal média da matriz e TPB e maior conteúdo de fase gel, destacaram-se pela boa performance a 5 °C.

Altos valores de tamanho de partícula de borracha, massa molar ponderal média da matriz de poliestireno (PS), conteúdo de borracha, conteúdo de fase gel e entrecruzamento do polibutadieno favoreceram positivamente a ESCR do HIPS frente às gorduras.

O conteúdo de fase gel e o entrecruzamento da borracha apresentaram uma influência maior na ESCR do HIPS às gorduras a 5 °C do que a 23 °C. Para que se tenha um mesmo nível de resistência do HIPS em ambas as temperaturas, deverá haver um maior conteúdo de fase gel para compensar a menor mobilidade dos segmentos de cadeia da borracha no HIPS a ser utilizado a 5 °C.

O processo de *environmental stress cracking* do HIPS pode ser relacionado com a difusão do agente químico através da matriz de PS, sendo o fenômeno da difusão o principal responsável pelo aumento da velocidade de propagação das fissuras.

A difusão do agente químico através do material promoveu como primeiro efeito a diminuição do alongamento na ruptura das amostras de HIPS, pela minimização da adesão entre as suas fases e, desta forma, a deformação plástica da partícula de borracha foi suprimida e o material rompido antes da deformação total das regiões borrachosas. Um segundo efeito do agente químico sobre a matriz do HIPS é a interação deste com as cadeias de PS da matriz promovendo a sua plastificação, afetando basicamente o módulo elástico do material.

A influência da temperatura sobre a ESCR do HIPS tem origem na diferença no coeficiente de expansão térmico entre as suas fases. Assim, testes que visam simular o comportamento do material em uma dada aplicação, devem ser feitos na temperatura real de uso. O artifício comumente utilizado para aceleração dos testes ESCR, uma correlação entre o fenômeno e o aumento da temperatura, não deve ser estendido ao HIPS.

O tipo de gordura, e não necessariamente a sua quantidade no alimento, foi o fator preponderante para um maior ou menor ataque químico ao HIPS.

As gorduras saturadas foram mais agressivas ao HIPS do que as gorduras mono e polinsaturadas. A similaridade da estrutura química entre as moléculas de polibutadieno e as moléculas de gordura insaturada contribuíram para uma melhor interação entre ambas.

A diminuição do valor de módulo elástico das amostras de HIPS pela ação das moléculas de gordura saturada pode ser atribuída a um efeito plastificante sobre a matriz de PS. As moléculas insaturadas, por sua vez, solvatam as cadeias de polibutadieno insaturadas, minimizando a eficiência da transferência da energia entre o poliestireno e a partícula de borracha.

Nenhuma das amostras de HIPS testadas apresentou uma ESCR que justifique a sua aplicação em embalagem de alimentos gordurosos, basicamente porque o nível de fragilização das amostras foi extremamente dependente da temperatura do teste.

Baseado nos resultados obtidos sugere-se que um HIPS indicado para a embalagem de alimentos gordurosos, independentemente da temperatura de aplicação, deve apresentar as seguintes características:

- tamanho de partícula de borracha próximo a 5 μm ;
- massa molar da matriz de PS próxima a 200.000 g/mol;
- conteúdo de fase gel próximo a 30%, com alto nível de entrecruzamento da borracha;
- Conteúdo de borracha entre 8 e 9%.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação de parâmetros reacionais visando a obtenção de um HIPS com alta ESCR às gorduras, com características composicionais e estruturais sugeridas na conclusão deste trabalho. Avaliação de sua ESCR às gorduras saturadas e insaturadas.
- Incorporação de novos elastômeros à matriz de PS, visando obter um HIPS com alta ESCR às gorduras.
- Desenvolvimento de metodologia visando a quantificação da graftização em HIPS e a determinação da massa molar do PS ocluído e graftizado (projeto submetido e aprovado junto ao CNPq – Processo nº 477324/2001-0).
- Avaliação da influência do PS ocluído nas partículas de borracha e do grau de entrecruzamento e graftização desta nas propriedades dinâmico mecânicas da fase gel em HIPS.
- Determinação dos parâmetros de solubilidade dos agentes químicos e discussão da ESCR do HIPS em relação a tais agentes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.XI (3), p.158, 2001.
- 2 PENG, F. M. Polybutadiene hydroperoxide by singlet oxygen: Its grafting and morphology in polystyrene matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.31, p.1827-1842, 1986.
- 3 GUPTA, V.K.; BHARGAVA, G.S.; BHATTACHARYYA, K.K. Studies on mechanism of grafting of polystyrene on elastomer backbone. **Journal of Macromolecular Science**, v.A16 (6), p. 1107-1116, 1981.
- 4 ESTENOZ, D.A. et al. Bulk polymerization of styrene in presence of polybutadiene: calculation of molecular macrostructure. **Journal of Applied Polymer Science**, v.59, p.861-885, 1996.
- 5 MOLAU, G.E.; KESKKULA, H. Heterogeneous polymer systems. IV. Mechanism of rubber particle formation in rubber-modified vinyl polymers. **Journal of Polymer Science: Part A-1**, vol.4, p.1595-1607, 1966.
- 6 TOEKES, B. Devolatilization process. Patente Americana n. 3,311,676, 1967.
- 7 BUCKNALL, C.B. **Toughened Plastics**. London: Applied Science Publishers, 1977.
- 8 OSTROMISLENSKY, I. I. Process for manufacturing plastic compositions and products obtained thereby. Patente Americana n. 1,613,673, 1927.
- 9 MUI, E.T.C. et al. Interaction of polymerization conditions, structural variables, and mechanical properties of rubber-modified plastics produced from bulk polymerized styrene/poly(butadiene-co-styrene). **Journal of Applied Polymer Science**, vol.27, p.1395-1407, 1982.
- 10 SARDELIS, K.; MICHELS, H.J.; ALLEN, G. Toughened polystyrene containing high cis-1,4-polybutadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.28, p.3255-3268, 1983.

-
- 11 ECHTE, A.; HERMANN, G. Impact-resistant thermoplastic molding material. Patente Americana n. 4,493,922, 1985
- 12 PERKINS, H.L.; WILSON, R.W. High gloss, high impact polystyrene composition. Patente Americana n. 6,011,117, 2000.
- 13 LAVENGOOD, R.E. Methods for preparing a monoalkenyl aromatic polyblend having a dispersed rubber phase as particles with a bimodal particle size distribution. Patente Americana n. 4,214,056, 1980.
- 14 SCHRADER, D.; SODERQUIST, M.E.; HEIRES, M.D. Rubber modified polystyrene. Patente Americana n. 5,491,195, 1996.
- 15 AERTS, L.M.; VAN NUFFEL, C.T.E.; ALLE, N. Process for the preparation of rubber-reinforced monovinylidene aromatic polymers. Patente Americana n. 5,240,993, 1993.
- 16 INNOVA, HIPS Process Operating Manual, 1999.
- 17 PENG, F.M. Polybutadiene grafting and crosslinking in high-impact polystyrene bulk thermal process. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.40, p.1289-1302, 1990.
- 18 FISCHER, M.; HELLMAN, G.P. On the evolution of phase patterns during the high-impact-modified polystyrene process. **Macromolecules**, v.29, p.2498-2509, 1996.
- 19 JIANG, M.; HUANG, X.; YU, T. Phase separation in blends of homopolymer and graft copolymer based on styrene and butadiene. **Polymer**, v.24, p.1259-1266, 1983.
- 20 CHOI, J.H.; AHN, K.H.; KIM, S.Y. Effects of the degree of graft on the tensile and dynamic behaviour of high impact polystyrene. **Polymer**, v.41, p.5229-5235, 2000.
- 21 SODERQUIST, M. E. & DION, R. P. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2^aed., v.16, 1989. p. 88-97.
- 22 BREDEWEG, C.J.; DENNIS, K.S.; LYONS, C.E. Transparent impact-resistant polystyrene structure. Patente Americana n. 4,100,227, 1978.

-
- 23 RUFFING, N. R. et al. Process for making graft copolymers of vinyl aromatics compounds and stereospecific rubbers. Patente Americana n. 3,243,481, 1966.
- 24 JEOUNG, H.G. et al. Interpretation of morphology and rubber-phase particle size distribution of high impact polystyrene, **Polymer-Korea**, vol.25 (5), p.744-753, 2001.
- 25 OKAMOTO, Y. et al. Impact improvement mechanism of HIPS with bimodal distribution of rubber particle size. **Macromolecules**, v.24, p.5639-5644, 1991.
- 26 COOK, D.G.; RUDIN, A.; PLUMTREE, A. The use of latex rubber-modified polystyrene as a model system for HIPS: effect of particle size. **Journal of Applied Polymer Science**, v.48, p.75-84, 1993.
- 27 GILBERT, D.G.; DONALD, A.M. Toughening mechanisms in high impact polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.21, p.1819-1823, 1986.
- 28 BROWN, H.R. et al. New mechanisms for craze toughening of glassy polymers. **Macromolecules**, v.22, p.1002-1004, 1989.
- 29 ARGON, A.S. et al. A new mechanism of toughening glassy polymers. 2. Theoretical approach. **Macromolecules**, v.23, p.3975-3982, 1990.
- 30 OKAMOTO, Y.; MIYAGI, H.; MITSUI, S. New cavitation mechanism of rubber dispersed polystyrene. **Macromolecules**, v.26, p.6547-6551, 1993.
- 31 CIGNA, G. et al. An approach to yielding and toughness in rubber-modified thermoplastics. . **Journal of Applied Polymer Science**, v.44, p.505-520, 1992.
- 32 YOKOUCHI, M.; UCHIYAMA, H.; KOBAYASHI, Y. Tensile and impact behavior of drawn polystyrene and high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.3007-3018, 1982.
- 33 SOCRATE, S.; BOYCE, M.C.; LAZZERI, A. A micromechanical model for multiple crazing in high impact polystyrene. **Mechanics of Materials**, v.33, p.155-175, 2001.
- 34 KESKKULA, H.; SCHWARZ, M.; PAUL, D.R. Examination of failure in rubber toughened polystyrene. **Polymer**, v. 27, p.211-216, 1986.

-
- 35 TANG, C.Y. et al. Experimental study on stable growth of crack and craze damage in HIPS under tension at room temperature. **Polymer Testing**, v.20, p.241-251, 2001.
- 36 MAESTRINI, C.; MONTI, L.; KAUSCH, H.H. Influence of particle-craze interactions on the sub-critical fracture of core-shell HIPS. **Polymer**, v.37, p.1607-1619, 1996.
- 37 KAUSCH, H.H.; PLUMMER, C.J.G. The role of individual chains in polymer deformation. **Polymer**, v.35 (18), p.3848-3857, 1994.
- 38 TANG, C.Y.; TAI, W.H.; LEE, W.B. Modeling of damage behaviours of high impact polystyrene. **Engineering Fracture Mechanics**, v.55 (4), p.583-591, 1996.
- 39 TAI, W.H.; LEE, W.B.; TANG, C.Y. Damage analysis of crack tip zone in high impact polystyrene. **Engineering Fracture Mechanics**, v.56 (5), p.615-621, 1997.
- 40 YOKOUCHI, M.; UCHIYAMA, H.; KOBAYASHI, Y. Effect of tensile strain rate on the mechanical properties of polystyrene and high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.25, p.1007-1015, 1980.
- 41 DAGLI, G.; ARGON, A.S.; COHEN, R.E. Particle-size effect in craze plasticity of high-impact polystyrene. **Polymer**, 36, v.36 (11), p.2173-2180, 1995.
- 42 CASTELLANI, L.; MAESTRINI, C. Rubber-like tensile behaviour of yielded high-impact polystyrene. **Polymer**, v.31, p.2278-2286, 1990.
- 43 TURLEY, S.G.; KESKKULA, H. Effect of rubber-phase volume fraction in impact polystyrene on mechanical behaviour. **Polymer**, v.21, p.466-468, 1980.
- 44 SILBERBERG, J., HAN, C.D. The effect of rubber particle size on the mechanical properties of high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.22, p.599-609, 1978.
- 45 CIGNA, G.; LOMELLINI, P.; MERLOTTI, M. Impact thermoplastics: combined role of rubbery phase volume and particle size on toughening efficiency. **Journal of Applied Polymer Science**, v.37, p.1527-1540, 1989.

-
- 46 MAESTRINI, C. et al. Sub critical advance vs. Impact fracture on high impact polystyrene with different second phase volume contents and structures. **Journal of Materials Science**, v.34, p.6045-6061, 1999.
- 47 MAESTRINI, C.; PISONI, K.; KAUSCH, H.H. On the elastic properties of rubber toughened styrenics. **Journal of Materials Science**, v.31, p.3249-3257, 1996.
- 48 BARBOSA, R.V. et al. Efeito da adição de copolímero graftizado nas propriedades mecânicas e reológicas de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.Jan-Mar, p.37-40, 1995.
- 49 WOAN, D.; HABIBULLAH, M.; SAUER, J.A. Fatigue characteristics of high impact polystyrene. **Polymer Reports**, vol.22, p.699-701, 1981.
- 50 MAGALHÃES, A.M.L.; BORGREVE, R.J.M. Contribution of the process to the toughness of rubber-modified polystyrene. **Macromolecules**, v.28, p.5841-5851, 1995.
- 51 TRIFONOVA, D.; VASILENA, S. Rubber-modified polystyrene compositions. **Journal of Materials Science**, v.27, p.3657-3661, 1992.
- 52 WU, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening. **Polymer**, v.26, p.1855-18638, 1985.
- 53 MAESTRINI, C. et al. Particle entrapping by crazes in HIPS. **Polymer**, v.33 (7), p.1556-1558, 1992.
- 54 PIORKOWSKA, E.; ARGON, A.S.; COHEN, R.E. Size effect of compliant rubbery particles on craze plasticity in polystyrene. **Macromolecules**, v.23, p.3838-3848, 1990.
- 55 DOMPAS, D.; GROENINCKX, G. Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. A criterion for internal rubber cavitation. **Polymer**, v.35, p.4743-4749, 1994.
- 56 CORREA, C.A.; SOUSA, J.A. Rubber particle size and cavitation process in high impact polystyrene blends. **Journal of Materials Science**, v.32, p.6539-6547, 1997.

-
- 57 KATIME, I.; QUINTANA, J.R.; PRICE, C. The formation of butyl-rubber modified polystyrene. **Materials Letters**, v.23, p.173-175, 1995.
- 58 BUBECK, R.A. et al. Modes of deformation in rubber-modified thermoplastics during tensile impact. **Journal of Materials Science**, v.26, p.6249-6259, 1991.
- 59 CORREA, C.A.; HAGE JR., E. On the use of energy-filtering transmission electron microscopy for analysis of unstained multiphase polymer systems. **Polymer Communications**, v.40, p.2171-2173, 1999.
- 60 CORREA, C.A. Caracterização de polímeros multifásicos. Parte 1. Processamento e morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.Jan/Mar, p.24-33, 1995.
- 61 HALL, R. A. Measurement of rubber particle fraction in high-impact polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.25, p.183-186, 1990.
- 62 LACOSTE, J. et al. Polybutadiene content and microstructure in high impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.59, p.953-959, 1996.
- 63 BATES, F.S.; COHEN, R.E.; ARGON, A.S. Dynamic mechanical properties of polystyrene containing microspherical inclusions of polybutadiene: influence of domain boundaries and rubber molecular weight. **Macromolecules**, v.16, p.1108-1114, 1983.
- 64 KOSTOV, G.I; KOMITOV, P.G; NIKOLOVA, Z.G. Application of I.R.-compensation technique for study of the oxidation degree of high impact polystyrene. **European Polymer Journal**, v.21 (6), p.561-564, 1985.
- 65 KOSTOV, G.I et al. Application of an i.r.-compensation technique for studying the composition and structure of high impact polystyrene. **European Polymer Journal**, v.23 (10), p.753-755, 1987.
- 66 DONALD, A.M.; KRAMER, E.J. Craze initiation and growth in high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.3729-3741, 1982.
- 67 SALOMONS, G.J. et al. Small-angle X-ray scattering study of craze formation and dynamics in thermoplastics. **Macromolecules**, v.32, p.1264-1270, 1999.

-
- 68 BUBECK, R.A. et al. Modes of deformation in rubber-modified thermoplastics during tensile impact. **Journal of Materials Science**, v.26, p.6249-6259, 1991.
- 69 BUBECK, R.A. et al. Real-time small-angle X-ray scattering of high-impact polystyrene during tensile impact as a function of deformation rate. **Polymer Communications**, v.27, p.357-360, 1986.
- 70 CORREA, C. A. **Structure-properties relationships in rubber toughened polystyrene**, Cranfield UK, 1993, 212p. Tese de Doutorado, Cranfield University.
- 71 DONALD, A.M.; KRAMER, E.J. Craze initiation and growth in high-impact polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.3729-3741, 1982.
- 72 BAYER GROUP, Rubber as impact modifiers for plastics. Catálogo de borrachas.
- 73 ALZANDI, S. et al. Some considerations on the second phase structure in high impact polystyrene and on the related measurement methods. **Journal of Materials Science Letters**, v.13, p.1555-1557, 1996.
- 74 MAESTRINI, C. et al. Second phase volume fraction and rubber particle size determinations in rubber-toughened polymers: a simple stereological approach and its application to the case of high impact polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.27, p.5994-6016, 1992.
- 75 CRAIG, T.O.; QUICK, R.M.; JENKINS, T.E. Measurement of particle size distribution in the discrete phase of high-impact polystyrene. I. Errors in direct coulter counter techniques. **Journal of Applied Polymer Science**, v.15, p.433-439, 1977.
- 76 LOCATELLI, P.J.L.; RIESS, G. Dégradation de polymères insaturés par les hydroperoxydes en présence de tétr oxyde d'osmium. Application à l'analyse de copolymères greffés du type ABS. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.26, p.117-127, 1972.
- 77 LOCATELLI, P.J.L.; RIESS, G. Étude de copolymères greffés ABS (Acrylonitrile-butadiène-Styrène). **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.27, p.201-214, 1972.

-
- 78 LOCATELLI, P.J.L.; RIESS, G. . Étude de copolymères greffés ABS (Acrylonitrile-butadiène-Styrène) II. Comparaison des masses moléculaires des greffons et du copolymère SAN libre. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.28, p.161-175, 1973.
- 79 LLAURO-DARRICADES, M.F.; BANDERET A.; RIESS, G. Séparation d'un copolymère greffé de l'homopolymère correspondant par la méthode des gels réversibles, 1 Introduction et principe de la méthode – Formation de gels réversibles. **Die Makromolekulare Chemie**, v.174, p.105-115, 1973.
- 80 REFREGIER, J.L.; LOCATELLI, J.L.; RIESS, G. Greffage de styrene et de styrene-acrylonitrile sur polybutadiene – Comparaison des masses moleculaires. **European Polymer Journal**, v.10, p.139-142, 1974.
- 81 PARK, J.Y.; PARK, O.O. Quantitative analysis of grafting and crosslinking on thermal bulk polymerization of high impact polystyrene. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.11(4), p.221-226, 1994.
- 82 HALL, R.A. Characterization of rubber particle size distribution of high-impact polystyrene using an image analysis method. **Journal of Applied Polymer Science**, v.36, p.1151-1155, 1988.
- 83 HALL, R.A.; HITES, R.D.; PLANTZ, P. Characterization of rubber particle size distribution of high-impact polystyrene using low-angle laser light scattering. **Journal of Applied Polymer Science**, v.27, p.2885-2890, 1982.
- 84 PRASAD, A.V.; SINGH, R.P. Recent developments in the degradation and stabilization of high-impact polystyrene. **Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C37(4), p.581-598, 1997.
- 85 CIGNA, G.; MATARRESE, S.; BIGLIONE, G.F. Effect of structure on impact strength of rubber-reinforced polystyrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.20, p.2285-2295, 1976.

-
- 86 KATIME, I.; QUINTANA, J.R.; PRICE, C. Influence of the microstructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene. **Materials Letters**, vol.22, p.297-301, 1995.
- 87 GRASSI, Vinícius G.; FORTE, Maria M.C.; DAL PIZZOL, Marcus F. Environmental stress cracking em poliestireno de alto impacto. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** Gramado, RS, 2001, p.401-404.
- 88 SHEU, H. High impact resistant, high gloss, and high environmental stress crack resistant thermoplastic manufactured articles. Patente americana n. 6,027,800, 2000.
- 89 HOLDEN, G.; GOUW, L.H. Articles resistant to attack by fatty substances, made from polystyrene blends, and compositions. Patente americana n. 4,188,432, 1980.
- 90 NKE-AKA, B.C.; DELANEY, R. Environmental stress crack resistance of HIPS. Patente americana n. 5,543,461, 1996.
- 91 DAL PIZZOL, Marcus F.; GRASSI, Vinícius G.; ANGIOLINI, F. Generation of Residual Styrene in Injection Molding of HIPS. **Proceedings of SPE Conference ANTEC 2002** San Francisco, California, USA, 05-09/05/2002.
- 92 DAL PIZZOL, M.F.; GRASSI, V.G.; ANGIOLINI, F. Geração dinâmica de estireno residual na injeção de HIPS **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros** Gramado, RS, 2001, p.1574-1577.
- 93 Disponível em <http://www.fda.gov>, acessado em 09/04/2002.
- 94 MAESTRINI, C. et al. Styrenics materials and cyclopentane: problems and perspectives. **Journal of Materials Science**, v.31, p.3747-3761, 1996.
- 95 CHO, K.; LEE, M.S.; PARK, C.E. Environmental stress cracking of rubber-modified styrenic polymers in freon vapour. **Polymer**, v.38, n.18, p.4641-4650, 1997.
- 96 CHO, K.; LEE, M.S.; PARK, C.E. The effect of freon vapour on fracture behaviour of styrene-acrylonitrile copolymer-I. Craze initiation behaviour. **Polymer**, v.36, n.6-7, p.1357-1361, 1998.

97 MILLER, P.; KRAMER, E.J. Environmental shear deformation zones and crazes in crosslinked polystyrene and poly(para-methylstyrene). **Journal of Materials Science**, v.25, p.1751-1761, 1990.

98 GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental Stress Cracking Resistance of HIPS to Fatty Substances: Influence of Material Structure and Composition. **Polymer**, 2002, submetido.

99 GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental Stress Cracking Resistance of HIPS to Fatty Substances: Effect of Tension, Temperature and Type of Fatty Food. **Journal of Materials Science**, 2002, submetido.

100 GRASSI, V.G.; FORTE, M.M.C.; DAL PIZZOL, M.F., Environmental stress cracking resistance of HIPS to fatty food. **Proceedings of IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS 2002** Beijing, China, 07-12/07/2002.

101 MOET, A.; BAER, E. On the mechanism of pressure-induced environmental stress cracking in polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.15, p.31-41, 1980.

102 MAESTRINI, C.; KRAMER, J. Craze structure and stability in oriented polystyrene. **Polymer**, v.31, 1990.

103 ARNOLD, J.C. Craze initiation during the environmental stress cracking of polymers. **Journal of Materials Science**, v.30, p.655-660, 1995.

104 KEFALAS, V.A.; ARGON, A.S. The effect of environmental water on the craze growth rate of atactic polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.23, p.253-258, 1988.

105 ARNOLD, J.C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. **Materials Science and Engineering**, v.A197, p.119-124, 1995.

106 ARNOLD, C.M. et al. The solvent-induced cracking in glassy polymer coatings by atomic force microscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v.42, p.220-224, 1995.

107 MAI, Y.W. Environmental stress cracking of glassy polymers and solubility parameters. **Journal of Materials Science**, v.21, p.904-916, 1986.

108 WU, J.C.B.; BROWN, N. The tensile stress-strain behaviour of polystyrene in inert and gaseous environments. **Journal of Materials Science**, v.17, p.1311-1319, 1982.

109 FISHER, J.H.; JACOBY, P. Method and device for determining the environmental stress cracking resistance of plastic articles. Patente americana n. 4,750,369, 1988.

110 FISHER, J.H.; JACOBY, P. Method for determining the environmental stress cracking resistance of plastic articles. Patente americana n. 4,829,839, 1989.

111 SAEDA, S.; SUZAKA, Y. Method and device for measurement of environmental stress cracking. Patente americana n. 4,107,979, 1978.

112 TURNBULL, A.; MAXWELL, A.S.; PILLAI, S. Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load methods for measuring environment stress cracking of polymers. **Polymer Testing**, v.19, p.117-129, 2000.

113 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents**: ASTM D 543, 1995.

114 HOUGH, M.C.; WRIGHT, D.C. Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics. **Polymer Testing**, v.15, p.407-421, 1996.

115 STREBEL, J.J. ESCR performance of blow molded polyethylene bottles as measured by the internal pressure test. **Polymer Testing**, v.14, p.189-202, 1995.

116 GLOOR, W.E. A correlation between stress-strain curves of some polyolefins and their behavior in environmental stress-crack tests. **Polymer Letters**, vol.4, p.497-501, 1966.

117 Disponível em <http://www.carbonell.com.br>, acessado em 07/02/2002.

118 MARTINS, M.A. et al. Composição em ácidos graxos de margarinas brasileiras. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, vol.36 (3), p.447-453, 1993.

119 CARPENTER, D.L.; SLOVER, H.T. Lipid composition of selected margarines. **Journal of American Oil Chemical Society**. V.50 (9), p.372-376, 1973.

-
- 120 NAZIR, D.J.; MOORECROFT, B.J.; MISHKEL, M.A. Fatty acid composition of margarines. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.29 (4), p.331-339, 1976.
- 121 MASSIELO, F.J.; Changing trends in consumer margarines. **Journal of American Oil Chemical Society**. V.55 (2), p.262-265, 1978.
- 122 SMITH, L.M. et al. Measurement of trans and other isomeric unsaturated fatty acids in butter and margarine. **Journal of American Oil Chemical Society**. V.55 (2), p.257-261, 1978.
- 123 SLOVER, H.T. et al. Lipids in margarines and margarine-like foods. **Journal of American Oil Chemical Society**. V.62 (4), p.755-786, 1985.
- 124 Disponível em <http://www.doriana.com.br>, acessado em 07/02/2002.
- 125 JORGE, C. Poliestireno: maior oferta muda a cara do setor, disponível em http://www.plasticoonline.com.br/revista/pm319/commodities/maior_oferta.htm, acessado em 02/07/2002.
- 126 FAIRBANKS, M. Novidades no estireno, disponível em <http://www.quimica.com.br/revista/qd384/atualidades.htm>, acessado em 02/07/2002.
- 127 Disponível em <http://www.basf.com.br>, acessado em 05/07/2002.
- 128 Disponível em <http://www.plastico.com.br/revista/pm313/noticias1.htm>, acessado em 02/07/2002.
- 129 MONTENEGRO, R.S.P. et al. Poliestireno, 1997, disponível em <http://www.bndes.gov.br>, acessado em 02/07/2002.
- 130 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer**: ASTM D 1238, 1998.
- 131 INNOVA ANALYTICAL MANUAL, Evaluation of the Environmental Stress Cracking Resistance of Polymeric Material According to AGK 31, 1999.

-
- 132 MURPHY, P.G.; MACDONALD, D.A.; LICKLY, T.D. Styrene migration from general-purpose and high-impact polystyrene into food-simulating solvents. **Food and Chemical Toxicology**, v.30 (3), p.225-232, 1992.
- 133 LEHR, K.M. et al. The "vapour-phase" migration of styrene from general purpose polystyrene and high impact polystyrene into cooking oil. **Food and Chemical Toxicology**, v.31 (11), p.793-798, 1993.
- 134 EHRET-HENRY, J. et al. Styrene and Ethylbenzene migration from polystyrene into dairy products by dynamic purge-and-trap gas chromatography. **Journal of Food Science**, v.59 (5), p.990-992, 1994.
- 135 LEE, K.H. et al. Analysis of styrene dimer and trimer in cup noodle containers. **Korean Journal of Food Science and Technology**, v.31 (4), p.931-937, 1999.
- 136 BORODINSKY, L. Evaluating food-contact materials. **Tappi Journal**, v.august, p.146-150, 1993.
- 137 PHILO, M.R. et al. Measurement of styrene oxide in polystyrenes, estimation of migration to foods, and reaction kinetics and products in food simulants. **Food and Chemical Toxicology**, v.35, p.821-826, 1997.
- 138 LICKLY, T.D.; LEHR, K.M.; WELSH, G.C. Migration of styrene from polystyrene foam food-contact articles. **Food and Chemical Toxicology**, v.33 (6), p.475-481, 1995.
- 139 MANSOURI, H.E.; YAGOUBY, N. FERRIER, D. Qualitative and quantitative analysis of styrene and its various oligomers by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.771, p.111-118, 1997.
- 140 GALOTTO, M.J.; NEIRA, C.; GUARDA, A. Migración de estireno en envases de alimentos. **Enfasis Packaging**, v.julio/agosto (4), p.12-18, 2001.
- 141 CORBETT, P.J.; BOWN, D.C. Mechanism of environmental stress cracking in high impact polystyrene. *Polymer*, v.11 (8), p. 438-440, 1970.
- 142 JAPAN STYRENE INDUSTRY ASSOCIATION, Styrene dimer comes off endocrine disruptor list. **Japan Chemical Week**, v.41, p.2, 2000.

143 NORMANDEAU, J.; CHAKRABARTI, S.; BRODEUR, J. Influence of simultaneous exposure to acrylonitrile and styrene on the toxicity and metabolism of styrene in rats. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.75 (2), p.346-349, 1984.

144 US OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION, Osha lowers styrene exposure limits. **Plastics Technology**, v.35 (3), p.111, 1989.

145 HOTZ, R.; GUILLEMIN, M.P.; LAB, M. Study of some hepatic effects (induction and toxicity) caused by occupational exposure to styrene in the polyester industry. **Scandinavian Journal of Work**, v. 6 (3), p. 206-215, 1980.

146 RAMSEY, J.C. et al. Pharmacokinetics of inhaled styrene in human volunteers. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.1, p. 54-63, 1980.

147 LEIBMAN, K.C. Metabolism and toxicity of styrene. **Environment Health Perspectives**, v.11. p.115-119, 1975.

148 SHINOZAKI, D.M.; KLAUZNER, A. Stress relaxation of high impact polystyrene. **Journal of Materials Science**, v.26, p.5865-5872, 1991.