



EFEITO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO PÓS-EXTRUSÃO NA ESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Rafael Luis Menezes Freitas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

EFEITO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO PÓS-EXTRUSÃO
NA ESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Rafael Luis Menezes Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof^a Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Dr^a. Érica Gervasoni Chaves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Freitas, Rafael Luis Menezes

Efeito das diferentes condições de resfriamento pós-extrusão na estrutura e comportamento mecânico do PVDF / Rafael Luis Menezes Freitas – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2017.

XXIV, 175 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Celio Albano da Costa Neto

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 110 - 117.

1. *Whitening*. 2. Polifluoreto de vinilideno. 3. Cavitação. 4. Processamento. I. Costa Neto, Celio Albano da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez 100 vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas na centésima primeira martelada a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes.”

Jacob Riis

Dedico este trabalho aos meus pais Cristina da Silva Menezes Freitas e Luis Ernesto de Oliveira Freitas, à minha irmã Fabiana Cristina Menezes Freitas.

Agradecimentos

Aos meus pais, Luis Ernesto e Cristina Menezes, à minha irmã Fabiana Cristina, que juntos me educaram, orientaram, auxiliaram na formação dos meus princípios e caráter, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiaram, incentivaram e não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida. Sem vocês, nada disso seria possível.

Aos amigos do LPCM, por toda a ajuda que prestaram na realização deste trabalho e por tornar essa jornada cada dia mais prazerosa. Aos funcionários do LMCM pelos serviços prestados.

À Erica Gervasoni Chaves (CENPES/PB) pelo auxílio durante os processos de extrusão, pela colaboração na realização de diversos ensaios e pela participação na avaliação deste documento.

À todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização deste projeto.

Aos integrantes da banca avaliadora pela presença e horas dedicadas à leitura desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Célio Albano da Costa Neto pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, valiosos ensinamentos, dedicação, infinita disponibilidade, amizade, paciência ilimitada e apoio incondicional que por muito transcendem as atribuições de um orientador.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EFEITO DAS DIFERENTES CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO PÓS-EXTRUSÃO NA ESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO PVDF

Rafael Luis Menezes Freitas

Dezembro/2017

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino fluorado frequentemente empregado como barreira de pressão em dutos flexíveis (DF) em processos de exploração de petróleo. A segurança e confiabilidade do DF são de suma importância e a compreensão do comportamento mecânico do material é pouco estudada, sendo que os efeitos da temperatura de resfriamento após extrusão é uma questão ainda em aberto. Neste trabalho, o efeito de diferentes temperaturas de resfriamento após processamento em extrusora sobre a microestrutura e propriedades mecânicas em dois tipos de PVDF foi estudado através de técnicas de observação visual, densidade, difração de raios-x (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de resistência à tração. Também foi avaliado o efeito da relaxação de tensão em duas temperaturas diferentes (23 e 130 °C) sobre as mesmas propriedades do material. A microestrutura do PVDF se mostrou sensível às diferentes temperaturas de resfriamento após a extrusão, visto que ocorreu variação na densidade, cristalinidade e resistência mecânica independente do tipo de material. Os efeitos da relaxação de tensão atuaram de forma distinta para cada tipo de material. Um deles apresentou o fenômeno de *stress-whitening*, o que impacta diretamente na microestrutura e resistência mecânica em tração; enquanto no outro este mesmo fenômeno não foi observado e as relaxações tiveram pouco impacto nas propriedades.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

EFFECT OF DIFFERENT COOLING CONDITIONS AFTER EXTRUSION IN THE
STRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF PVDF

Rafael Luis Menezes Freitas

December/2017

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The polyvinylidene fluoride (PVDF) is a semi-crystalline fluorinated polymer frequently used as pressure sheath in flexible pipes (FP) in oil and gas exploitation. The FR safety and reliability is a subject of prime importance and their mechanical behaviour comprehension is not well understood, with the after extrusion cooling temperature effect remains an open question. In this work, the effect of different cooling temperatures after extrusion on the microstructure and mechanical properties in two PVDF grades was studied by naked eye observation, density, x-ray scattering (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and tensile tests. Also, the effect of stress relaxation in two different temperatures (23 and 130°C) on the same materials properties was studied. The PVDF microstructure showed to be sensitive to the different cooling temperatures after extrusion, in a way that there were density, crystallinity and mechanical resistance variations, varying almost independently by material grade. The stress relaxation effect act also distinctly by material grade; one of them showed the stress-whitening phenomena, which directly impacts the microstructure and tensile mechanical resistance, meanwhile on the other this phenomena was not observed with little impact in material properties.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	4
2.1	Efeito do Processamento sobre a Estrutura e Propriedades	4
2.1.1	Subestrutura: Lamela	8
2.2	PVDF	10
2.2.1	Fase Cristalina	11
2.2.2	Diferenciação das Fases Cristalinas do PVDF.....	13
2.2.3	Relaxações na Estrutura do PVDF	17
2.3	Mecanismos de deformação dos polímeros	19
2.3.1	Região cristalina	21
2.3.2	Cavitação.....	24
2.3.3	Cavitação <i>versus</i> escoamento por cisalhamento	30
2.3.4	Cavitação e suas consequências nas propriedades mecânicas	31
2.4	Comportamento mecânico do PVDF.....	32
2.4.1	Mecanismos de deformação plástica no PVDF.....	34
3	Materiais e métodos	38
3.1	Materiais.....	38
3.2	Extrusão	38
3.3	Observação Visual	41
3.4	Medida de Densidade.....	41
3.5	Difração de Raios-x	42
3.6	DSC.....	43
3.7	FTIR.....	45
3.8	Relaxação de tensão.....	47
3.9	Tração	48
3.10	Resumo das condições estudadas	50

4	Resultados e Discussão	51
4.1	Caracterização das Resinas	51
4.2	Observações Visuais	56
4.3	Relaxação de Tensão	60
4.4	Densidade: Processamento e Relaxação de Tensão.....	61
4.5	DRX.....	65
4.6	DSC.....	71
4.7	FTIR.....	82
4.8	Correlações entre densidade e cristalinidade do PVDF.....	88
4.9	Comportamento Mecânico Ensaio de Tração	90
5	Conclusões	107
6	Sugestão para Trabalhos Futuros.....	109
7	Bibliografia.....	110

Lista de Figuras

Figura 1 – Duto flexível bobinado em carretel. (Disponível em http://www.cooecsubsea.com/CoreBusiness/SURF/8.html)	3
Figura 2 – Dependência do período longo com a temperatura de cristalização. (Adaptado de Bassett <i>et al.</i> , 1964).....	5
Figura 3 - Grau de cristalinidade vs. temperatura de resfriamento para PE. Os números acima/abaixo das curvas referem-se aos pesos moleculares de cada amostra. (Adaptado de MANDELKERN <i>et al.</i> , 1981)	5
Figura 4 - Dependência da densidade e cristalinidade em função da temperatura de cristalização (não isotérmica) para três PE com massa molecular distintas. Os círculos preto, quadrado branco e losango preto são referents as massas moleculares de: $1,61 \times 10^5$, $1,50 \times 10^6$ e $2,78 \times 10^4$ respectivamente. (MARK <i>et al.</i> , 2004).....	6
Figura 5 - Dependencia das propriedades mecânicas com a densidade (ρ). A) Módulo Elástico e B) Tensão limite de escoamento. (Adaptado de CRIST <i>et al.</i> , 1989)	7
Figura 6 - Dependência do módulo elástico em função do grau de cristalinidade e espessura de lamela. (Adaptado de: CRIST <i>et al.</i> , 1989).....	7
Figura 7 - Comportamento em compressão de amostras de (a) PET e (b) PEAD com diferentes graus de cristalinidade. (Adaptado de SCHRAUWEN <i>et al.</i> , 2004).....	8
Figura 8 - Micrografias de MET de PE resfriado em diferentes temperaturas. A) 100°C , B) 116°C e C) $131,2^\circ\text{C}$. (Adaptado de MARK <i>et al.</i> , 2004).....	9
Figura 9 - Relação entre espessura de lamela e tensão de escoamento. (Adaptado de SCHRAUWEN <i>et al.</i> , 2004)	9
Figura 10 - Esquema da polimerização do fluoreto de vinilideno (VDF). (Adaptado de Teng, 2012).....	10
Figura 11 - Principais fases cristalinas do PVDF. As esferas vermelhas, verdes e azuis representam, respectivamente, os átomos de Flúor, Hidrogênio e Carbono. (Adaptado de MARTINS <i>et al.</i> , 2014).....	12
Figura 12 - Difratoogramas das fases α , β e γ do PVDF. (Adaptado de MARTINS <i>et al.</i> , 2014)	14
Figura 13 - Curvas de FTIR para diferentes fases do PVDF. (Adaptado de MARTINS <i>et al.</i> , 2014).	16
Figura 14 - Curvas de DSC para diferentes fases do PVDF. (Adaptado de MARTINS <i>et al.</i> , 2014)	16

Figura 15 – Gráfico módulo de perda vs. temperatura. As três principais relaxações estão identificadas, neste gráfico a T_g' esta ausente, todavia a região onde esta apareceria é indicada. (Adaptado de CANGEMI <i>et al.</i> , 2004).....	17
Figura 16 - Curvas de DMA para (a) β -PVDF e (b) α -PVDF. (a) Adaptado de (SENCADAS <i>et al.</i> , 2012) e (b) Adaptado de (MANO <i>et al.</i> , 2004).....	18
Figura 17 - Mecanismos de deformação plástica da região amorfa. a) Deslizamento Interlamelar e b) Separação Interlamelar. (Adaptado de Young <i>et al.</i> , 1974)	20
Figura 18 - Mecanismos de deformação plástica da região amorfa em 3D. a) Deslizamento Interlamelar e b) Separação Interlamelar. (Adaptado de G'Sell <i>et al.</i> , 1994)	20
Figura 19 - Definição de um sistema de deslizamento. O vetor DD indica a direção de deslizamento. (Adaptado de BARTZAK <i>et al.</i> , 2010).....	22
Figura 20 - Dois tipos de deslizamento cristalográfico. a) deslizamento de cadeia e b) deslizamento transverso. As setas indicam a movimentação da cadeia. (Adaptado de BARTZAK <i>et al.</i> , 2010).....	22
Figura 21 - Rotação do plano da cadeia (c) e do plano normal à lamela (n) produzido por: b) Deslizamento homogêneo, c) Deslizamento heterogêneo e d) cisalhamento interlamelar. a) Orientação dos vetores antes da deformação. Direção da deformação horizontal. (Adaptado de BARTZAK <i>et al.</i> , 2010).....	23
Figura 22 - Cristalização de PP isotático a 128°C em placas de vidro. a) Confinamento de material fundido entre esferulitos. b) Cavitação formada na interface esferulito-fundido. c) Estrutura final, após cristalização (Adaptado de NOWACKI <i>et al.</i> , 2001)	25
Figura 23 - Interface fundido-esferulito durante cristalização de PP isotático. A primeira micrografia mostra o momento da cavitação. A segunda micrografia foi tirada 0,1s após mostra a evolução da cavitação. (Adaptado de NOWACKI <i>et al.</i> , 2001)	26
Figura 24 – Padrões de SAXS onde os vazios podem ser observados através das regiões pretas nos padrões. Correspondem a duas amostras de PP com diferentes processamentos. (a) Fundida e resfriada em água gelada. (b) Fundida e resfriada ao ar. Os números no eixo das abscissas correspondem à deformação local. A direção de deformação é horizontal. (Adaptado de PAWLAK <i>et al.</i> , 2010)	27
Figura 25 - Padrões de SAXS de PEAD medidos durante testes de tração. (a) Amostra não recozida e (b) Amostra recozida a 125°C por 6 horas. Os números abaixo	

dos padrões de SAXS referem-se à deformação da amostra no momento que o SAXS foi gerado. Sentido de deformação vertical. (Adaptado de PAWLAK <i>et al.</i> , 2010)	28
Figura 26 - Padrões de SAXS para uma amostra deformada de PP. Os números na figura indicam a deformação local. (Adaptado de PAWLAK <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 27 – Imagens geradas por AFM que mostram as regiões equatoriais de esferulitos com deformações entre 10 e 15%. Nas imagens, estão indicados os fenômenos de (1) Formação de um vazio, (2) Crescimento do vazio e (3) Coalescência de cavidades. (Adaptado de THOMAS <i>et al.</i> , 2007)	30
Figura 28 – Difração de raios-x de baixo ângulo em amostras de PP estiradas em diferentes temperaturas (a) 25 °C, (b) 40 °C, (c) 70 °C, (d) 100 °C. Os números no eixo das abcissas indicam a deformação no instante. A direção da deformação é horizontal. (Adaptado de PAWLAK <i>et al.</i> , 2014).....	31
Figura 29 - Corpos de prova após ensaios de tração. (Adaptado de CASTAGNET <i>et al.</i> , 2000b).....	33
Figura 30 - Curva tensão vs. deformação do PVDF testado na temperatura ambiente. (Adaptado de CASTAGNET <i>et al.</i> , 2000a)	34
Figura 31 - Mecanismos de deformação do PVDF. (Adaptado de Defebvin <i>et al.</i> , 2016)	37
Figura 32 - Pellets dos PVDFs como recebidos	38
Figura 33 - Extrusora monorosca utilizada.....	39
Figura 34 - Geometria da rosca utilizada	39
Figura 35 - Estágio inicial de fabricação das fitas. O calibrador é a peça metálica com os dutos amarelos acoplados.....	40
Figura 36 - Sistema de resfriamento das fitas de PVDF	40
Figura 37 - Curva típica de um difratograma após atenuação e deconvolução dos picos	43
Figura 38 - Esquema resumindo o ensaio de DSC aplicados nas amostras.	44
Figura 39 - Exemplo de como foi calculada a area do DSC.....	45
Figura 40 - Corpo de prova durante relaxação a 23°C.....	48
Figura 41 - Corpo de prova finalizado, segundo a norma ISO 527 5A	49
Figura 42 - Corpos de prova de relaxação de tensão, ASTM D638 e ISO 527 sequencialmente.....	49
Figura 43 - Resumo das condições estudadas na presente dissertação	50

Figura 44 - Curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF A	51
Figura 45 - Curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF B.....	52
Figura 46 - Comparação das curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF A e B	53
Figura 47 - Curvas de DSC na condição Como Recebido do PVDF A.....	54
Figura 48 - Curvas de DSC na condição Como Recebido do PVDF B	54
Figura 49 - Curvas de FTIR na condição Como Recebido dos PVDFs A e B	55
Figura 50 - Seções de fitas extrudadas nas condições E80°C para ambos os materiais.	56
Figura 51 - Seção de fitas relaxadas do PVDF A na condição E80°C. A fita da esquerda é da condição R23°C e a fita da direita é da condição R130°C.....	57
Figura 52 - Corpo de prova PVDF B na condição E80°C após relaxação a 130°C por 1 hora.....	57
Figura 53 - Representação esquemática do processo de cavitação e relaxação de tensão nas camadas amorfas interesferulíticas. a) Temperatura ambiente e b) 140 °C. (Adaptado de CASTAGNET <i>et al.</i> , 2000a)	58
Figura 54 - Seções transversais de corpos de prova de PVDF B. A) E4°C, B) E23°C, C) E80°C e D) Esquema representativo.....	60
Figura 55 - Curva representativa de relaxação de tensão para os PVDFs em estudo.....	61
Figura 56 - Variação da densidade do PVDF A em função da temperatura de resfriamento.....	62
Figura 57 - Valores obtidos de densidade vs. temperatura de resfriamento para o PVDF A. Os quadrados cheios pretos, círculos vazios vermelhos e triângulos vazios azuis representam o material não relaxado (CP), após relaxação de tensão a 23°C (R23°C) e após relaxação de tensão a 130°C (R130°C) respectivamente	63
Figura 58 - Variação da densidade do PVDF B Como Processado em função da temperatura de resfriamento.....	64
Figura 59 - Valores de densidade obtidos vs. temperatura de resfriamento para o PVDF B. Os quadrados pretos, círculos vermelhos e triângulos azuis representam o material não relaxado (como processado), após relaxação de tensão a 23°C e após relaxação de tensão a 130°C respectivamente	65

Figura 60 - Difratoformas das condições CP para as diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas no PVDF A	66
Figura 61 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R23°C para o PVDF A	68
Figura 62 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R130°C para o PVDF A	68
Figura 63 - Difratoformas das condições CP para as diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas no PVDF B	69
Figura 64 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R23°C para o PVDF B	70
Figura 65 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R130°C para o PVDF B	70
Figura 66 - Difratoforma da condição de processamento E80°C submetida a duas condições de relaxação de tensão. O intervalo de 2θ aplicado foi de 10 - 70 °	71
Figura 67 - Cristalinidade vs. temperatura de resfriamento do PVDF A obtida por DSC.....	72
Figura 68 - Comparação entre as curvas de DSC para o PVDF A na condição E80°C	73
Figura 69 - Efeito da condição de relaxação de tensão R130°C no PVDF A	74
Figura 70 - Efeito da condição do recozimento a 130 °C no PVDF A	75
Figura 71 - Efeito do estiramento a 7% no PVDF A	76
Figura 72 - Cristalinidade do PVDF B obtida por DSC.....	76
Figura 73 - Curvas de DSC para a E80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha, verde e azul representam as condições CP, R23°C, ANNEAL130°C e R130°C respectivamente	77
Figura 74 - Aproximação da região pontilhada da Figura 73 relativa ao PVDF B. As curvas preta, vermelha, verde e azul indicam as amostras CP, R23°C, ANNEAL130°C e R130°C, respectivamente	78
Figura 75 - Comparação das curvas de DSC para as condições CP (preta) e ANNEAL130°C (azul). O quadrado vermelho é uma ampliação da região da curva da condição ANNEAL130°C na faixa de temperaturas de 120 a 160 °C	80
Figura 76 - Comparação entre a condição CP e R130°C para o PVDF B	80

Figura 77 - Comparação entre medidas de cristalinidade por DSC e DRX para o PVDF A.....	81
Figura 78 - Comparação entre medidas de cristalinidade por DSC e DRX para o PVDF B.....	82
Figura 79 - FTIRs do PVDF B Como Processado. As curvas verde, preta, vermelha e azul representam os espectros de FTIR para o pellet, E4°C, E23°C e E80°C respectivamente	83
Figura 80 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.....	85
Figura 81 - Porcentagem das fases presentes no PVDF A para cada condição.....	86
Figura 82 - Porcentagem das fases presentes no PVDF B para cada condição	86
Figura 83 – Taxa de cristalização das fases α e β em função da temperatura. (Adaptado de GREGÓRIO <i>et al.</i> , 1994).....	88
Figura 84 – Correlação entre densidade e cristalinidade do PVDF A em todas as condições de estudo deste trabalho	89
Figura 85 – Correlação entre densidade e cristalinidade do PVDF B em todas as condições de estudo deste trabalho	90
Figura 86 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 23°C do PVDF A. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão	92
Figura 87 – Gráfico da deformação no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A	93
Figura 88 - Gráfico da tensão no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A.....	94
Figura 89 - Gráfico do módulo elástico <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A.....	95
Figura 90 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 130°C do PVDF A. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão	95
Figura 91 - Gráfico da deformação no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A	96
Figura 92 - Gráfico da tensão no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A.....	97

Figura 93 - Gráfico do módulo elástico <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A.....	98
Figura 94 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 23°C do PVDF B. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão.....	99
Figura 95 - Gráfico da deformação no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B.....	101
Figura 96 - Gráfico da tensão no escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B.....	102
Figura 97 - Gráfico do módulo elástico <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B.....	103
Figura 98 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 130°C do PVDF B. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão.....	103
Figura 99 - Gráfico da deformação de escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B.....	104
Figura 100 - Gráfico da tensão de escoamento <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B.....	105
Figura 101 - Gráfico do módulo elástico <i>versus</i> temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B.....	106
Figura 102 - Curvas de força vs. tempo da condição E4°C para o PVDF A.....	118
Figura 103 - Curvas de força vs. tempo da condição E23°C para o PVDF A.....	118
Figura 104 - Curvas de força vs. tempo da condição E80°C para o PVDF A.....	119
Figura 105 - Curvas de força vs. tempo da condição E4°C para o PVDF B.....	119
Figura 106 - Curvas de força vs. tempo da condição E23°C para o PVDF B.....	120
Figura 107 - Curvas de força vs. tempo da condição E80°C para o PVDF B.....	120
Figura 108 - Deconvolução dos picos da condição E4°C CP para o PVDF A.....	121
Figura 109 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R23°C para o PVDF A..	121
Figura 110 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R130°C para o PVDF A.	122
Figura 111 - Deconvolução dos picos da condição E23°C CP para o PVDF A.	122
Figura 112 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R23°C para o PVDF A.	123

Figura 113 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R130°C para o PVDF A.	123
Figura 114 - Deconvolução dos picos da condição E80°C CP para o PVDF A.	124
Figura 115 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R23°C para o PVDF A.	124
Figura 116 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R130°C para o PVDF A.	125
Figura 117 - Deconvolução dos picos da condição E4°C CP para o PVDF B.	125
Figura 118 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R23°C para o PVDF B..	126
Figura 119 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R130°C para o PVDF B.	126
Figura 120 - Deconvolução dos picos da condição E23°C CP para o PVDF B	127
Figura 121 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R23°C para o PVDF B	127
Figura 122 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R130°C para o PVDF B	128
Figura 123 - Deconvolução dos picos da condição E80°C CP para o PVDF B.	128
Figura 124 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R23°C para o PVDF B.	129
Figura 125 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R130°C para o PVDF B.	129
Figura 126 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP1 para o PVDF A.	130
Figura 127 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP2 para o PVDF A.	130
Figura 128 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP1 para o PVDF A.	131
Figura 129 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP2 para o PVDF A.	131
Figura 130 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP1 para o PVDF A.	132
Figura 131 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP2 para o PVDF A.	132
Figura 132 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP1 para o PVDF A.	133
Figura 133 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP2 para o PVDF A.	133
Figura 134 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP1 para o PVDF A.	134
Figura 135 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP2 para o PVDF A.	134
Figura 136 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP1 para o PVDF A.	135
Figura 137 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP2 para o PVDF A.	135
Figura 138 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP1 para o PVDF A.	136

Figura 139 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP2 para o PVDF A.	136
Figura 140 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP1 para o PVDF A.	137
Figura 141 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP2 para o PVDF A.	137
Figura 142 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP1 para o PVDF A. ...	138
Figura 143 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP2 para o PVDF A. ...	138
Figura 144 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP1 para o PVDF B.	139
Figura 145 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP2 para o PVDF B.	139
Figura 146 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP1 para o PVDF B.	140
Figura 147 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP2 para o PVDF B.	140
Figura 148 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP1 para o PVDF B.	141
Figura 149 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP2 para o PVDF B.	141
Figura 150 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP1 para o PVDF B.	142
Figura 151 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP2 para o PVDF B.	142
Figura 152 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP1 para o PVDF B.	143
Figura 153 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP2 para o PVDF B.	143
Figura 154 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP1 para o PVDF B. ...	144
Figura 155 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP2 para o PVDF B. ...	144
Figura 156 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP1 para o PVDF B.	145
Figura 157 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP2 para o PVDF B.	145
Figura 158 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP1 para o PVDF B.	146
Figura 159 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP2 para o PVDF B.	146
Figura 160 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP1 para o PVDF B. ...	147
Figura 161 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP2 para o PVDF B. ...	147
Figura 162 - FTIRs do PVDF A Como Processado. As curvas verde, preta, vermelha e azul representam os espectros de FTIR para o pellet, E4°C, E23°C e E80°C respectivamente.	148
Figura 163 - FTIR da condição de resfriamento a 4°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.	148
Figura 164 - FTIR da condição de resfriamento a 23°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.	149
Figura 165 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.	149

Figura 166 - FTIR da condição de resfriamento a 4°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.....	150
Figura 167 - FTIR da condição de resfriamento a 23°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.....	150
Figura 168 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.....	151
Figura 169 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	152
Figura 170 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	152
Figura 171 - Correlação entre modulo elástico e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	153
Figura 172 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	153
Figura 173 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.....	154
Figura 174 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.....	154
Figura 175 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	155
Figura 176 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	155
Figura 177 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	156
Figura 178 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	156
Figura 179 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.....	157
Figura 180 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.	157
Figura 181 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C CP.....	158

Figura 182 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C R23°C.....	158
Figura 183 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C R130°C.....	159
Figura 184 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C CP.....	159
Figura 185 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C R23°C.....	160
Figura 186 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C R130°C.....	160
Figura 187 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C CP.....	161
Figura 188 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C R23°C.....	161
Figura 189 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C R130°C.....	162
Figura 190 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C CP.....	162
Figura 191 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C R23°C.....	163
Figura 192 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C R130°C.....	163
Figura 193 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C CP.....	164
Figura 194 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C R23°C.....	164
Figura 195 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C R130°C.....	165
Figura 196 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C CP.....	165
Figura 197 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C R23°C.....	166

Figura 198 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C R130°C.	166
Figura 199 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C CP.....	167
Figura 200 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C R23°C.	167
Figura 201 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C R130°C.	168
Figura 202 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C CP.....	168
Figura 203 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C R23°C.	169
Figura 204 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C R130°C.	169
Figura 205 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C CP.....	170
Figura 206 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C R23°C.	170
Figura 207 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C R130°C.	171
Figura 208 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C CP.....	171
Figura 209 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C R23°C.	172
Figura 210 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C R130°C.	172
Figura 211 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E23°C R23°C.	173
Figura 212 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E23°C R130°C.	173
Figura 213 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C CP.....	174

Figura 214 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C R23°C.	174
Figura 215 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C R130°C.	175

Lista de Abreviações

AFM - Microscopia de Força Atômica

ANP - Agência Nacional do Petróleo

API - American Petroleum Institute (Instituto Americano do Petróleo)

ASTM - American Society for Testing Materials - Sociedade Americana para Testes em Materiais

DMAc - Dimetilacetamida

DMF - Dimetilformamida

DMSO - Dimetilsulfóxido

DRX - Difração de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

NMP - N-metilpirrolidona

PA - Poliamida

PA11 - Poliamida 11

PA12 - Poliamida 12

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PET - Polietileno Tereftalato

PEX - Polietileno Reticulado

PP - Polipropileno

PVDF - Poli(fluoreto) de vinilideno

SAXS - Difração de Raios-X de Baixo Ângulo

T_f - Temperatura de Fusão

T_g - Temperatura de Transição Vítrea

WAXS - Difração de Raios-X de Alto Ângulo

1 Introdução

Nas últimas décadas, o consumo de materiais plásticos cresceu de forma muito significativa. Na maioria dos casos, materiais tradicionais (como metais, cerâmicas e vidros) têm sido substituídos por equivalentes poliméricos. Isto ocorre devido a diversos fatores tais como baixo custo, fácil processamento, alta disponibilidade de matéria-prima, menor peso, resistência química e/ou mecânica superior, entre muitas outras razões. Esta substituição permite que os plásticos estejam presentes em virtualmente todas as atividades humanas desde em utensílios de domésticos até na indústria do petróleo.

De acordo com as atuais demandas econômicas e tecnológicas, os materiais poliméricos vêm sendo aplicados cada vez mais como materiais estruturais. Na indústria de óleo e gás, por exemplo, materiais poliméricos são utilizados como barreira de pressão que garante a estanqueidade de dutos flexíveis.

A necessidade crescente de energia pela sociedade atual provocou o aumento da produção de todas as fontes energéticas e com o petróleo não foi diferente. A exaustão de muitos poços de petróleo em águas rasas forçou as empresas exploradoras de petróleo a operar reservatórios em águas cada vez mais profundas (lâmina d'água superior a 400 m e inferior a 1000 m) e ultraprofundas (lâmina d'água superior a 1000 m). No Brasil, a Petrobras extrai petróleo de águas profundas desde 1985 (PINTO, 2016) e 93,4% da atual produção nacional de petróleo vêm do mar (ANUÁRIO ANP, 2016). Com o sucesso das operações da empresa e descoberta de novos campos em águas ultraprofundas, o Brasil tornou-se referência mundial na exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. Todavia, este sucesso somente foi possível através do enfrentamento e superação de diversos obstáculos. As novas condições de operação em águas ultraprofundas se mostraram muito mais severas do que as condições tradicionais, trazendo a necessidade do desenvolvimento de conhecimentos nas estruturas utilizadas.

Dutos flexíveis têm (Figura 1) sido vastamente aplicados na exploração de petróleo no Brasil. São estruturas multicamadas compostas de várias camadas intercaladas de metal e polímero, sendo que cada camada tem sua função: as metálicas têm a função de

resistir às solicitações mecânicas, enquanto as poliméricas servem como barreiras contra o vazamento dos fluidos (seja água do mar, petróleo ou produtos de perfuração) através do metal. Os polímeros vêm sendo largamente aplicados por apresentarem maior resistência química, à corrosão e à permeação a gases superior a dos metais. Os polímeros que satisfazem as limitações de fabricação (extrusão de larga escala e problemas associados à degradação do material (BRAESTRUP *et al.*, 2005)) e os rígidos requisitos de operação para integrar um DF, são eles: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno reticulado (PEX), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). As condições de operação, como temperatura, pressão, profundidade, composição química do poço, são os parâmetros que determinam qual polímero é mais adequado. Usualmente, a variável que mais afeta na escolha do polímero é a temperatura contínua de operação. Por exemplo, a temperatura de operação do PEAD é 60 °C, para o PEX e PA11 (em condição seca) é de 90 °C e do PVDF de 130 °C. (ISO 13628-11, 2007).

O material usualmente empregado como barreira de pressão é a PA11. No entanto, a PA é susceptível à hidrólise quando em contato com água ou metanol em temperatura elevada (BRAESTRUP *et al.*, 2005). Para alcançar uma vida de projeto de 20 anos para os dutos, a temperatura contínua de operação da PA11 deve ser de 65 °C (PROCIDA *et al.*, 2007).

O PVDF é um polímero fluorado de elevada resistência química e mecânica, mesmo em temperaturas acima de 90 °C, o que o torna um excelente substituto à PA11, quando as condições de operação são muito rigorosas e a presença de água é esperada.

Considerando a importância da estanqueidade do sistema, o polímero em questão deve ser capaz de suportar as severas condições operacionais, que são cada vez mais agressivas. Assim, o conhecimento do comportamento do PVDF é fundamental para segurança operacional. Contudo, muitos estudos foram publicados sobre o PVDF, mas poucos comparam a influência das condições de processamento nas suas propriedades. Também, o efeito do método de estocagem dos fabricantes (após sua fabricação, os DF são bobinados. Dentro deste contexto, é importante ressaltar que, de acordo com a norma *API17J* (2014), os dutos não podem ser deformados mais que 3,5 e 7% para aplicações dinâmicas e estáticas respectivamente).

Desta forma, faz-se necessário avaliar o efeito de diferentes rotas de processamento na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades do material.



Figura 1 – Duto flexível bobinado em carretel. (Disponível em <http://www.cooecsubsea.com/CoreBusiness/SURF/8.html>)

Motivação e Objetivos

Compreendendo que as propriedades de um polímero dependem, não só da rota de processamento aplicada, como também da correta manipulação e comissionamento do produto polimérico, o conhecimento do impacto do processamento e do método de estocagem aplicados nas propriedades do PVDF é fundamental para a segurança operacional.

A presente tese teve como objetivo a avaliação do efeito de diferentes rotas de processamento na microestrutura do PVDF utilizando técnicas de observação visual, medidas de densidade, DRX e FTIR; nas propriedades térmicas por DSC e no comportamento mecânico em duas temperaturas de teste (23 e 130 °C). Adicionalmente, é de suma importância realizar as mesmas técnicas de caracterização para o método de estocagem com intuito de verificação de possíveis variações no material e nas suas propriedades.

2 Revisão Bibliográfica

Muitos dos itens tratados nesta revisão dizem respeito à família dos polímeros semicristalinos; não obstante, será dada ênfase nos aspectos pertinentes ao material PVDF, motivo do presente estudo.

2.1 Efeito do Processamento sobre a Estrutura e Propriedades

O processamento de um material polimérico tem consequências nas propriedades mecânicas do material resultante. Existem duas classes de variáveis que influem nas propriedades mecânicas: *químicas* (massa molecular, polidispersão, regularidade estrutural da cadeia, ramificações, etc.) e *estruturais* (grau de cristalinidade, morfologia cristalina (lamelar, esferulítica, shib-kebab, etc.), período longo (l), espessura de lamela, quantidade de emaranhados entre as lamelas, densidade de nós físicos na fase amorfa, etc.) (MARK *et al.*, 2004). Para esta última classe existe um efeito sinérgico no que se refere às condições de cristalização, por exemplo, o aumento da temperatura de cristalização resulta no aumento do período longo (Figura 2), no aumento da cristalinidade (Figura 3 e Figura 4), entre outros fatores (HUMBERT *et al.*, 2011, SCHRAUWEN *et al.*, 2004).

As cadeias poliméricas podem se arranjar em dois estados: o estado amorfo (fase amorfa), que é um estado de desordem, no qual as moléculas se arrumam em conformações aleatórias. Neste estado, as variáveis termodinâmicas e estrutura se assemelham com as do estado líquido bastante viscoso. Esta fase confere alta ductilidade ao polímero, e o estado cristalino, que é o estado organizado do sistema é caracterizado por uma ordenação tri-dimensional repetitiva de muitas cadeias poliméricas, sendo responsável pela rigidez do polímero (NIELSEN *et al.*, 1994).

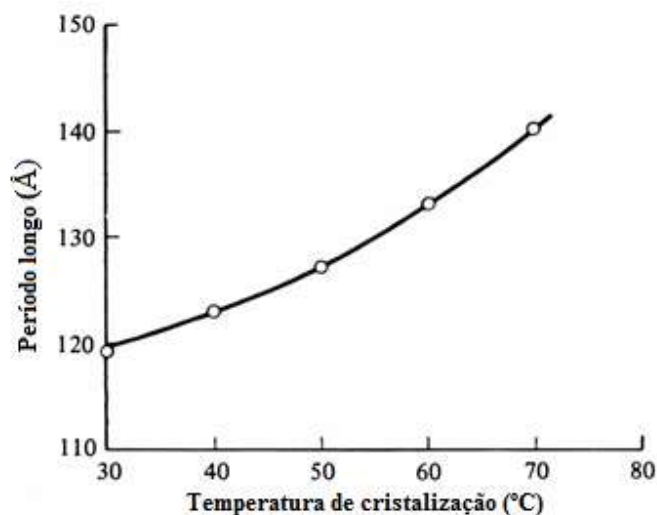


Figura 2 – Dependência do período longo com a temperatura de cristalização. (Adaptado de Bassett *et al.*, 1964)

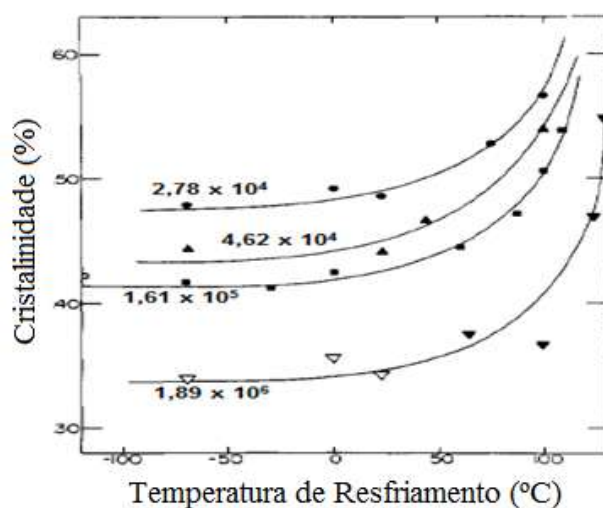


Figura 3 - Grau de cristalinidade vs. temperatura de resfriamento para PE. Os números acima/abaixo das curvas referem-se aos pesos moleculares de cada amostra. (Adaptado de MANDELKERN *et al.*, 1981)

As regiões cristalinas são regiões de maior empacotamento molecular, por isso, quanto maior a proporção de fase cristalina maior será a densidade do material. Esta afirmação pode ser evidenciada na Figura 4, que apresenta a dependência entre densidade e grau de cristalinidade com a temperatura de cristalização (MANDELKERN *et al.*, 1981).

A relação entre região cristalina e amorfa controla as propriedades do polímero. Assim, por exemplo, o conhecimento da densidade de uma amostra pode revelar um

pouco de sua morfologia e propriedades (MANDELKERN *et al.*, 1985, MARK *et al.*, 2004, POPLI *et al.*, 1987), conforme pode ser observado na Figura 5. A ordem e o tamanho dos esferulitos são dependentes da temperatura de cristalização em um sentido que a maior temperatura do resfriamento resulta em esferulitos mais organizados, mais desenvolvidos, maiores e mais perfeitos. (MANDELKERN *et al.*, 1981)

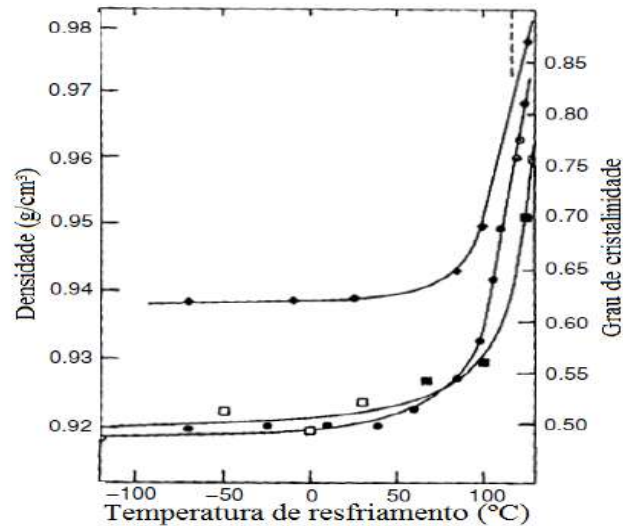


Figura 4 - Dependência da densidade e cristalinidade em função da temperatura de cristalização (não isotérmica) para três PE com massa molecular distintas. Os círculos preto, quadrado branco e losango preto são referents as massas moleculares de: $1,61 \times 10^5$, $1,50 \times 10^6$ e $2,78 \times 10^4$ respectivamente. (MARK *et al.*, 2004)

É consenso para os polímeros mais tradicionais (PE, PP, PA, PET) que o grau de cristalinidade e a morfologia da estrutura cristalina impactam muito nas propriedades do material, em especial nas propriedades mecânicas como tensão no escoamento (MARK *et al.*, 2004, NIELSEN *et al.*, 1994, POPLI *et al.*, 1987), módulo elástico (CRIST *et al.*, 1989, MARK *et al.*, 2004, POPLI *et al.*, 1987) e deformação no escoamento (CRIST *et al.*, 1989). Por exemplo, a Figura 6 mostra que o aumento da cristalinidade implica no aumento do módulo elástico. A Figura 7 mostra que a cristalinidade aumenta a tensão de escoamento do material (SCHRAUWEN *et al.*, 2004). O autor atribuiu estas mudanças à maior contribuição da região cristalina do que a região amorfa. A diminuição da intensidade na queda de tensão após o escoamento, fenômeno dependente da fase amorfa, evidencia também a influência dos cristais na resistência mecânica.

As propriedades supracitadas são afetadas por pelo menos dois mecanismos atuantes: primeiro, os cristais agem de forma similar em relação às ligações cruzadas, como âncoras que amarram as moléculas uma nas outras, restringindo e dificultando o movimento das cadeias e demandando mais energia para deformação. A interpenetração de moléculas pertencentes a um cristal em outros cristais, também dificulta a movimentação. Quanto ao segundo mecanismo, os cristais são mais rígidos que a região amorfa e agem como partículas de reforço em uma matriz amorfa (NIELSEN *et al.*, 1994).

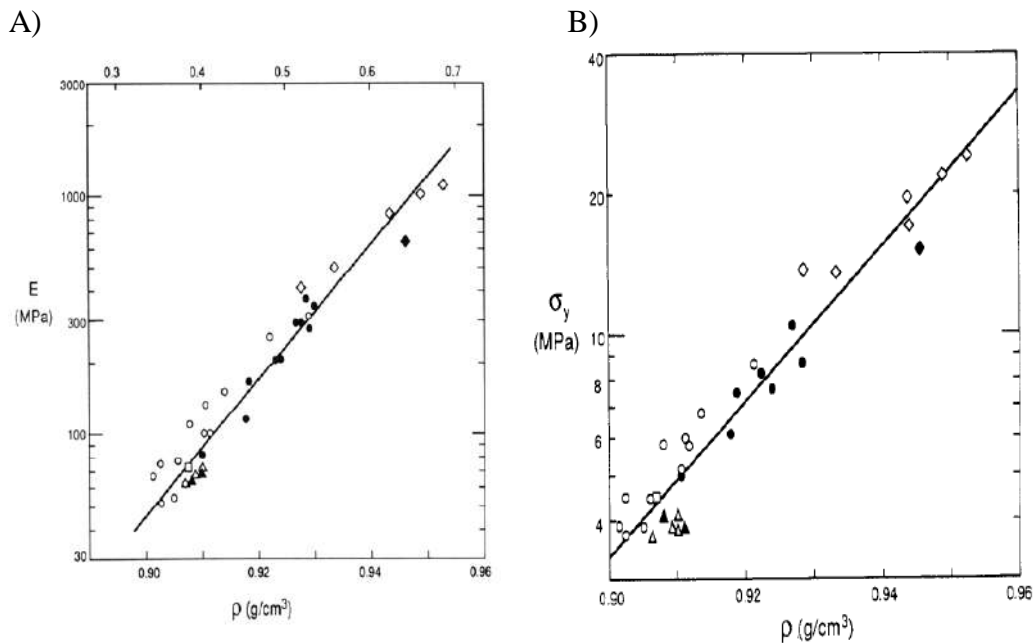


Figura 5 - Dependência das propriedades mecânicas com a densidade (ρ). A) Módulo Elástico e B) Tensão limite de escoamento. (Adaptado de CRIST *et al.*, 1989)

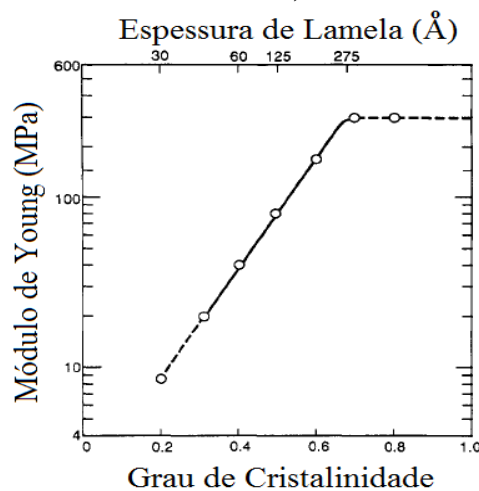


Figura 6 - Dependência do módulo elástico em função do grau de cristalinidade e espessura de lamela. (Adaptado de: CRIST *et al.*, 1989)

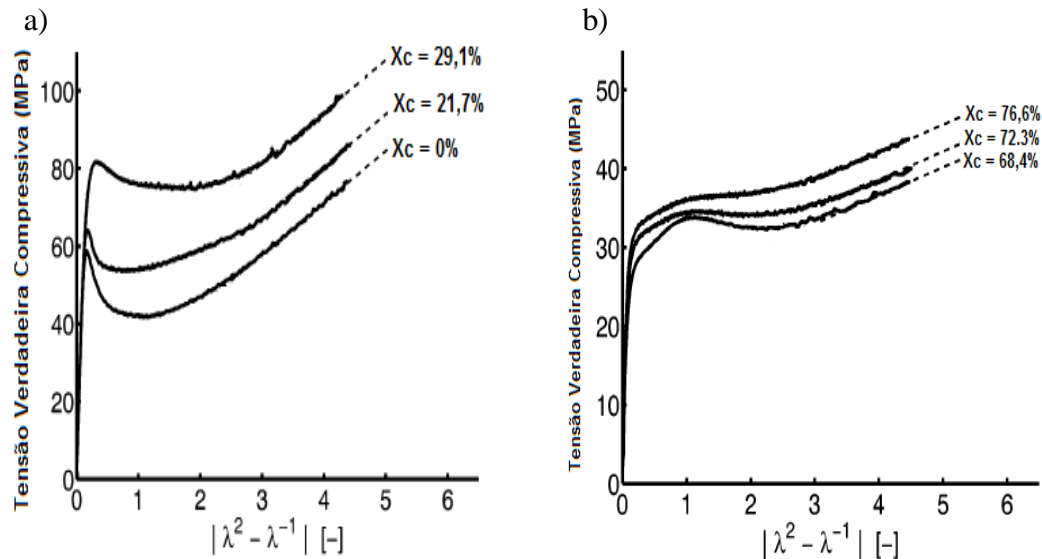


Figura 7 - Comportamento em compressão de amostras de (a) PET e (b) PEAD com diferentes graus de cristalinidade. (Adaptado de SCHRAUWEN *et al.*, 2004)

2.1.1 Subestrutura: Lamela

A espessura de lamela é um fenômeno dependente da temperatura e do tempo, da mesma forma que a cristalinidade (já apresentada na Figura 6) (MARK *et al.*, 2004, YOUNG *et al.*, 1974). A influência da temperatura de resfriamento na estrutura lamelar é evidenciada na série de micrografias de MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) na Figura 8. Sequencialmente, as micrografias A); B) e C) foram resfriadas a 100, 116 e 131,2 °C. A partir da figura, pode ser observado que com o aumento da temperatura de cristalização, a estrutura lamelar é progressivamente mais desenvolvida e aperfeiçoada. Existe também a tendência que a cristalinidade e espessura de lamela aumentem com o recozimento (*annealing*) das amostras (HUMBERT *et al.*, 2011).

A espessura de lamela é um parâmetro que afeta as propriedades mecânicas. Quanto mais espessa é a lamela, maior é a resistência mecânica do material. (BOWDEN *et al.*, 1974, CRIST *et al.*, 1989, MANDELKERN *et al.*, 1981, MANDELKERN *et al.*, 1985, POPLI *et al.*, 1987, Young *et al.*, 1974). Por exemplo, foi observada (SCHRAUWEN *et al.*, 2004) uma tendência do aumento na tensão limite de escoamento (Figura 9) e do módulo elástico (Figura 6) com aumento na espessura da lamela.

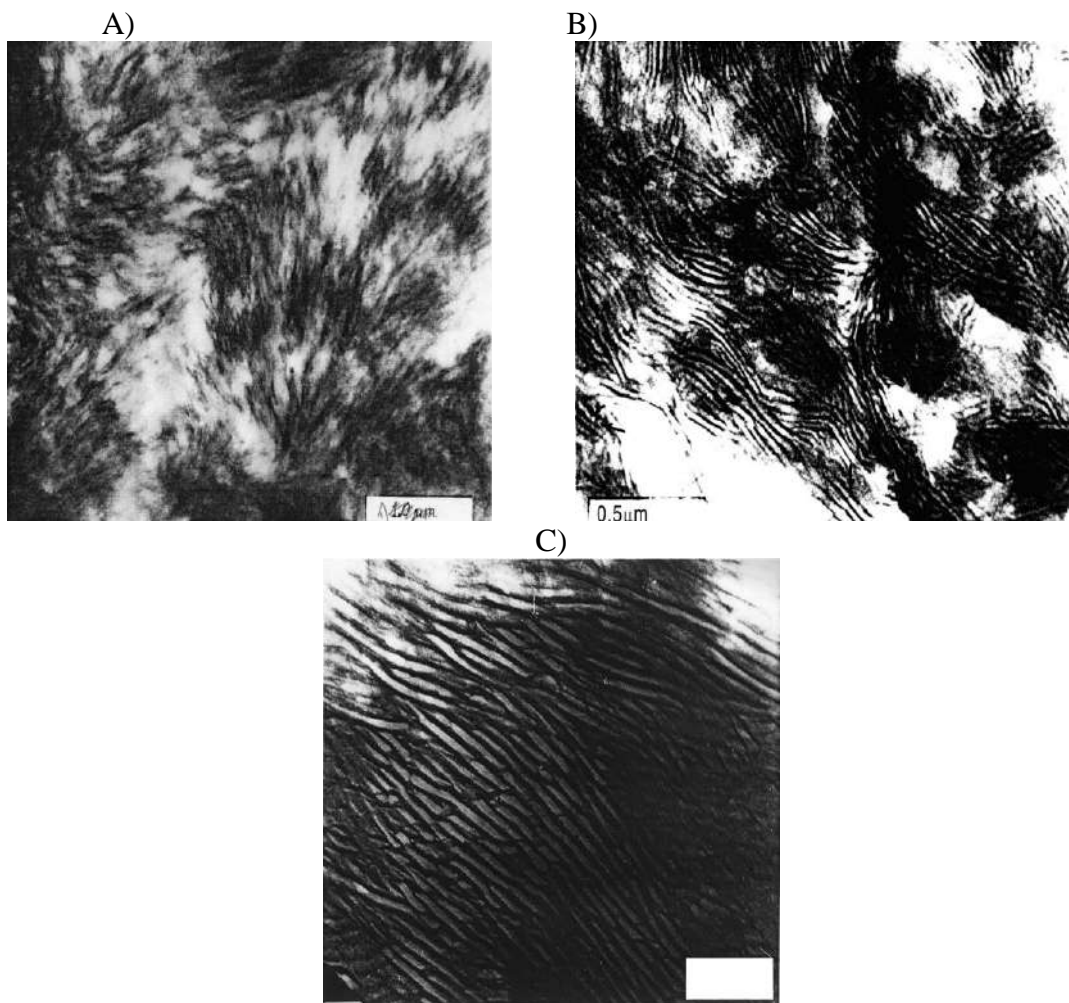


Figura 8 - Micrografias de MET de PE resfriado em diferentes temperaturas. A) 100°C, B) 116°C e C) 131,2°C. (Adaptado de MARK *et al.*, 2004)

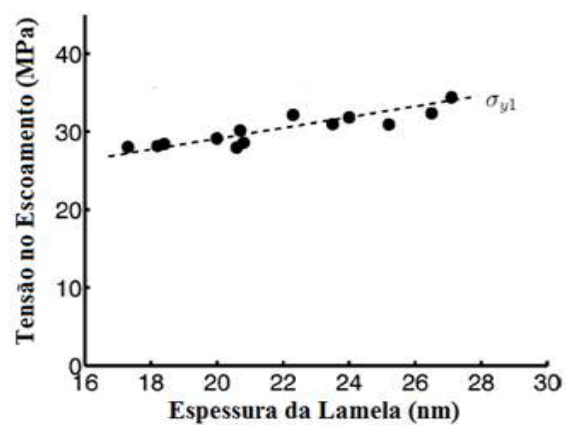


Figura 9 - Relação entre espessura de lamela e tensão de escoamento. (Adaptado de SCHRAUWEN *et al.*, 2004)

2.2 PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno) é um polímero fluorado, termoplástico e semicristalino que apresenta a estrutura química apresentada na Figura 10.

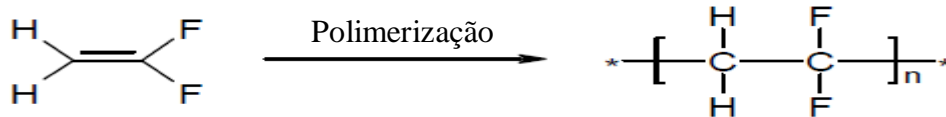


Figura 10 - Esquema da polimerização do fluoreto de vinilideno (VDF). (Adaptado de Teng, 2012)

O PVDF chamou a atenção da indústria a partir de 1969 quando a sua piezoelectricidade (KAWAI *et al.*, 1969) e piroelectricidade (BERGMAN *et al.*, 1971) foram descobertas. De acordo com diversos autores (AMEDURI *et al.*, 2009, GIANETTI *et al.*, 2001, HUMPHREY *et al.*, 2004, MARTINS *et al.*, 2014, WYPYCH *et al.*, 2011), atualmente o PVDF é conhecido na literatura por uma vasta combinação de propriedades, são elas:

- Excelente estabilidade química, sendo inerte a diversos solventes, hidrocarbonetos, ácidos e bases;
- Estabilidade térmica até aproximadamente 150°C;
- Baixa energia de superfície (repele água e óleo);
- Baixa permeabilidade de gases e líquidos;
- Baixa constante dielétrica;
- Fácil processabilidade;
- Excelente resistência mecânica e tenacidade;
- Entre muitas outras.

Essa combinação de propriedades permitiu ao PVDF encontrar aplicações nos mais diversos setores da indústria como: civil, automotiva, aeroespacial, aeronáutica, engenharia química (membranas), ótica, microeletrônica e, obviamente, petroquímica.

Muitas das propriedades físico-químicas do PVDF podem ser explicadas pela presença do átomo de flúor na sua cadeia. O Flúor apresenta a menor polarizabilidade atômica e o maior primeiro potencial de ionização. Isso resulta em fracas interações

intermoleculares que resultam em baixos valores de energia de superfície, índice de refração e nenhuma interação com solventes comuns. Fato este que pode ser comprovado pelo número reduzido de solventes que conseguem atacar o PVDF, citando alguns exemplos: DMF, DMSO, DMCa e NMP. (GIANETTI *et al.*, 2001)

2.2.1 Fase Cristalina

Os raios atômicos de Van der Waals do hidrogênio (1,20 Å) e do flúor (1,47 Å) são muito próximos e isostéricos, o que possibilita a troca de posição dentro da estrutura cristalina, gerando o polimorfismo característico do PVDF (AMEDURI *et al.*, 2009, GIANETTI *et al.*, 2001).

As variações conformacionais dos átomos na cadeia polimérica do PVDF dão origem a cinco fases cristalinas possíveis α , β , γ , δ (AMEDURI *et al.*, 2009, GUO *et al.*, 2013) e ϵ (LOVINGER *et al.*, 1982). A formação de uma fase específica é fortemente dependente das condições de processamento, tratamento mecânico e térmico (AMEDURI *et al.*, 2009, BORMASHENKO *et al.*, 2004, GREGÓRIO *et al.*, 2006, QUDAH *et al.*, 1995).

Muitas das propriedades características do PVDF estão relacionadas com o forte momento elétrico do dipolo do monômero (5 a 8×10^{-30} C.m), gerado pela maior eletronegatividade do Flúor (MARTINS *et al.*, 2014). Assim, cada unidade do monômero sempre apresentará um dipolo perpendicular à cadeia principal. As situações nas quais os monômeros estiverem organizados para um mesmo sentido, a contribuição somada dos dipolos poderá conferir a conformação polar à fase (é o caso das fases β , γ e δ), enquanto em situações nas quais os monômeros estiverem organizados em sentidos alternados poderá conferir conformação apolar à fase (fases α e ϵ) (MARTINS *et al.*, 2014). As fases mais comumente estudadas são as fases α , devido às suas boas propriedades mecânicas e resistência química e a fase β , devido às suas propriedades piro e piezoelétricas. A disposição espacial dos átomos nas três principais fases do PVDF é apresentada na Figura 11.

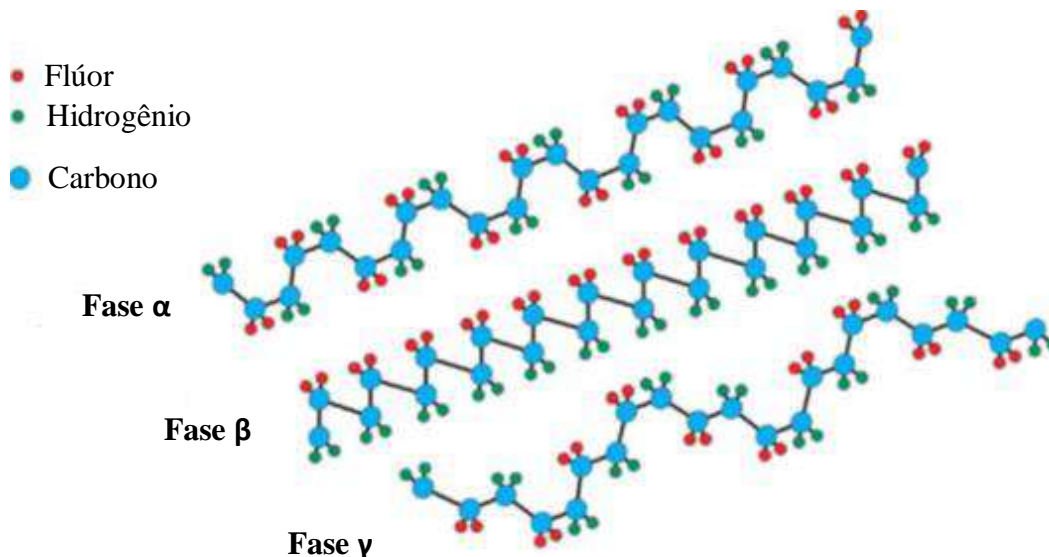


Figura 11 - Principais fases cristalinas do PVDF. As esferas vermelhas, verdes e azuis representam, respectivamente, os átomos de Flúor, Hidrogênio e Carbono. (Adaptado de MARTINS *et al.*, 2014)

A fase α é a mais conhecida do PVDF e pode ser observada na Figura 11. Apresenta configuração trans-gauche-trans-gauche (TG TG⁻), onde as cadeias poliméricas estão em uma conformação não-polar (AMEDURI *et al.*, 2009, MARTINS *et al.*, 2014). Os átomos de hidrogênio e flúor estão posicionados alternadamente em cada lado da cadeia, gerando uma estrutura helicoidal planar. Comparando com as outras fases, a distância entre os átomos de flúor é maior, o que confere maior estabilidade termodinâmica. Sua célula unitária ortorrômbica possui os parâmetros de rede: $a=4,96 \text{ \AA}$, $b=9,64 \text{ \AA}$ e $c=4,62 \text{ \AA}$ (ABBRENT *et al.*, 2001) e densidade de $1,92 \text{ g/cm}^3$ (EBNESAJJAD, 2015). É a conformação mais facilmente encontrada já que pode ser obtida através da cristalização do fundido em qualquer temperatura, além de ser obtida através de solução acima de 110°C (GREGÓRIO *et al.*, 2006). A fase α é utilizada em aplicações estruturais, tais como nas indústrias *offshore* e química devido às suas boas propriedades, em especial, mecânica e resistência química (CASTAGNET *et al.*, 2000a).

As fases β , γ e δ , apesar de serem bastante estudadas (BORMASHENKO *et al.*, 2004, BOUDRIAUX *et al.*, 2016, GREGÓRIO *et al.*, 1994, GREGÓRIO *et al.*, 2000, GREGÓRIO, 2006, LOVINGER, 1980, MARTINS *et al.*, 2014, MOHAMMADI *et al.*, 2007, PREST JR. *et al.*, 1978, WANG *et al.*, 1985) não serão abordadas nesta revisão

da literatura por terem tido um papel menos relevante do que a fase α . Quando pertinente, serão abordadas na discussão deste documento. Não obstante, a diferenciação entre as mesmas se faz necessária.

2.2.2 Diferenciação das Fases Cristalinas do PVDF

As fases cristalinas do PVDF podem ser diferenciadas através de técnicas como DRX, FTIR e DSC. Cada fase apresenta um ângulo de difração (DRX), banda (FTIR), e temperatura de fusão (DSC) característica, determinando, assim, a presença ou ausência da fase cristalina em questão. Entretanto, alguns destes parâmetros se sobrepõem ou apresentam valores muito próximos, por muitas vezes tornando necessário o uso conjunto de mais de uma análise para sua determinação acurada.

A difração de raios-x tem sido utilizada por diversos autores (BORMASHENKO *et al.*, 2004, BOUDRIAUX *et al.*, 2016, GREGÓRIO *et al.*, 1994, GREGÓRIO *et al.*, 2000, GREGÓRIO *et al.*, 2006, LOVINGER *et al.*, 1980, MARTINS *et al.*, 2014, MOHAMMADI *et al.*, 2007, PREST JR. *et al.*, 1978, WANG *et al.*, 1985) para diferenciar as fases cristalinas do PVDF. Ainda que as diferentes estruturas cristalinas apresentem picos similares, alguns são exclusivos de cada fase o que possibilita a sua identificação. Os dados obtidos na literatura estão resumidos na Tabela 1.

A Figura 12 apresenta a diferenciação entre as fases α , β e γ por DRX. Tanto os picos como também o formato da curva são distintos. O difratograma da fase α apresenta múltiplos picos no intervalo 2θ de 17° a 27° . A fase γ apresenta dois picos, enquanto a fase β apresenta somente um pico em $2\theta = 20,3^\circ$.

A diferenciação também é possível através de técnicas de FTIR. Neste caso, cada fase possui bandas de absorção características no espectro, que são próprias e determinantes. A Tabela 2 traz um resumo das bandas de vibração de grupos específicos de cada fase e grupo funcional (BORMASHENKO *et al.*, 2004, BOUDRIAUX *et al.*, 2016, GREGÓRIO. *et al.*, 1994, GREGÓRIO. *et al.*, 2000, GREGÓRIO, 2006, MARTINS *et al.*, 2014, MOHAMMADI *et al.*, 2007, PREST JR. *et al.*, 1978).

Tabela 1 - Ângulos de difração dos respectivos planos cristalinos

Fase	2θ (°)	Plano Cristalino
α	17,7	(100)
	18,3	(020)
	19,9	(110)
	25,8	(120)
	26,6	(021)
	27,8	(111)
	32,4	(121)
	33,2	(130)
	36,2	(200)
	37,3	(040)
	37,4	(210)
39,0	(002)	
β	20,3	(110) + (200)
	35,0	(001)
γ	18,5	(020)
	19,2	(002)
	20,0	(110)
	20,3	(101)
	22,6	(111)
	26,8	(022)
	36,0	(200)
	39,2 - 40,0	(201)+(041)+(132)

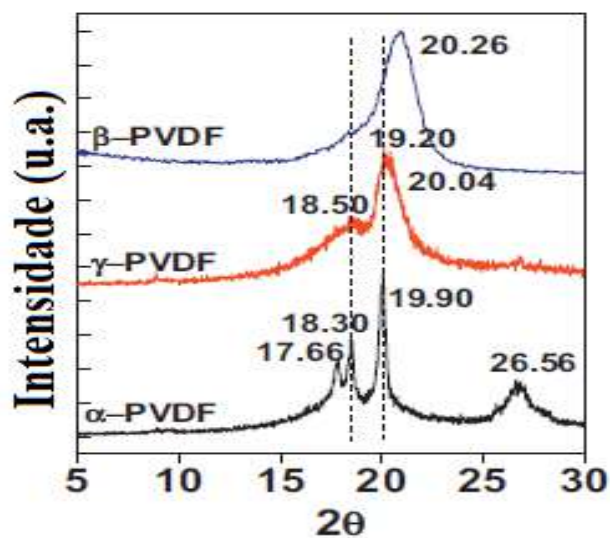


Figura 12 - Difratogramas das fases α, β e γ do PVDF. (Adaptado de MARTINS *et al.*, 2014)

Como alguns valores de comprimento de onda (λ) das fases β e γ são muito semelhantes, cuidados devem ser tomados ao realizar tal diferenciação, pois há bandas que se sobrepõem ou que são muito próximas (no caso das bandas 510/512 e 840/834 respectivamente). Todavia, é possível observar diferenças marcantes entre elas. A fase γ tem o pico 1234 cm^{-1} mais bem definido, enquanto somente a fase β apresenta o pico em 840 cm^{-1} . Felizmente, o formato dos espectros de FTIR para cada uma das fases é distinto (Figura 13), sendo a maneira mais simples e precisa para a diferenciação.

Tabela 2 – Valores de λ obtidos na literatura para cada fase do PVDF.

λ (cm^{-1})	Fase
408	α
430	γ
446	β
483	γ
489	α
511	β
530	α
615	α
678	
766	α
778	γ
795	α
812	γ
834	γ
840	β
855	α
882	γ
976	α
1211	α
1234	γ
1279	β
1383	α
1423	α
1431	β

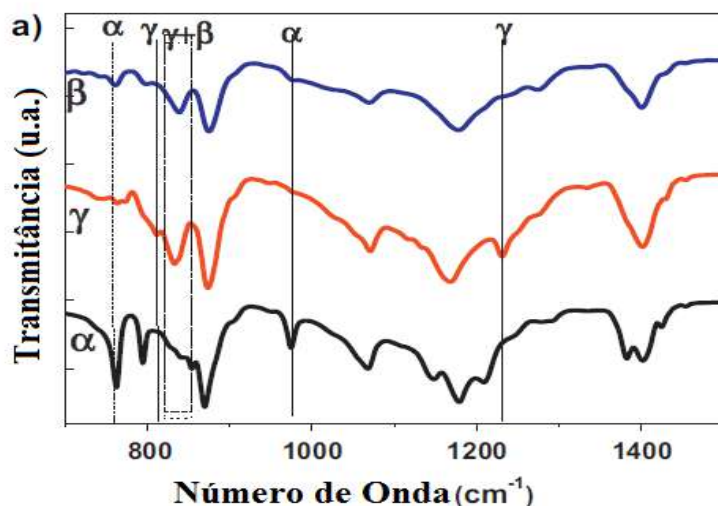


Figura 13 - Curvas de FTIR para diferentes fases do PVDF. (Adaptado de MARTINS *et al.*, 2014).

Pela técnica de DSC, a diferenciação pode ser possível através da temperatura de fusão (T_f), já que a T_f do PVDF pode variar na faixa de 155-192°C, dependendo da fase presente, massa molecular, quantidade de defeitos, histórico térmico e da técnica de caracterização utilizada. Foi encontrado que as temperaturas de fusão das fases α e β praticamente coincidem. Já a T_f da fase γ formada durante o resfriamento foi de 8 °C superior à T_f das outras fases, enquanto a da fase γ gerada a partir da transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ foi de 18 °C maior. (GREGÓRIO, 2006, MARTINS *et al.*, 2014, PREST. *et al.*, 1978). A Figura 14 apresenta os perfis das curvas para cada fase.

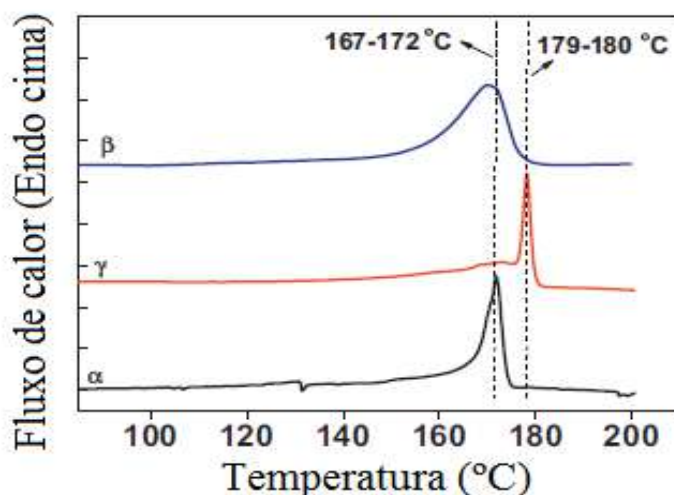


Figura 14 - Curvas de DSC para diferentes fases do PVDF. (Adaptado de MARTINS *et al.*, 2014)

2.2.3 Relaxações na Estrutura do PVDF

O PVDF, assim como outros termoplásticos, apresenta a fase amorfa com duas características distintas, denominadas de livre e restrita (ou constricta) (ABE *et al.*, 1984). A fase livre consiste em cadeias livres e cilia, enquanto a restrita é composta de cadeias amarradas e dobradas, as quais estão localizadas entre duas regiões cristalinas, como se fosse intergranular (CASTAGNET *et al.*, 2000a).

Tanto a fase livre como a restrita são quimicamente iguais, porém os efeitos de constrição atuantes impactam diretamente na temperatura de transição vítrea de cada uma. A transição vítrea da fase livre (ou principal, T_g), pode ser observada em torno de $-40\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a transição vítrea da fase restrita (ou secundária, $T_{g'}$) está na faixa de $0 - 60\text{ }^\circ\text{C}$, dependendo de diversos parâmetros como massa molecular, presença de defeitos, cristalinidade, etc. (CANGEMI *et al.*, 2004, CASTAGNET *et al.*, 2000b). Ambas as transições podem ser observadas na Figura 15. A $T_{g'}$ é pouco comentada na literatura e não é consenso sua ocorrência. Foi atribuída a movimentos de dobra de cadeias na região amorfa e ao movimento molecular de grupos de cadeias na superfície lamelar (MEKHLIEF *et al.*, 2001). Um efeito imediato da presença de duas transições vítreas no mesmo material é a presença de viscosidades distintas para a fase amorfa. Assim, à temperatura ambiente, enquanto a fase amorfa livre possui viscoelasticidade, a fase amorfa restrita possui comportamento vítreo, ou muito próximo deste, com possível impacto no comportamento mecânico do material.

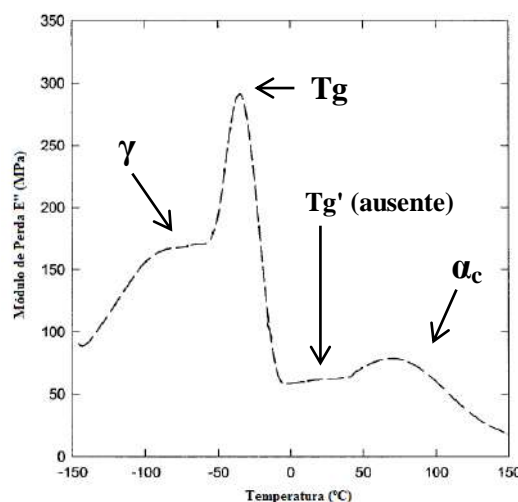


Figura 15 – Gráfico módulo de perda vs. temperatura. As três principais relaxações estão identificadas, neste gráfico a $T_{g'}$ esta ausente, todavia a região onde esta apareceria é indicada. (Adaptado de CANGEMI *et al.*, 2004)

O PVDF apresenta, além das Tgs anteriormente mencionadas, outras duas relaxações conformacionais, comumente observadas através de DMA. A relaxação γ (em torno de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) é atribuída a rotações das cadeias na fase amorfa livre (EBNESAJJAD, 2015, MEKHLIEF *et al.*, 2001). Contraditoriamente, HUMBERT *et al.* (2011) explica que é devido à movimentação de pequenos segmentos de cadeia da região amorfa, isto é, são decorrentes de movimentos cooperativos de baixa intensidade. Não obstante o mecanismo atuante, ocorre com pequena queda no módulo elástico, o que representa uma pequena movimentação da região amorfa.

A quarta relaxação é conhecida como α_c e ocorre quando as cadeias poliméricas na região cristalina adquirem mobilidade e movimentam as discordâncias pelos cristais (DEFEBVIN *et al.*, 2016). Todavia, pode estar relacionada às moléculas de amarração e emaranhados e, por isso, é a relaxação que apresenta maior variação entre diferentes *grades* de PVDF (MEKHLIEF *et al.*, 2001). Não há consenso na literatura dos reais mecanismos responsáveis pelas relaxações, em especial da α_c . Esta relaxação pode ser fonte de confusão porque alguns autores não definem a Tg' e assumem que a relaxação observada na faixa de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ é a relaxação α_c . Alguns autores observam apenas duas relaxações, em filmes de β -PVDF (SENCADAS *et al.*, 2012) e α -PVDF (MANO *et al.*, 2004), apresentadas na Figura 16. Possivelmente, nessas situações, a relaxação α_c se sobrepõe a Tg'. Para o PE, a α_c tem origem nas movimentações da fase amorfa na interface amorfa-cristalina (MANDELKERN *et al.*, 1985).

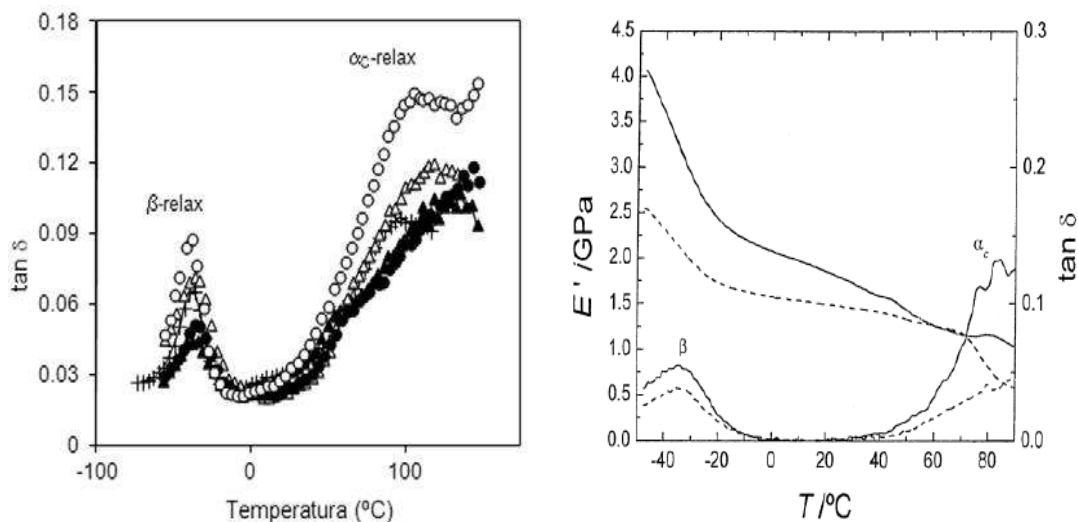


Figura 16 - Curvas de DMA para (a) β -PVDF e (b) α -PVDF. (a) Adaptado de (SENCADAS *et al.*, 2012) e (b) Adaptado de (MANO *et al.*, 2004)

2.3 Mecanismos de deformação dos polímeros

A deformação de polímeros semicristalinos consiste na soma das deformações de cada um dos seus constituintes (fases amorfa e cristalina) e suas interações. O comportamento mecânico da fase amorfa pode ser limitado por uma temperatura bem específica, qual seja:

1) $T < T_g$

As ligações secundárias entre as cadeias são efetivas, impedindo seu movimento relativo. O módulo elástico é da ordem de GPa e o polímero apresenta comportamento vítreo, isto é, ausência de deformação plástica macroscópica e, conseqüente, fragilidade.

2) $T > T_g$

A temperatura é suficiente para reduzir as ligações secundárias, possibilitando o movimento relativo entre as cadeias. O módulo elástico cai drasticamente e o polímero apresenta comportamento viscoso, acompanhado de deformação plástica significativa.

Existem dois mecanismos de deformação da região amorfa: 1) deslizamento entre lamelas (interlamelar), 2) separação interlamelar. (YOUNG *et al.*, 1974)

1. Deslizamento Interlamelar

Ocorre quando há o cisalhamento de lamelas paralelas entre si. É um mecanismo que é facilmente ativado em polímeros acima da T_g . A porção reversível na deformação dos polímeros é devido ao deslizamento interlamelar. Como as partes amorfas e cristalinas estão interconectadas, durante a deformação as cadeias entrelaçadas, os cristais e as moléculas de amarração são estendidas (BARTCZAK *et al.*, 2010). Por isso, com o término da tensão aplicada, as moléculas de amarração tendem a puxar os cristais de volta a sua posição inicial antes do processo de deformação. A Figura 17a e Figura 18a ilustram o processo de deslizamento interlamelar.

2. Separação Interlamelar

Necessita de uma componente de tensão trativa perpendicular à superfície da lamela. Resulta no aumento da espessura da lamela e do período longo. Como há o aumento na espessura, de acordo a razão de Poisson, deve haver a contração lateral da região

amorfa; entretanto, as lamelas restringem esta movimentação (G'SELL *et al.*, 1994). Assim, este mecanismo não ocorre a volume constante, sendo fonte de cavitação e crazes na região amorfa entre lamelas nos polímeros semicristalinos. Obviamente, este mecanismo depende da quantidade e comprimento das cadeias na região amorfa e da espessura da lamela. A Figura 17b e Figura 18b apresentam o mecanismo.

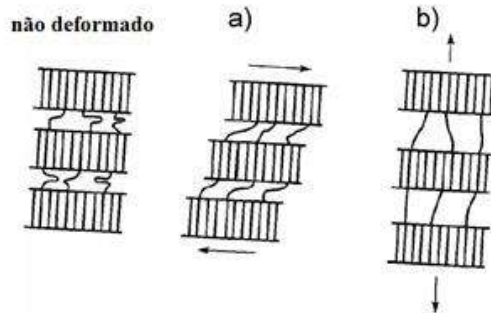


Figura 17 - Mecanismos de deformação plástica da região amorfa. a) Deslizamento Interlamelar e b) Separação Interlamelar. (Adaptado de Young *et al.*, 1974)

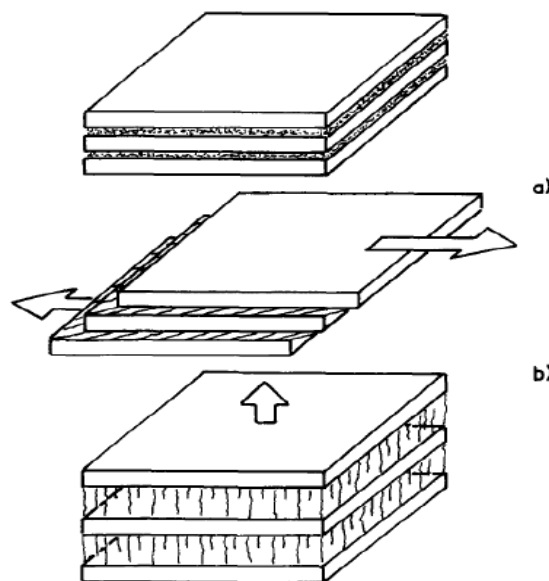


Figura 18 - Mecanismos de deformação plástica da região amorfa em 3D. a) Deslizamento Interlamelar e b) Separação Interlamelar. (Adaptado de G'Sell *et al.*, 1994)

Estes mecanismos irão atuar continuamente durante a deformação do polímero, progressivamente orientando a região amorfa na direção da tensão aplicada. Entretanto,

estes processos são restringidos pela limitação de movimentação imposta pelas lamelas aos espaços interlamelares e pela extensão reduzida das cadeias altamente emaranhadas. Esta limitação leva a dois cenários distintos: (ADDIEGO *et al.*, 2006)

- 1) Ativação dos mecanismos de deformação da região cristalina.
- 2) Há a possibilidade da formação de pequenos vazios na região amorfa interlamelar, preferencialmente nas zonas equatoriais do esferulito ou nos contornos entre esferulitos. Também conhecida como cavitação.

Dentro deste cenário, polímeros com cristais grandes e mais perfeitos sofrem cavitação intensa durante ensaios de tração, enquanto em polímeros com cristais menores e mais irregulares a cavitação é menor ou não é observada. (PAWLAK *et al.*, 2005). Esta competição entre estes mecanismos será tratada com mais profundidade na seção 2.3.3.

2.3.1 Região cristalina

Cristais poliméricos deformam através de deslizamento cristalográfico, maclagem e transformação martensítica (somente evidenciado para o PE). O mais importante destes é o deslizamento cristalográfico porque é o que mais consegue acomodar a deformação plástica, além de ser o mecanismo mais comum de deformação em polímeros semicristalinos (BARTZAK *et al.*, 2010). O deslizamento cristalográfico ocorre quando segmentos do cristal deslizam sobre outros segmentos através de um plano cristalográfico preferencial (hkl), normalmente o mais compacto, em uma direção preferencial $[uvw]$. A Figura 19 ajuda a explicar o fenômeno. O deslizamento se inicia quando a tensão cisalhante resolvida (τ), na Equação 1, alcança o valor limite (τ_0) para o sistema de deslizamento em questão. O escoamento começa quando $\tau > \tau_0$ na família de planos com o menor valor de τ_0 .

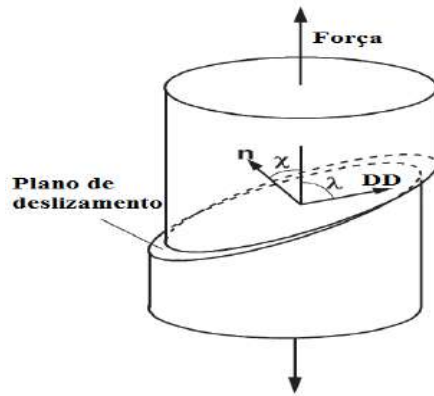


Figura 19 - Definição de um sistema de deslizamento. O vetor DD indica a direção de deslizamento. (Adaptado de BARTZAK *et al.*, 2010)

$$\tau = \sigma \cdot \cos \chi \cos \lambda \quad (1)$$

A escolha dos planos de deslizamento para polímeros é diferente dos metais porque é restrita pela estrutura das cadeias poliméricas por dois motivos. O primeiro é que os deslizamentos não são capazes de romper as cadeias poliméricas (romper as ligações C-C), o que mantém a simetria da rede e impõe que os deslizamentos somente são possíveis em planos que são paralelos ao eixo da cadeia polimérica. Assim, dois métodos são possíveis: deslizamento de cadeia (na direção do eixo da cadeia) e o deslizamento transverso (normal ao eixo da cadeia), ambos os fenômenos podem ser vistos na Figura 20.

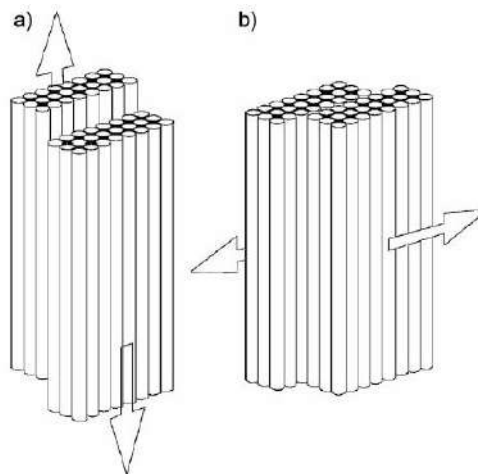


Figura 20 - Dois tipos de deslizamento cristalográfico. a) deslizamento de cadeia e b) deslizamento transverso. As setas indicam a movimentação da cadeia. (Adaptado de BARTZAK *et al.*, 2010)

O segundo motivo consiste na incapacidade da destruição da estrutura dobrada das lamelas. A manutenção desta estrutura força o deslizamento a ocorrer nos planos paralelos às lamelas que podem ocorrer de duas formas:

1) Deslizamento fino ou homogêneo:

Consiste no deslizamento de um ou mais vetores da rede em cada plano do cristal. Resulta em uma mudança no ângulo entre o eixo da cadeia (c) e a normal da superfície lamelar (n). Na Figura 21b, o eixo das cadeias rotaciona na direção da tensão aplicada, enquanto a normal da superfície da lamela na direção oposta. Resulta na mudança do ângulo entre c e n , com isso, a lamela vai gradualmente ficando mais fina. Alguns autores afirmam que o escoamento é causado pelo deslizamento das cadeias através das lamelas. (BROOKS *et al.*, 1999, BUTLER *et al.*, 1997).

2) Deslizamento grosso ou heterogêneo ou em bloco.

Consiste no deslizamento de planos cristalinos vizinhos entre si. Tal mecanismo ocorre devido à presença de defeitos ou concentradores de tensão na lamela, comumente em lamelas defeituosas ou com estruturas de blocos. É resultado da nucleação homogênea de discordâncias. Na Figura 21c, c e n rotacionam juntos para a direção da tensão aplicada. Resultam na formação de blocos de lamelas.

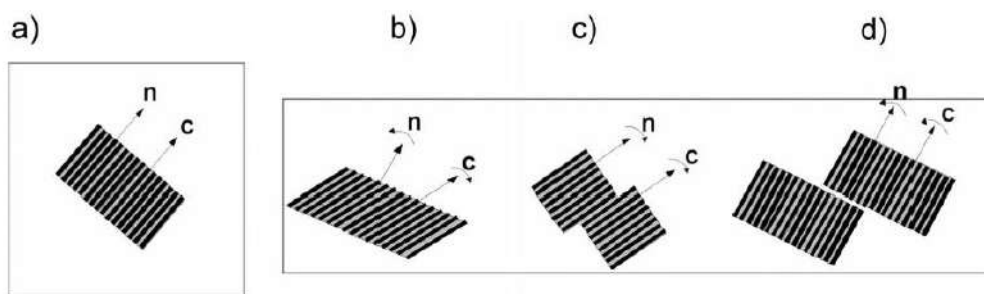


Figura 21 - Rotação do plano da cadeia (c) e do plano normal à lamela (n) produzido por: b) Deslizamento homogêneo, c) Deslizamento heterogêneo e d) cisalhamento interlamelar. a) Orientação dos vetores antes da deformação. Direção da deformação horizontal. (Adaptado de BARTZAK *et al.*, 2010)

Uma das condições para plasticidade de cristais é a quantidade mínima de cinco sistemas independentes de deslizamento. Entretanto, devido à assimetria da cadeia, em cristais poliméricos no máximo três estão disponíveis. Por isso, a deformação não é

totalmente acomodada pela região cristalina. Os sistemas de deslizamento adicionais são fornecidos pela região amorfa adjacente ao cristal gerando o mecanismo de cisalhamento entre lamelas. O fenômeno pode ser visto na Figura 21d. Este fato é o responsável pela ductilidade dos polímeros semicristalinos (BARTCZAK *et al.*, 2010).

Os mecanismos de maclagem e transformação martensítica também são importantes porque quando o mecanismo de deslizamento é desfavorável, entram em ação como sistemas auxiliares. Esses mecanismos levam a reorientação das cadeias, o que pode restaurar as condições necessárias para os mecanismos de deslizamento. (BARTCZAK *et al.*, 2010)

2.3.2 Cavitação

Microscopicamente, a cavitação é a geração de vazios tanto nanométricos como micrométricos no interior do material. Macroscopicamente, a cavitação é observada através do embranquecimento de regiões da amostra, conhecido como *whitening*.

Pode ser detectada através de DRX, SAXS, WAXS, por medidas de variação de volume, AFM, medidas de densidade e observação visual. Enquanto muitos autores concordam que a cavitação é um mecanismo de deformação plástica, que ocorre em polímeros semicristalinos quando da presença de tensões trativas triaxiais, na literatura, não há consenso quanto ao *locus* na curva tensão-deformação e a localização na microestrutura. Alguns autores afirmam que a cavitação tem seu início um pouco antes do escoamento (CASTAGNET *et al.*, 2000a, CASTAGNET *et al.*, 2000b, PAWLAK *et al.*, 2008, QUATRAVAUX *et al.*, 2002), outros que esta começa no escoamento (HUGHER *et al.*, 1997, PAWLAK, *et al.*, 2010, WAY *et al.*, 1971) e alguns até depois (ADDIEGO *et al.*, 2006). Quanto aos aspectos do local de ocorrência, estes serão tratados mais adiante. Todavia, deve ser observado que a cavitação não é exclusivamente um fenômeno que ocorre através de solicitações mecânicas.

NOWACKI *et al.* (2001) observaram o início de cavitação na interface material fundido-esferulito (material já cristalizado) durante a cristalização do PP isotático. A

Figura 22 mostra a cavitação (pontos pretos) ocorrendo durante a cristalização do material ainda fundido, mais precisamente na interface fundido-esferulito. A

Figura 23 detalha ainda mais o processo, sendo possível ver a evolução do crescimento das cavidades durante a cristalização.

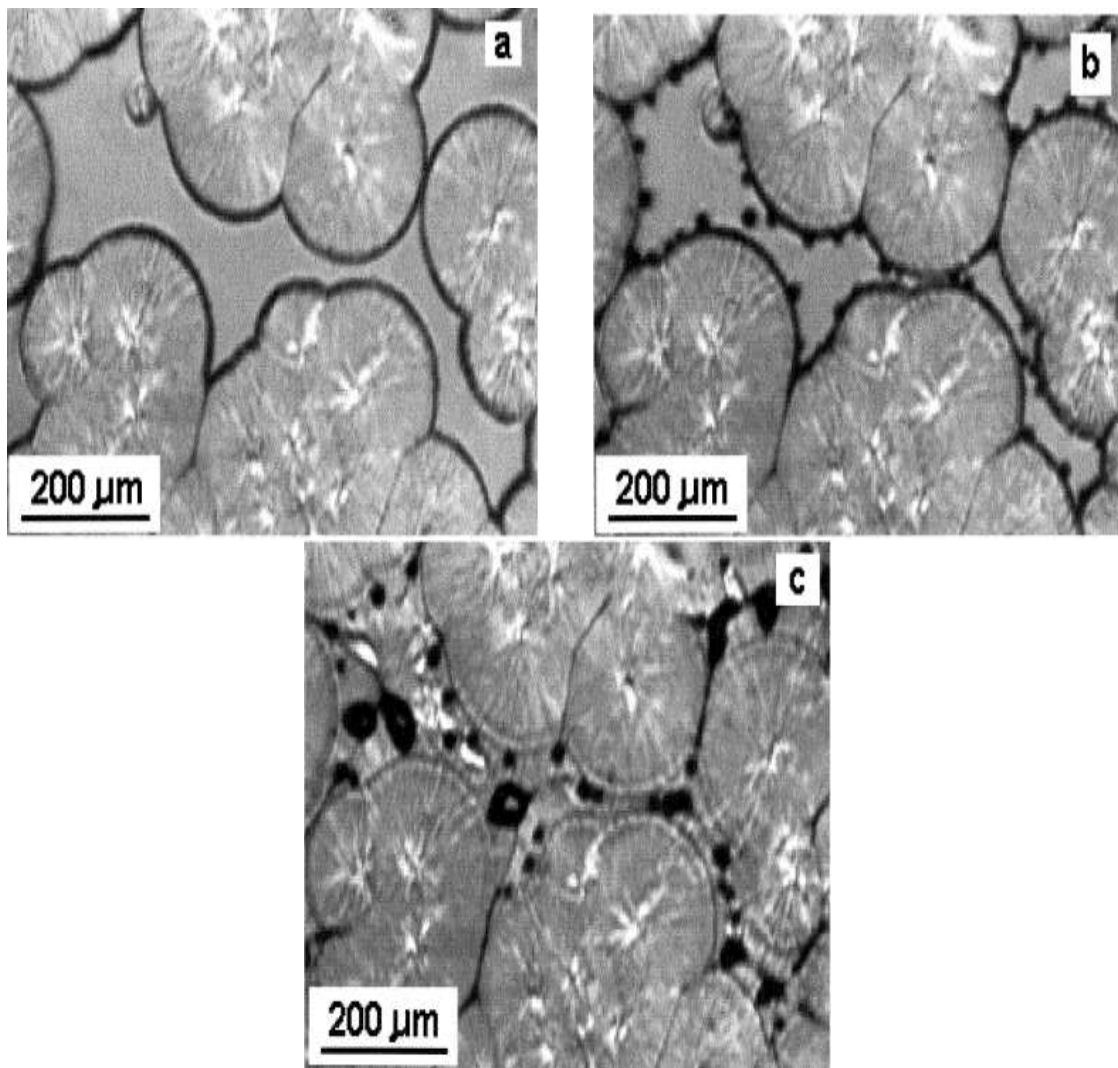


Figura 22 - Cristalização de PP isotático a 128°C em placas de vidro. a) Confinamento de material fundido entre esferulitos. b) Cavitação formada na interface esferulito-fundido. c) Estrutura final, após cristalização (Adaptado de NOWACKI *et al.*, 2001)

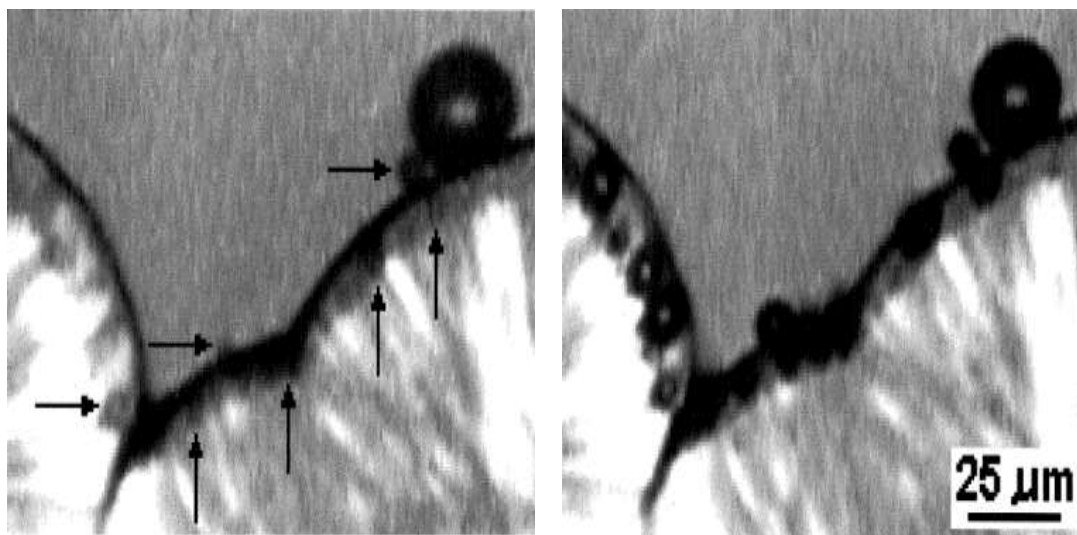


Figura 23 - Interface fundido-esferulito durante cristalização de PP isotático. A primeira micrografia mostra o momento da cavitação. A segunda micrografia foi tirada 0,1s após mostra a evolução da cavitação. (Adaptado de NOWACKI *et al.*, 2001)

O processamento pode influenciar na ocorrência da cavitação porque rotas de processamento que resultem em um material com cristais mais perfeitos, maiores, lamelas mais desenvolvidas tendem a cavar mais do que rotas de processamento que resultem em cristais menores, menos perfeitos e menos resistentes mecanicamente. (PAWLAK *et al.*, 2005, PAWLAK *et al.*, 2010). A Figura 24 mostra padrões de SAXS registrados durante os ensaios de tração, onde a amostra "a" foi resfriada em água à baixa temperatura (cristais menores e menos resistentes) enquanto a amostra "b" foi resfriada ao ar (cristais maiores e mais resistentes). Os vazios podem ser observados através das regiões escuras que circulam os padrões. Pode ser observado que a amostra "b" apresentou cavitação mais intensa.

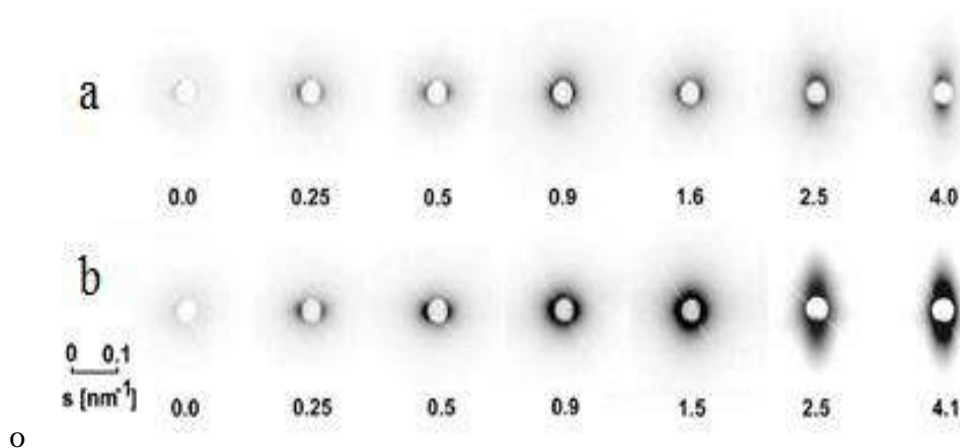


Figura 24 – Padrões de SAXS onde os vazios podem ser observados através das regiões pretas nos padrões. Correspondem a duas amostras de PP com diferentes processamentos. (a) Fundida e resfriada em água gelada. (b) Fundida e resfriada ao ar. Os números no eixo das abcissas correspondem à deformação local. A direção de deformação é horizontal. (Adaptado de PAWLAK *et al.*, 2010)

Tratamentos térmicos também podem modificar o impacto da cavitação no material. O recozimento antecipa o início da cavitação, porque ocorre o aprimoramento da estrutura dos cristais presentes, aumentando a sua resistência (PAWLAK *et al.*, 2010). A Figura 25 apresenta curvas tensão "vs." deformação, em conjunto com padrões de SAXS, de duas amostras de PEAD que diferem somente em tratamento térmico ((a) amostra não recozida e (b) amostra recozida a 125°C por 6 horas). Analisando a Figura, observa-se que a tensão no escoamento aumentou com o recozimento (já discutido na seção 2.1), e que a amostra recozida apresentou cavitação mais intensa além de deslocar seu início para antes do escoamento, enquanto a amostra não recozida cavitou muito depois do escoamento. Resultados semelhantes foram obtidos (BUTLER *et al.*, 1995, CASTAGNET *et al.*, 2000a).

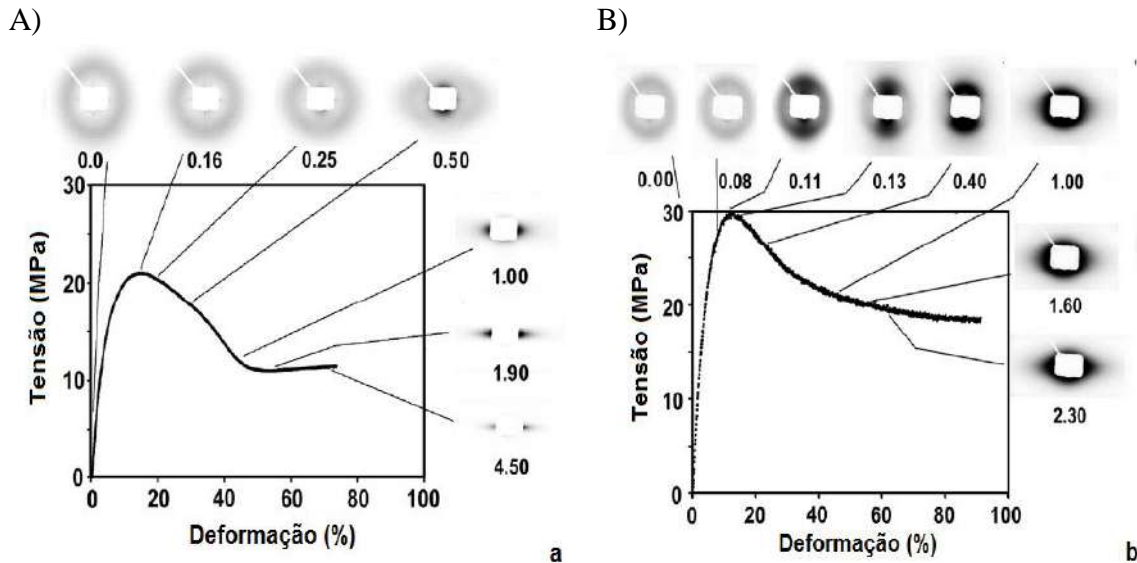


Figura 25 - Padrões de SAXS de PEAD medidos durante testes de tração. (a) Amostra não recozida e (b) Amostra recozida a 125°C por 6 horas. Os números abaixo dos padrões de SAXS referem-se à deformação da amostra no momento que o SAXS foi gerado. Sentido de deformação vertical. (Adaptado de PAWLAK *et al.*, 2010)

Através de SAXS (Figura 26) foi observado (PAWLAK *et al.*, 2008) que a região interna do material é muito mais afetada do que a superfície, independente da espessura do corpo de prova. A triaxialidade de tensão entre as lamelas é o principal fator para o início da cavitação. A Figura 26 apresenta padrões de SAXS em diferentes regiões de uma amostra de PP deformada. As letras "a" e "d" se referem à superfície da amostra enquanto a "b" e "e" referem-se à meia distância do centro da amostra e as "c" e "f" referem-se ao centro. Fica claro que houve intensa cavitação na região central (c e f), enquanto na região da extremidade pouca (d) ou nula (a). Assim, a cavitação se mostra como um fenômeno de ocorrência heterogênea no material e fortemente dependente da triaxialidade de tensões locais. Os autores estudaram a morfologia das regiões destacadas e os valores são apresentados na Tabela 3. Percebe-se que da superfície para o centro da amostra, tanto a cristalinidade, como o período longo e espessura do cristal aumentaram. Assim, a superfície apresenta cristais menores, menos espessos e imperfeitos, sendo menos resistentes à tensão, o que ativa os mecanismos de escoamento por cisalhamento e/ou deslizamento de planos cristalinos e suprime a cavitação. Já o centro apresenta cristais maiores, espessos e perfeitos sendo mais resistentes e ativam o mecanismo de cavitação (PAWLAK *et al.*, 2008).

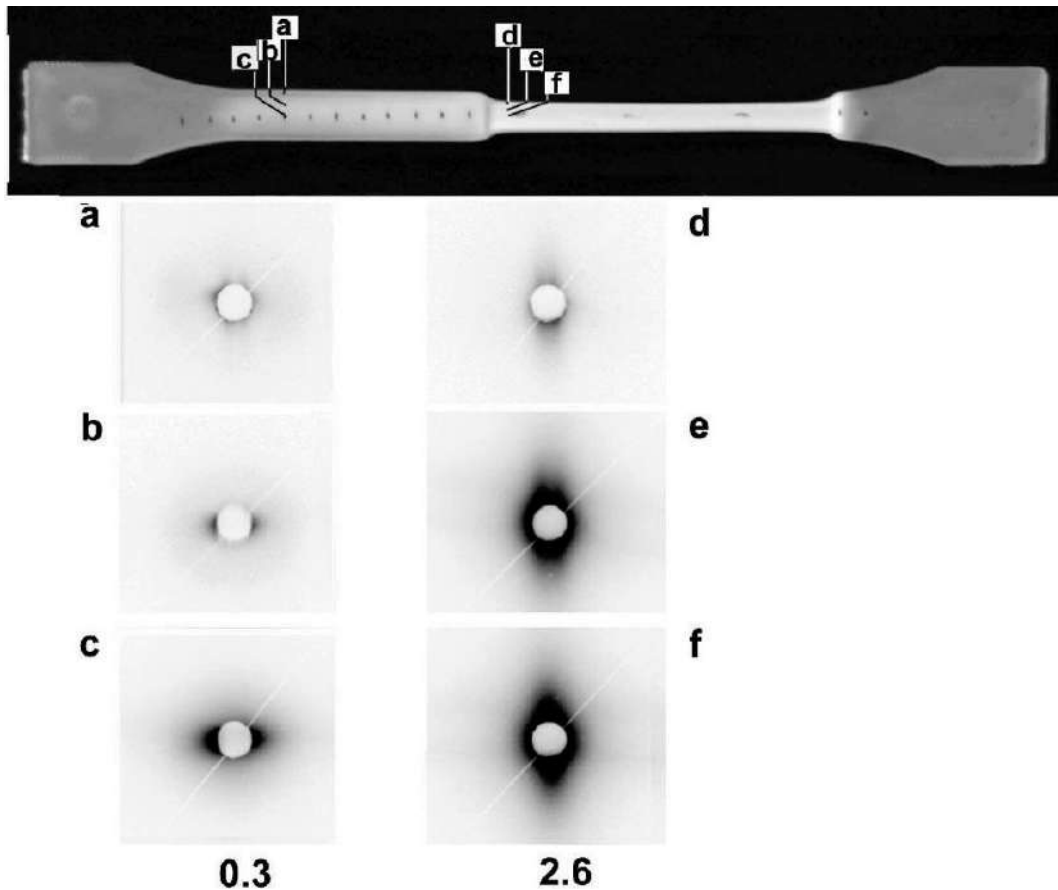


Figura 26 - Padrões de SAXS para uma amostra deformada de PP. Os números na figura indicam a deformação local. (Adaptado de PAWLAK *et al.*, 2008)

Tabela 3 - Parâmetros da microestrutura das posições no CP da Figura 26. (Adaptado de PAWLAK *et al.*, 2008).

	Xc (%)	Período Longo (nm)	Espessura do Cristal (nm)
Superfície	44,0	12,0	5,3
Meia distancia	49,0	12,8	6,7
Centro	49,5	14,5	7,2

Os vazios de cavitação crescem com o progresso da deformação e podem coalescer com vazios adjacentes. A Figura 27 apresenta os fenômenos de: formação (1), o crescimento (2) e coalescimento (3) de vazios.

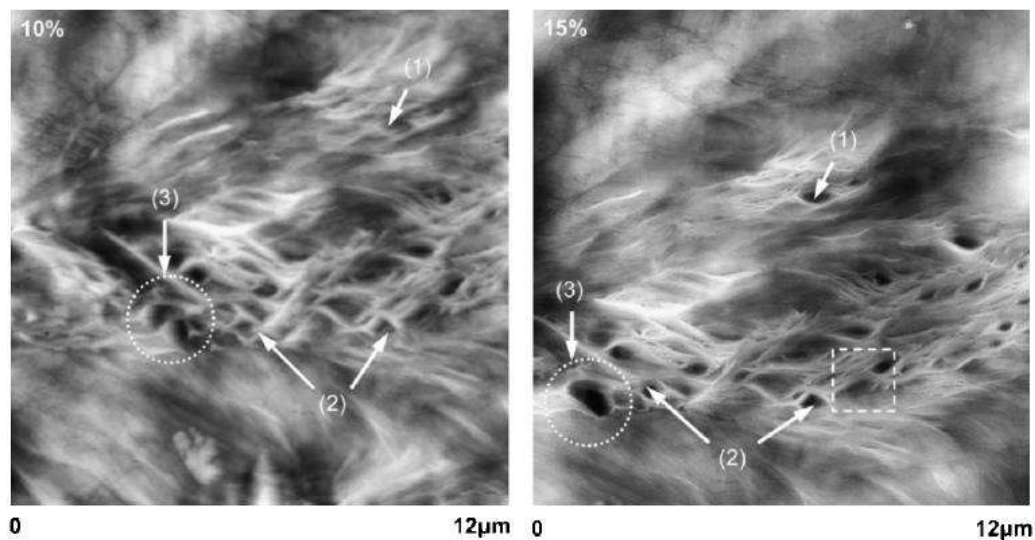


Figura 27 – Imagens geradas por AFM que mostram as regiões equatoriais de esferulitos com deformações entre 10 e 15%. Nas imagens, estão indicados os fenômenos de (1) Formação de um vazio, (2) Crescimento do vazio e (3) Coalescência de cavidades. (Adaptado de THOMAS *et al.*, 2007)

Quanto à direção da cavitação, os vazios iniciam-se na direção da deformação, mas com a evolução da deformação começam a se alinhar na direção perpendicular à deformação aplicada (CASTAGNET *et al.*, 2000a, PAWLAK *et al.*, 2008).

Utilizando medidas de volume, foi observado que antes do escoamento ocorre um mecanismo dilatante e, utilizando WAXS foi determinado que o início do *whitening* ocorre simultaneamente ao início de uma difração difusa vertical. Esses fatos foram entendidos como a nucleação de cavidades na região amorfa da zona equatorial dos esferulitos (CASTAGNET *et al.*, 2000a e 2000b).

Entretanto, comparações e conclusões devem ser cuidadosamente avaliadas porque há muitas variáveis entre os estudos nos autores supracitados. Por exemplo, algumas destas variáveis são: tipo do material, massa molecular, aditivos, tratamento térmico, microestrutura, taxa de carregamento, modo de fabricação, geometria do corpo de prova, método de detecção dos vazios, momento da detecção (durante ou após teste) e concentradores de tensão.

2.3.3 Cavitação *versus* escoamento por cisalhamento

Ocorre uma competição entre os dois mecanismos. Se resistência dos cristais for menor do que a resistência da região amorfa, mecanismos de deformação das lamelas

são ativados e não ocorre cavitação. Enquanto, no caso contrário, as cavidades serão geradas na região amorfa durante a deformação. Entretanto, a formação de vazios muda o estado de tensões local e eventualmente inicia a deformação dos cristais. (PAWLAK *et al.*, 2014)

O aumento da temperatura induz a mudança no mecanismo de deformação plástica atuante. Para polímeros semicristalinos acima da T_g , normalmente a cavitação ocorre em temperaturas *inferiores*, enquanto os deslizamentos cristalográficos dominam em temperaturas *superiores* (PAWLAK *et al.*, 2008). A Figura 28 mostra que as amostras que cavitaram mais (**a** e **b**), são aquelas que foram testadas em temperaturas menores (25 e 40 °C respectivamente), enquanto as amostras (**c** e **d**) testadas em temperaturas superiores (70 e 100 °C respectivamente) não apresentaram cavitação.

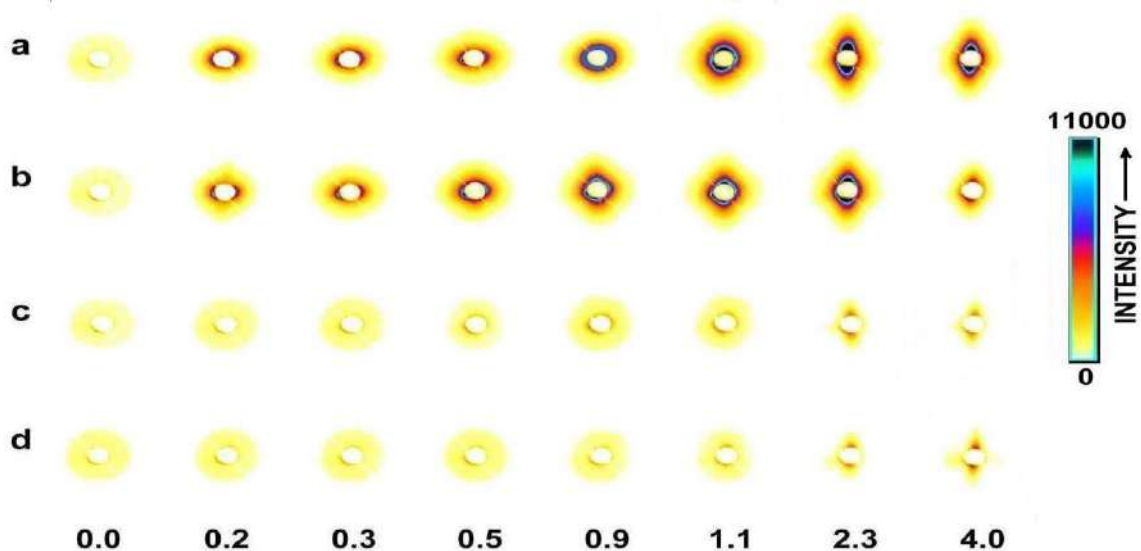


Figura 28 – Difração de raios-x de baixo ângulo em amostras de PP estiradas em diferentes temperaturas (a) 25 °C, (b) 40 °C, (c) 70 °C, (d) 100 °C. Os números no eixo das abscissas indicam a deformação no instante. A direção da deformação é horizontal. (Adaptado de PAWLAK *et al.*, 2014)

2.3.4 Cavitação e suas consequências nas propriedades mecânicas

A cavitação impacta de diversas maneiras nas propriedades mecânicas dos materiais. Teoricamente, a geração de vazios diminuiria a resistência mecânica do material pelo mesmo motivo que uma trinca. Foram comparados corpos de prova de polímeros semicristalinos, com diferentes graus de cristalinidade e espessura de lamelas,

através de ensaios de tração e de compressão em estado plano de deformações (*channel die compression*) (PAWLAK *et al.*, 2005). A cinemática de ambas as metodologias é similar (Equações 2 e 3) e a diferença entre suas tensões limite de escoamento gira em torno de 20%.

$$\sigma_{\text{escoamento compressão}} = \frac{2\tau_0}{(1+K)} \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{escoamento tração}} = \frac{2\tau_0}{(1-K)} \quad (3)$$

Diferenças nas curvas tensão vs. deformação, principalmente no escoamento e no encruamento, foram evidenciadas. No contexto que para os CPs com cristalinidade maior e lamelas mais espessas, a tensão e deformação no escoamento foram significativamente menores do que em compressão, sendo a cavitação a causa dessa diferença. Nos CPs de polímeros com τ_0 baixo (que não cavitaram), a tensão para qualquer valor de deformação é similar. A cavitação excessiva pode fragilizar o material atuando de maneira similar a de microtrincas. Estudando os processos de deformação plástica de esferulitos em polibutileno (PB), foi constatado que amostras com esferulitos maiores sofreram cavitação e *crazing*, levando a um comportamento frágil, enquanto que as amostras com esferulitos menores apresentaram fragmentação homogênea, sem cavitação perceptível e deformação plástica elevada (THOMAS *et al.*, 2007 e THOMAS *et al.*, 2009).

2.4 Comportamento mecânico do PVDF

O comportamento mecânico do α -PVDF vem sendo estudado por diversos autores (CASTAGNET *et al.*, 2000a, CASTAGNET *et al.* 2000b, CANGEMI *et al.*, 2004, CHALLIER *et al.*, 2006, DEFEBVIN *et al.*, 2016, LAIARINANDRASANA *et al.*, 2009) através de ensaios de tração e fluência, em diferentes taxas de deformação e temperaturas, aliados com análises de SAXS e WAXS. Em todos estes trabalhos, verificou-se a ocorrência do fenômeno de cavitação durante a deformação plástica em tração.

Devido às duas transições vítreas, o comportamento mecânico do PVDF é um pouco distinto do comportamento mecânico dos demais polímeros semicristalinos discutido na

seção 2.3. O comportamento mecânico do PVDF é dividido por CASTAGNET *et al.* (2000b) em três situações:

$$\underline{T < T_g}$$

Nesta faixa de temperatura, o comportamento mecânico é frágil (Figura 29, amostra à -80°C). Abaixo da T_g toda a região amorfa é vítrea e o movimento das cadeias é restrito. *Whitening* não é observado em CPs testados nestas condições.

$$\underline{T_g < T < T_g'}$$

Nesta faixa, a região amorfa livre é borrachosa, enquanto a região amorfa restrita permanece vítrea e os defeitos cristalinos não tem mobilidade. O comportamento mecânico é pouco dúctil, com deformação homogênea e pouco *whitening* observável. Ocorre empescoçamento e a fratura ocorre no pescoço após a localização da deformação (Figura 29, amostras deformadas à -10°C e 20°C).

$$\underline{T_g' < T}$$

Para estas temperaturas, há mobilidade para toda fase amorfa e para alguns defeitos cristalinos. O comportamento mecânico é altamente dúctil, apresentando alta deformação plástica e ocorre a propagação do pescoço (Figura 29, amostra à 80°C). *Whitening* é facilmente verificado e se propaga junto com o pescoço.

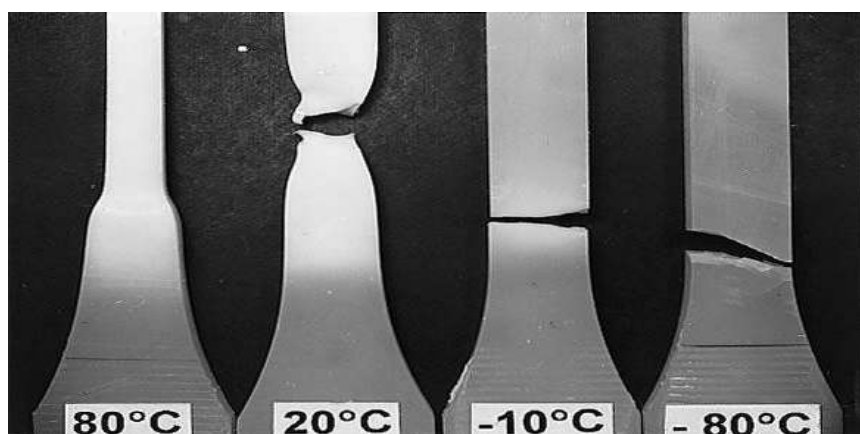


Figura 29 - Corpos de prova após ensaios de tração. (Adaptado de CASTAGNET *et al.*, 2000b)

CASTAGNET *et al.* (2000b) localizaram a cavitação nas camadas amorfas intraesferulíticas (fase amorfa restrita), primeiramente afetando as regiões equatoriais. Os vazios crescem na direção da tensão aplicada nas lamelas perpendiculares a esta direção.

Em tração foi observado (CASTAGNET *et al.*, 2000a) que o início da cavitação ocorre antes do escoamento no intervalo de temperaturas de 23 a 140 °C. A diminuição da taxa de deformação ou o aumento da temperatura de ensaio diminuiu a quantidade de vazios nucleados e deslocou o início da cavitação para deformações maiores, entretanto, sempre ocorrendo antes do escoamento.

Analisando a curva pontilhada " ϵ vol cavitação", que representa o aumento de volume atribuído à formação de cavidades, na Figura 30, não fica claro se há a cavitação antes do escoamento, entretanto, após o escoamento a cavitação aumenta rapidamente podendo ser observado um mecanismo de amolecimento do PVDF. CHALLIER *et al.* (2006) chegaram a esta mesma conclusão utilizando CPs de diferentes geometrias. Assim, a cavitação se mostrou um mecanismo de suma importância no comportamento plástico do PVDF.

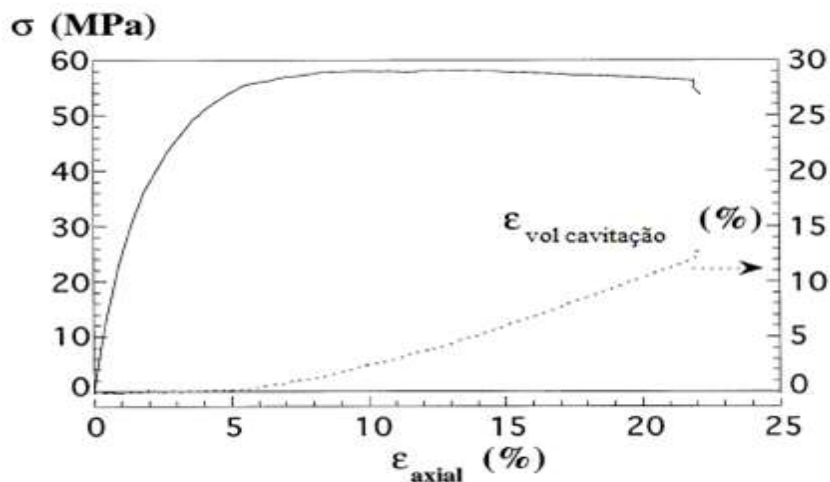


Figura 30 - Curva tensão vs. deformação do PVDF testado na temperatura ambiente. (Adaptado de CASTAGNET *et al.*, 2000a)

2.4.1 Mecanismos de deformação plástica no PVDF

Como qualquer polímero, o comportamento mecânico do PVDF depende da temperatura, taxa de carregamento, além de outros parâmetros como massa molecular, história térmica, espessura de lamela, entre muitos outros parâmetros. Todavia, esta

seção é focada no processo de cavitação na deformação plástica do PVDF, sob o entendimento presente dos mesmos.

CASTAGNET *et al.* (2000b) estudaram a fragmentação cristalina realizando testes de deformação permanente no PVDF. As amostras foram deformadas até 11 e 19% (valor da deformação no escoamento) e recozidas em diferentes temperaturas para impedir que a relaxação da fase amorfa interferisse nos valores da deformação permanente da região cristalina. Os valores de deformação residual foram de 0,2 e 1,8% (para 11 e 19%, respectivamente), demonstrando que para deformações até aproximadamente 20%, a fragmentação cristalina é um mecanismo de pequena magnitude, enquanto o cisalhamento da região amorfa e cavitação predominam.

Quando o PVDF é deformado em tração, o material sofre *stress-whitening*, geralmente atribuído ao processo de cavitação já comentado. Este fenômeno somado com o complexo processo de deformação de polímeros semicristalinos insere complicações e possivelmente é responsável pela carência de estudos sobre a deformação plástica no PVDF na literatura.

Felizmente, em um artigo recente, DEFEBVIN *et al.* (2016) estudaram os mecanismos de deformação do PVDF e perceberam que este também sofre a mudança dos mecanismos de deformação plástica de acordo com a temperatura comentada na seção anterior. Para os autores supracitados, a temperatura desta mudança é a $T_{\alpha c}$. Entretanto, a $T_{\alpha c}$ dos autores é reportada na faixa de 20 °C, e não há menção sobre a T_g' . Acima desta temperatura crítica, a mobilidade das cadeias é suficiente para propagar os defeitos através do cristal. Assim, podemos separar os mecanismos em duas situações. A Figura 31 é usada para auxílio na explicação:

$T < T_{\alpha c}$

- 1) A deformação se inicia com o estiramento das cadeias amorfas interlamelares nas zonas equatoriais dos esferulitos. O estiramento progressivo leva à formação de vazios nas regiões equatoriais.
- 2) As lamelas na região polar iniciam o processo de fragmentação.
- 3) Os vazios crescem em tamanho e assumem a forma esférica, além do deslizamento heterogêneo levar à formação de blocos cristalinos.

- 4) O processo de fragmentação na região polar continua e, com o estiramento progressivo, ocorre a orientação das cadeias perpendicularmente em relação ao eixo de estiramento.
- 5) Inicia-se o processo de fibrilação na região equatorial.
- 6) Fibrilação na região polar.
- 7) A estrutura final consiste em uma estrutura de blocos cristalinos, de tamanhos distintos, orientados na direção do eixo de estiramento.

$T > T_{\alpha c}$

- 8) Reorientação das cadeias na direção do estiramento.
- 9) Reorientação das cadeias na direção do estiramento.
- 10) Deslizamento homogêneo (fino). Posteriormente ocorre o deslizamento heterogêneo (grosso).
- 11) A normal da superfície da lamela é progressivamente orientada na direção do eixo de estiramento.
- 12) Os blocos cristalinos formados pelo cisalhamento heterogêneo (etapa 10) iniciam a fibrilação e são orientadas na direção de estiramento.
- 13) Igualmente a etapa 12.
- 14) A estrutura final consiste em uma estrutura de blocos cristalinos, de tamanhos mais homogêneos que a etapa 7, também orientados na direção do eixo de estiramento.

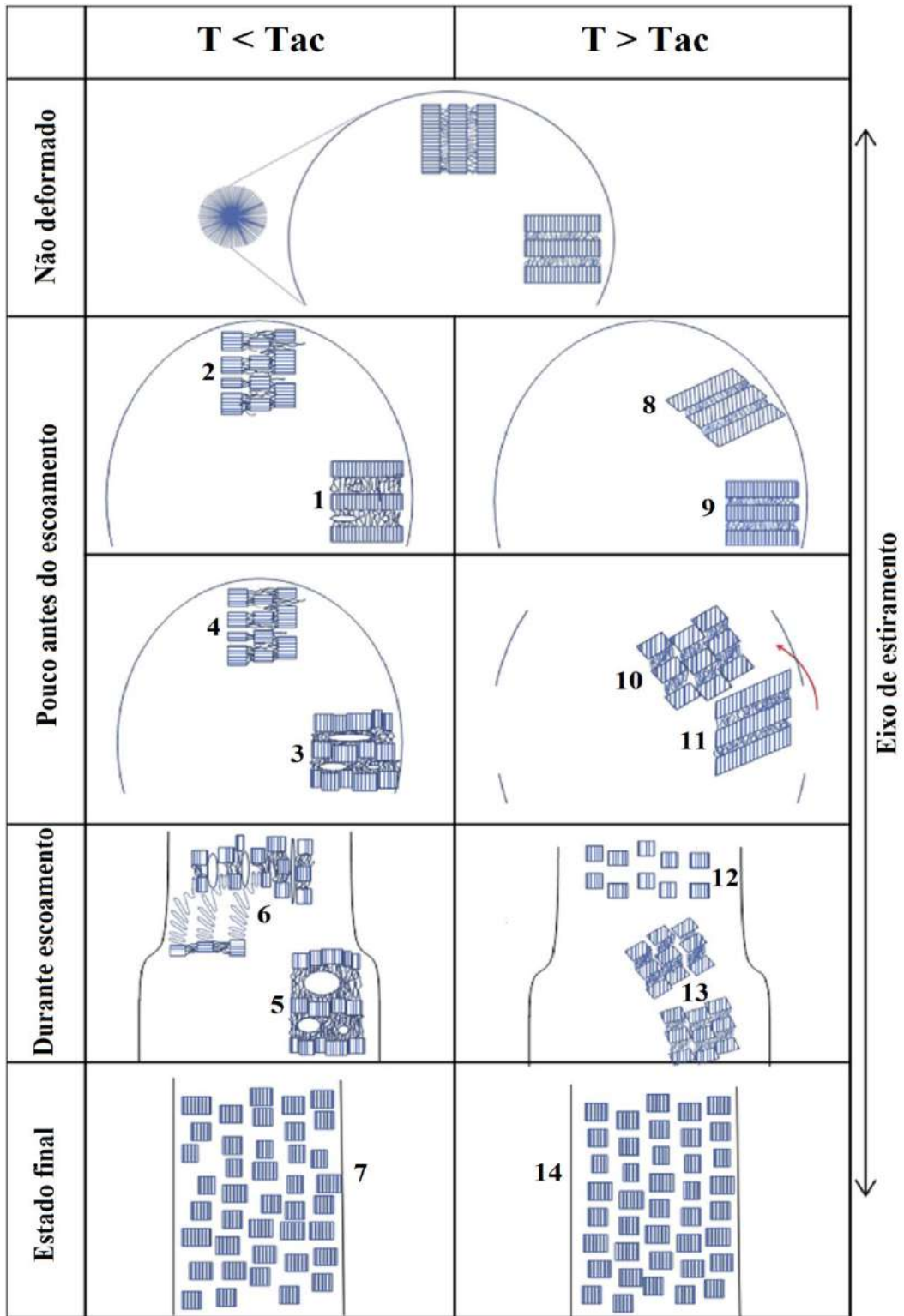


Figura 31 - Mecanismos de deformação do PVDF. (Adaptado de Defebvin *et al.*, 2016)

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

Nesta dissertação foram utilizados dois tipos distintos de PVDF. Ambos são *grades* para processamento por extrusão. Um dos *grades* é um homopolímero com 3% de plastificante (PVDF A), enquanto o outro é um copolímero com microdomínios de polietileno, que também atua como plastificante (PVDF B). Os dois materiais foram recebidos na forma de *pellets* (Figura 32) e não receberam quaisquer tratamentos antes de serem processados.

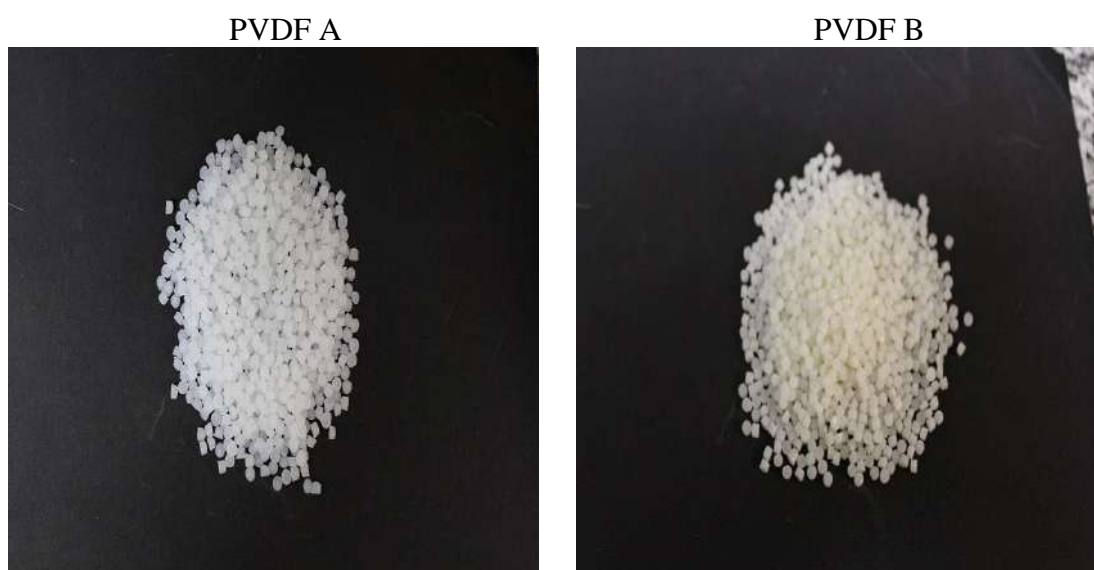


Figura 32 - Pellets dos PVDFs como recebidos

3.2 Extrusão

A extrusão foi realizada em extrusora monorosca, que apresentava $L/D = 21$, calibrador, sistema de resfriamento e puxador (Figura 33). A geometria da rosca utilizada é apresentada na Figura 34.

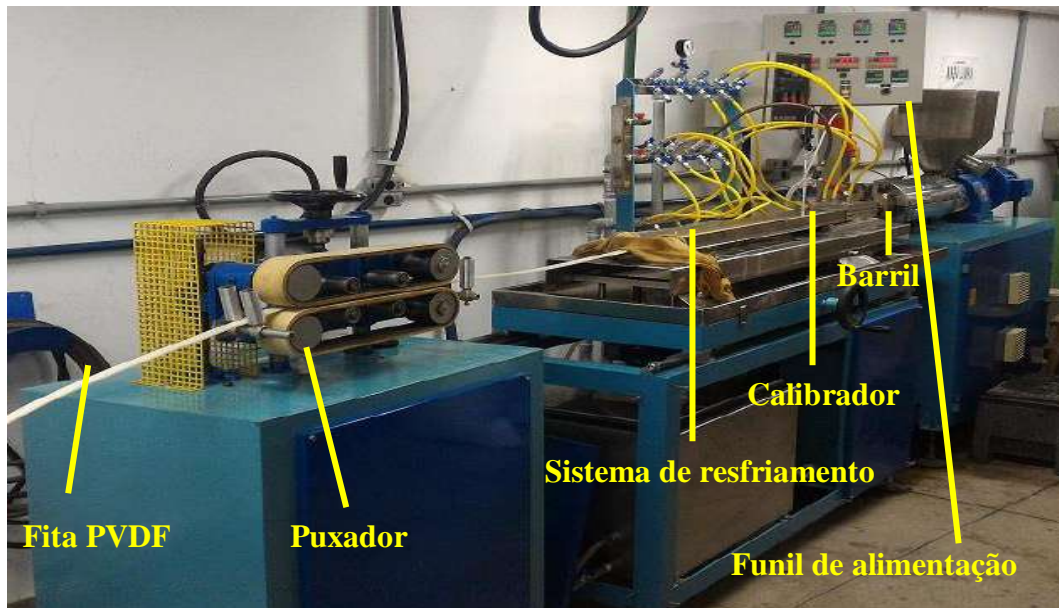


Figura 33 - Extrusora monorosca utilizada



Figura 34 - Geometria da rosca utilizada

Os *pellets* de PVDF foram alimentados através do funil. Em seguida foram forçados pela rosca através das três (3) zonas, aonde foram aquecidos e cisalhados durante seu percurso pelo barril até a sua saída na matriz da extrusora (Figura 35). Ao passar pela matriz, o material extrusado já apresenta geometria retangular e é direcionado para o calibrador (Figura 35) que é uma peça metálica que tem como função manter o extrusado na geometria desejada e, as mangueiras amarelas da figura circulam água a uma temperatura previamente definida e mantém a temperatura constante no calibrador, por isso, o calibrador é o primeiro estágio da etapa de resfriamento do material fundido. Após a saída do calibrador, a fita é submersa em um banho para resfriamento direto, o qual é continuamente alimentado com a mesma água que o calibrador é alimentado (o sistema de resfriamento é um circuito fechado). A fita permanece dentro do banho por cerca de 3 minutos e 10 segundos. Um termômetro foi acoplado para o monitoramento

da temperatura do banho. A fita imersa no banho pode ser verificada na Figura 36. Finalmente, ao sair do banho, a fita é puxada pelo puxador e a extrusão é então finalizada. A Tabela 4 apresenta as temperaturas utilizadas nas diferentes zonas da extrusora para cada material.

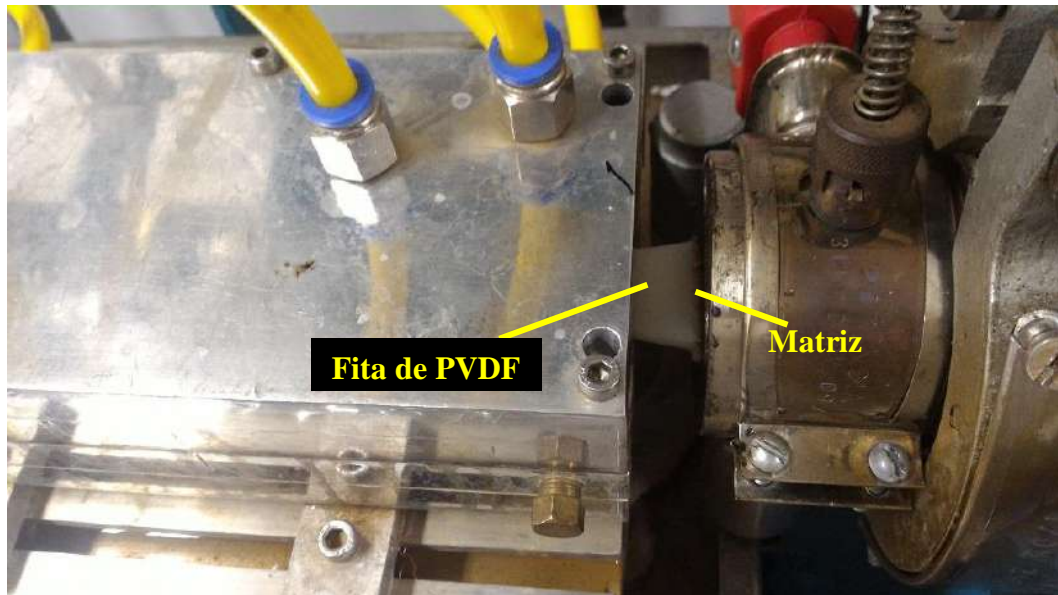


Figura 35 - Estágio inicial de fabricação das fitas. O calibrador é a peça metálica com os dutos amarelos acoplados

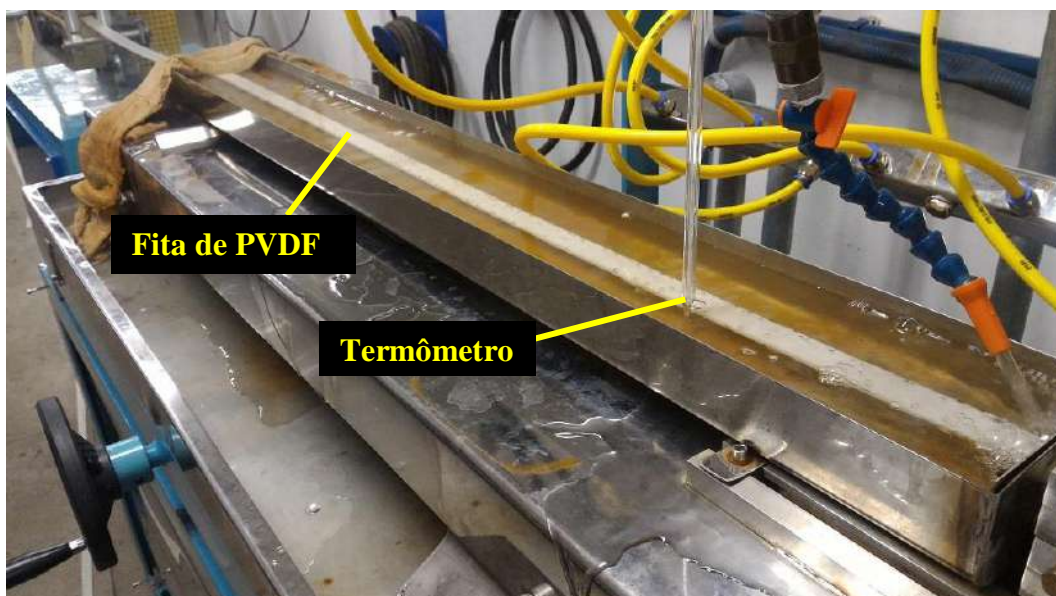


Figura 36 - Sistema de resfriamento das fitas de PVDF

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para a extrusão dos PVDFs

Temperatura	PVDF A	PVDF B
Zona 1 (°C)	180	180
Zona 2 (°C)	210	210
Zona 3 (°C)	220	220
Zona 4 (°C)	230	230
RPM da rosca	35,0	37,6
RPM do puxador	1,0	1,1

O processo de extrusão se deu com parâmetros constantes, com exceção da temperatura de resfriamento após a saída da matriz da extrusora, sendo esta temperatura a mesma encontrada no banho. Foram aplicadas três temperaturas de resfriamento distintas, são elas:

1. Extrusão (E) e resfriamento a 4°C (**E4°C**)
2. Extrusão (E) e resfriamento a 23°C (**E23°C**)
3. Extrusão (E) e resfriamento a 80°C. (**E80°C**)

O código entre parênteses e em negrito diz respeito à identificação destas condições de resfriamento daqui em diante. Cabe observar que uma das condições de resfriamento foi realizada conforme as instruções do fabricante.

3.3 Observação Visual

As fitas foram inspecionadas à procura de qualquer sinal de danos gerados pelo processamento (por exemplo *whitening*), por manipulação inadequada, presença de impurezas, geometria não constante, imperfeições superficiais, entre outros. Nada foi encontrado.

3.4 Medida de Densidade

A aquisição de dados e cálculo da densidade foram realizados conforme a norma ASTM D792 - 2013.

O procedimento realizado consistiu em determinar a massa de amostra em ar, em seguida, determinar a massa do mesmo corpo de prova imerso em água destilada. Para cada corpo de prova foram realizadas cinco medições a seco e cinco em água destilada.

Cinco (5) corpos de prova de cada material em cada condição foram utilizados. Os corpos de prova foram retirados à partir de seções transversais das fitas extrudadas. Assim, a geometria dos corpos de prova era retangular e suas dimensões variaram entre $20 \pm 5 \times 20 \pm 5 \times 5 \pm 1$ mm em comprimento, profundidade e espessura, respectivamente. As massas pesadas variaram de 1,9 a 3,4 g.

Como o fluído de imersão utilizado foi água destilada, assumiu-se que sua densidade é de $0,9975 \text{ g/cm}^3$. A densidade foi então calculada de acordo com a Equação 4 que está presente na norma utilizada. Neste trabalho, não foi necessário o uso de imersores porque o PVDF é mais denso que a água e afunda naturalmente, sendo assim, w foi considerado igual à zero. A temperatura da sala estava controlada em 23°C e umidade em torno de 60%.

$$\text{Densidade}^{23^\circ\text{C}} = \frac{a}{(a+w-b)} \times 0,9975 \text{ g/cm}^3 \quad (4)$$

Onde: a = massa seca, pesada em ar

b = massa imersa em água destilada

w = peso do imersor.

3.5 Difração de Raios-x

A difração de raios-x foi realizada no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) na Cidade Universitária - Rio de Janeiro / RJ. O modelo do equipamento utilizado é um ExpertPRO da PANalytical. Com passe de $0,04^\circ$, as análises cobriram ângulos de difração de 15 a 30° , onde os principais planos cristalinos do PVDF estão localizados.

Com intuito de padronizar as análises, todos os difratogramas foram submetidos a uma atenuação das curvas no software OriginPRO 9.0 através do método "Savitzky-Golay" com 8 pontos de janela. A escolha deste método se deu pela menor distorção do sinal em relação à curva atenuada obtida. Então, as curvas atenuadas foram

normalizadas de 0 a 100%, onde 100% representa o valor da intensidade do maior pico. Posteriormente, os picos eram identificados e deconvolvidos. Finalmente, uma linha base em zero (0) foi gerada servindo como limite inferior para o cálculo da área dos picos. A Figura 37 apresenta a curva obtida após os tratamentos supramencionados.

O cálculo da cristalinidade por DRX é possível através da identificação dos picos cristalinos e de uma suposição do halo amorfo do material. O valor da cristalinidade é calculado através da Equação 5, que consiste na soma da área abaixo dos picos cristalinos identificados dividida pela área total da curva. (DU *et al.*, 2007)

$$X_{c \text{ por DRX}} = \frac{\sum_0^i \text{Área de todos os Picos Cristalinos}}{\text{Área Total embaixo do difratograma}} \quad (5)$$

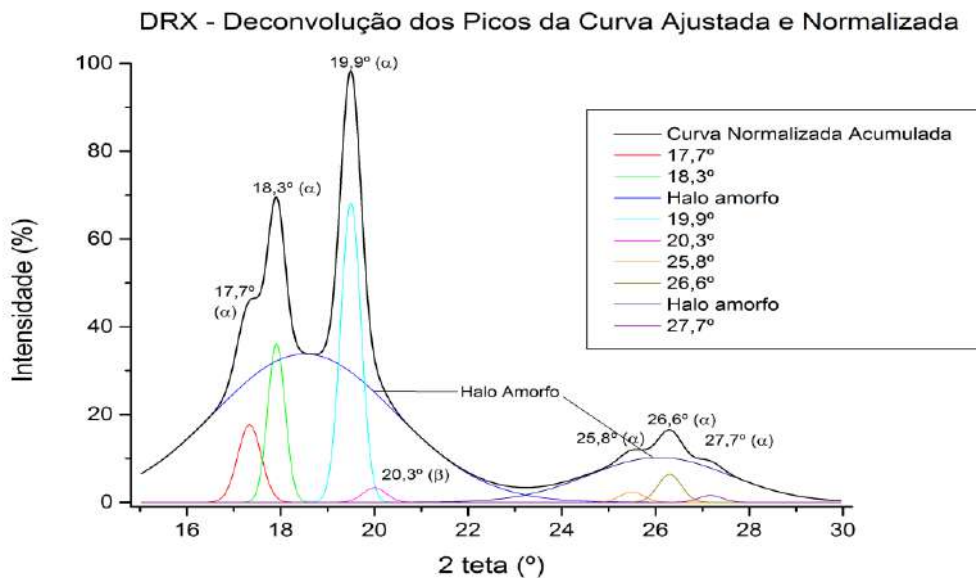


Figura 37 - Curva típica de um difratograma após atenuação e deconvolução dos picos

3.6 DSC

As análises de DSC foram realizadas conforme a norma ASTM D3418 - 08. O equipamento utilizado foi um DSC 204 F1 Phoenix da NETZSCH que utiliza a técnica de fluxo de calor. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento e resfriamento. O primeiro ciclo consistiu no aquecimento da amostra da temperatura ambiente (~23°C) até 230°C, então uma isoterma de 5 minutos seguida de resfriamento

até -100°C. Após, a amostra era aquecida novamente até 230°C seguida de outra isoterma de 5 minutos e resfriada até 23°C. Todas as taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min. A Figura 38 apresenta o ciclo térmico aplicado de forma simplificada.

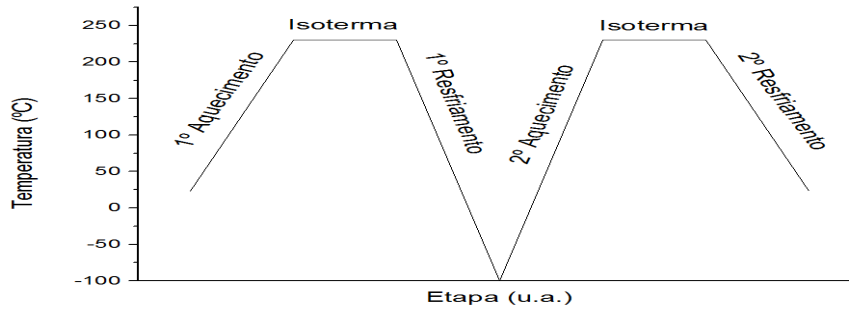


Figura 38 - Esquema resumindo o ensaio de DSC aplicados nas amostras.

O cálculo da cristalinidade levou em consideração a entalpia de fusão do primeiro aquecimento com intuito da avaliação dos efeitos das diferentes temperaturas de resfriamento após processamento nos materiais. A Equação 6 abaixo foi utilizada para o cálculo da cristalinidade.

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\Delta H \text{ fusão primeiro aquecimento}}{\Delta H \text{ fusão PVDF } 100\% \text{ cristalino}} \times 100 \quad (6)$$

Onde: ΔH fusão primeiro aquecimento é a entalpia de fusão em J/g obtida no primeiro aquecimento e ΔH fusão PVDF 100% cristalino é 104,7 J/g (MOHAMMADI *et al.*, 2007).

A entalpia de fusão foi calculada através da integração da área abaixo da curva do DSC. Para todas as amostras, o valor de temperatura na qual a área foi calculada sempre se iniciou em 100°C e terminou quando a região se mostrou linear. Um exemplo do calculo da área pode ser visto na Figura 39.

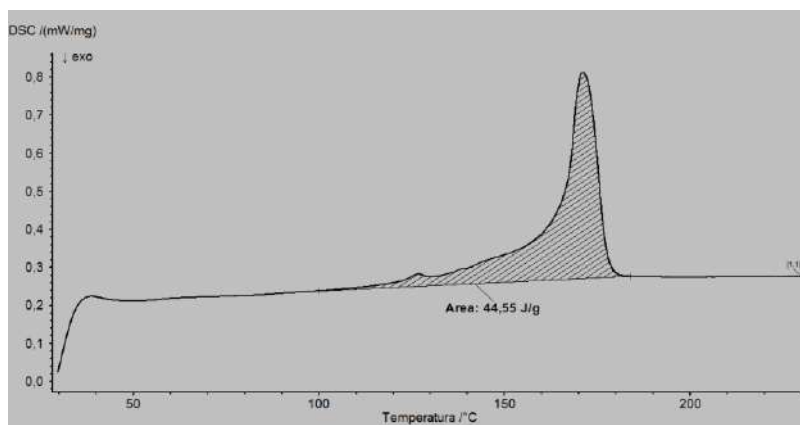


Figura 39 - Exemplo de como foi calculada a area do DSC.

3.7 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais / COPPE - UFRJ. O equipamento utilizado foi um Spectrum 100 da Perkin Elmer no modo ATR, com 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} e cristal de ZnSe. Partindo de seções transversais das fitas extrudadas, amostras da região do interior do material foram cortadas com uma lâmina afiada.

Usando a metodologia de GREGÓRIO *et al.* (2006), os quais assumiram que a absorção do infravermelho segue a lei de Lambert-Beer, a fração de fase β ($F(\beta)$), por exemplo, pode ser calculada através da Equação 7. O cálculo da fase α se dá de forma análoga, somente havendo a substituição do numerador nesta Equação. Para os autores, $K_\alpha = 6,1 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$ e $K_\beta = 7,7 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{mol}$ e as A_α e A_β correspondem às absorvâncias dos picos em $763\text{ (}\alpha\text{)}$ e $840\text{ (}\beta\text{)}\text{ cm}^{-1}$.

$$F(\beta) = \frac{\chi_\beta}{\chi_\alpha + \chi_\beta} = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1,2623A_\alpha + A_\beta} \quad (7)$$

Onde: χ_i é o grau de cristalinidade da fase i

K_i é o coeficiente de absorção do número de onda da fase i

A_i é a absorvância do número de onda da fase i obtida pelo FTIR.

Neste trabalho, é proposta uma abordagem semelhante. A transmitância é definida segundo a Equação 8 (PAVIA *et al.*, 2009).

$$\% \text{ Transmitância} = \frac{I_S}{I_R} \times 100 \quad (8)$$

Onde I_S = é a intensidade do feixe da amostra e I_R = é a intensidade do feixe do cristal de referência.

A lei de Beer-Lambert (Equação 9) define absorvância (ou densidade óptica) como o log da razão entre intensidade de luz incidente na amostra (I_0 , inicial) e a intensidade da luz que deixa o material (I , final). (PAVIA *et al.*, 2009).

$$\text{Absorvância} = \log \frac{I_0}{I} \quad (9)$$

Fazendo as seguintes suposições:

- 1) O valor de transmitância de um pico é o valor máximo medido,
- 2) $I_R = I_0$,
- 3) $I_S = I$,
- 4) A absorção de uma fase cristalina é a soma das absorvâncias de todos os seus picos característicos definidos pela literatura,
- 5) A absorção total da fase cristalina é a soma das absorvâncias de cada uma das fases presentes.

Unindo as três primeiras suposições, a Equação 9 pode ser reescrita na forma:

$$\text{Absorvância (Pico X)} = \log \frac{I_R}{I_S} \quad (10)$$

Para a suposição #4,

$$A(\text{Fase Y}) = \sum_1^m A_i \quad (11)$$

Onde: m é a quantidade de picos característicos da fase Y.

E por último, a suposição #5,

$$F(\text{Fase Y}) = \frac{\sum_1^m A_i}{\sum_1^n (\sum_1^m A_i)} \quad (12)$$

Desta maneira, levando em consideração a absorvância de todos os picos relacionados a cada fase presente na amostra, o cálculo da fração das fases se dará de forma mais completa.

3.8 Relaxação de tensão

Os ensaios de relaxação de tensão consistiram em aplicar uma deformação de 7% (máxima deformação permitida para bobinamento dos dutos flexíveis de acordo com o critério da norma API-17J) à temperatura de 23°C e, em seguida, uma câmara climática na temperatura determinada era transladada para a região do ensaio e o corpo de prova era permitido relaxar na temperatura de 23 °C durante 2 horas ou na temperatura de 130 °C durante 1 hora, respectivamente. Estas condições de ensaio foram determinadas com ensaios preliminares; nestes, um corpo de prova de cada material e cada condição de processamento foi submetido à relaxação durante 24 horas nas temperaturas de 23 ou 130°C. O período de 24 horas foi determinado quando a força chegava assintoticamente a um valor aproximadamente constante, situação que permitiu ajustar a curva força-tempo com R² mínimo de 0,995 (ajustes alométricos não lineares, Equação 13). Verificada qual equação descrevia com precisão o comportamento dos materiais, pôde-se determinar os períodos de relaxação de tensão. As condições de relaxação de tensão foram identificadas como **R23°C** e **R130°C** para as relaxações a 23 e 130 °C, respectivamente.

$$y = bA^x \quad (13)$$

Os corpos de prova de relaxação tinham cerca de 240 mm de comprimento total. O comprimento máximo do corpo útil do CP foi de 150 mm. Como os lados das fitas são paralelos, não há concentradores de tensão geométricos e o corpo útil foi compreendido como a distância entre as garras. Para aplicar a deformação de 7%, a separação das garras foi de 10,5 mm (7% de 150 mm). A Figura 40 apresenta um corpo de prova durante a condição **R23°C**.



Figura 40 - Corpo de prova durante relaxação a 23°C

Duas amostras de cada PVDF na condição como processada e com resfriamento a 80 °C (**E80°C**) foram colocadas em câmara climática a 130 °C por 1 hora para recozimento, sem terem sofrido nenhum esforço mecânico prévio, cujo objetivo era verificar o efeito do tratamento térmico sobre o material. Doravante, esta amostra será identificada como **ANNEAL130°C**.

3.9 Tração

Ensaio de tração foram realizados conforme a norma ISO 527. Os corpos de prova foram cunhados a partir das fitas extrusadas, na geometria 5A (Figura 41). Esta geometria foi escolhida em detrimento da geometria da norma ASTM D638 Tipo IV (Figura 42) por motivos de economia de material e para maior agilidade (nos testes de relaxação de tensão, a geometria ISO 527 5A resulta em dois corpos de prova, enquanto a geometria ASTM D638 resulta somente em um corpo de prova). A superfície dos corpos de prova foi preservada. Assim, a espessura não foi usinada para atender o requisito da norma ISO-527 de 2 mm de espessura e manteve a espessura original da fita. As bordas do CP foram lixadas objetivando a remoção das rebarbas e diminuição de concentradores de tensão.

Como o volume de material disponível para estudo era reduzido e a quantidade de condições de processamento e relaxação de tensão em estudo eram elevadas, optou-se por utilizar somente três (3) corpos de prova para cada condição em cada temperatura.

Por isso, os gráficos com os dados de resistência mecânica foram construídos sem as barras de desvio padrão.



Figura 41 - Corpo de prova finalizado, segundo a norma ISO 527 5A

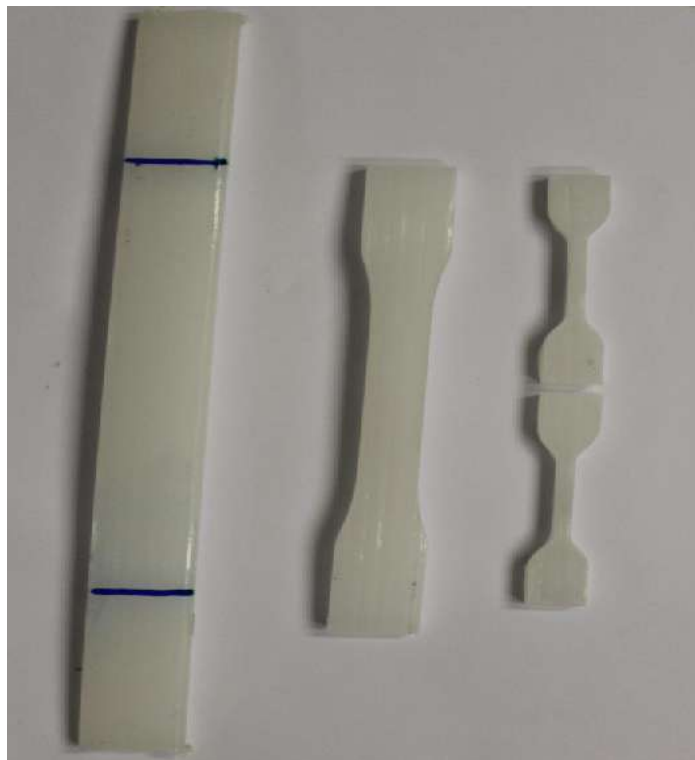


Figura 42 - Corpos de prova de relaxação de tensão, ASTM D638 e ISO 527 sequencialmente

A velocidade de separação das garras utilizada foi de 50 mm/min. Os testes foram realizados em duas temperaturas: 23 e 130°C. Nos testes realizados em 23°C, os corpos

de prova foram levados à ruptura. O extensômetro mecânico (25 mm) era retirado quando a deformação alcançava 8%.

Nos testes a 130°C, a colocação do extensômetro padrão (25 mm) se mostrou um problema porque o peso do extensômetro flambava o corpo de prova, a ponto de encostar na garra inferior do equipamento. Isto trouxe a necessidade de usar um extensômetro menor (8 mm), diminuindo a área útil de análise. O teste era interrompido em 40% de deformação para preservar o extensômetro.

3.10 Resumo das condições estudadas

Esta seção resume as condições em estudo nesta dissertação. Com os dois *grades* distintos (PVDF A e B), três temperaturas distintas de resfriamento durante o processamento (**E4°C**, **E23°C** e **E80°C**) e duas condições de relaxação de tensão, além do material como processado (**CP**, **R23°C** e **R130°C**) esta dissertação apresenta 18 (dezoito) distintas opções de estudo. A Figura 43 resume as opções de estudo.

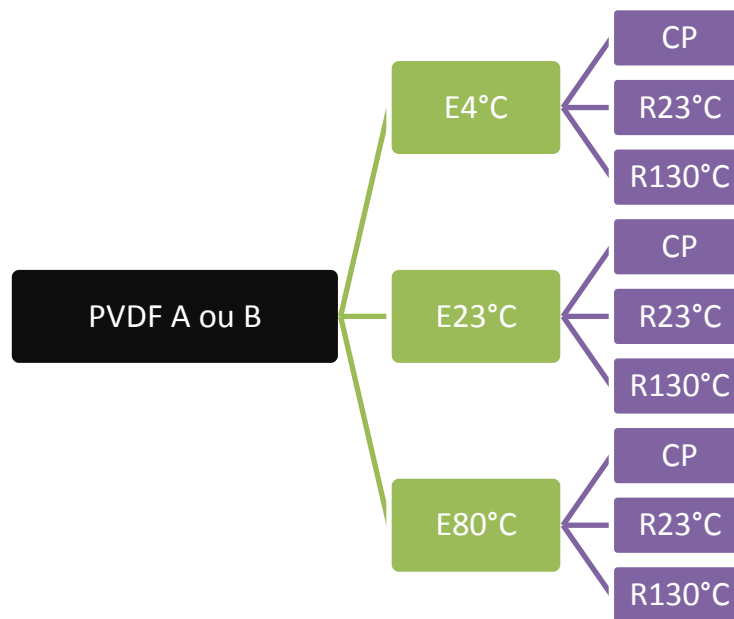


Figura 43 - Resumo das condições estudadas na presente dissertação

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das Resinas

Com intuito de confirmação dos dados fornecidos pelos fabricantes, foram realizadas caracterizações no material como recebido (pellets) que foram apresentados na Figura 32.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) consistiu em aquecer o pellet de cada material da temperatura ambiente (~ 30 °C) até 600 °C à uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de gás nitrogênio. A Figura 44 apresenta duas curvas (duplicatas) de TGA da condição como recebido do PVDF A. Entre 30 e 230 °C, que é a faixa de temperatura aplicada na extrusão, ocorre a perda de massa em torno de 2%, o que foi atribuído à volatilização do plastificante. Esta perda de massa persiste até em torno de 300 °C, onde todo o plastificante (aproximadamente 3% em massa de acordo com o fabricante) é volatilizado. Através da derivada da curva de TGA, identificada no gráfico pelas curvas pontilhadas, o pico na perda de massa ocorre em torno de 436 °C. A massa residual que é constituída praticamente somente de carbono fica em torno de 35%.

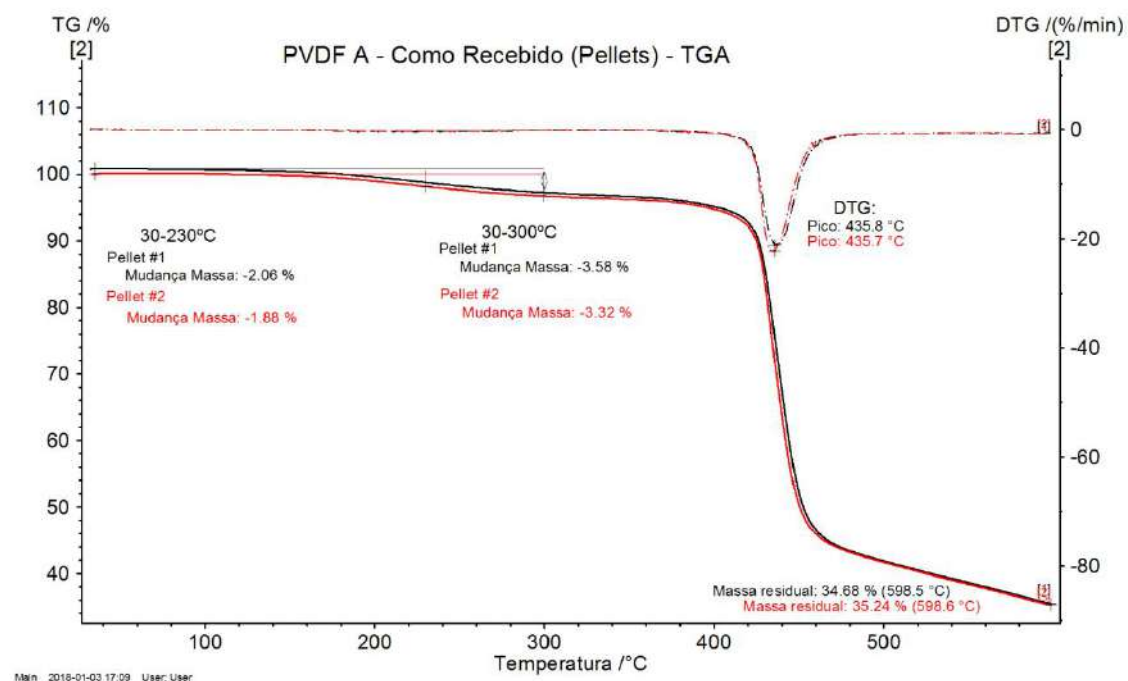


Figura 44 - Curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF A

Já a Figura 45 apresenta duas duplicatas de TGA da condição como recebido do PVDF B. Fica claro que este material não apresenta plastificante confirmando a informação do fabricante. Na faixa de temperatura aplicada na extrusão, não há variação de massa considerável (em torno de 0,37%) e pode ser atribuída a oscilações do equipamento. A região de maior perda de massa ocorre em torno de 480 °C. A massa após a queima do PVDF B é em torno de 23%.

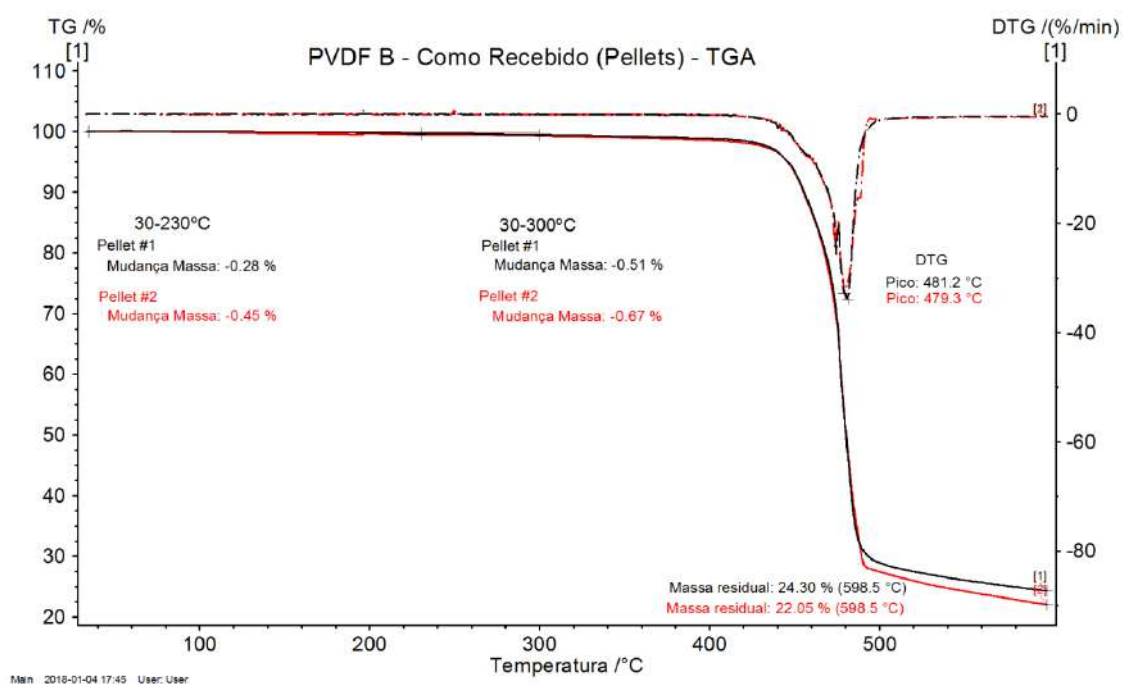


Figura 45 - Curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF B

A Figura 46 apresenta a comparação das curvas de TGA de uma duplicata de cada um dos PVDFs A e B.

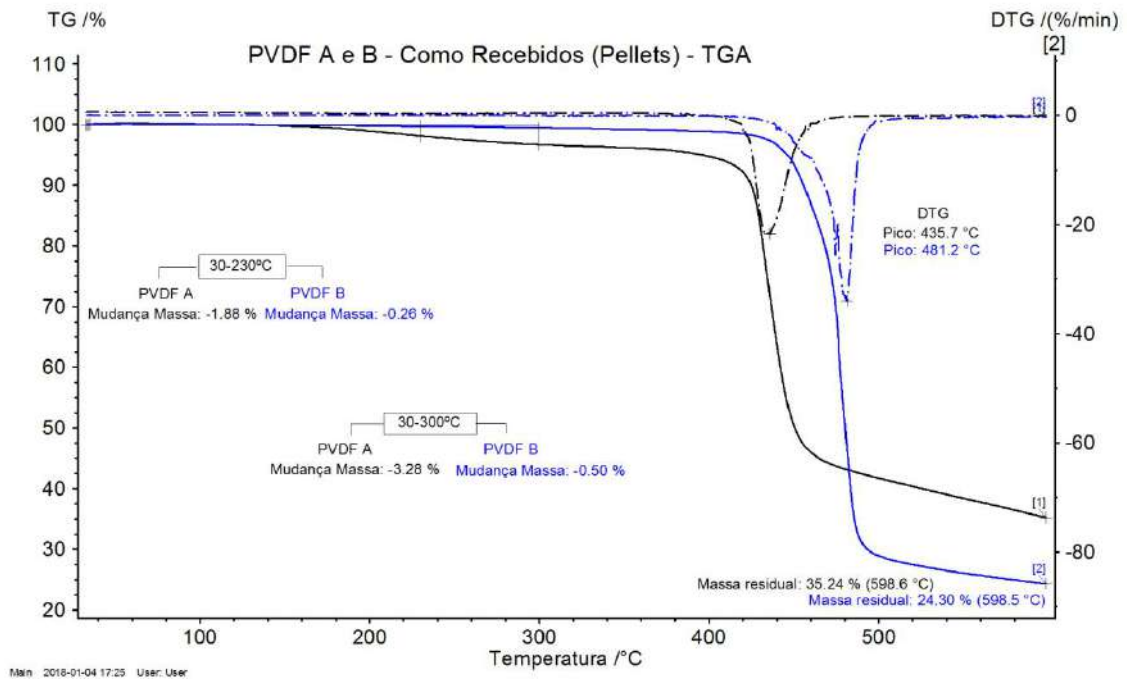


Figura 46 - Comparação das curvas de TGA na condição Como Recebido do PVDF A e B

DSC

As análises de DSC da condição como recebido dos PVDFs A e B são apresentadas nas Figura 47 e Figura 48, respectivamente. Para o PVDF A, somente nesta condição evidencia-se um pico em torno de 65 °C que foi atribuído à volatilização de um componente do plastificante. Cabe ressaltar que após a extrusão, este pico não é encontrado. A cristalinidade dos pellets de PVDF A oscilou em torno de 42% e a T_f em torno de 168,5°C. As análises do PVDF B mostram um pico em torno de 126 °C que foi atribuído a T_f dos microdomínios de PE, enquanto a T_f do PVDF oscilou em torno de 173 °C. A cristalinidade da condição **CR** do PVDF B foi de 38,4% bem inferior aos 42% do PVDF A.

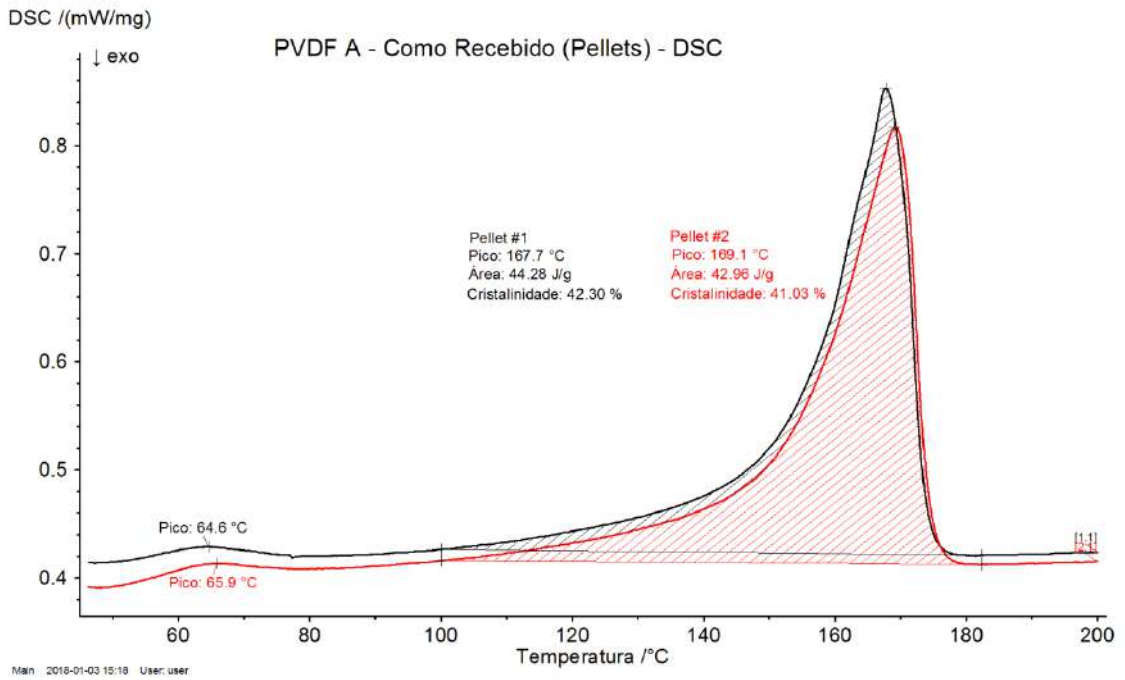


Figura 47 - Curvas de DSC na condição Como Recebido do PVDF A

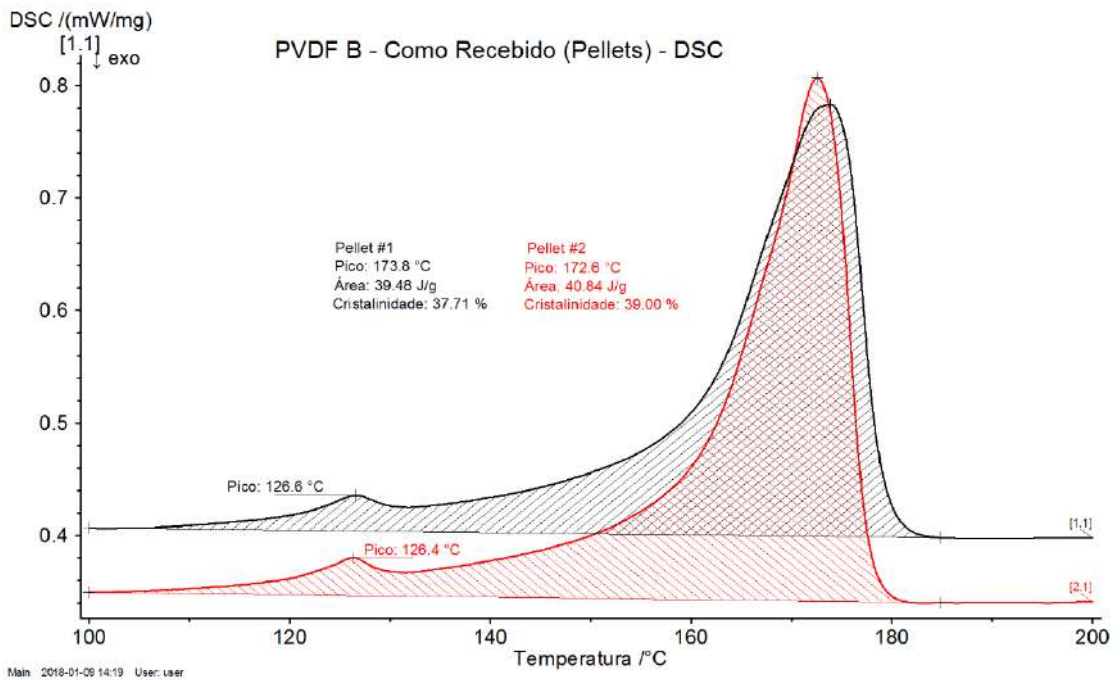


Figura 48 - Curvas de DSC na condição Como Recebido do PVDF B

FTIR

A Figura 49 apresenta os espectros de FTIR dos PVDFs A e B na condição Como Recebido. Ao comparar estes espectros obtidos com o formato típico das fases cristalinas do PVDF (Figura 13), ambos PVDFs se assemelham mais com o espectro típico da fase α , para o PVDF B a semelhança é maior. Contudo, a presença dos picos da fase β em 840, 1279 e 1430 cm^{-1} indicam sua presença e sugerem que ambos os PVDFs na condição CR são constituídos da mistura das fases α e β .

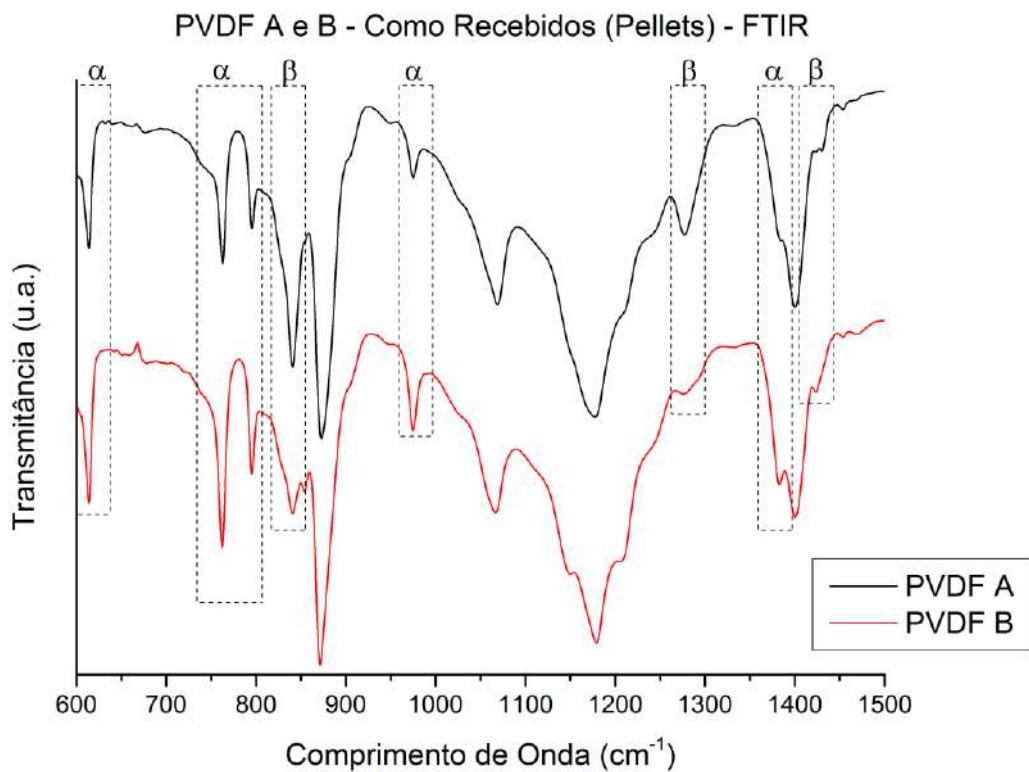


Figura 49 - Curvas de FTIR na condição Como Recebido dos PVDFs A e B

Com as técnicas de caracterização aplicadas, pode ser evidenciado que mesmo que os materiais sejam classificados como PVDF, estes são consideravelmente diferentes entre si.

4.2 Observações Visuais

As fitas resultantes da extrusão em todas as condições de resfriamento não apresentaram diferenças entre si, para os dois PVDFs. Em especial, não foi constatada a ocorrência de *whitening* em nenhuma condição de resfriamento para nenhum dos dois materiais. A Figura 50 exemplifica uma seção de cada material das fitas resultantes da extrusão nas condições **E80°C**.

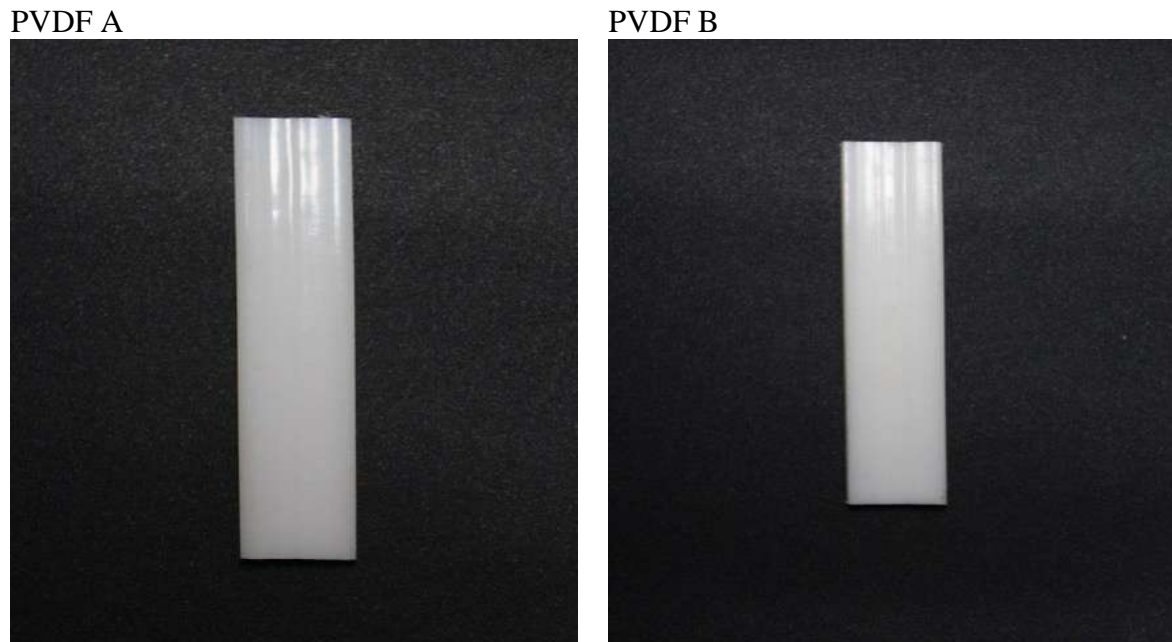


Figura 50 - Seções de fitas extrudadas nas condições E80°C para ambos os materiais.

As observações visuais dos materiais após relaxação foram as seguintes:

- i) Não houve mudanças na opacidade, geometria ou superfície das fitas do PVDF A, contudo as fitas relaxadas na condição de resfriamento **E80°C** são apresentadas na Figura 51;

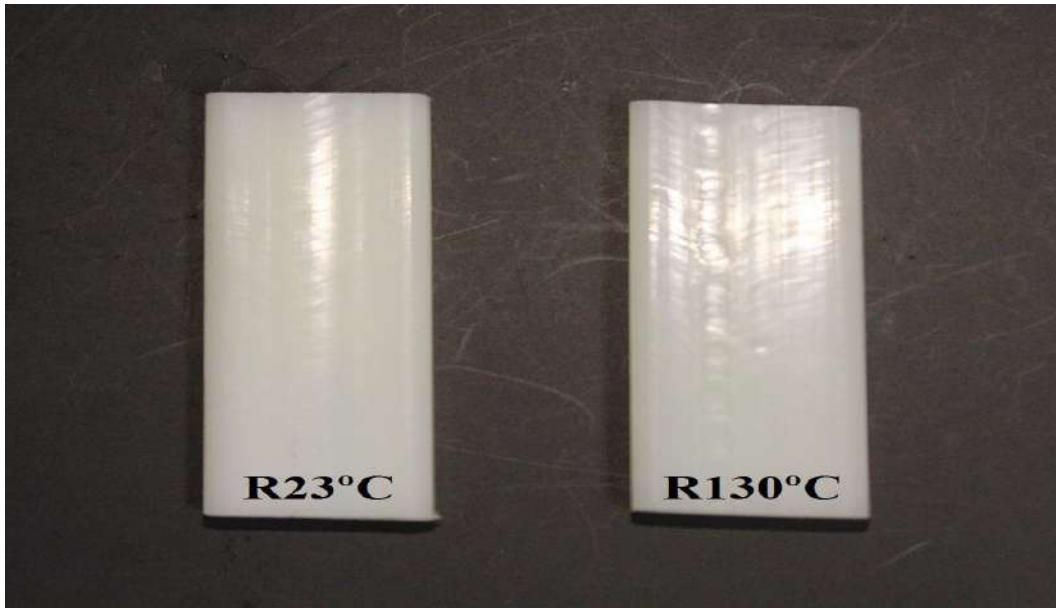


Figura 51 - Seção de fitas relaxadas do PVDF A na condição E80°C. A fita da esquerda é da condição R23°C e a fita da direita é da condição R130°C

ii) O PVDF B mostrou-se bastante alterado e será detalhado abaixo.

No PVDF B, para as duas condições de relaxação de tensão, houve a mudança na opacidade da região útil das fitas (entre as garras), diferindo na intensidade. Na condição **R23°C** um ligeiro aumento na opacidade foi observado, já para a condição **R130°C** (apresentada na Figura 52) a situação foi semelhante, porém de forma bem mais intensa. Cabe mencionar que a amostra **E80°C-ANNEAL130°C** não apresentou mudança na opacidade.

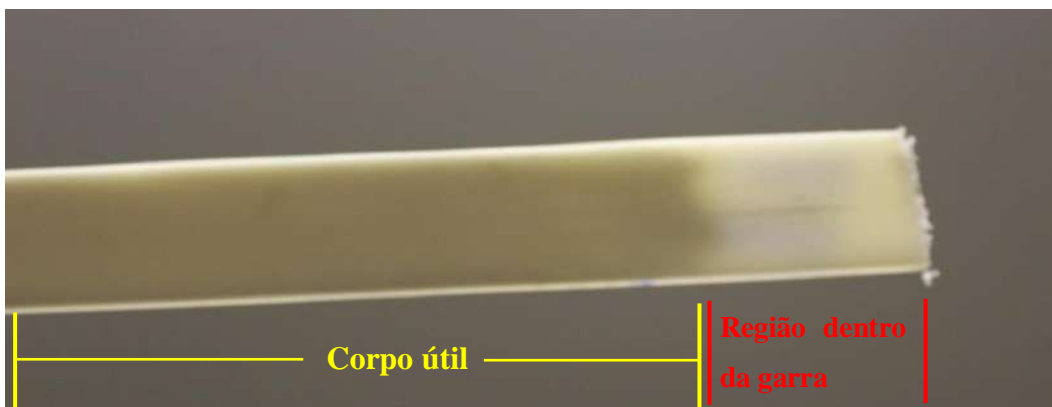


Figura 52 - Corpo de prova PVDF B na condição E80°C após relaxação a 130°C por 1 hora

A intensificação da opacidade nas amostras relaxadas em uma temperatura superior reflete a maior fração volumétrica de cavidades (maior efeito whitening). Este dado, contudo, contraria os estudos de (PAWLAK *et al.*, 2008, PAWLAK *et al.*, 2014), que reportaram a diminuição da cavitação com a temperatura, visto que é energeticamente mais favorável ativar os mecanismos de deformação plástica existentes, tais como deslizamento cristalográficos e movimentação da fase amorfa, os quais tendem a suprimir a cavitação. Por outro lado, CASTAGNET *et al.* (2000a) afirmam que o PVDF apresenta aumento no volume de ativação com o aumento da temperatura, isto implica que em altas temperaturas a nucleação de um vazio permite a relaxação da tensão local em um volume muito maior (Figura 53) do que em temperaturas inferiores, o que explicaria a maior intensidade da cavitação da condição **R130°C** em relação a **R23°C**.

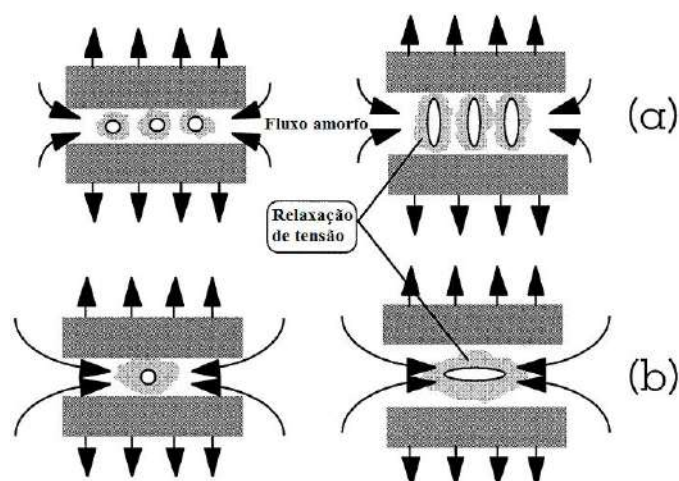


Figura 53 - Representação esquemática do processo de cavitação e relaxação de tensão nas camadas amorfas interesferulíticas. a) Temperatura ambiente e b) 140 °C. (Adaptado de CASTAGNET *et al.*, 2000a)

Tratando esta aparente contradição, agora do ponto de vista dos domínios de PE e assumindo que estas se comportam como uma segunda fase tem-se que:

1. As interfaces PE-PVDF podem não ser tão efetivas devido à inercia química do PVDF e, durante o estiramento de 7% a 23 °C podem ocasionar descolamentos nas interfaces, o que formaria vazios. A temperatura superior (130 °C) pode enfreqüecer ainda mais a interface, além de resultar em maior movimentação das cadeias, o que facilita o mecanismo de crescimento e, possivelmente, de coalescimento dos vazios formados.

2. Os microdomínios de PE deformam-se plasticamente, já que o limite de escoamento do PE é menor do que o PVDF.

Estas hipóteses levariam ao entendimento de que a cavitação gerada no PVDF B não estaria relacionada com o mecanismo da cavitação observado na região amorfa (como descrito na seção 2.3.2), mas sim pela baixa compatibilidade entre o PVDF e o PE, este último adicionado para auxílio durante o processamento.

A Figura 54 apresenta fotografias de seções transversais de corpos de prova das três condições de resfriamento (**E4°**, **E23°C** e **E80°C**) do PVDF B após terem sido submetidas à condição **R130°C**. As fotografias apresentadas não representam fielmente as observações visuais, por isso, é apresentado um esquema (Figura 54D) que ilustra o que houve com o material. Nas extremidades (perto de superfície) não há a mudança aparente na coloração, enquanto a opacidade do interior do material é muito afetada. Esse fato indica a natureza volumétrica do fenômeno, sugerida por PAWLAK *et al.* (2008). Adicionalmente, cabe enfatizar que na superfície o estado de tensão plana prevalece, enquanto no *bulk* é o estado de deformação plana que predomina o que ativa a formação de cavidades com mais facilidade. Porém, apesar do estado de tensão ser importante, ele não é decisivo por si, caso contrario o mesmo comportamento deveria ter sido observado no PVDF A.

A)



B)



C)

D)



Figura 54 - Seções transversais de corpos de prova de PVDF B. A) E4°C, B) E23°C, C) E80°C e D) Esquema representativo

4.3 Relaxação de Tensão

Os dois PVDF aqui testados tiveram comportamentos similares quando submetidos à relaxação de tensão, tanto a 23 °C quanto a 130 °C; desta forma, somente uma curva força vs. tempo, representativa do processo, é apresentada na Figura 55. As demais curvas, para todas as condições de resfriamento, constam no anexo. Cabe enfatizar que, para 7% de deformação, os valores de tensão foram da ordem de grandeza de 30 MPa, um valor muito próximo da tensão de escoamento, para ambos os materiais. Outro ponto a ser reportado é a tensão atingida pelos materiais após a relaxação de tensão, 15 MPa após 24 horas a 23 °C, uma queda de 50%, e 2 MPa após 24 horas a 130 °C, 93% de redução, para ambos os materiais. Apesar da relaxação de tensão não ser objeto deste estudo, é interessante notar que o comportamento e os valores de tensão obtidos após a relaxação foram similares para os dois PVDFs, tendo estruturas diferentes.

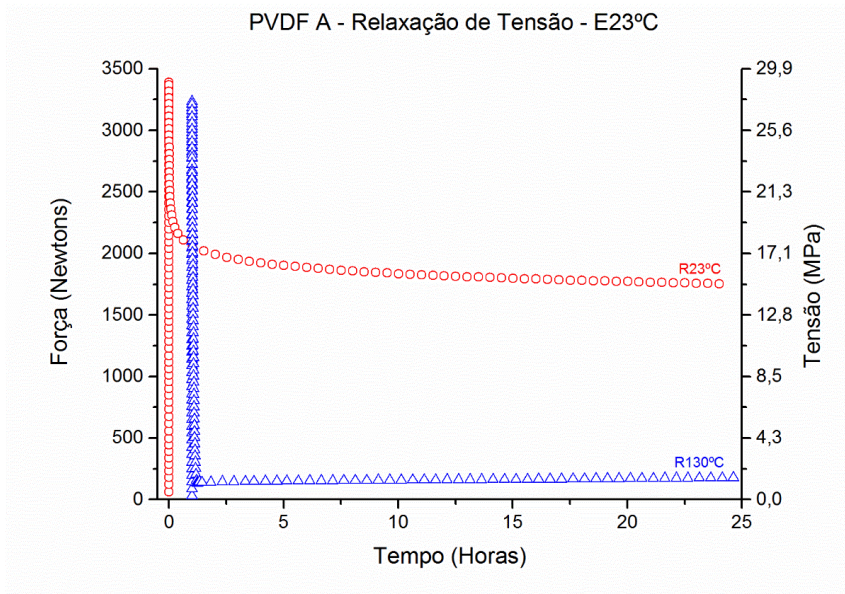


Figura 55 - Curva representativa de relaxação de tensão para os PVDFs em estudo

4.4 Densidade: Processamento e Relaxação de Tensão

PVDF A

Influência da Temperatura de Resfriamento na Densidade

A Figura 56 demonstra os valores de densidade obtidos para o PVDF A na condição **CP** (como processada, sem relaxação). A densidade do material aumenta com o aumento da temperatura de resfriamento da extrusora, tais resultados estão em concordância com os autores (MANDELKERN *et al.*, 1981, MANDELKERN *et al.*, 1985, MARK *et al.*, 2004) que indicaram que a maior temperatura de resfriamento resulta em uma estrutura mais compacta, com maior quantidade de cristais, em cristais maiores, mais perfeitos, lamelas mais espessas e maior período longo, ou seja, cristais de melhor qualidade.

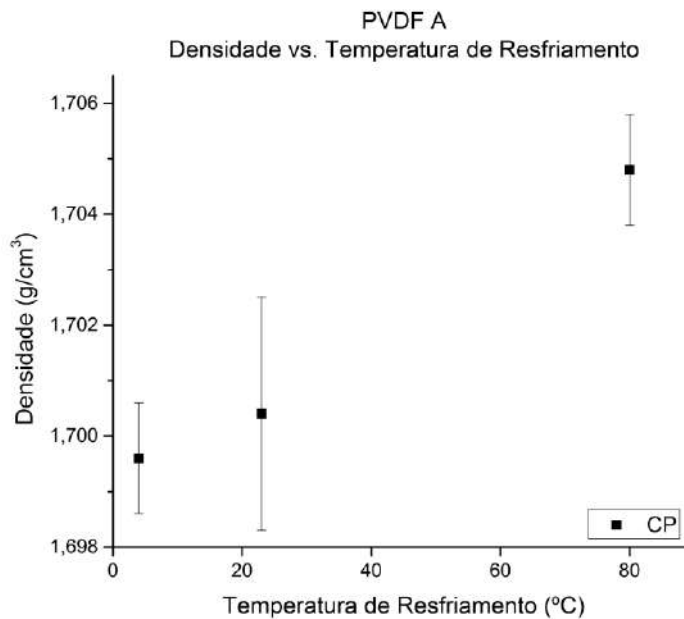


Figura 56 - Variação da densidade do PVDF A em função da temperatura de resfriamento

Influência da Relaxação de Tensão na Densidade

A Figura 57 apresenta o efeito da relaxação de tensão na densidade do PVDF A. Há a tendência no aumento da densidade quando submetido à deformação prévia de 7 %, seguida de relaxação de tensão a 130 °C. Quando a relaxação de tensão é realizada a 23 °C não há mudança na densidade.

O estiramento aplicado e posterior **R130°C** causa compactação das cadeias amorfas ($\Delta V < 0$), desfaz alguns nós físicos e gera uma estrutura mais linear o que auxilia o processo de cristalização (resultados serão apresentados posteriormente) (ADDIEGO *et al.*, 2006). A soma destas contribuições resulta no aumento de densidade detectado. Também, respaldando-se nas afirmações de AMEDURI (2009) e EBNESAJJAD *et al.* (2015) os quais afirmaram que as fases cristalinas são mais densas que a fase amorfa, estes resultados reforçam a hipótese de ter ocorrido a cristalização sob tensão. O processo de cristalização sob tensão foi observado por CHINAGLIA *et al.* (2012) no PVDF, BENHAM *et al.* (1971) no PP e BILLMEYER (1984) no PE. Outro fato que sustenta esta hipótese, é que o fenômeno de cristalização é um processo que depende de tempo e temperatura. Assim, a **R130°C** apresenta cinética maior e, por isso, apresentou

a maior variação na densidade do que a **R23°C**, em relação ao material não relaxado. Como a **R23°C** não apresentou mudanças significativas de densidade, os 7 % de deformação aplicados não são suficientes para iniciar a cristalização sob tensão no PVDF A nesta condição. A condição ANNEAL130°C mesmo possuindo cristalinidade superior (os resultados serão apresentados posteriormente), apresentou densidade inferior às condições de relaxação de tensão e à condição não relaxado. A justificativa requer estudos adicionais.

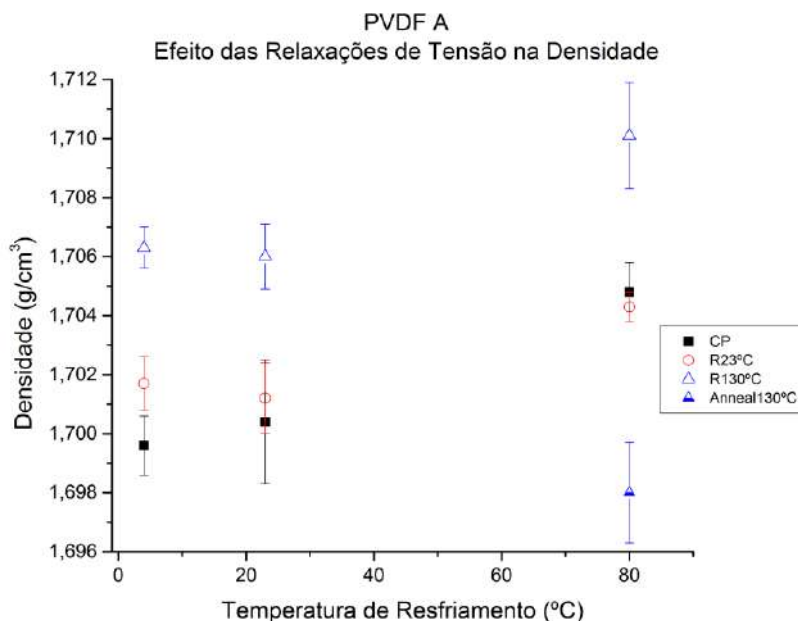


Figura 57 - Valores obtidos de densidade vs. temperatura de resfriamento para o PVDF A. Os quadrados cheios pretos, círculos vazios vermelhos e triângulos vazios azuis representam o material não relaxado (CP), após relaxação de tensão a 23°C (R23°C) e após relaxação de tensão a 130°C (R130°C) respectivamente

PVDF B

Influência da Temperatura de Resfriamento na Densidade

A Figura 58 apresenta os valores obtidos para a condição **CP**. O PVDF B não demonstra variação significativa na densidade quando ocorre a variação na temperatura de resfriamento na extrusora. Os valores, com o desvio padrão, são muito próximos e não foram considerados diferentes, na faixa de temperatura de resfriamento analisada. Possivelmente, os microdomínios de PE podem estar atrapalhando a cristalização do PVDF, estabilizando os valores da densidade do PVDF B.

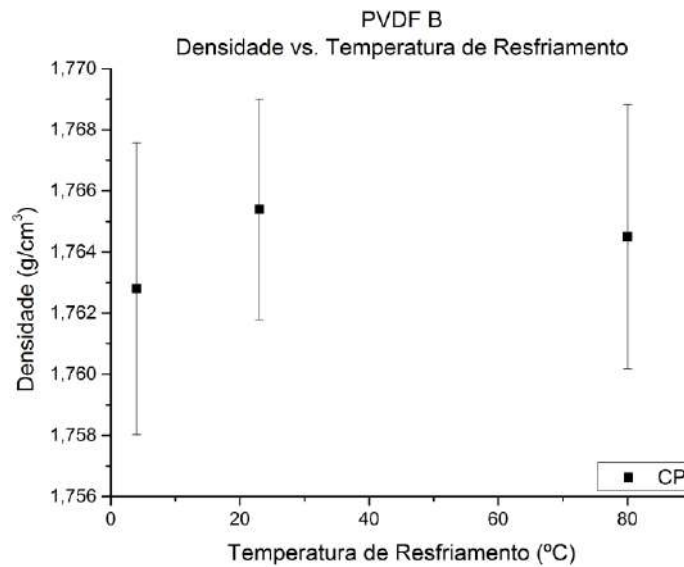


Figura 58 - Variação da densidade do PVDF B Como Processado em função da temperatura de resfriamento

Influência da Relaxação de Tensão na Densidade do PVDF B

A Figura 59 apresenta o efeito da relaxação de tensão na densidade do PVDF B. A tendência é na diminuição da densidade do PVDF B quando submetido à deformação prévia de 7%, seguida de relaxação de tensão. A deformação aplicada diminuiu sutilmente o valor da densidade em todas as condições de resfriamento para a **R23°C** e, para a **R130°C**, a queda da densidade foi mais intensa. As condições **E4°C** e **E23°C** se comportaram de maneira muito semelhante. No entanto, na condição de resfriamento **E80°C** a diminuição na densidade é menos acentuada.

Neste caso, o aumento do volume causado pela cavitação provocada pelo estiramento (e evidenciado por observação visual) supera os efeitos de compactação da fase amorfa e de cristalização sob tensão causando a diminuição da densidade. O fato da densidade da condição **E80°C-ANNEAL130°C** não apresentar variação em relação à condição **CP** confirma a conclusão sobre o estiramento gerar danos ao material. Cabe a recordação que não foi constatado *whitening* por observação visual na amostra **ANNEAL130°C**.

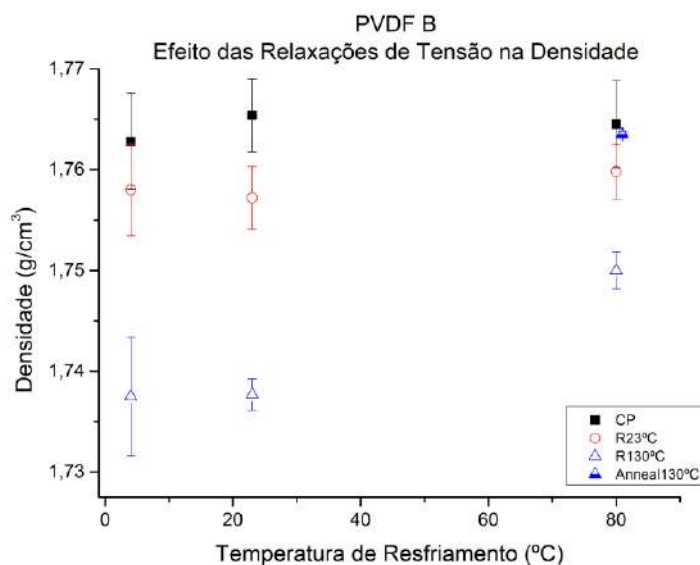


Figura 59 - Valores de densidade obtidos vs. temperatura de resfriamento para o PVDF B. Os quadrados pretos, círculos vermelhos e triângulos azuis representam o material não relaxado (como processado), após relaxação de tensão a 23°C e após relaxação de tensão a 130°C respectivamente

Para os dois materiais, as variações na densidade são mais facilmente perceptíveis na condição **R130°C**. Já a **R23°C** impacta somente na densidade do PVDF B. Contudo, os efeitos causados pela relaxação de tensão nos materiais são opostos. Enquanto a densidade do PVDF A aumenta, a densidade do PVDF B diminui. Possivelmente, a influência da presença dos microdomínios de PE no PVDF B, além de atrapalhar a cristalização, também pode gerar cavidades, o que seriam responsáveis por esta diferença.

4.5 DRX

PVDF A

A Figura 60 apresenta os difratogramas obtidos nas condições **CP** para o PVDF A. De forma geral, os planos mais clássicos em 2θ entre 17 e 21° (17,7° (100), 18,3° (020) e 19,9° (110)) estão presentes nas três condições de resfriamento aplicadas, com o plano (110) apresentando a difração mais intensa. Na região que compreende 2θ entre 25 e 30°, a difração da família de planos (021) (em $2\theta=26,6^\circ$) é mais intensa na condição **E80°C**. Também para esta condição, houve a intensificação das difrações dos planos

(120) e (111) ($2\theta=25,8^\circ$ e $27,7^\circ$ respectivamente). A temperatura de resfriamento mais alta pode propiciar mais tempo para as cadeias poliméricas se organizarem em planos menos compactos. A comparação do perfil dos difratogramas da Figura 60 com os perfis apresentados na Figura 12 e munido dos dados da Tabela 1, conclui-se que as condições de resfriamento impostas ao PVDF A resultam na formação da fase α , dito de outra forma, este material não apresentou mudança de fase para as condições de processamento aqui utilizadas, bastante distintas entre si. A análise da deconvolução dos picos (Figuras em anexo) mostra que há uma pequena difração em aproximadamente $2\theta = 20,3^\circ$, o que sugere a presença da fase β , todavia em frações muito baixas (menores do que 1%).

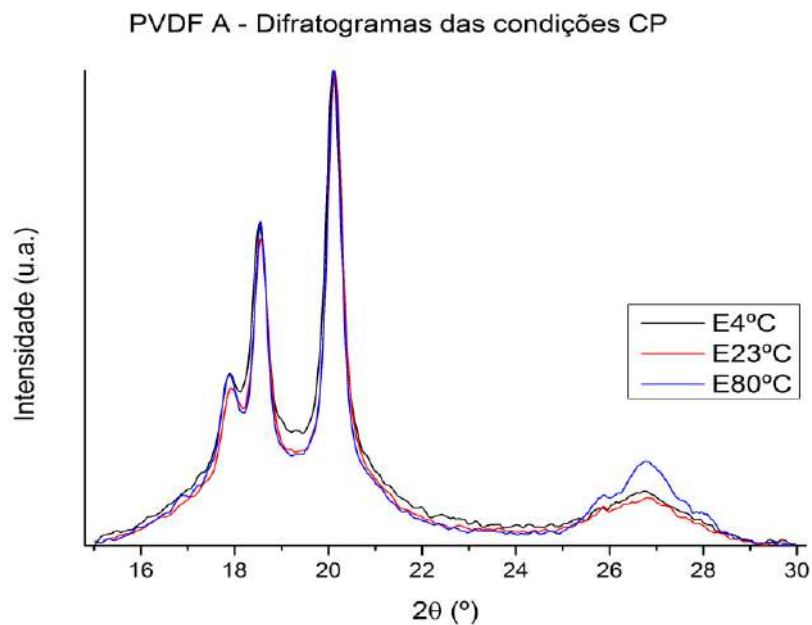


Figura 60 - Difratogramas das condições CP para as diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas no PVDF A

Nas condições de relaxação de tensão, em todas as condições de resfriamento (**E4°C**, **E23°C** e **E80°C**) a condição de relaxação de tensão **R23°C** não resultou em variações na intensidade das difrações e nem no aparecimento da difração de outras famílias de planos (Figura 61). Desta forma, concluiu-se que a condição **R23°C** não é suficiente para promover modificações na orientação cristalográfica tampouco mudança de fase no PVDF A. Na Figura 62 são comparados os difratogramas da condição **R130°C** para as três condições de resfriamento. A amostra **E4°C R130°C*** ficou 24

horas sobre os efeitos da relaxação de tensão a 130°C e não somente por 1 hora e será discutida à parte.

Avaliando as condições de resfriamento **E23°C** e **E80°C**, a **R130°C** provocou o aumento da intensidade dos planos (100), (020), (021) e (111) em detrimento da intensidade do plano (110). Estes resultados concordam em parte com CHINAGLIA *et al.* (2012) que ao estirar filmes de PVDF constatou o aumento da intensidade dos planos (100), (110), (200) além do aparecimento da difração dos planos (210)/(040), todavia o plano (020) (em contraste com o (110) desta dissertação) foi o único plano que apresentou perda de intensidade. JURCZUK *et al.* (2015) também encontraram resultados similares promovendo o recozimento a 145 °C em filmes de PVDF por 5 horas e notaram a intensificação dos planos (021) e aparecimento dos planos (120) e (111). Comparando a intensidade das curvas **R130°C** com as **CP**, fica claro que as curvas das amostras relaxadas apresentam intensidade superior ao longo de todo intervalo de 2 θ analisado, indicando qualitativamente que houve o aumento de cristalinidade (Figura 61 e Figura 62). Esta observação será confirmada pelos dados de cristalinidade medida por DSC.

Quanto a **E4°C R130°C***, as modificações provocadas pelo **R130°C** aplicada durante 24 horas foram mais intensas. O plano (110) deixou de apresentar a difração mais intensa e o plano (020) se tornou o plano mais intenso. Isso indica que pode ocorrer alinhamento preferencial de planos (fenômeno da texturização) no PVDF A durante estiramento a temperaturas elevadas e tempos prolongados. Segundo CULLITY (1978), a texturização é fruto da tendência dos grãos rotacionarem quando submetidos à deformação. Normalmente, eles tendem a rotacionar para os planos mais paralelos possíveis segundo as direções mais paralelas possíveis em relação à tensão aplicada. Em metais e ligas trabalhados à frio, ao serem recristalizados através de recozimento, os novos grãos normalmente apresentarão a orientação preferencial, i.e., sofreram texturização e diferem dos grãos precursores. Cabe ressaltar que a orientação preferencial é uma condição cristalográfica e não tem a ver com a forma do grão.

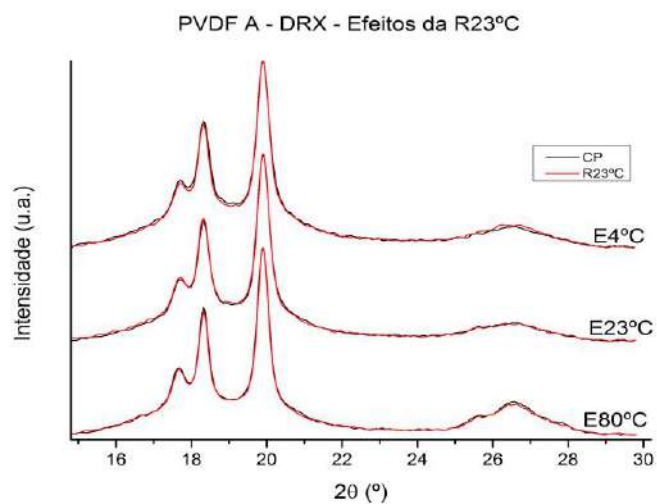


Figura 61 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R23°C para o PVDF A

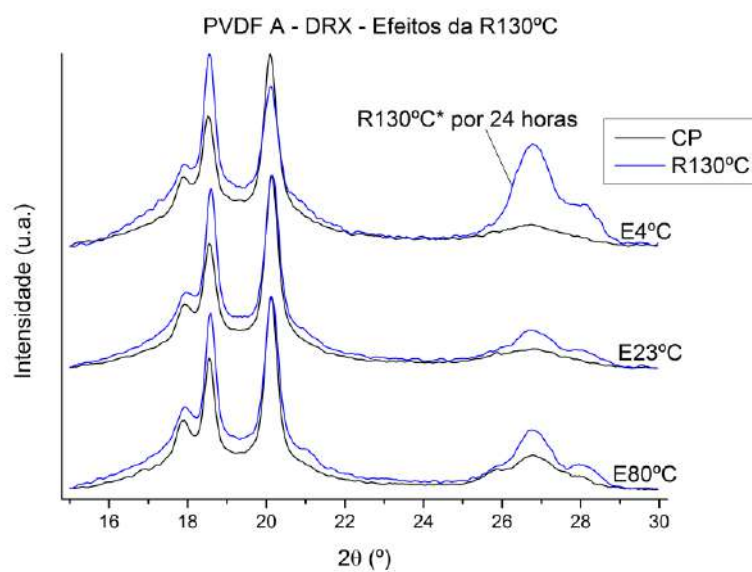


Figura 62 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R130°C para o PVDF A

PVDF B

Os difratogramas para as condições CP do PVDF B são mostrados na Figura 63. Mesmo após a realização de suavizações nas curvas, elas continuaram apresentando muito ruído. Não fica evidente nenhuma diferença nos planos formados nas três

condições de resfriamento. A amostra da condição **E4°C** está bem diferente das demais, o que pode ser resultado da superfície irregular da amostra analisada. Ao analisá-la, a difração do plano (100) não está bem definida, a largura dos picos dos planos (020) e (110) ($2\theta = 18,3^\circ$ e $19,9^\circ$ respectivamente) e o halo amorfo apresenta maior intensidade do que as demais condições de resfriamento. Isto sugere que a quantidade de fase amorfa nesta condição é maior, fato este que corrobora os dados de cristalinidade calculados por deconvolução dos difratogramas, mas discorda com os dados de cristalinidade obtidos por DSC. Apesar do ruído, é possível concluir que todas as três condições de resfriamento aplicadas no PVDF B resultaram na fase α .

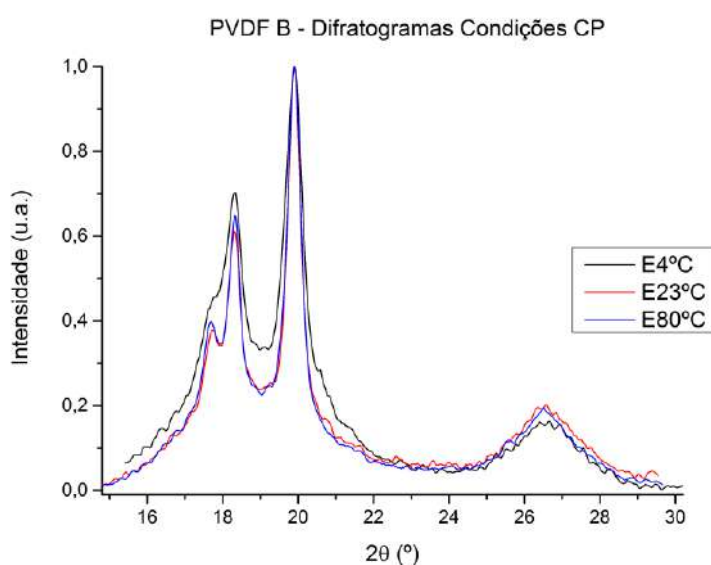


Figura 63 - Difratogramas das condições CP para as diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas no PVDF B

Para as três condições de resfriamento, a condição de relaxação de tensão **R23°C** (Figura 64) não apresentou diferenças na intensidade dos picos presentes, não gerou novos picos e os dados de cristalinidade por DRX são muito próximos. Por isso, foi considerado que a condição **R23°C** não modifica a orientação cristalográfica dos cristais e não influi nas fases presentes do PVDF B. As maiores diferenças ficam evidentes após a **R130°C** (Figura 65). Para esta condição de resfriamento os resultados e discussão são análogos ao PVDF A, ou seja, intensificação dos planos (100), (020), (021) e (111) em detrimento da intensidade dos planos (110).

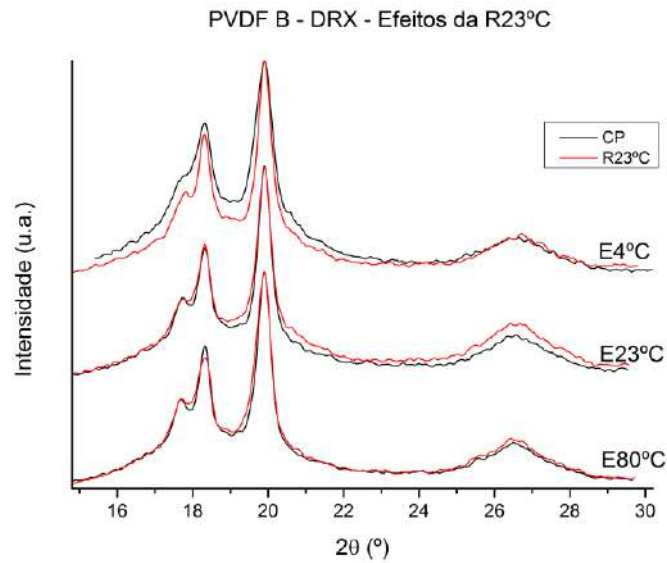


Figura 64 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R23°C para o PVDF B

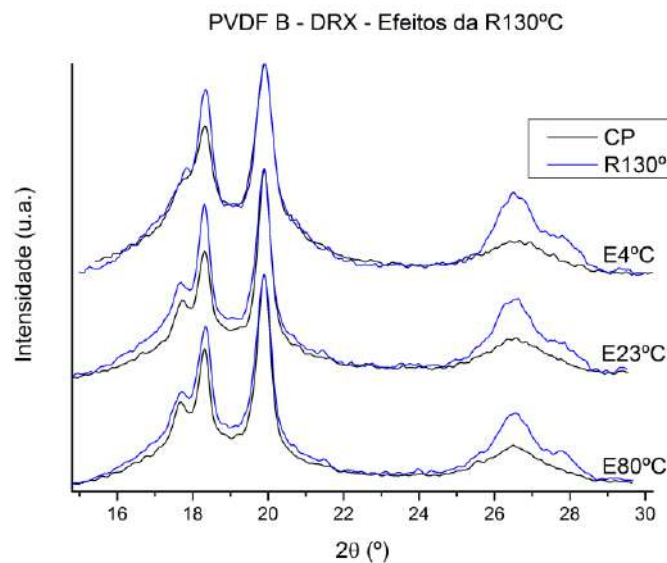


Figura 65 - Comparação entre os difratogramas das três condições de resfriamento nas condições CP e R130°C para o PVDF B

Foram feitas duas análises adicionais para as condições **E80°C R23°C** e **E80°C R130°C**, mas com o intervalo de análise de 2θ entre 10 e 70° (Figura 66). As constatações para a condição **R130°C** supracitadas, entre 15 e 30° , se repetem para estas condições, demonstrando a repetibilidade dos testes. Para valores de 2θ acima de 30° ,

houve a intensificação da difração de praticamente todos os planos da fase α presentes na Tabela 1. A maior intensidade da difração dos planos é causada pela maior quantidade de regiões cristalinas no material constatadas pelos valores de cristalinidade superiores das condições **R130°C**. Como o comportamento das condições de resfriamento dos dois materiais se deu de maneira muito similar, espera-se que as conclusões para esta condição de relaxação se estendam para as demais condições e para o PVDF A igualmente.

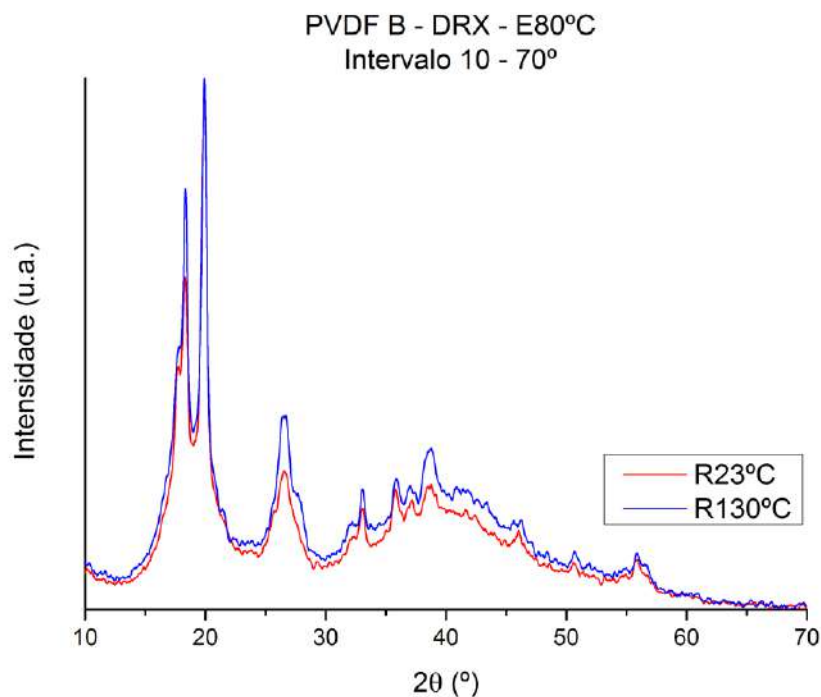


Figura 66 - Difratograma da condição de processamento E80°C submetida a duas condições de relaxação de tensão. O intervalo de 2θ aplicado foi de 10 - 70 °

4.6 DSC

PVDF A

A Figura 67 apresenta os dados de cristalinidade obtidos para todas as condições de teste para o PVDF A. Em relação ao pellet, somente a condição **E80°C** não apresentou diferença, já as condições **E4°C** e **E23°C** apresentaram cristalinidade inferior.

Comparando as diferentes temperaturas de resfriamento, a cristalinidade apresentou uma tendência de aumento com o aumento da temperatura de resfriamento. A temperatura

superior apresenta maior cinética, maior movimentação das cadeias poliméricas e permite mais tempo para haver a nucleação e/ou crescimento dos esferulitos resultando no valor de cristalinidade maior. Estes resultados corroboram as afirmações de HUMBERT *et al.* (2011), MANDELKERN *et al.* (1981), MANDELKERN *et al.* (1985) e de SCHRAUWEN *et al.* (2004).

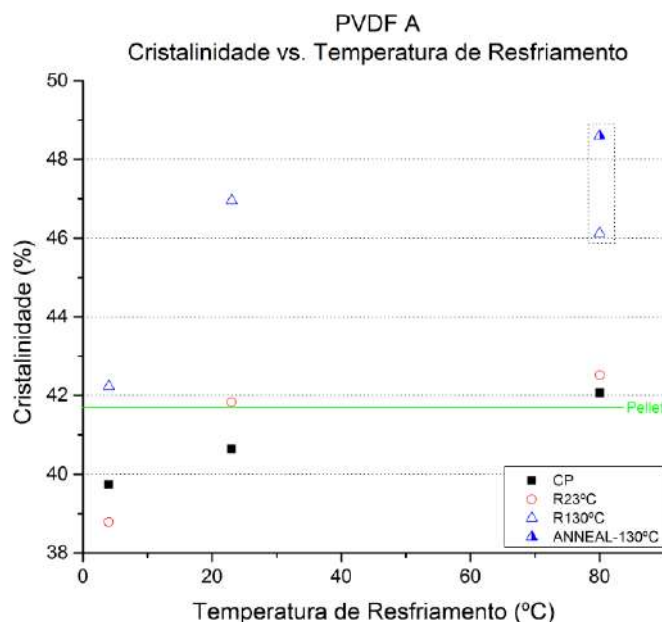


Figura 67 - Cristalinidade vs. temperatura de resfriamento do PVDF A obtida por DSC

As curvas de DSC para o PVDF A nas três diferentes condições de resfriamento se comportam de forma bastante similar e apresentaram perfis muito semelhantes. A Figura 68 apresenta as quatro condições submetidas pós-resfriamento para a condição **E80°C**. Usando a condição **CP** como referência, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- 1) **R23°C**: Não causou mudanças perceptíveis no perfil da curva. Não causou variação no valor da cristalinidade. O estiramento de 7% à temperatura ambiente não é suficiente para provocar mudanças microestruturais detectáveis por DSC no PVDF A.

- 2) **R130°C**: originou uma nova população de cristais com início de fusão em torno de 135-140 °C. Causou alargamento o pico e aumento da temperatura de fusão do material. Conseqüentemente, gerou o aumento da cristalinidade.
- 3) **ANNEAL130°C**: originou uma nova população de cristais com T_f na faixa de 115 °C. O aumento da inclinação no início do pico (em torno de 155 °C) e estreitamento da largura do pico indicam que houve o crescimento dos cristais pré-existentes e uma distribuição mais homogênea dos cristais. Estas situações causaram o aumento na cristalinidade.

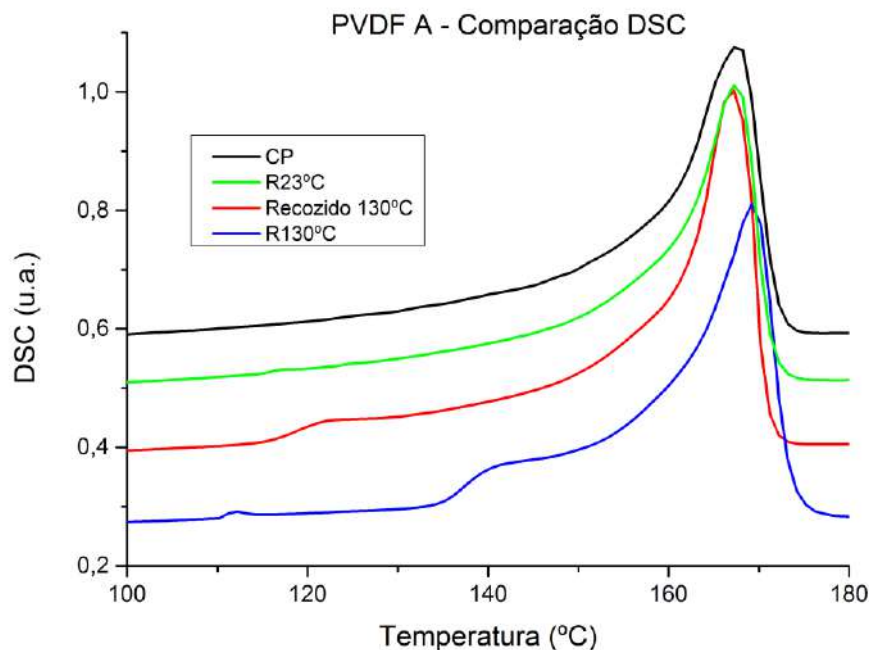


Figura 68 - Comparação entre as curvas de DSC para o PVDF A na condição E80°C

Ainda que o estiramento aproxime as cadeias e facilitando a cristalização, a condição **R23°C** não foi suficiente para afetar significativamente a cristalinidade do PVDF A.

O aumento na temperatura da relaxação (**R130°C**), entretanto, promoveu o aumento da cristalinidade nas três condições de processamento: na condição **E4°C** aumento de

7%, na **E23°C** de 14% e na **E80°C** de 12%. A diferença marcante para as três condições de resfriamento, das amostras submetidas à **R130°C**, pode ser evidenciada mais detalhadamente na Figura 69. Ocorre a diminuição da inclinação da curva na faixa de temperaturas 110-135°C, seguido de um aumento abrupto na inclinação da curva em torno de 135-140°C. Isto sugere que houve crescimento dos cristais menores e/ou mais imperfeitos, auxiliado pela temperatura e estiramento. Resultados semelhantes foram encontrados por CHINAGLIA *et al.* (2012) após estirar filmes de PVDF com 400% de deformação à 130 °C e também obteve aumento na cristalinidade na ordem de 5%. Os autores concluíram que o aumento da cristalinidade foi devido à cristalização sob tensão, sendo parcialmente devido ao aumento da espessura da lamela que ocorreu consumindo uma porção de região amorfa interlamelar e também do crescimento da estrutura na direção do estiramento. Para eles, o estiramento provoca o alinhamento mecânico das cadeias poliméricas afetando gradualmente a região amorfa restrita onde a cristalização e ainda é facilitada pela temperatura. MHALGI *et al.* (2007) ao estirar filmes de dois *grades* distintos de PVDF com 420% de deformação também observaram aumento em torno de 5 a 10% na cristalinidade.

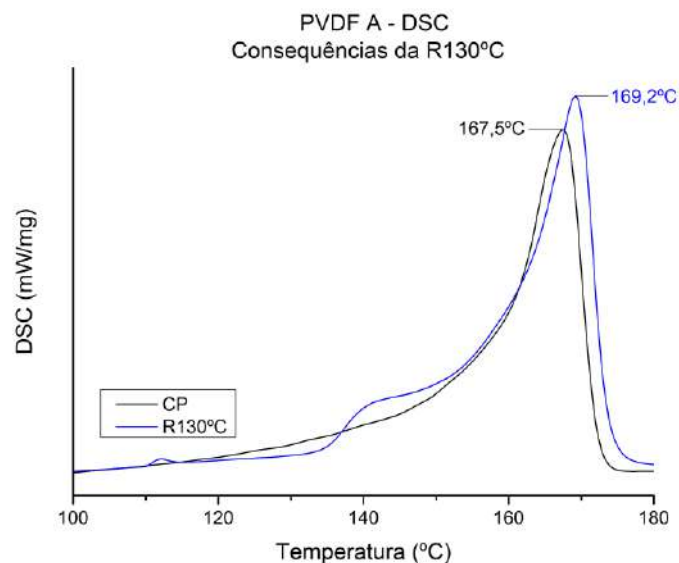


Figura 69 - Efeito da condição de relaxação de tensão R130°C no PVDF A

Em relação ao recozimento, pode ser observado na Figura 70 que a condição **ANNEAL130°C** nucleou uma nova população de cristais com menor T_f (em torno de 115 °C) e que se estendem até próximo à T_f principal. Também, deslocou a T_f principal

para valores maiores, o que indica que houve também melhora na qualidade dos cristais presentes. Estes resultados concordam com as afirmações de KELLER *et al.* (1962) e NIELSEN *et al.* (1994) que afirmam que o recozimento altera pouco o valor da cristalinidade e, normalmente tratamentos térmicos afetam a morfologia dos cristais aumentando o período longo, espessura e o tamanho do cristal.

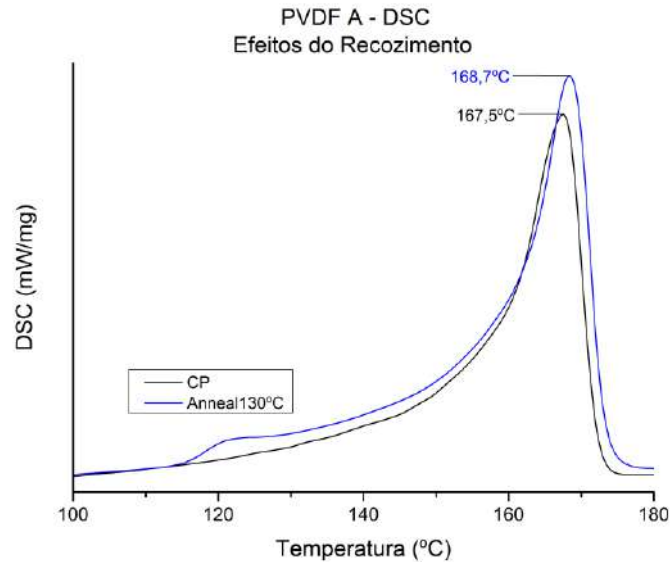


Figura 70 - Efeito da condição do recozimento a 130 °C no PVDF A

A condição **E80°C-ANNEAL130°C** apresentou valor de cristalinidade superior à condição **E80°C-R130°C**, o que sugere que o processo de estiramento não apresenta um efeito sinérgico com o processo de recozimento durante a cristalização do PVDF A. Para melhor compreensão do fenômeno, a Figura 71 foi construída. Nesta são comparadas as duas condições supracitadas, a implicação nos cristais presentes de ambas as condições na morfologia é muito parecida, a maior diferença está na nucleação de novos cristais onde a **ANNEAL-130°C** nucleia uma maior quantidade de cristais com uma distribuição de tamanhos bastante heterogênea, enquanto a **R130°C** nucleia uma menor quantidade de cristais, todavia com uma distribuição menos heterogênea e com grau de perfeição superior (indicado pela T_f superior).

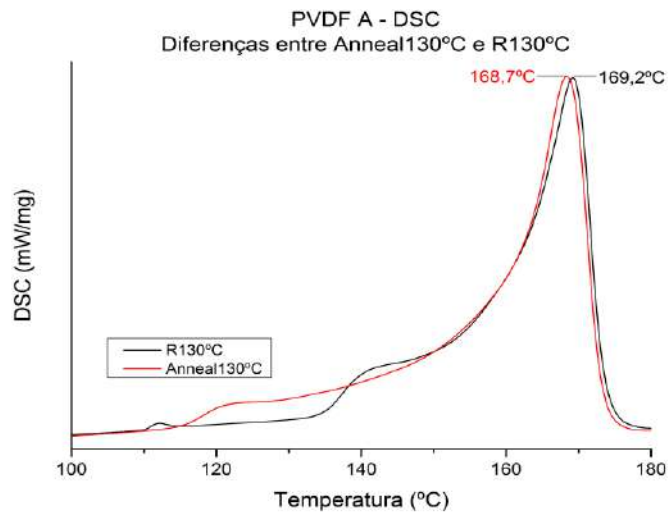


Figura 71 - Efeito do estiramento a 7% no PVDF A

PVDF B

A Figura 72 mostra os dados obtidos do primeiro aquecimento do PVDF B. As três condições de resfriamento resultaram em valores de cristalinidade superiores em relação ao pellet. A condição intermediária (**E23°C**) apresentou o menor valor de cristalinidade, interrompendo a aparente tendência da insensibilidade da cristalinidade em relação à temperatura de resfriamento.

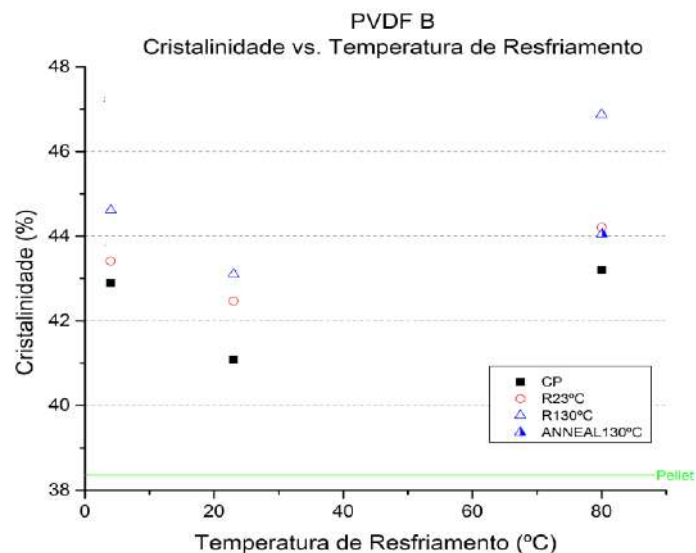


Figura 72 - Cristalinidade do PVDF B obtida por DSC

A Figura 73 apresenta as curvas de DSC para a condição **E80°C** do PVDF B. Para este material é necessário que a discussão seja dividida em duas partes: A primeira diz respeito ao que ocorre na região entre 115 e 160 °C e a segunda refere-se ao que ocorre com na região entre 160 e 180 °C.

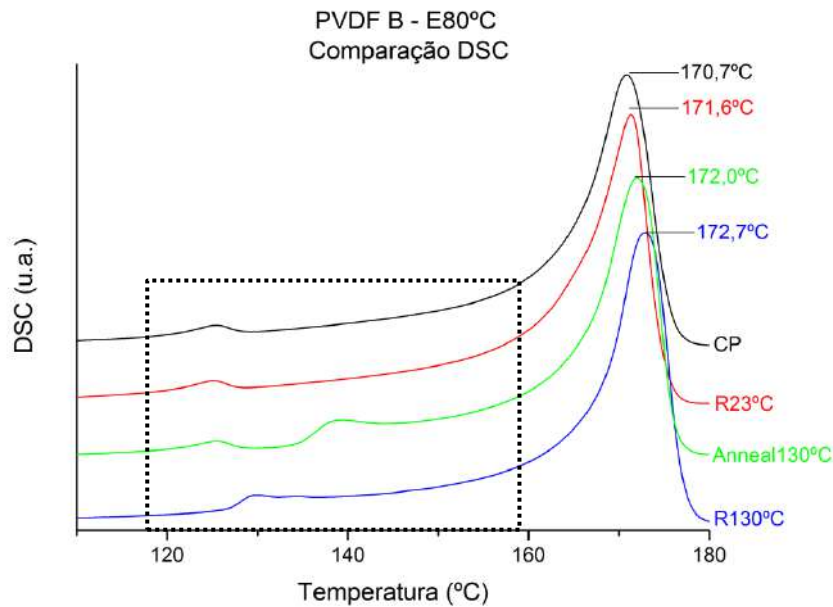


Figura 73 - Curvas de DSC para a E80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha, verde e azul representam as condições CP, R23°C, ANNEAL130°C e R130°C respectivamente

Região entre 115 e 160 °C

A Figura 74 exibe a variação na região do pico dos domínios de PE mais detalhadamente. Os "picos complexos" da figura foram gerados com intuito comparativo e argumentativo. Os valores gerados desta maneira não foram utilizados para cálculo de cristalinidade. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos nesta região para cada condição de resfriamento e relaxação para o PVDF B.

As condições **R23°C** e **ANNEAL130°C** não promoveram variações significativas na área e nem na temperatura de fusão, não trazendo mudanças significativas em relação ao material **CP**. A condição **R23°C** não promoveu mudanças significativas visto que a cinética à temperatura ambiente é baixa e o tempo de relaxação aplicado foi curto (2 horas). Já a condição **ANNEAL130°C**, a temperatura do recozimento aplicada é superior à T_f do PE, o que levou os cristais a fusão, não havendo variação na curva no pico do PE. Todavia, a restrição imposta pelos cristais de PVDF pode ter dificultado, ou

até mesmo impedido, a movimentação das cadeias do PE, o que determinou um volume fixo (muito próximo ao volume inicial) para sua recristalização. A região da curva evidenciada entre 132 e 156 °C foi considerada sendo parte da discussão dos cristais de PVDF e é discutida na seção seguinte.

A condição **R130°C**, além de aumentar consideravelmente a área do pico, também o deslocou para temperaturas mais altas. Tal comportamento pode indicar que houve uma mistura entre o PVDF e a fase de PE, gerando uma estrutura híbrida. Essas constatações ocorreram para as três condições de resfriamento.

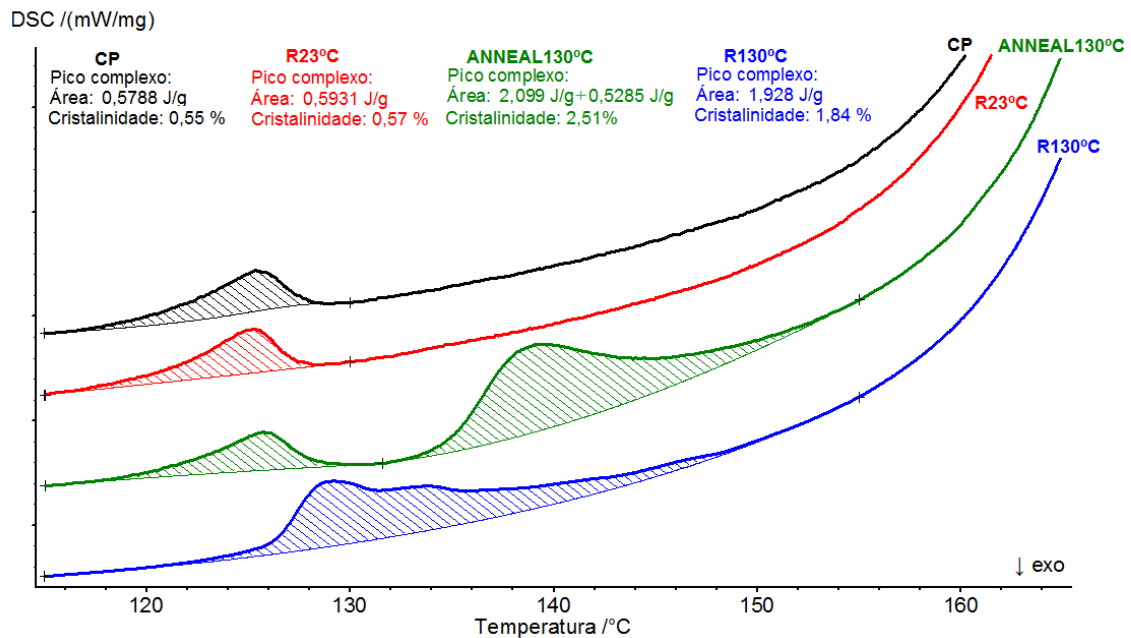


Figura 74 - Aproximação da região pontilhada da Figura 73 relativa ao PVDF B. As curvas preta, vermelha, verde e azul indicam as amostras CP, R23°C, ANNEAL130°C e R130°C, respectivamente

Tabela 5 - Dados dos picos complexos para o PVDF B.						
	E4°C		E23°C		E80°C	
	Área	Tf (°C)	Área	Tf (°C)	Área	Tf (°C)
CP	0,66 ± 0,01	125,7 ± 0,5	0,64 ± 0,05	125,8 ± 0,4	0,65 ± 0,03	126,0 ± 0,8
R23°C	0,70 ± 0,05	125,9 ± 0,2	0,72 ± 0,06	125,6 ± 0,4	0,66 ± 0,05	125,4 ± 0,2
ANNEAL 130°C	-	-	-	-	0,55 ± 0,03	125,7 ± 0,1
R130°C	1,67 ± 0,19	126,6 ± 0,3	1,58 ± 0,07	127,8 ± 0,6	1,31 ± 0,12	128,8 ± 0,6

Região entre 160 e 180 °C

A condição **R23°C** não propiciou mudança na cristalinidade, nem no perfil da curva. O que indica que esta condição não gerou modificações significativas na morfologia dos cristais presentes e nem nucleou novos cristais.

A Figura 75 apresenta o efeito da condição **ANNEAL-130°C** no PVDF B. O maior impacto desta condição é destacado nesta figura através do quadrado vermelho (consiste na ampliação da região entre 120 - 160°C). O aparecimento de um covotelo, e praticamente invariância do pico relativo ao PE, pode ser indicativo de que ocorreu a nucleação de uma nova população de cristais de PVDF. A T_f inferior (~ 139 °C) indica que são cristais pequenos, pouco espessos e de microestrutura irregular. A contribuição ao valor da cristalinidade promovida por esta nova população ficou em torno de 2%, muito próximo e dentro do desvio padrão, da diferença entre a cristalinidade das condições **CP** ($43,19 \pm 1,03$ %) e **ANNEAL-130°C** ($44,05 \pm 0,88$ %). Para os cristais prévios houve o ligeiro aumento da T_f , o que indica que houve melhoria na qualidade da morfologia destes cristais. Este resultado sugere que o efeito da condição **ANNEAL-130°C** é mais atuante na nucleação de novos cristais de PVDF do que no crescimento dos cristais já existentes. Cabe ressaltar a técnica de DSC não leva em consideração a contribuição da região interfacial entre os cristais (MANDELKERN *et al.*, 1981).

O aumento da temperatura de relaxação (**R130°C**) promoveu aumento da cristalinidade total nas três condições de resfriamento: **E4°C** (aumento de 4%), **E23°C** (aumento de 5%) e **E80°C** (aumento de 9%). A Figura 76 compara as curvas de DSC das condições **CP** e **R130°C**, o deslocamento do pico principal para temperatura superior indica que houve a melhora na qualidade da morfologia dos cristais de PVDF presentes, ainda mais intensa do que a condição de recozimento. Comparando com os resultados e discussões para as condições **ANNEAL130°C** e **R130°C**, onde a **R130°C** apresenta a cristalinidade superior, conclui-se que o aumento de cristalinidade desta é resultado da atuação conjunta do estiramento e do recozimento aplicado, ou seja, houve a cristalização sob tensão observada também por CHINAGLIA *et al.* (2012) para o PVDF.

PVDF B - DSC - Efeitos da ANNEAL130°C

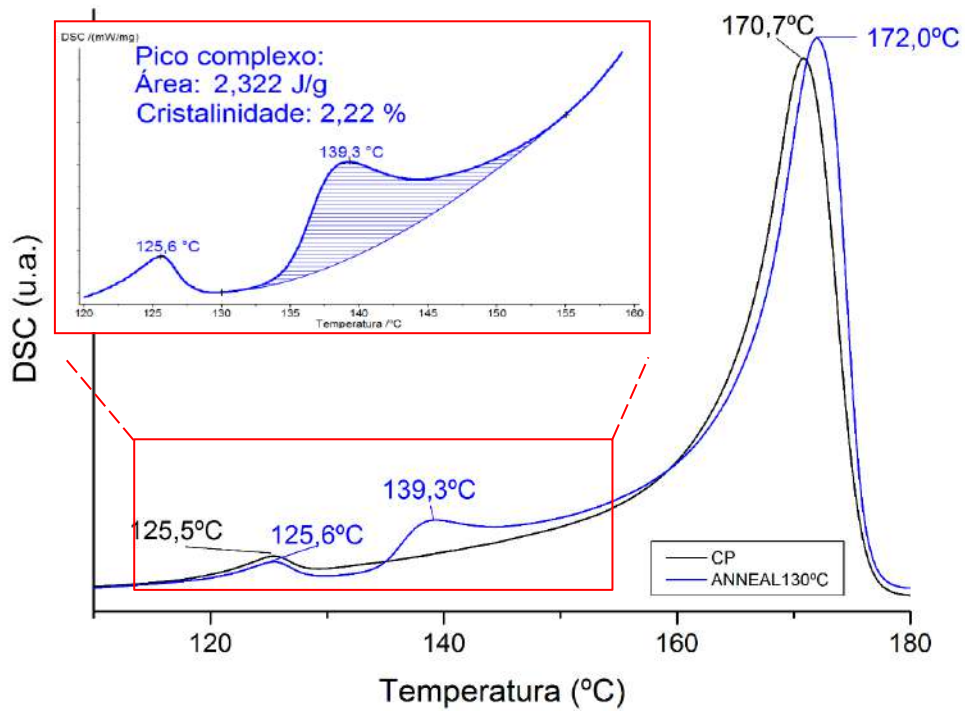


Figura 75 - Comparação das curvas de DSC para as condições CP (preta) e ANNEAL130°C (azul). O quadrado vermelho é uma ampliação da região da curva da condição ANNEAL130°C na faixa de temperaturas de 120 a 160 °C

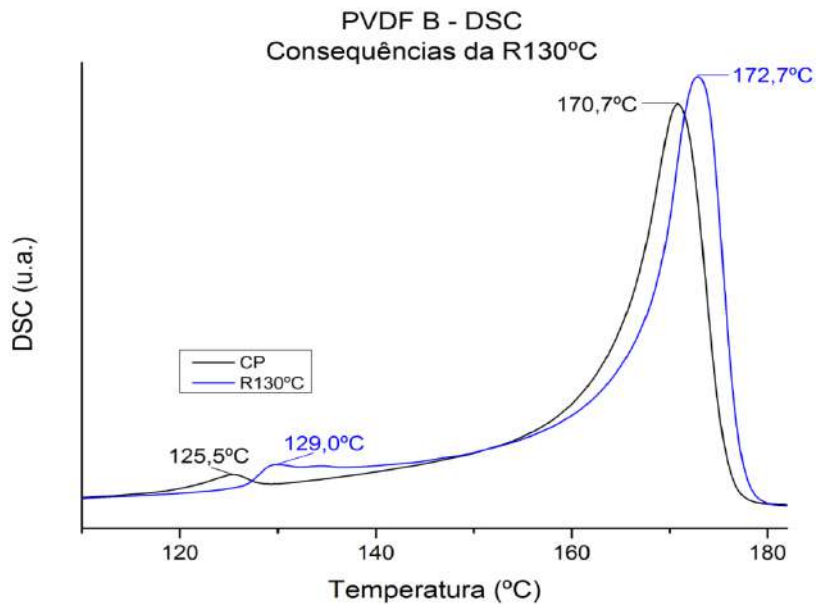


Figura 76 - Comparação entre a condição CP e R130°C para o PVDF B

A permanência da T_f dos materiais na faixa de 166-172°C, baseando-se em Gregório *et al.* (2006) determina a ausência da fase γ nos materiais. Quanto às fases α e β , através de DSC não é possível fazer qualquer distinção.

Comparação Cristalinidade DSC versus DRX.

As Figura 77 e Figura 78 apresentam a comparação entre os valores de cristalinidade obtidos por DSC e DRX para o PVDF A e B respectivamente. No PVDF A, a mesma tendência de aumento de cristalinidade observada por DSC foi observada para o DRX. Contudo, com as relaxações de tensão, a tendência começou a se mostrar contrária, ou seja, enquanto a cristalinidade por DSC aumenta, a cristalinidade por DRX decresce. Esta tendência é ainda mais pronunciada com o aumento na temperatura de relaxação de tensão (**R130°C**), fato este que pode ser explicado pelo *range* reduzido da análise do DRX (de 15 a 30°), o que impossibilita a observação de muitos planos cristalinos que poderiam contribuir no valor de cristalinidade por DRX. Assim, são necessários estudos adicionais para um entendimento mais assertivo.

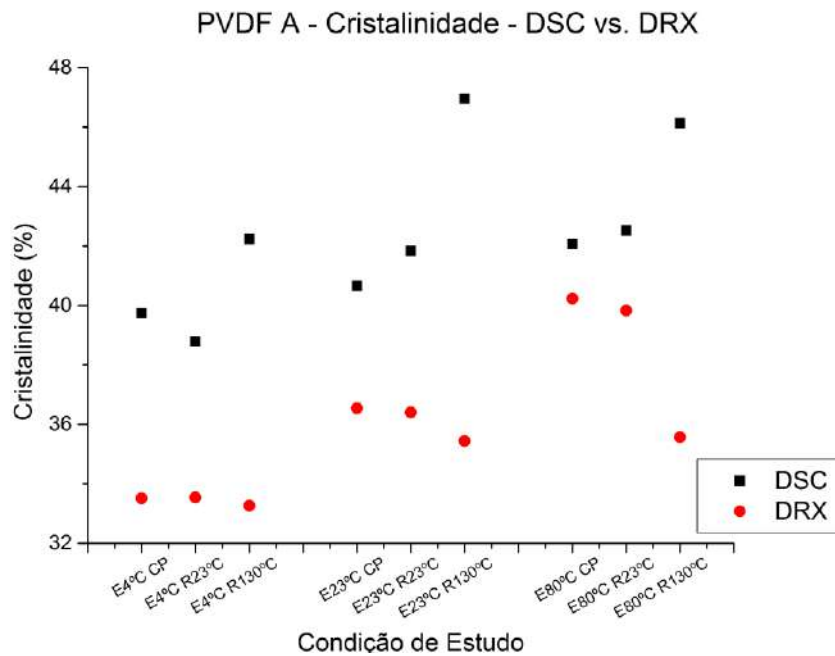


Figura 77 - Comparação entre medidas de cristalinidade por DSC e DRX para o PVDF A

Para o PVDF B a variação da cristalinidade medida por ambas as técnicas se mostrou muito similar. As mesmas tendências de aumento de cristalinidade evidenciadas por DSC para as condições **CP**, **R23°C** e **R130°C** se repetiram para a técnica de DRX. Os valores diferiram em torno de 10% em valor absoluto, com exceção da amostra **E4°C CP**, a qual apresentou o difratograma com muito ruído e, por isso, obteve um valor de cristalinidade muito baixo.

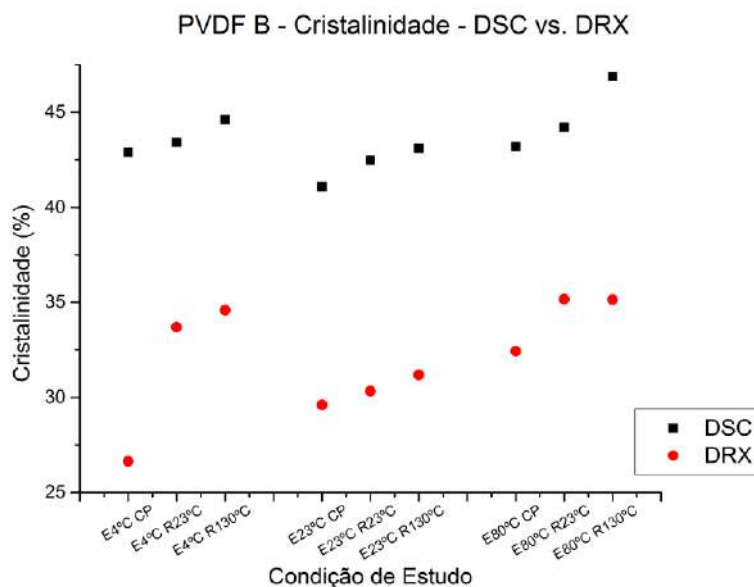


Figura 78 - Comparação entre medidas de cristalinidade por DSC e DRX para o PVDF B

4.7 FTIR

Os dois materiais se comportaram de forma análoga em relação às diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas e para as duas condições de relaxação de tensão. As diferenças se concentraram no âmbito quantitativo das fases. Por isso, a discussão dos resultados de FTIR se dará de duas formas complementares: uma análise qualitativa, seguida de comentários e uma breve análise quantitativa.

Análise Qualitativa - Diferentes Condições de Resfriamento

O comportamento dos dois PVDFs foi muito similar e, por isso, nesta seção não haverá distinção acerca dos tipos de PVDFs utilizados. A Figura 79 apresenta os espectros de FTIR obtidos para o pellet e as três condições de resfriamento para o PVDF. Nos pellets de PVDF, foi identificada a presença das fases α (615, 766, 976 e

1380 cm^{-1}) e β (838, 1279 e 1430 cm^{-1}). Comparando o FTIR do pellet com os espectros típicos de cada fase do PVDF na Figura 13, o pellet apresenta características da fase α e β , sendo assim uma mistura das duas fases.

A comparação qualitativa entre os espectros obtidos com os espectros da Figura 13, fica claro que estes se assemelham mais com o espectro típico da fase β , indicando que as diferentes condições de resfriamento resultaram em um material constituído majoritariamente de fase β . De fato, quantitativamente a proporção das fases α e β formadas nas condições CP varia em torno de 30-40% e 70-60%, respectivamente. B

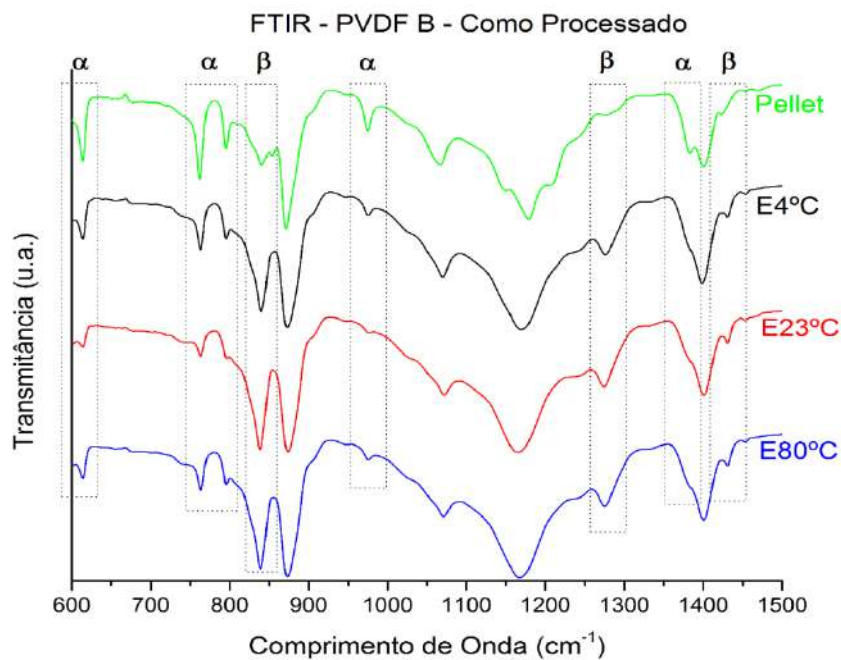


Figura 79 - FTIRs do PVDF B Como Processado. As curvas verde, preta, vermelha e azul representam os espectros de FTIR para o pellet, E4°C, E23°C e E80°C respectivamente

Condições de Relaxação de Tensão do PVDF

As curvas típicas do PVDF após a imposição das condições **R23°C** e **R130°C** constam na Figura 80. Para as três condições de resfriamento, a condição **R23°C** não apresentou mudanças perceptíveis nas intensidades dos picos das fases em relação ao CP. Isto evidencia que a condição **R23°C** não causa mudanças de fase significativa no PVDF.

Na condição **R130°C**, pela Figura 80 observa-se o aumento muito discreto dos picos da fase α em 610 e 766 cm^{-1} , uma pequena melhora da resolução dos picos 796 e 976 cm^{-1} e do ombro em 1380 cm^{-1} , ao mesmo tempo em que não se percebe variação na intensidade dos picos da fase β . Também, a análise das Figura 81 e Figura 82 mostra a tendência de aumento na proporção da fase α em detrimento da β . Todavia, este resultado deve ser discutido com cuidado porque:

- 1- A condição de relaxação **R130°C** ocasionou aumento de cristalinidade e, segundo CHINAGLIA *et al.* (2012), o aumento de cristalinidade durante o estiramento do PVDF é parcialmente causado pela cristalização de cadeias amorfas na interface amorfa-cristal. A aproximação das cadeias e temperatura elevada auxiliam o processo de cristalização, majoritariamente da fase α por ser a mais estável termodinamicamente (GREGÓRIO *et al.*, 1994). Também, GREGÓRIO *et al.* (1994) perceberam que com o aumento de temperatura, a taxa de cristalização da fase α aumenta enquanto a taxa da fase β diminui. Tal fato é apresentado na Figura 83 onde, cabe observar que a temperatura de máxima taxa de cristalização da fase α é em torno de 130 °C. Desta forma, o aumento da proporção da fase α pode ter sido causado pela nucleação de novos cristais desta fase.
- 2- Outro possível entendimento a ser considerado é que tenha ocorrido a transformação da fase $\beta \rightarrow \alpha$. Entretanto, a ocorrência de tal fenômeno ainda não foi encontrada na literatura apesar do esforço do autor desta dissertação. Também, a análise dos dados das deconvoluções dos picos de DRX não constatou a presença da fase β , o que deixa esta hipótese improvável.

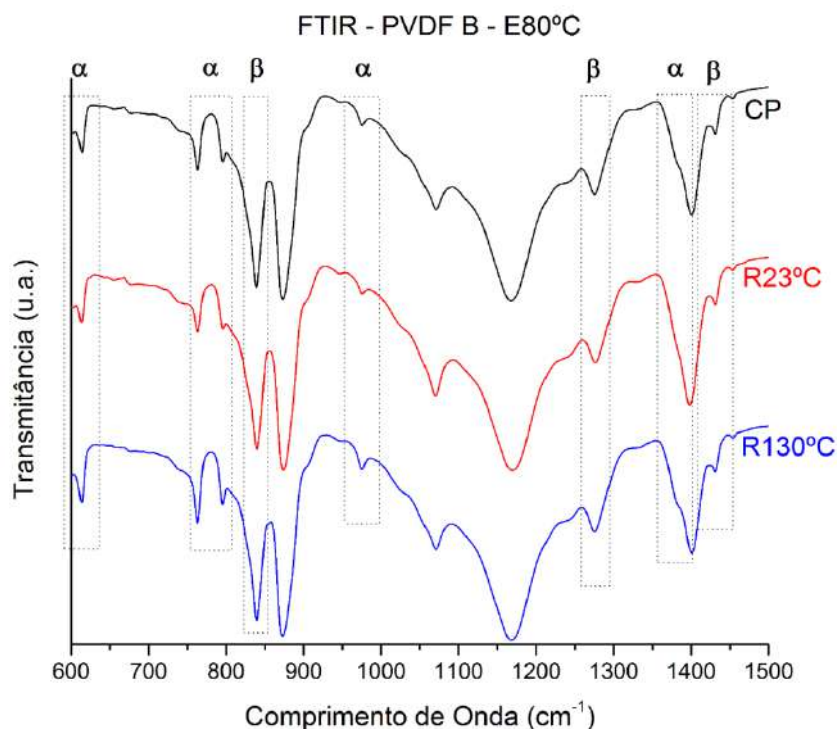


Figura 80 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C

A análise quantitativa baseia-se nas estimativas da porcentagem das fases presentes que foram calculadas através da Equação 7 e com a fórmula proposta neste trabalho (Equação 12). Após a análise qualitativa, em que se evidenciou a presença das fases α e β , sendo assim, a adaptação da Equação 12 para a presença destas, o cálculo para cada fase se deu como a seguir:

$$F(\alpha) = \frac{A_{614} + A_{764} + A_{796} + A_{976} + A_{1380}}{A_{TOTAL}} \text{ Equação 14}$$

$$F(\beta) = \frac{A_{840} + A_{1278} + A_{1430}}{A_{TOTAL}} \text{ Equação 15}$$

Onde:

$$A_{TOTAL} = A_{614} + A_{764} + A_{796} + A_{840} + A_{976} + A_{1278} + A_{1380} + A_{1430}$$

As Figura 81 e Figura 82 apresentam as frações de cada fase obtidas pelas equações supracitadas para os dois materiais.

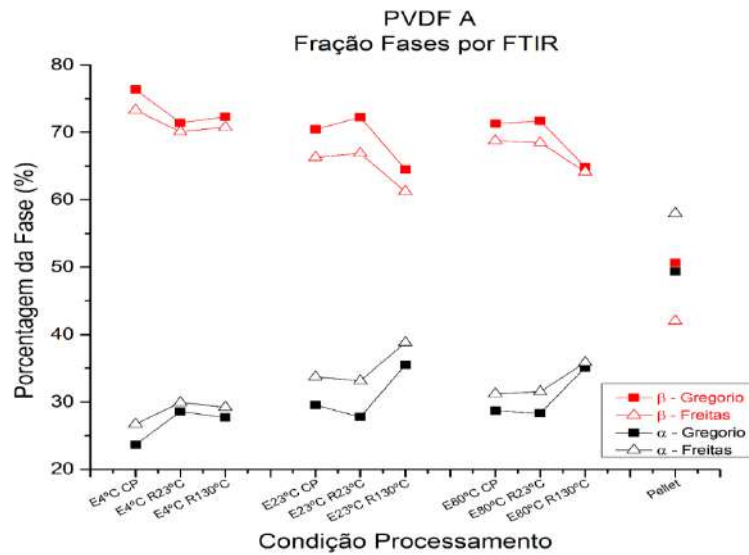


Figura 81 - Porcentagem das fases presentes no PVDF A para cada condição

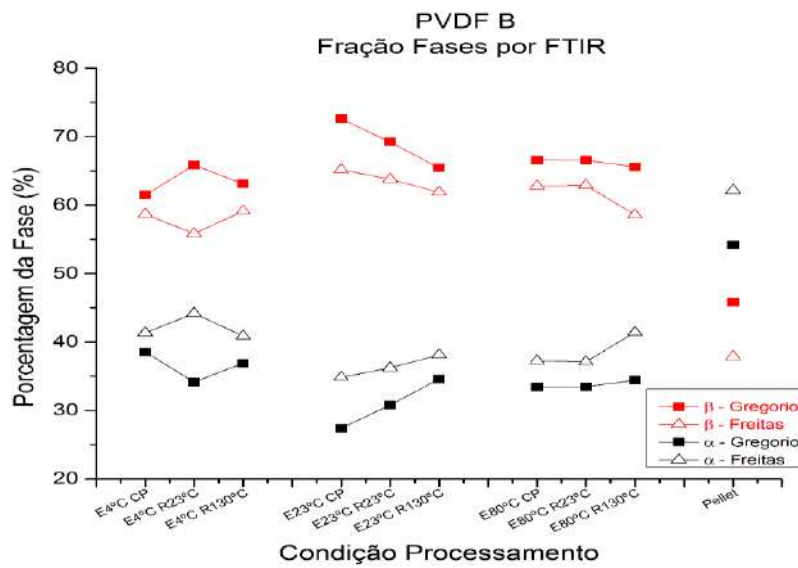


Figura 82 - Porcentagem das fases presentes no PVDF B para cada condição

Comparando as equações de GREGÓRIO *et al.* (1994) e a equação proposta nesta dissertação, os valores de $F(\alpha)$ e $F(\beta)$ calculados são muito próximos e, para economizar tempo e para maior praticidade, a técnica de Gregório *et al.* pode ser mais indicada. Contudo, quando se faz necessário que a quantificação das fases presentes seja a mais próxima do real a equação proposta neste trabalho é mais indicada.

De acordo com a literatura (seção 2.2), é esperado que o processamento de PVDF por extrusão resulte na formação majoritária de fase α . Resultado este que foi confirmado pelos testes de DRX. Contudo, a maior proporção de fase β constatada pelos testes de FTIR confronta estes resultados. O que levanta algumas hipóteses:

- 1) As amostras para a análise de FTIR foram retiradas do interior (*bulk*) da fita extrudada, enquanto a técnica de DRX analisa a superfície da fita. A superfície da fita é a primeira a entrar em contato com o resfriamento (resulta em uma taxa de resfriamento maior) e, sendo polímeros maus condutores térmicos, podem existir diferenças microestruturais entre a superfície e o interior do material o que explicaria a diferença na proporção das fases.
- 2) As amostras preparadas para os ensaios de FTIR foram cortadas com uma lâmina afiada, este processo pode facilmente ter modificado a microestrutura da amostra.
- 3) Para garantir o acoplamento favorável entre as superfícies do cristal e da amostra, é necessário pressioná-los um contra o outro. É possível que a força aplicada implique na mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$ através de uma transformação martensítica, como observado para PE (YOUNG *et al.*, 1974). Todavia, estudos que comprovem a existência de transformação martensítica em PVDF não foram encontrados pelo autor, o que não elimina a sua existência. À título de sugestão, esta é uma hipótese interessante a ser verificada.
- 4) As amostras de FTIR são pouco espessas (filmes), possivelmente a transmitância dos planos da fase β é maior (significando que a luz atravessa mais facilmente os planos) o que tornaria a intensidade captada pelo FTIR maior do que a intensidade dos planos da fase α , este tipo de comportamento foi explicado por GREGÓRIO *et al.* (1994).

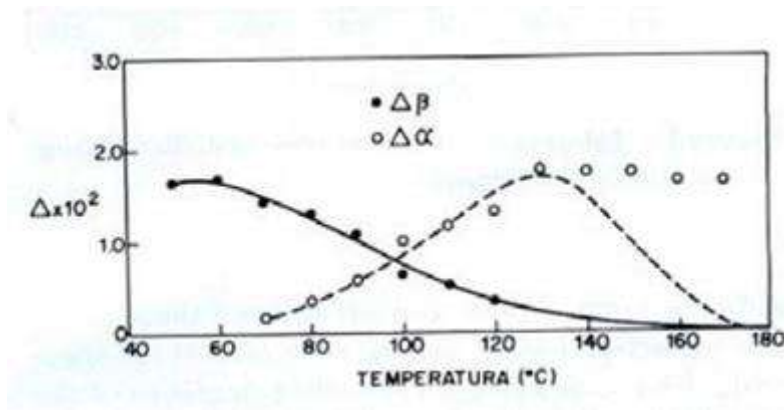


Figura 83 – Taxa de cristalização das fases α e β em função da temperatura. (Adaptado de GREGÓRIO *et al.*, 1994)

4.8 Correlações entre densidade e cristalinidade do PVDF

As propriedades obtidas através das diversas técnicas utilizadas foram correlacionadas entre si e aquelas que apresentaram tendências serão mostradas a seguir.

Densidade vs. Cristalinidade

A correlação entre densidade e cristalinidade para o PVDF A é mostrada na Figura 84. A tendência apresentada é de aumento da cristalinidade e da densidade com o aumento na temperatura de resfriamento, para o material como processado. Dados que concordam com a literatura (MANDELKERN *et al.*, 1981, MARK *et al.*, 2004). O efeito da **R23°C** mostrou a tendência de ligeiro aumento na cristalinidade, mas não na densidade. Já a condição **R130°C** resulta em um efeito sinérgico em ambas as propriedades, resultando no aumento expressivo da cristalinidade e da densidade. Esse resultado reforça o efeito de cristalização sob tensão (BENHAM *et al.*, 1971, BILLMEYER, 1984, CHINAGLIA *et al.*, 2012).

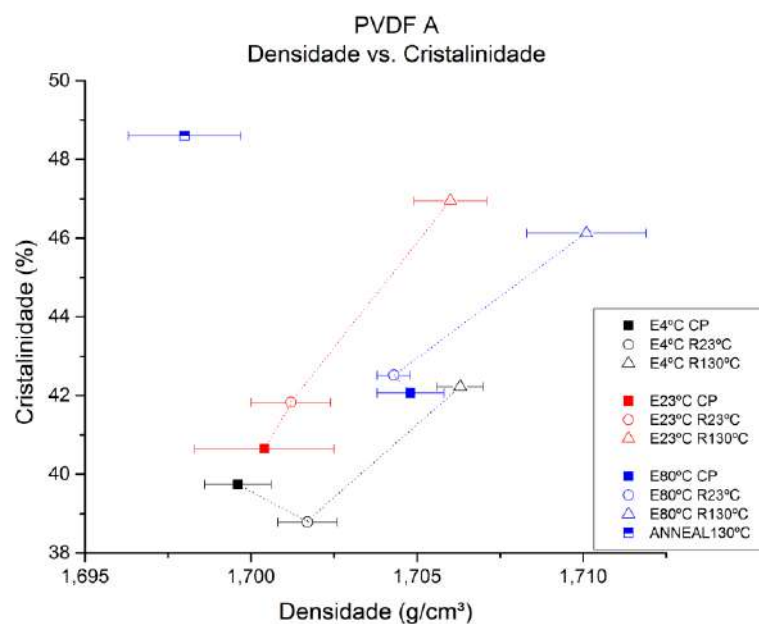


Figura 84 – Correlação entre densidade e cristalinidade do PVDF A em todas as condições de estudo deste trabalho

A correlação entre cristalinidade e densidade para o PVDF B é inversamente proporcional. Enquanto a cristalinidade aumenta, a densidade diminui, após o relaxamento. Com os dados da Figura 85 e os resultados das observações visuais nos quais o PVDF B apresentou intensa opacidade, reforça-se a conclusão de que, para a densidade, o efeito da cavitação prepondera sobre a soma dos fenômenos de cristalização por tensão e recozimento. Cabe ressaltar o comportamento do material quando resfriado a 23 °C apresentou o menor valor de cristalinidade quando comparado com os demais resfriamentos, mesmo na condição como processado. A razão deste comportamento requer estudos adicionais.

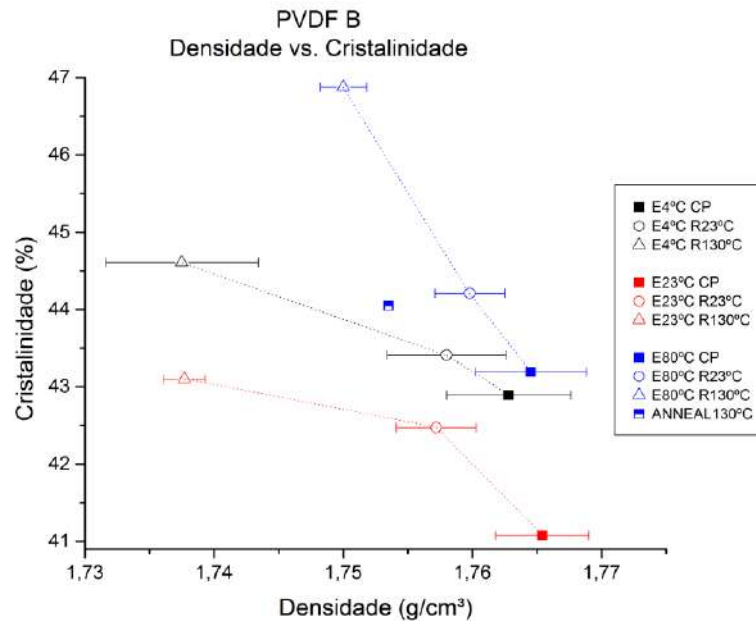


Figura 85 – Correlação entre densidade e cristalinidade do PVDF B em todas as condições de estudo deste trabalho

4.9 Comportamento Mecânico Ensaios de Tração

O comportamento mecânico é reflexo direto da microestrutura do material. Sendo assim, esta seção se inicia com um breve resumo das seções anteriores, e suas implicações na microestrutura de cada material.

PVDF A

- 1) Aumento na temperatura de resfriamento na extrusora – Condições Como Processado (*ATRE*):

- Ligeiro aumento na cristalinidade: Está relacionada com a estrutura cristalina de melhor qualidade, i.e., mais desenvolvida (lamelas mais espessas e aumento do comprimento radial do cristal) e em maior quantidade propiciada pelo aumento da temperatura de resfriamento. Os cristais se tornam mais resistentes e necessitam de mais energia para ativação dos mecanismos de deformação plástica. Também, há a maior interpenetração de cadeias em múltiplos cristais, aumentando a interação entre eles (os cristais), de tal forma que a estrutura se torna mais coesa. Com efeito, a interpenetração das cadeias em múltiplos cristais, o aumento da espessura e o

crescimento radial das lamelas atuam junto às cadeias amorfas, agindo como âncoras e dificultando a sua movimentação (NIELSEN *et al.*, 1994).

- Ligeiro aumento na densidade: Propiciado pelo aumento na cristalinidade.
- Intensificação dos planos (120) (021) (111)
- Não houve diferença na fase cristalina formada

2) Condição **R23°C**

As seções anteriores mostraram que a condição **R23°C** não foi suficiente para modificar a fração volumétrica nem as fases presentes na região cristalina.

- Não houve variação na cristalinidade,
- Não houve reorientação de planos cristalinos
- Não houve mudança de fase cristalina
- Por isso, as implicações na resistência mecânica desta condição estão ligadas a fase amorfa. A microestrutura, quando submetida ao estiramento da condição **R23°C**, tem suas cadeias poliméricas mecanicamente aproximadas e orientadas, ocorre à compactação mais eficiente da fase amorfa, auxiliada pela presença de plastificantes.

3) Condição **R130°C**

- Aumento da cristalinidade e densidade: motivos análogos ao *ATRE*. Contudo, em maior intensidade.
- Nucleação de uma nova população de pequenos cristais nucleados na fase amorfa constricta (aqueles com T_f que variam entre 140 - 160 °C), conforme pode ser observado pela análise de DSC (Figura 69).
- Houve a reorientação dos planos cristalinos (identificada nos resultados de DRX), contudo sem mudança de fase.
- Há a possibilidade de ter havido o crescimento da estrutura cristalina na direção do estiramento aplicado, tal como observado por CHINAGLIA *et al.* (2012). Também, pode ter ocorrido recristalização de cristais deformados em cristais não deformados e rotação dos cristais/moléculas para aliviar a tensão aplicada, uma proposta de NIELSEN *et al.* (1994).

Tração a 23°C

Na Figura 86, curvas típicas de corpos de prova ensaiados a 23°C são mostradas, tanto para as diferentes temperaturas de resfriamento aplicadas após a extrusão (Figura 86a), assim como para as diferentes condições de relaxação de tensão (Figura 86b). As demais curvas obtidas para cada corpo de prova, em cada uma das condições em estudo nesta dissertação constam no anexo. As Figura 87, Figura 88 e Figura 89 apresentam os dados obtidos nos ensaios de tração a 23°C para o PVDF A. Sequencialmente são apresentadas as propriedades de deformação, tensão no escoamento e módulo de Young.

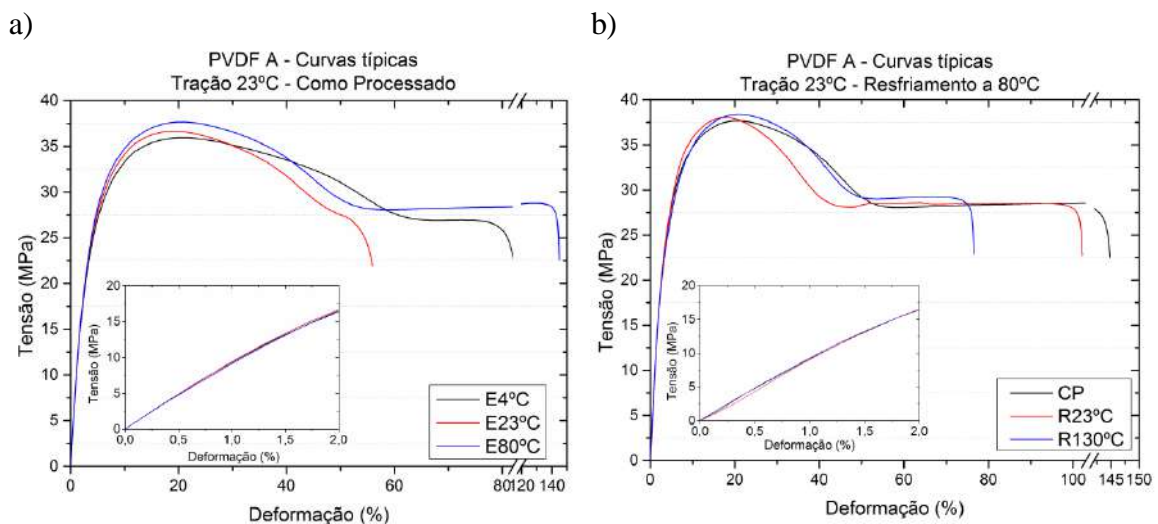


Figura 86 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 23°C do PVDF A. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão

A deformação no escoamento do PVDF A se mostrou praticamente insensível às diferentes condições de resfriamento. Ainda tendo ocorrido o aumento da cristalinidade e densidade, o que sugere que esta propriedade é pouco sensível à região cristalina do material. Na condição **R23°C** o aumento das interações intermoleculares e das restrições à movimentação relativa entre as cadeias poliméricas, ocasionados pelos fenômenos da orientação mecânica das cadeias e compactação da região amorfa, reflete na maior necessidade de energia para a deformação do material, resultando na redução na deformação no escoamento (Figura 87) e no aumento da tensão de escoamento (Figura 88). Os mecanismos responsáveis pelo aumento da deformação na condição

R130°C são desconhecidos e necessitam de estudos adicionais para a acurada discussão.

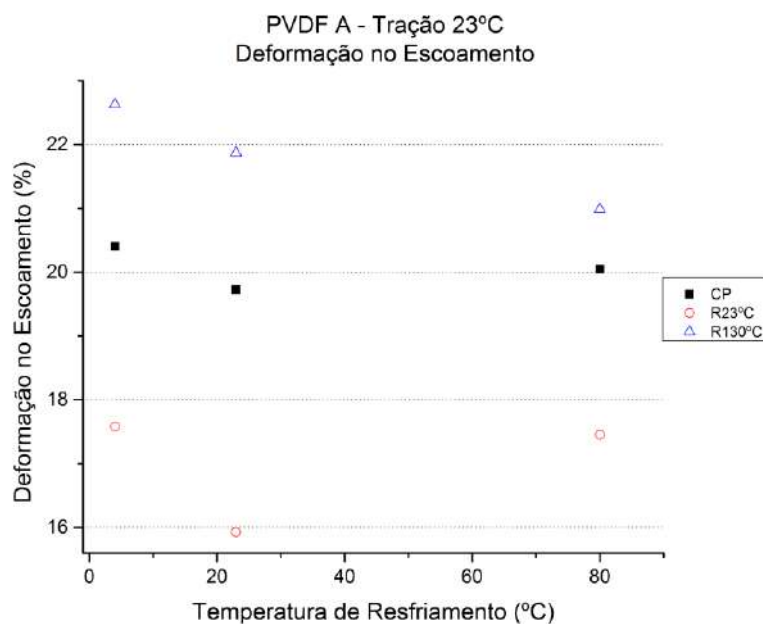


Figura 87 – Gráfico da deformação no escoamento *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A

A tensão no escoamento mostrou a tendência de aumento com a *ATRE*. Este resultado é devido ao aumento da cristalinidade e à melhora da qualidade da região cristalina, que torna os cristais mais resistentes e necessitando de maior energia para ativar os mecanismos de deslizamento fino e grosseiro, que são responsáveis pelo escoamento (MARK *et al.*, 2004, NIELSEN *et al.*, 1994, POPLI *et al.*, 1987, SCHRAUWEN *et al.*, 2004). Resultados semelhantes foram encontrados para o PVDF por MALGHI *et al.* (2007), estudando o impacto da variação da temperatura de resfriamento (70 a 130 °C) em filmes de PVDF, que observaram que o aumento da temperatura de resfriamento manteve a cristalinidade aproximadamente constante, todavia o tamanho do esferulito quase dobrou (de 1,8 para 3,7 μm). A tensão de escoamento dos filmes com esferulitos maiores foi 18% superior (~ 51 MPa) do que dos filmes com esferulitos menores (~ 43 MPa). É muito provável que no presente estudo tenha havido aumento do tamanho dos esferulitos e da espessura lamelar, o que vai ao encontro do aumento da resistência mecânica e da cristalinidade/densidade aqui observadas.

O parágrafo acima também pode ser usado para explicar o aumento ainda maior da tensão de escoamento causado pela condição **R130°C**. Adicionalmente, a reorientação dos planos pode ter resultado em uma estrutura cristalográfica mais resistente que a anterior.

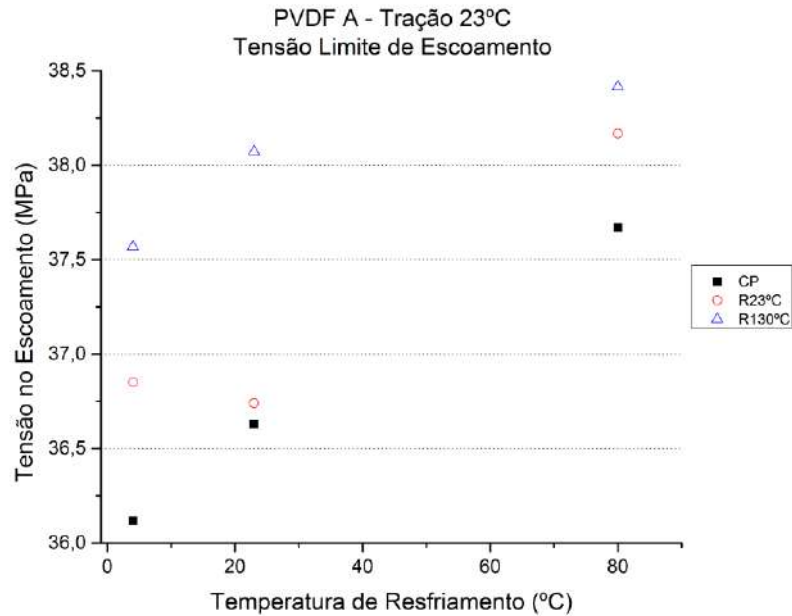


Figura 88 - Gráfico da tensão no escoamento versus temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A

A Figura 89 apresenta o módulo elástico em função da temperatura de resfriamento, após a extrusão em tração a 23 °C. O aumento do módulo elástico com a *ATRE* não foi verificado ter influência direta da fração volumétrica da fase cristalina (vide Figura 165 em anexo), porém pode ser explicado pela melhor qualidade dos cristais e pela maior interpenetração das cadeias que impõe crescentes restrições ao deslizamento relativo das cadeias amorfas. Esse resultado concorda com as afirmações de CRIST *et al.* (1989), MARK *et al.* (2004) e POPLI *et al.* (1987). Todavia, a condição **R23°C** não apresentou uma tendência clara. A análise entre as diferentes condições de processamento mostra que a condição de menor cristalinidade (**E4°C**) apresentou aumento no valor de módulo, enquanto a condição de maior cristalinidade (**E80°C**) apresentou decréscimo. A maior proporção de fase amorfa implica em maior densidade de entrelaçamentos físicos, dificultando o deslizamento relativo das cadeias amorfas poliméricas o que reflete diretamente no aumento da rigidez. (MELICK, 2002, SCHRAUWEN *et al.*, 2004). A condição **R130°C**, com a aproximação das cadeias e elevada dinâmica molecular, pode

ter gerado uma condição propicia a qual facilitou o desentrelaçamento das cadeias da fase amorfa, o que resultaria na diminuição do módulo elástico (SCHRAUWEN *et al.*, 2004).

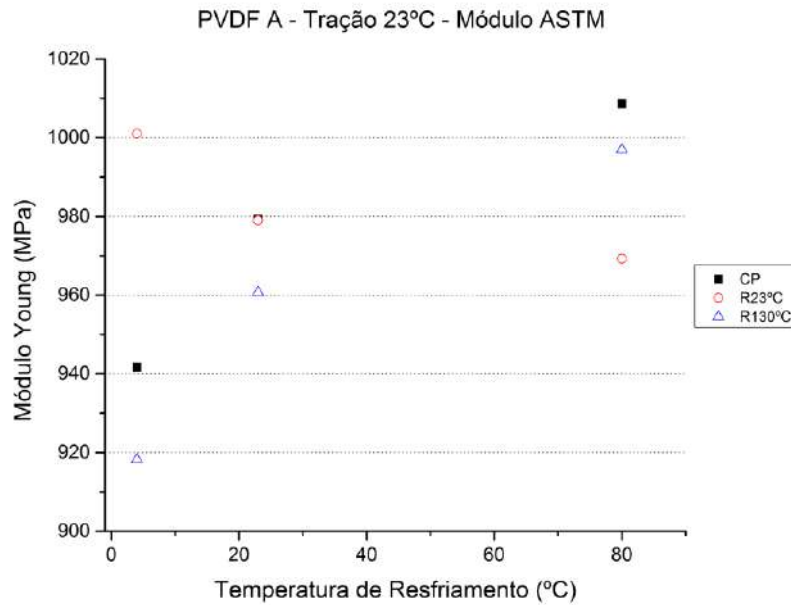


Figura 89 - Gráfico do módulo elástico *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF A

Tração 130°C

As curvas típicas em tração na temperatura de 130 °C são mostradas na Figura 90.

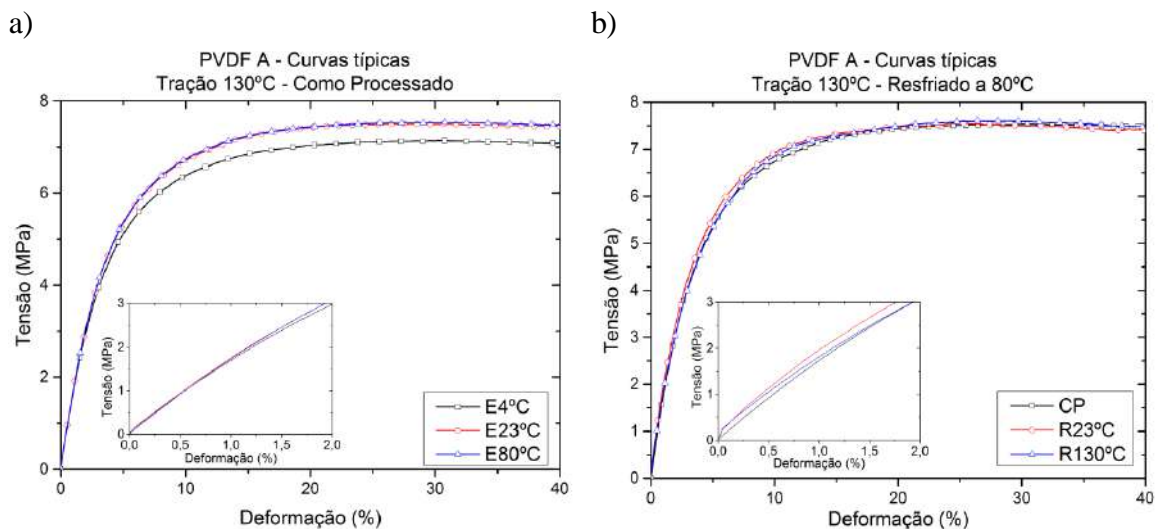


Figura 90 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 130°C do PVDF A. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de

resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão

Em tração a 130 °C, a deformação no escoamento (Figura 91), o *ATRE* implicou no aumento da deformação no escoamento. A tendência das condições **R23°C** e **R130°C** a 130 °C foi inversa à tendência apresentada em tração a 23°C, o que pode sugerir que os mecanismos de atuação além de serem distintos, são dependentes da temperatura.

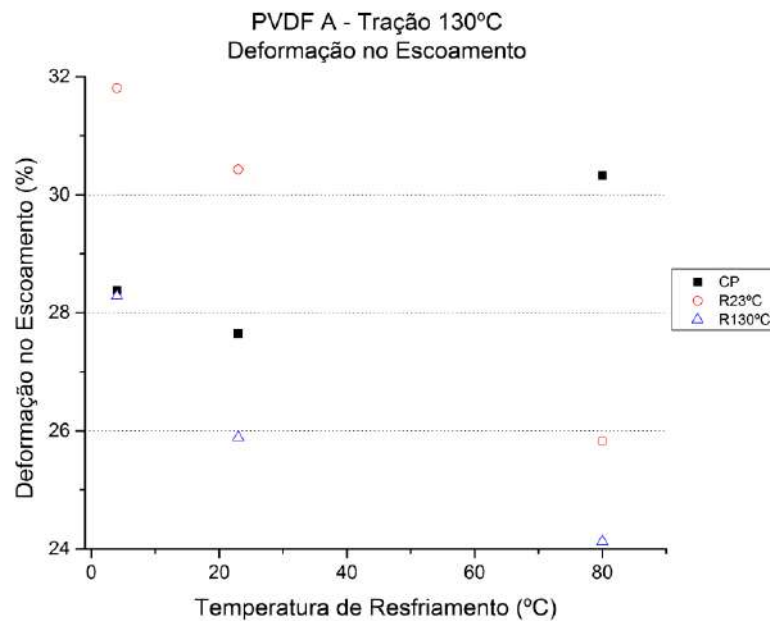


Figura 91 - Gráfico da deformação no escoamento versus temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A

A tensão limite de escoamento (Figura 92) do PVDF A seguiu a mesma tendência em relação aos testes realizados em 23°C. DEFEBVIN *et al.* (2016) afirmam que em temperaturas superiores à T_{ac} (temperatura de 130°C é superior à T_{ac} deste material) os mecanismos de deslizamento cristalográficos prevalecem, desta forma este resultado indica que as hipóteses levantadas sobre os mecanismos de deformação cristalina atuantes na tração a 23°C (para a *ATRE*, **R23°C** e **R130°C**) estão corretas. PAWLAK *et al.* (2008) dissertam sobre a mesma conclusão, todavia os autores utilizaram polímeros semicristalinos distintos ao PVDF e a definição desta temperatura é incerta.

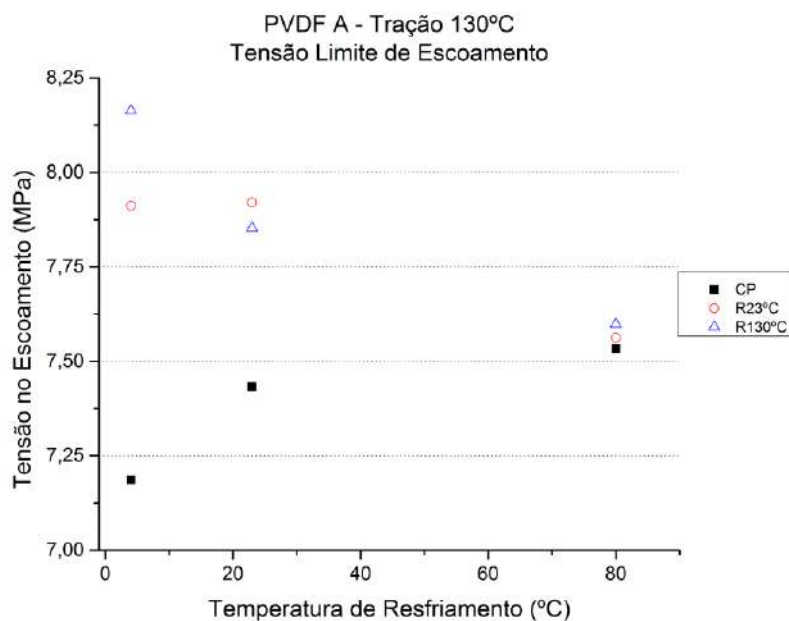


Figura 92 - Gráfico da tensão no escoamento *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A

Para o módulo elástico (Figura 93), a condição **E4°C CP** pode representar um *outlier*, devido ao difratograma muito diferente, a poucos corpos de prova ensaiados, ao desvio padrão superior aos demais (9,6 %), se desconsiderado este dado, a tendência foi de aumento do módulo elástico com as condições de relaxação de tensão. Nesta temperatura, toda a região amorfa está viscosa, o que poderia indicar que a rigidez dos cristais seria o fator determinante na resistência ao fluxo viscoso. Contudo, os valores de módulo das condições **R23°C** e **R130°C** estão próximos, enquanto os valores de cristalinidade e morfologia diferem consideravelmente, com isso, entende-se que mesmo nesta temperatura, os entrelaçamentos entre cadeias amorfas participam ativamente dos processos de deformação elástica.

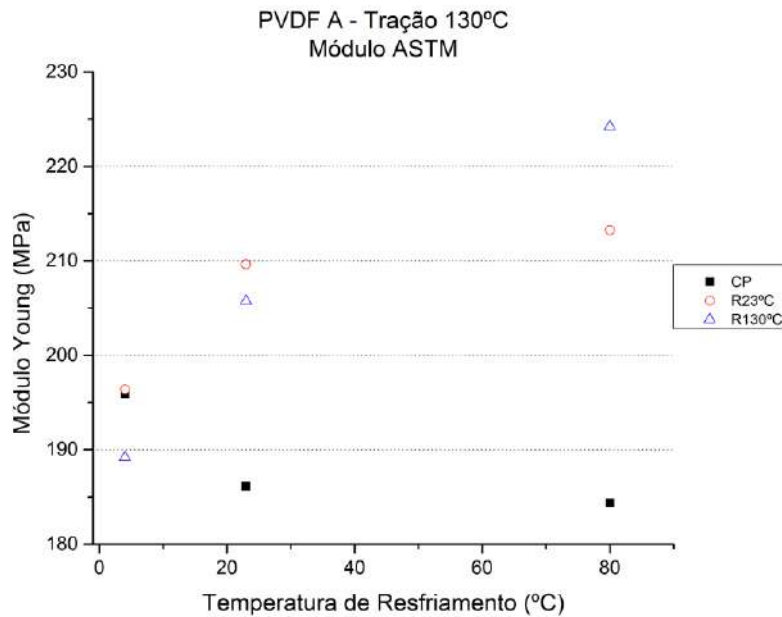


Figura 93 - Gráfico do módulo elástico *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF A.

PVDF B

1. Aumento na temperatura de resfriamento na extrusora – Condições Como Processado (*ATRE*):

- Não houve mudança na densidade;
- Não houve reorientação de planos cristalinos;
- Não houve diferença na fase cristalina formada;
- Não apresentou uma tendência clara quanto à cristalinidade medida por DSC.

2. Condição **R23°C**

- *Stress-whitening* moderado;
- Diminuição na densidade (Consequência da cavitação);
- Não houve reorientação de planos cristalinos;
- Não houve variação na cristalinidade;
- Não houve mudança de fase cristalina;

- As seções anteriores sugerem que a condição **R23°C** não foi suficiente para causar modificações na região cristalina do PVDF, contudo há indícios que a região amorfa do material sofreu cavitação. Por esta razão, as implicações na resistência mecânica desta condição podem estar relacionadas à fase amorfa.

3. Condição **R130°C**

- *Stress-whitening* intenso;
- Diminuição muito expressiva na densidade (Consequência da cavitação);
- Houve a reorientação dos planos cristalinos (identificada nos resultados de DRX);
- Aumento da cristalinidade: Houve a nucleação de novos cristais e melhora na qualidade dos cristais tanto de PE, como dos cristais PVDF.

Cabe observar que as curvas CP apresentaram valores de deformação na fratura menores que 100%. Contudo, nas condições após relaxação de tensão a deformação dos corpos de prova foi muito mais acentuada. Nas Figura 94 e Figura 98, curvas típicas do comportamento em tração a 23 e 130 °C, para as diferentes temperaturas de resfriamento (a) e diferentes condições de relaxação (b) do PVDF B são demonstradas, respectivamente.

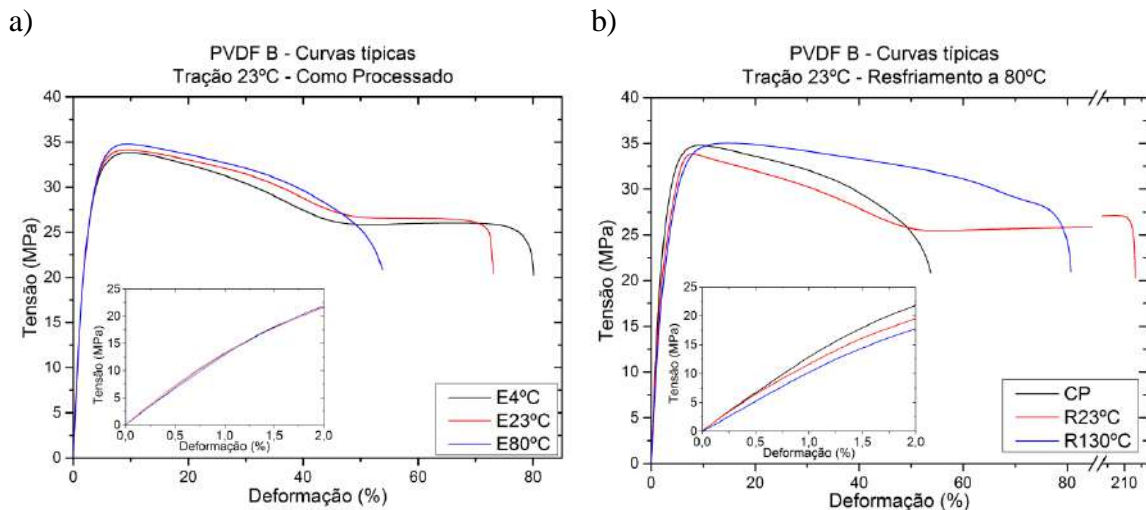


Figura 94 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 23°C do PVDF B. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão.

Tração a 23°C

A deformação no escoamento do PVDF B (Figura 95) foi praticamente indiferente às diferentes condições de resfriamento, mantendo-se na faixa de 9%. Tal observação mostra que os parâmetros de cristalinidade não afetaram esta propriedade, visto que a fase cristalina não foi alterada, pois as análises por DRX e FTIR ficaram praticamente constantes e a variação da fração volumétrica por DSC não traz uma explicação direta. A condição **R23°C** implicou na diminuição significativa da deformação no escoamento em relação ao como processado (-13,79 %; -17,46 % e -25,77%, para as condições **E4°C**, **E23°C** e **E80°C** respectivamente). Este resultado é preocupante, visto que os valores alcançaram valores na ordem de 7,2%, o que é muito próximo dos 7% de deformação limite aceitáveis pela API-17J para aplicações estáticas. Esta diminuição pode ser atribuída às maiores interações entre as cadeias poliméricas propiciadas pelos mecanismos de orientação mecânica e compactação da região amorfa, ainda que o *stress-whitening* tenha sido observado. Contudo, na condição **R130°C** foi evidenciado o aumento de ductilidade, que pode ser explicado pela nucleação e crescimento de novas cavidades, tanto na região amorfa constricta nas regiões equatoriais dos esferulitos (tal como também observado por CASTAGNET *et al.*, 2000a) como na interface entre os cristais de PE-PVDF, dos novos cristais formados durante a relaxação de tensão. Cabe observar que os dois PVDFs apresentaram comportamentos similares em relação à deformação no ponto de escoamento em tração a 23 °C, apesar da cavitação sofrida pelo PVDF B durante os processos de relaxação. Desta forma, a presença de cavidades não causou impacto deletério sobre a deformação no escoamento.

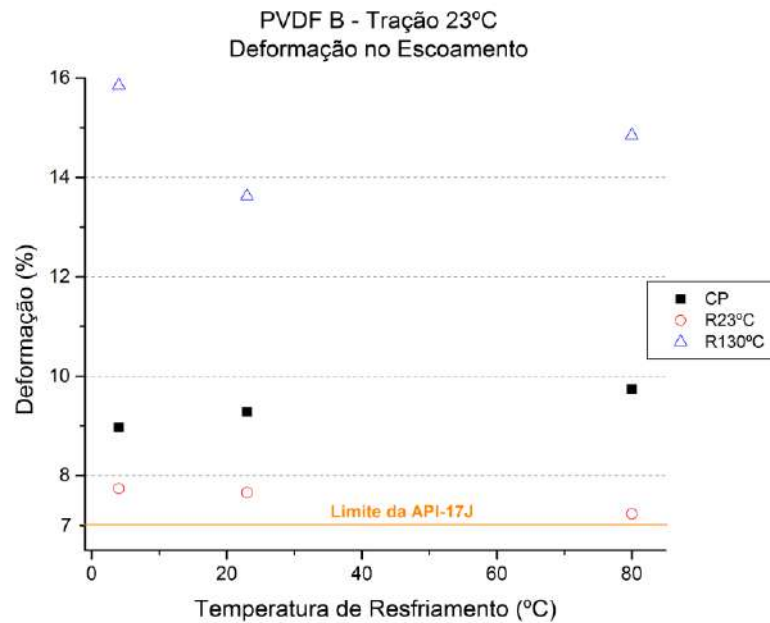


Figura 95 - Gráfico da deformação no escoamento *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B

Apesar da não variação da cristalinidade, a tensão no escoamento (Figura 96) exibiu a tendência de aumento com a *ATRE*. Este resultado pode ser explicado pela melhor qualidade dos cristais (SCHRAUWEN *et al.*, 2004), que tendem a aumentar com o aumento da temperatura de resfriamento, e não são quantificados pela cristalinidade (MALGHI *et al.*, 2007). O impacto da **R23°C** não é claro, mas a tendência é na queda da tensão de escoamento com o aumento da cristalinidade. Tendência esta que contraria os autores (MARK *et al.*, 2004, NIELSEN *et al.*, 1994, POPLI *et al.*, 1987, SCHRAUWEN *et al.*, 2004). Já a condição **R130°C**, houve aumento na tensão do escoamento possivelmente provocado pelo mesmo mecanismo de melhora na qualidade dos cristais, além do aumento da fração volumétrica dos cristais, tanto de PVDF como de PE, que intensificam ainda mais os mecanismos de limitação da movimentação e desentrelaçamento das cadeias amorfas demandando maior aporte de energia para iniciar a deformação. É adequado perceber que o *stress-whitening* no PVDF B não impactou negativamente na tensão no escoamento.

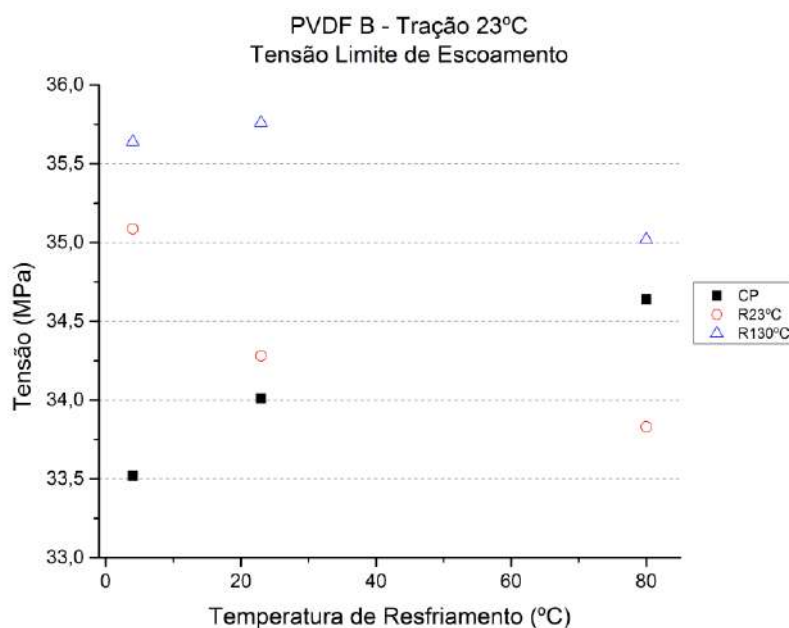


Figura 96 - Gráfico da tensão no escoamento *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B

Na Figura 97 é apresentado gráfico de módulo elástico em função temperatura de resfriamento para as diferentes condições de estudo para o PVDF B. Da mesma forma e motivos que a deformação no escoamento, o módulo elástico não apresentou variação significativa com a *ATRE*. A formação das cavidades durante a condição **R23°C** impactou reduzindo o módulo elástico do material na ordem de 6%, talvez este resultado esteja associado às cavidades servirem de concentradores de tensão e auxiliem na formação de novas cavidades, o que diminui a rigidez do material (PAWLAK *et al.*, 2005). A mesma suposição pode ser aplicada para a condição **R130°C**, que igualmente sofreu diminuição do módulo elástico, todavia com intensidade muito superior (-31,80%; -28,91% e -23,28%, para as condições **E4°C**; **E23°C** e **E80°C**, respectivamente). A maior redução para esta condição pode estar relacionada com a maior facilidade para nucleação de novas cavidades que causam o fenômeno de amolecimento do material (CASTAGNET *et al.*, 2000b). A microestrutura da condição **R130°C** já possui mais cavidades em relação a **R23°C** (evidenciado pelo *stress-whitening* mais expressivo) que podem atuar como sítios preferenciais para a cavitação, somados com efeito de aumento de resistência dos cristais provocado pela cristalização sob tensão, que preferencialmente ativa o mecanismo de cavitação.

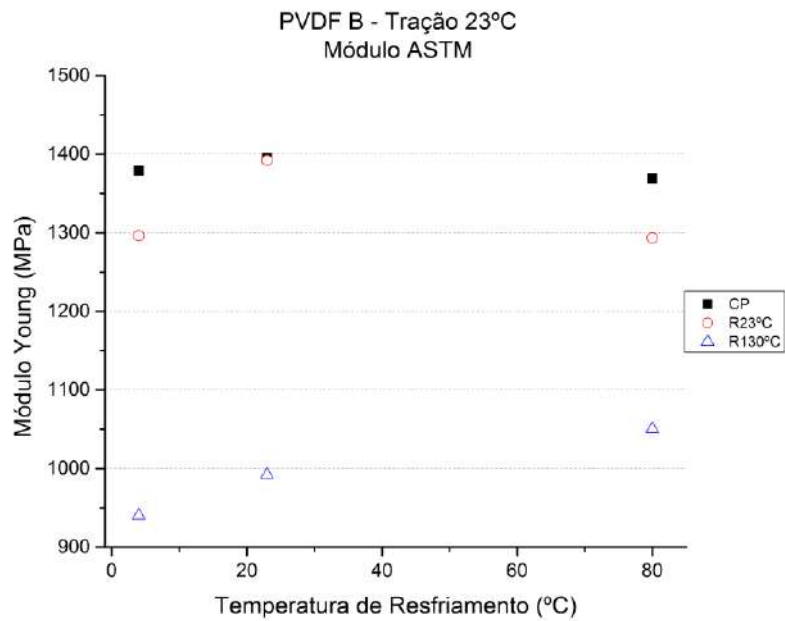


Figura 97 - Gráfico do módulo elástico *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 23°C para o PVDF B

Tração 130 °C

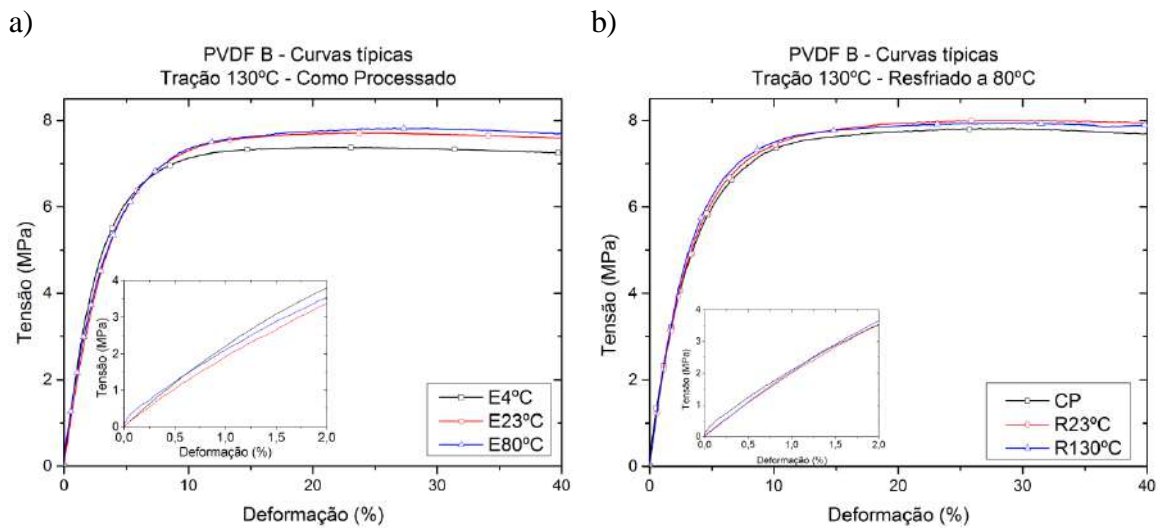


Figura 98 - Curvas típicas de ensaios de tração realizados na temperatura de 130°C do PVDF B. a) Comparação entre as diferentes temperaturas de resfriamento e b) comparação entre as condições de relaxação de tensão

O ligeiro aumento da ductilidade do material, em tração a 130°C, com o *ATRE* é resultado direto da melhora da qualidade dos cristais nas temperaturas maiores. Para as duas condições de relaxação de tensão, além da qualidade e o aumento da fração

volumétrica de cristais, há também a contribuição das cavidades prévias (geradas durante a relaxação de tensão) que agem como pontos de concentradores de tensão, auxiliando na formação de novas cavidades e aumentando a ductilidade. Para a **R130°C** o efeito é mais pronunciado porque a qualidade dos cristais é superior, e, tanto a quantidade de cristais como a cavitação prévia são maiores. (MARK *et al.*, 2004, NIELSEN *et al.*, 1994, POPLI *et al.*, 1987, SCHRAUWEN *et al.*, 2004)

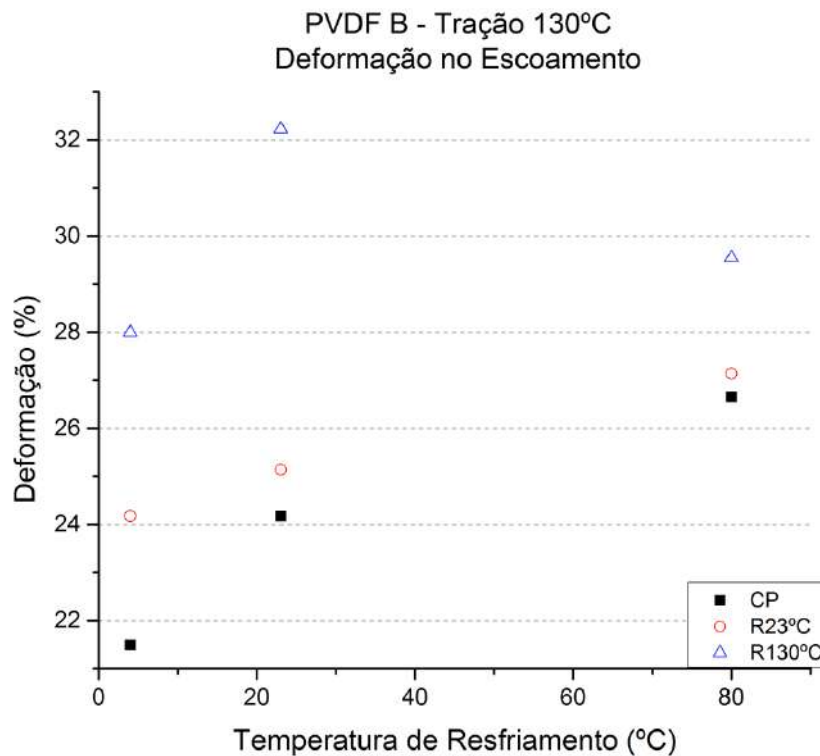


Figura 99 - Gráfico da deformação de escoamento *versus* temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B

A tendência da tensão limite de escoamento, em relação à *ATRE* e a **R130°C**, para o PVDF B testado em tração na temperatura de 130 °C foi semelhante ao PVDF A. Desta forma, a discussão realizada para o *ATRE* do PVDF A também adequa-se aqui. Contudo, da mesma forma que para a tração a 23°C, é adequado comentar que o *stress-whitening* observado na condição **R130°C** do PVDF B não impactou negativamente na tensão de escoamento em tração a 130°C. Novamente a condição **R23°C** apresentou tendência clara para a tensão no escoamento, neste caso de diminuição e de acordo com os autores (MARK *et al.*, 2004, NIELSEN *et al.*, 1994, POPLI *et al.*, 1987, SCHRAUWEN *et al.*, 2004).

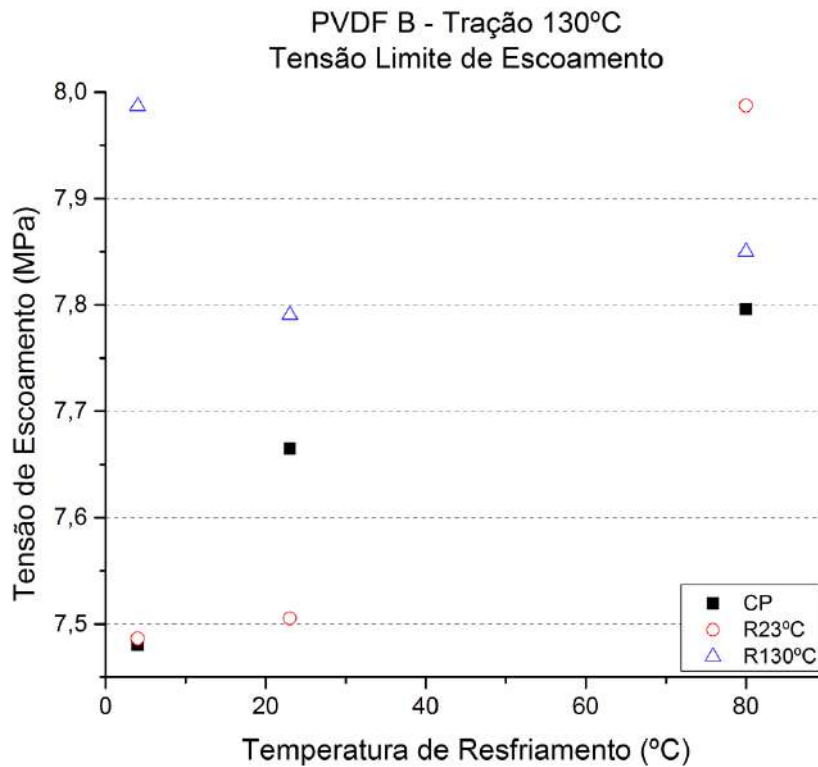


Figura 100 - Gráfico da tensão de escoamento versus temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B.

O módulo elástico do PVDF B ensaiado em tração a 130°C apresentou resultados muito anômalos. Testes de tração nesta temperatura não é uma tarefa simples, em especial na velocidade de separação das garras utilizada (50 mm/min), em que quaisquer pequenos erros e variações podem representar grandes diferenças no valor do módulo, além da limitação da utilização de uma quantidade reduzida de corpos de prova. Com isso, preferiu-se não discutir esta propriedade neste trabalho.

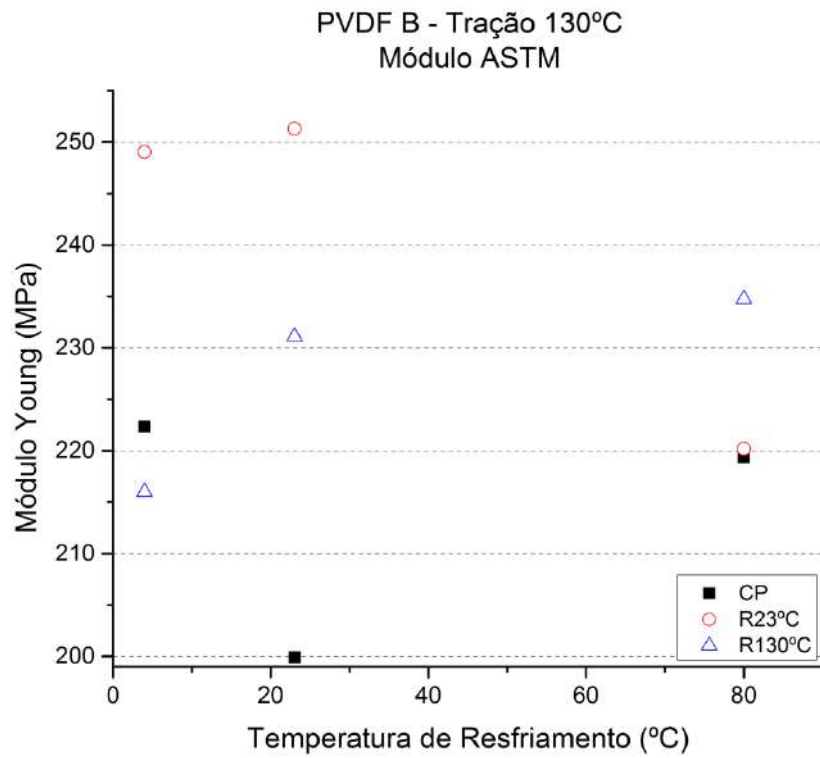


Figura 101 - Gráfico do módulo elástico versus temperatura de resfriamento após extrusão em tração a 130°C para o PVDF B.

5 Conclusões

- Os PVDFs A e B ainda que sejam classificados como PVDFs, são consideravelmente distintos entre si. Especialmente em relação à composição química e presença de plastificante.
- O processo de extrusão do PVDF resulta em material constituído de fase α .
- A imposição de diferentes temperaturas de resfriamento após extrusão afeta a microestrutura, as propriedades térmicas e mecânicas do PVDF.
- A relaxação de tensão à temperatura ambiente não demonstrou afetar a região cristalina do PVDF.
- A relaxação de tensão realizada a 130 °C promove profundas modificações na região cristalina do PVDF, em especial aumenta a fração volumétrica dos cristais, melhora a qualidade da morfologia dos cristais, além de promover reorientação de planos cristalinos. Contudo, não foi observada a mudança na fase cristalina.
- A resistência mecânica do PVDF se mostrou sensível às diferentes temperaturas de resfriamento após extrusão. Em 23 °C, a tensão no escoamento e módulo elástico apresentaram tendências de crescimento com aumento na temperatura de resfriamento, enquanto a deformação no escoamento foi praticamente insensível.
- Nos testes de tração a 130 °C, a tensão limite de escoamento apresentou tendência de aumento com aumento na temperatura de resfriamento após extrusão. O módulo elástico do PVDF B a 130 °C se mostrou problemático e estudos futuros são necessários para discussão acurada.
- O PVDF B sofreu cavitação com a imposição de 7% de estiramento e posterior relaxação de tensão e, a intensidade da cavitação aumentou com o aumento da temperatura da relaxação. O módulo elástico foi muito afetado pelo *stress-whitening*, alcançando redução na ordem de 30%. Nas propriedades de escoamento em tração, seja a 23 ou 130 °C, o *stress-whitening* não apresentou efeito deletério.
- Após relaxação de tensão a temperatura ambiente, a deformação no escoamento do PVDF B testado em tração a 23 °C atingiu valores muito próximos ao limite aceitável

da norma API-17J para aplicações estáticas (7%). Por isso, estudos futuros sobre este resultado são de alta relevância operacional.

6 Sugestão para Trabalhos Futuros

- Utilização do PVDFs retirado de um DF não utilizado e de um já utilizado, o qual se tenha conhecimento das condições de operação.

- Realização de condições de relaxação de tensão que durem mais tempo, em torno de dias. Também, avaliar possíveis modificações do material com o passar do tempo, i.e., mesmo após a imposição das condições de relaxação de tensão.

- Além da utilização das técnicas de caracterização aplicadas nesta dissertação, o uso de outras técnicas como AFM, DMA, densidade óptica, SAXS, NMR, TGA, e WAXS podem auxiliar nas discussões.

- Testes de fadiga, com intuito de avaliação da vida útil do PVDF.

7 Bibliografia

ABBRENT, S., PLESTIL, J., HLAVATA, D., LINDGREN, J., TEGENFELDT, J., WENDSJO, A., "Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes", *Polymer*, v. 42, n.4, pp. 1407-1416, 2001.

ABE, Y., KAKIZAKI, M., HIDESHIMA T., "Relaxation spectroscopy of poly (vinylidene fluoride)", *Ferroelectrics*, v. 57, n. 1, pp. 9–21, 1984.

ADDIEGO, F., DAHOUN, A., G'SELL, C., HIVER, J-M., "Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene", *Polymer*, v.47, n.12, pp. 4387–4399, 2006.

AMEDURI, B., "From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends", *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, pp. 6632–6686, 2009.

Anuário ANP 2016.
http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf. Acessado em: 15/10/2017 às 23:25

API 17J - Specification for Unbonded Flexible Pipe, 4th edition, 2014.

ASTM D792 - Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, 2013.

ASTM D3418 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, 2008.

BARTZAK, Z., GALESKI, A., "Plasticity of Semicrystalline Polymers", In: *Macromolecular Symposium*, v. 294-I, n.1, pp. 67–90, 2010.

BASSETT, D.C., DAMMONT, F.R., SALOVEY, R. "On the Morphology of Polymer Crystals", *Polymer*, v.5, pp. 579-588, 1964.

BASTRUP, M.W., ANDERSEN, J.B., ANDERSEN, L.W., BRYNDUM, M., CHRISTENSEN, C.J., NIELSEN, N-J.R. "*Design and Installation of Marine Pipelines*", 1st ed., Reino Unido, Blackwell Science LTD, 2005.

BENHAM, P.P., MCCAMMOND, D., "Studies of creep and contraction ratio in thermoplastics", *Plastic and Polymers*, v.39, pp.130-136, 1971.

BERGMAN, J. G., MCFEE, J. H., Crane, G. R., " Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films", *Applied Physics Letters*, v.18, pp.203- , 1971.

BILLMEYER, F.W., "*Textbook of Polymer Science*", 3rd ed., USA, John Wiley & Sons inc., 1984.

BORMASHENKO, Ye., POGREB, R., STANEVSKY, O., BORMASHENKO, ED., "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation", *Polymer Testing*, v. 23, n.4, pp.791-796, 2004.

BOUDRIAUX, M., RAULT, F., COCHRANE, C., LEMORT, G., CAMPAGNE, C. DEVAUX, E., COURTOIS, C., "Crystalline forms of PVDF fiber filled with clay componentes along processing steps", *Journal of Applied Polymer Science*, v.133, n. 14, pp.43244, 2016.

BOWDEN, P.B., YOUNG, R.J., "Deformation mechanisms in crystalline polymers", *Journal of Materials Science*, v.9, n.12, pp. 2034-2051, 1974.

BROOKS, N.W., GHAZALI, M., DUCKETT, R.A., UNWIN, A.P., WARD, I.M., "Effects of morphology on the yield stress of polyethylene", *Polymer*, v.40, n. 4, pp. 821-825, 1999.

BUCKNALL, C.B., CLAYTON, D., KEAST, W.E., "Rubber-toughening of plastics", *Journal of Materials Science*, v.7, n.12, pp. 1443-1453, 1972.

BUONOMENNA, M.G., MACCHI, P., DAVOLI, M., DRIOLI, E., "Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties" *European Polymer Journal*, v. 43, n. 4, pp. 1557–1572, 2007.

BUTLER, M.F., DONALD, A.M., RYAN, A.J. "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- α -olefin copolymers", *Polymer*, v. 38, n. 22, pp. 5521-5538, 1997.

BUTLER, M.F., DONALD, A.M., BRAS, W., MANT, G.R., DERBYSHIRE, G.E., RYAN A.J., "A real-time simultaneous small-angle and wide-angle X-ray-scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene", *Macromolecules*, v.28, n.19, pp. 6383–93, 1995.

CANGEMI, L., ELKOUN, S., G'SELL, C., MEIMON, Y., "Volume Strain Changes of Plasticized Poly(vinylidene fluoride) during Tensile and Creep Tests", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n.3, pp. 1784–1791, 2004.

CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J.L., DANG, P. "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)", *Materials Science and Engineering*, v. 276, n. 1-2, pp. 152–159, 2000a.

CASTAGNET, S., GIRAULT, S., GACOUGNOLLE, J.L., DANG, P. "Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies". *Polymer*, v.41, n. 20, pp. 7523-7530, 2000b.

CHALLIER, M., BESSON, J., LAIARINANDRASANA, L., PIQUES, R., "Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20°C: Experiments and modeling", *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73, n. 1, pp 79-90, 2006.

CHINAGLIA, D.L., GREGÓRIO JR., R., VOLLET, D.R., "Structural modifications in Stretch-Induced Crystallization in PVDF Films as Measured by Small-Angle X-ray Scattering", *Journal of Applied Polymer Science*, v.125, n.1, pp. 527–535, 2012.

CRIST, B., FISHER, C.J., HOWARD, P.R., "Mechanical Properties of Model Polyethylenes: Tensile Elastic Modulus and Yield Stress", *Macromolecules*, v.22, n.4, pp. 1709-1718, 1989.

CULLITY, B.D. - "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd ed., Philippines, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

DEFEBVIN, J., BARRAU, S., STOCLET, G., ROCHAS, C., LEFEBVRE, J-M., "In situ SAXS/WAXS investigation of the structural evolution of poly(vinylidene fluoride) upon uniaxial stretching", *Polymer*, v. 84, pp. 148-157, 2016.

DU, C., ZHU, B., XU, Y., "Effects of stretching on crystalline phase structure and morphology of hard elastic PVDF fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, v.104, n.4, pp. 2254–2259, 2007.

EBNESAJJAD, S., "FLUOROPLASTICS Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers", 2nd ed., USA, Elsevier, 2015.

GIANETTI, E., "Semi-crystalline fluorinated polymers", *Polymer International*, v.50, n.1, pp. 10-26, 2001.

GREGORIO, R., "Determination of the α , β , and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n.4, pp. 3272–3279, 2006a.

GREGORIO, R., CESTARI, M., BERNARDINO, F.E., "Dielectric behavior of thin films of p-PVDF/PZT", *Journal of Materials Science*, v. 31, pp. 2925-2930, 2006b.

GREGORIO, R., CESTARI, M., "Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)", *Journal of Polymers Science Part B: Polymer Physics*, v. 32, n. 5, pp. 859-870, 1994.

GREGORIO, R., CAPITAO, R.C., "Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized PVDF", *Journal of Material Science*, v.35, n. 2, pp. 299-306, 2000.

GUO, Z., NILSSON, E., RIGDAHL, M., HAGSTROM, B., "Melt Spinning of PVDF Fibers with Enhanced β Phase Structure", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, n.4, pp. 2603-2609, 2013.

G'SELL, C., DAHOUN, A., "Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation", *Materials Science and Engineering*, v. 175, n. 1-2, pp.183-199, 1994.

<http://encyclopedie-energie.org/articles/descoberta-do-pré-sal-e-mudanças-do-marco-regulatório-na-indústria-brasileira-do-petróleo>. Acessado em: 15/10/2017 às 23:15.

<http://www.cooecsubsea.com/CoreBusiness/SURF/8.html>. Acessado em 16/10/2017 as 15:00

ISO 527 - Part 2:Test conditions for moulding and extrusion plastics, 2012.

HUMBERT, S., LAME, O., SÉGUÉLA, R., VIGIER, G., "A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers", *Polymer*, v.52, n. 21, pp. 4899-4909, 2011.

HUMPHREY, J.S.; AMIN-SANAYEI, R., "Vinylidene Fluoride Polymers". In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., v. 4, Mark, H. F., Wiley, New York, pp 510-533, 2004.

JURCZUK, K., GALESKI, A., MACKEY, M., HILTNER, A., BAER, E., "Orientation of PVDF α and γ crystals in nanolayered films", *Colloid Polymer Science*, v.293, n. 4, pp. 1289–1297, 2015.

KAWAI, N., "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)", *Journal of Applied Physics*, v.8, pp. 975, 1969.

KELLER, A., "Polymer Single Crystals", *Polymer*, v.3, pp.393-421, 1962.

LAIARINANDRASANA, L., BESSON, J., LAFARGE, M., HOCHSTETTER, G., "Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modeling", *International Journal of Plasticity*, v. 25, n. 7, pp. 1301–1324, 2009.

LOVINGER, A.J., "Crystalline transformations in spherulites of poly(vinylidene fluoride)", *Polymer*, v.21, n. 11, pp. 1317-1322, 1980.

LOVINGER, A.J.; - "Annealing of Poly(vinylidene fluoride) and Formation of a Fifth Phase", *Macromolecules*, v. 15, pp. 40-44, 1982.

MALGHI, M.V., KHAKHAR, D.V., MISRA, A., "Stretching Induced Phase Transformations in Melt Extruded Poly(vinylidene fluoride) Cast Films: Effect of Cast Roll Temperature and Speed", *Polymer Engineering & Science*, v.47, n.12, pp. 1992–2004, 2007.

MANDELKERN, L., GLOTIN, M., BENSON, R.A., "Supermolecular structure and thermodynamic properties of linear and branched polyethylenes under rapid crystallization conditions", *American Chemical Society*, v. 14, n. 1, pp.22-34, 1981.

MANDELKERN, L., "The Relation Between Structure and Properties of Crystalline Polymers", *Polymers Journal*, v. 17, n.1, pp. 337-350, 1985.

MANO, J.F., SENCADAS, V., MELLO COSTA, A., LANCEROS-MENDÉZ, S., "Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of β -PVDF films", *Materials Science and Engineering*, v.370, n. 1-2, pp. 336–340, 2004.

MARK, J., NGAI, K., GRAESSLEY, W., MANDELKERN, L., SAMULSKI, E., KOENIG, J., WIGNALL, G., "*Physical Properties of Polymers*", 3rd ed., Cambridge, University Press, 2004.

MARTINS, P., LOPES, A.C., LANCEROS-MENDEZ, S., "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications.", *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 4, pp. 683–706, 2014.

MEKHILEF, N., "Viscoelastic and Pressure–Volume–Temperature Properties of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(vinylidene fluoride) – Hexafluoropropylene Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, n.2, pp. 230–241, 2001.

MOHAMMADI, B., YOUSEFI, A.A., BELLAH, S.M., "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films", *Polymer Testing*, v. 26, n.1, pp.42-50, 2007.

NASEF, M.M., SAIDI, H., DAHLAN, K. Z. M., "Investigation of electron irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films", *Polymer Degradation and Stability*, v.75, n.1, pp. 85–92, 2002.

NAQUI, S.I., ROBINSON, I.M., "Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites", *Journal of Materials Science*, v. 28, pp. 1421-1429, 1993.

NICHETTI, D., MANAS-ZLOCZOWER, I., "Influence of Molecular Parameters on Material Processability in Extrusion Processes", *Polymer Engineering and Science*, v.39, n.5, pp. 887-895, 1999.

NIELSEN, L.E.; LANDEL, R.F., "*Mechanical Properties of Polymers and Composites*", 2nd edition, USA, Marcel Dekker, 1994.

NOWACKI, R., KOLASINSKA, J., PIORKOWSKA, E., "Cavitation during Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v.79, n.13, pp. 2439–2448, 2001.

PAWLAK, A., GALESKI, A., "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity", *Macromolecules*, v.38, n. 23, pp. 9688-97, 2005.

PAWLAK, A., GALESKI, A., "Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene", *Macromolecules*, v.41, n.8, pp. 2839-2851, 2008.

PAWLAK, A., GALESKI, A., "Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene", *Polymer*, v. 51, n.24, pp. 5771–5779, 2010a.

PAWLAK, A., GALESKI, A., "Cavitation and Morphological Changes in Polypropylene Deformed at Elevated Temperatures", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 48, n.12, pp. 1271–1280, 2010b.

PAWLAK, A., GALESKI, A., ROZANSKI, A., "Cavitation during deformation of semicrystalline polymers", *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 5, pp. 921-958, 2014.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRLZ, G.S., VYVYAN, J.R., "Introduction to Spectroscopy", 4th ed., USA, Brooks Cole, 2008.

POPLI, R., MANDELKERN, L., "Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical Properties of the Polyethylenes", *Journal of Polymer Science: Part B : Polymer Physics*, v. 25, pp. 441-483, 1987.

PREST Jr., W.M., LUCA, D.J., "The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of polyvinylidene fluoride", *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 10, pp. 5042-5047, 1978.

PROCIDA, I.M., NIELSEN, N-J.R., "Inline IR-Cured XLPE Technology for Flexible Pipes", *Offshore Technology Conference*, 2007.

QUATRAVAUX, T., ELKOUN, S., G'SELL, C., CANGEMI, L., MEIMON, Y., "Experimental Characterization of the Volume Strain of Poly(vinylidene fluoride) in the Region of Homogeneous Plastic Deformation", *Journal of Applied Science B: Polymer Physics*, v.40, n.22, pp. 2516-22, 2002.

QUDAH, A.M.A., AL-RAHEIL, I.A., "Morphology and melting behavior of poly(vinylidene fluoride) crystallized from the melt", *Polymer International*, v.38, n.4, pp. 381-385, 1995.

SCHRAUWEN, B.A.G., JANSSEN, R.P.M., GOVAERT L.E., MEIJER, H.E.H., "Intrinsic deformation behavior of polymers", *Macromolecules*, v.37, n.16, pp.6069-6078, 2004.

SENCADAS, V., LANCEROS-MENDEZ, S., SABATER I SERRA, R., ANDRIO BALADO, A., GÓMEZ RIBELLES, J.L., "Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy", *The European Physical Journal E*, pp. 35:41, 2012.

TENG, H., "Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry", *Applied Science*, v. 2, n.2, pp. 496-512, 2012.

THOMAS, C., FERREIRO, V., COULON, G., SEGUELA, R., "In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing", *Polymer*, v.48, n. 20, pp. 6041-6048, 2007.

THOMAS, C., SEGUELA, R., DETREZ, F., MIRI, V., VANMANSART, C., "Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing", *Polymer*, v. 50, n. 15, pp.3714-3723, 2009.

VAN MELICK, H.G.H., "Deformation and failure of polymer glasses", *Technische Universiteit Eindhoven*, 2002.

WANG, Y., CAKMAK, M., WHITE, J. L., "Structure Development in Melt Spinning Poly(vinylidene Fluoride) Fibers and Tapes", *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, n.6, pp. 2615-2632, 1985.

WAY, J.L., ATKINSON, J.R., "Some studies of deformation processes in fully-spherulitic polypropylene", *Journal of Materials Science*, v.6, n.2, pp. 102–109, 1971.

WYPYCH, G., "*Handbook of polymers*", 1st ed., Toronto, ChemTec Publishing, 2011.

YOUNG, R.J., "A dislocation model for yield in polyethylene", *Philosophical Magazine*, v. 30, n. 1, pp. 85-94, 1974.

ANEXO

Relaxação de Tensão

PVDF A

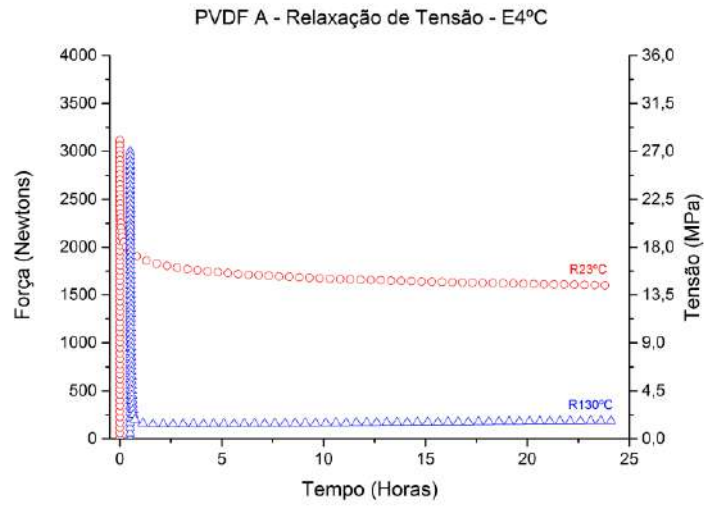


Figura 102 - Curvas de força vs. tempo da condição E4°C para o PVDF A.

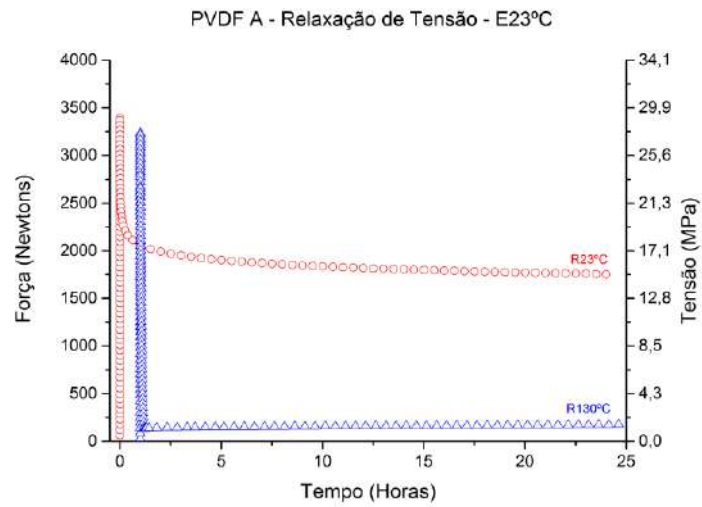


Figura 103 - Curvas de força vs. tempo da condição E23°C para o PVDF A.

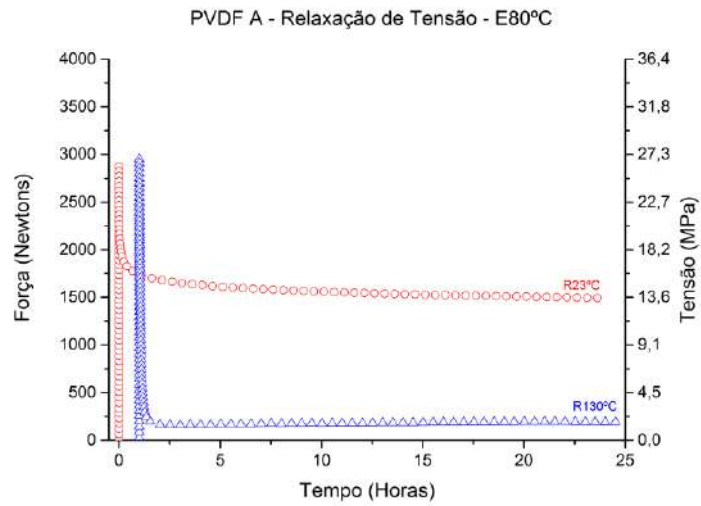


Figura 104 - Curvas de força vs. tempo da condição E80°C para o PVDF A.

PVDF B

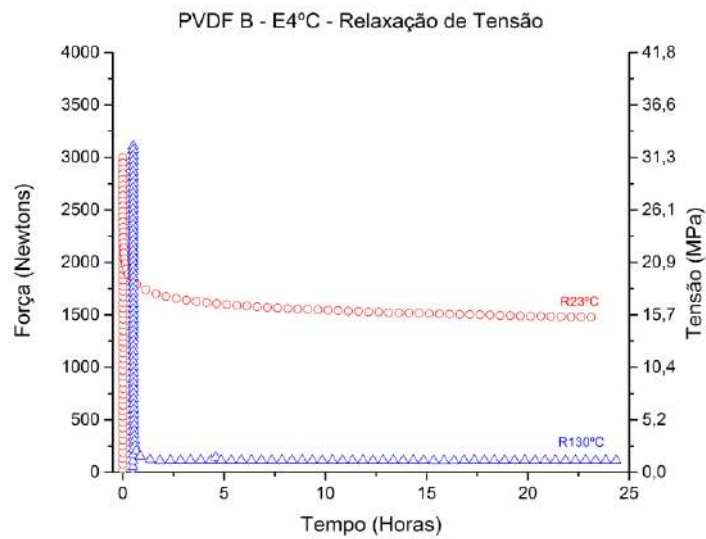


Figura 105 - Curvas de força vs. tempo da condição E4°C para o PVDF B.

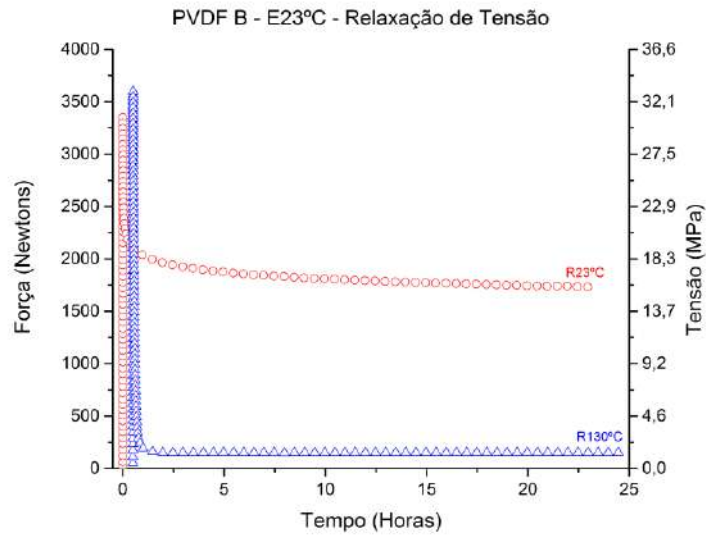


Figura 106 - Curvas de força vs. tempo da condição E23°C para o PVDF B.

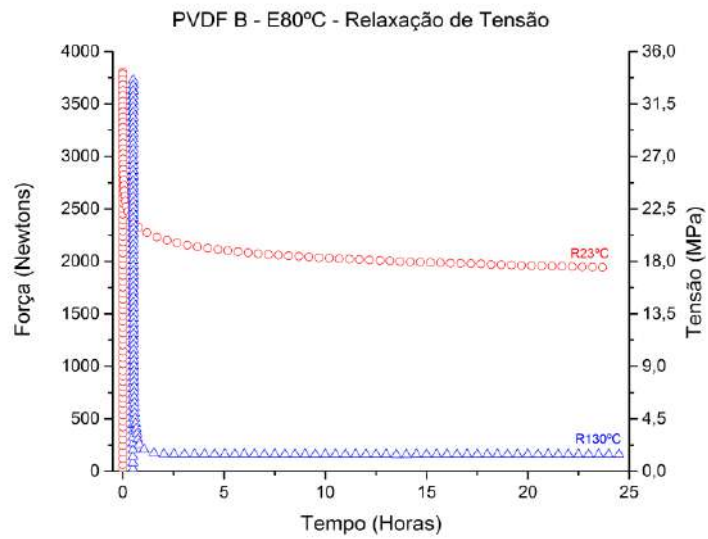


Figura 107 - Curvas de força vs. tempo da condição E80°C para o PVDF B.

DRX

PVDF A

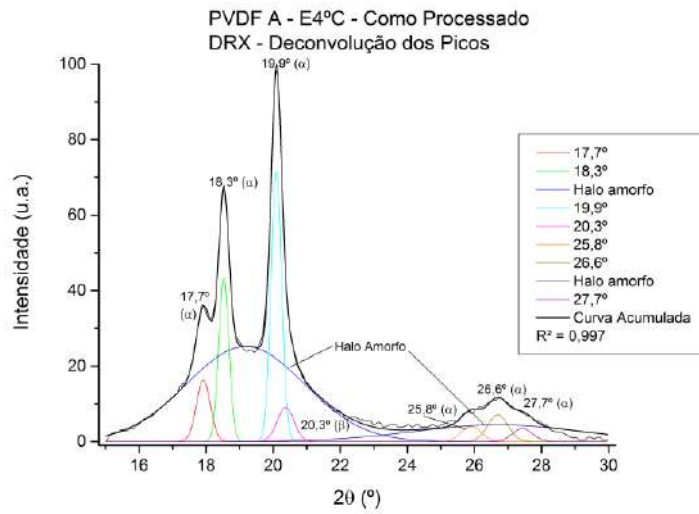


Figura 108 - Deconvolução dos picos da condição E4°C CP para o PVDF A.

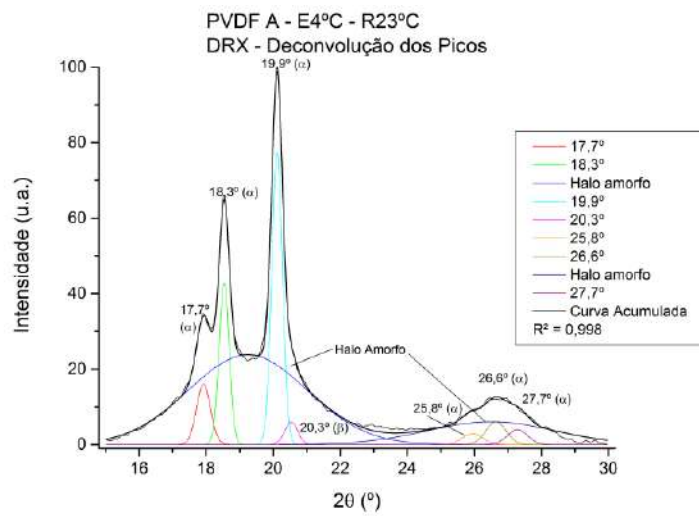


Figura 109 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R23°C para o PVDF A.

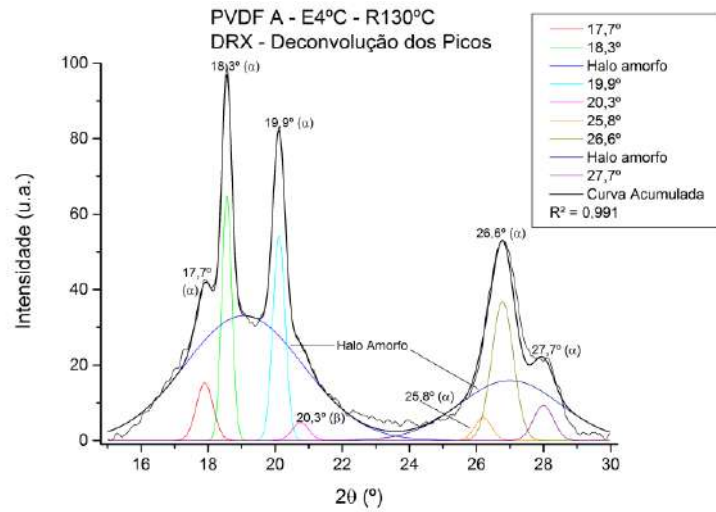


Figura 110 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R130°C para o PVDF A.

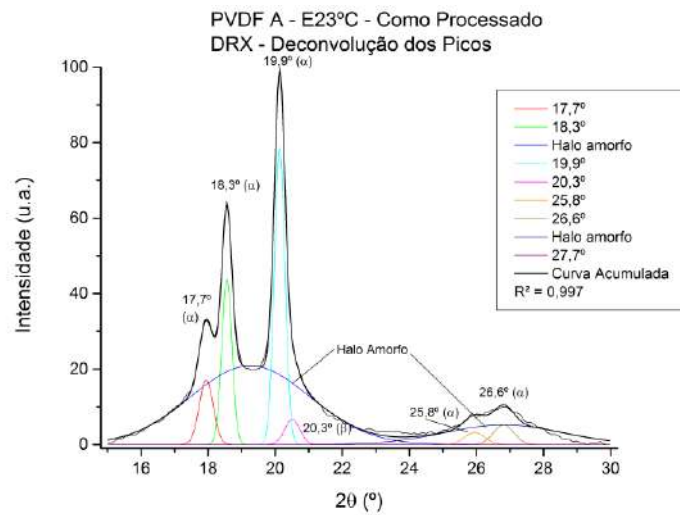


Figura 111 - Deconvolução dos picos da condição E23°C CP para o PVDF A.

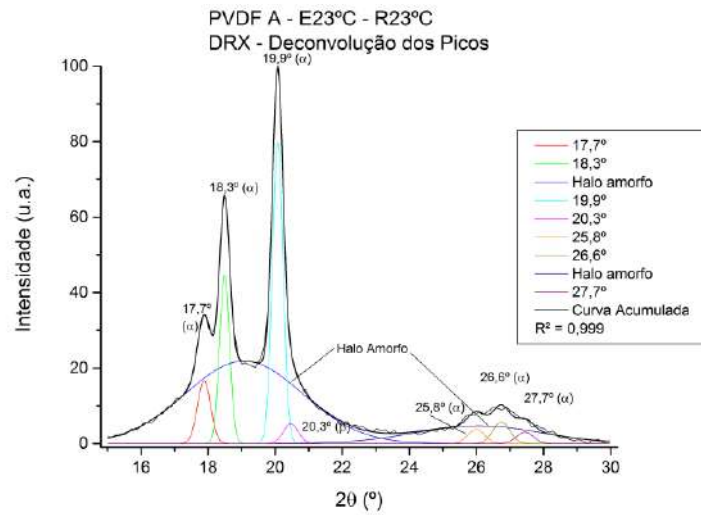


Figura 112 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R23°C para o PVDF A.

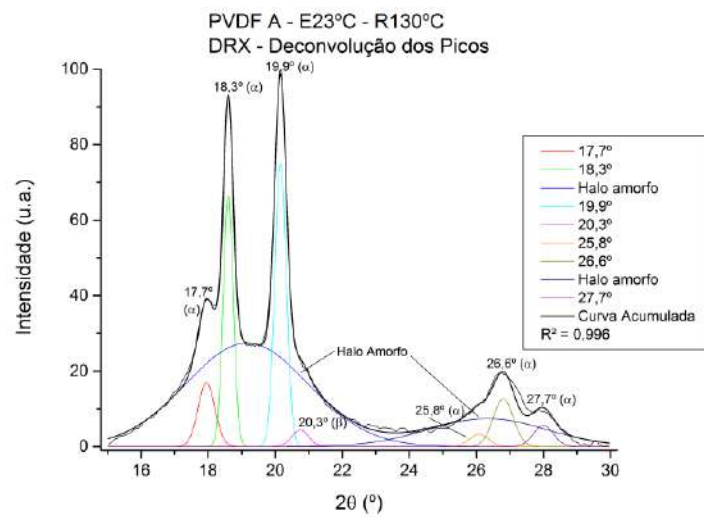


Figura 113 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R130°C para o PVDF A.

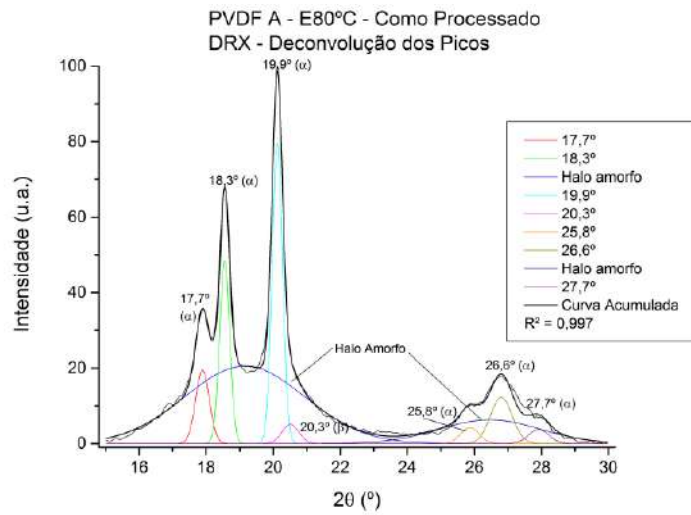


Figura 114 - Deconvolução dos picos da condição E80°C CP para o PVDF A.

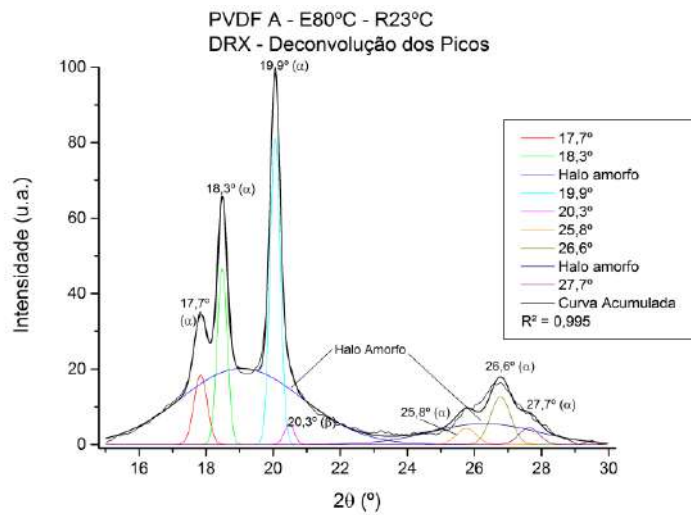


Figura 115 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R23°C para o PVDF A.

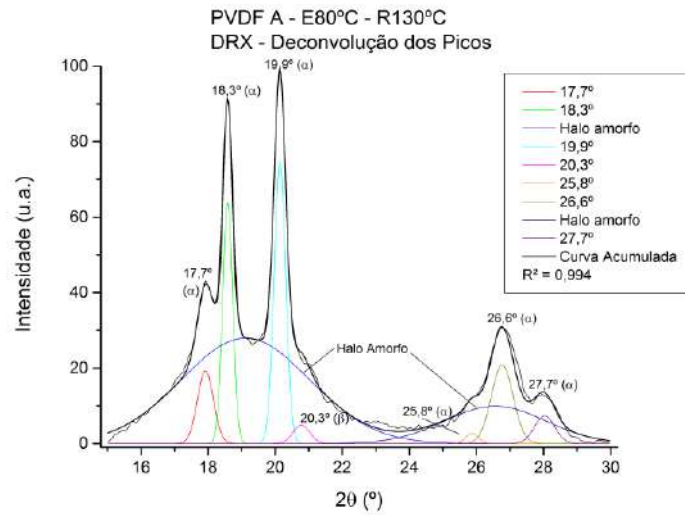


Figura 116 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R130°C para o PVDF A.

PVDF B

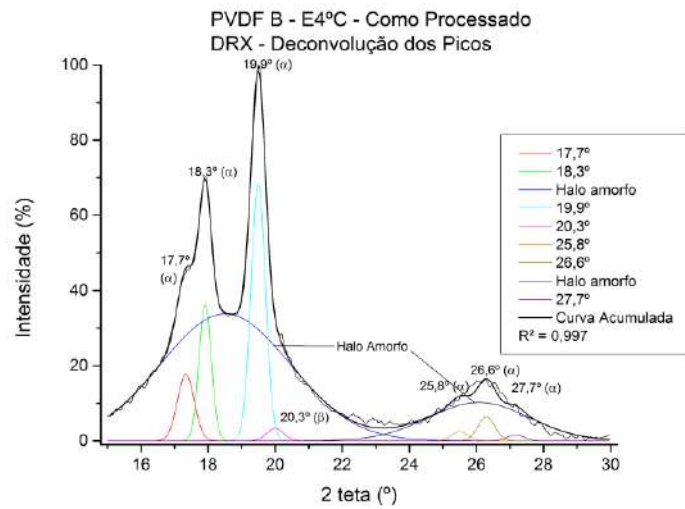


Figura 117 - Deconvolução dos picos da condição E4°C CP para o PVDF B.

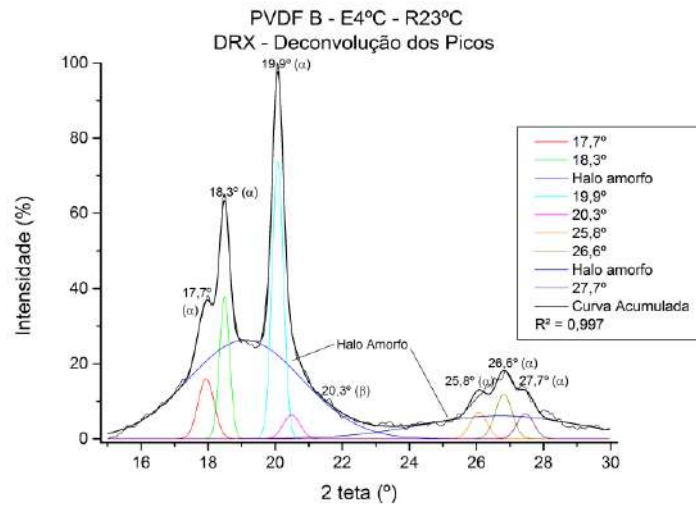


Figura 118 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R23°C para o PVDF B.

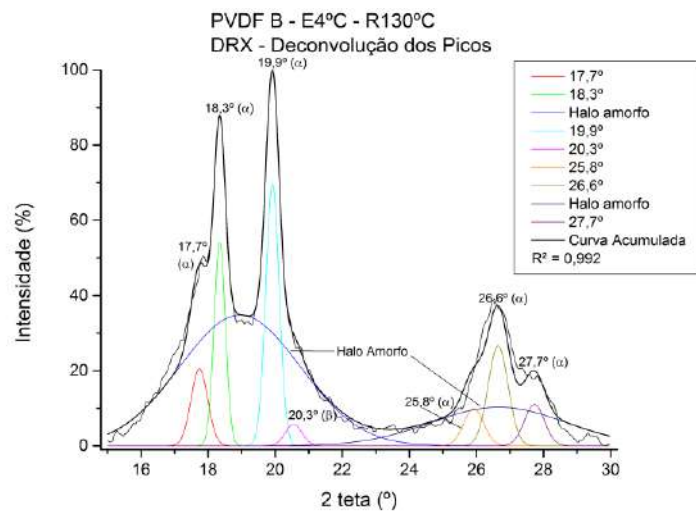


Figura 119 - Deconvolução dos picos da condição E4°C R130°C para o PVDF B.

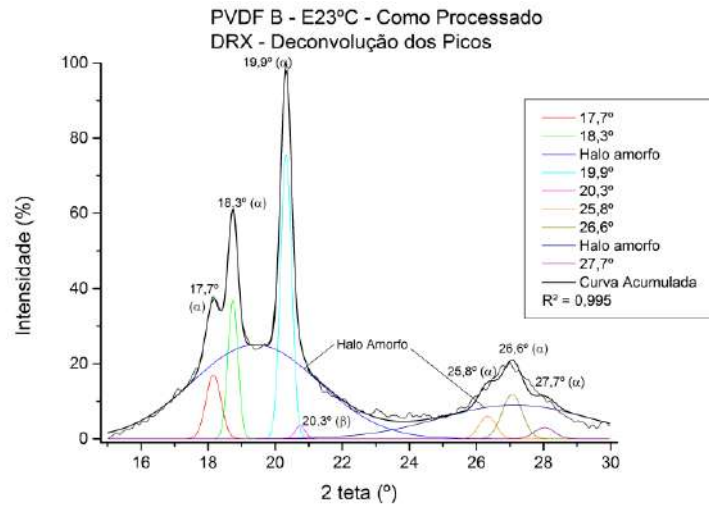


Figura 120 - Deconvolução dos picos da condição E23°C CP para o PVDF B

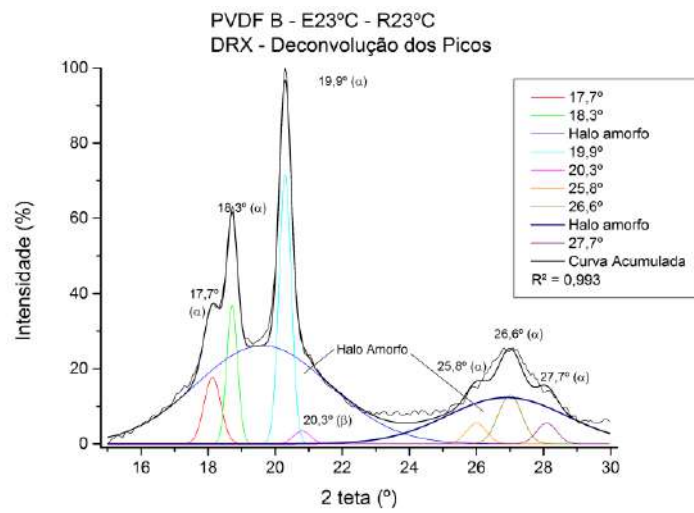


Figura 121 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R23°C para o PVDF B

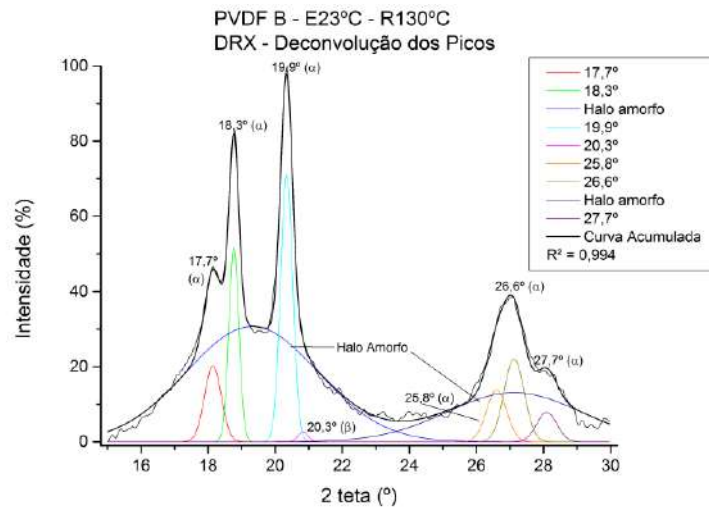


Figura 122 - Deconvolução dos picos da condição E23°C R130°C para o PVDF B

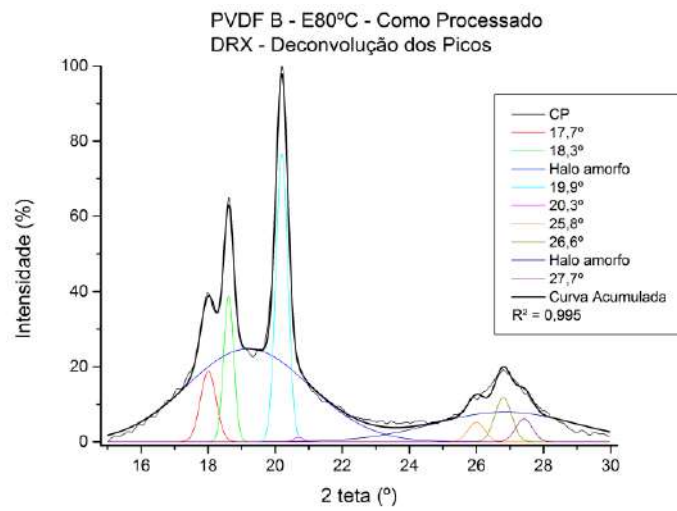


Figura 123 - Deconvolução dos picos da condição E80°C CP para o PVDF B.

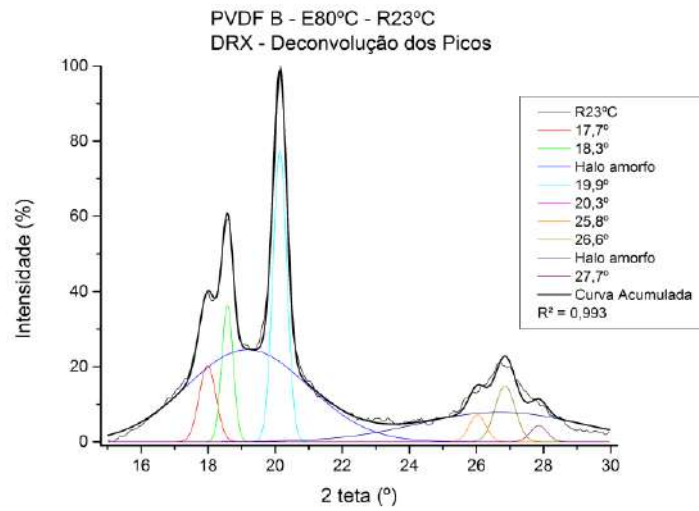


Figura 124 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R23°C para o PVDF B.

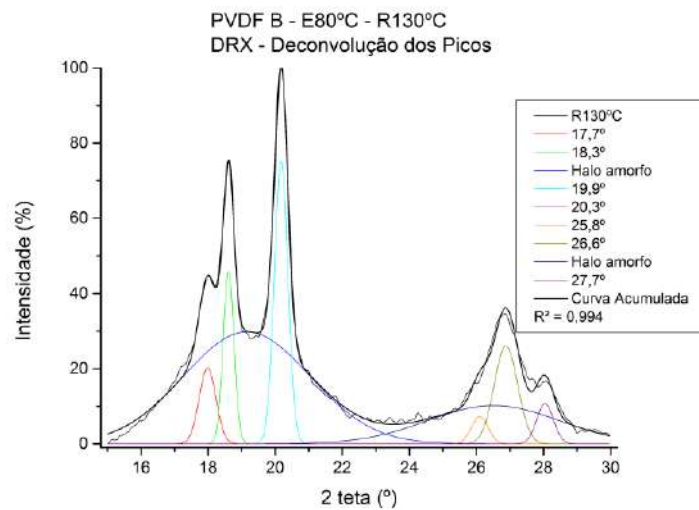


Figura 125 - Deconvolução dos picos da condição E80°C R130°C para o PVDF B.

DSC

PVDF A

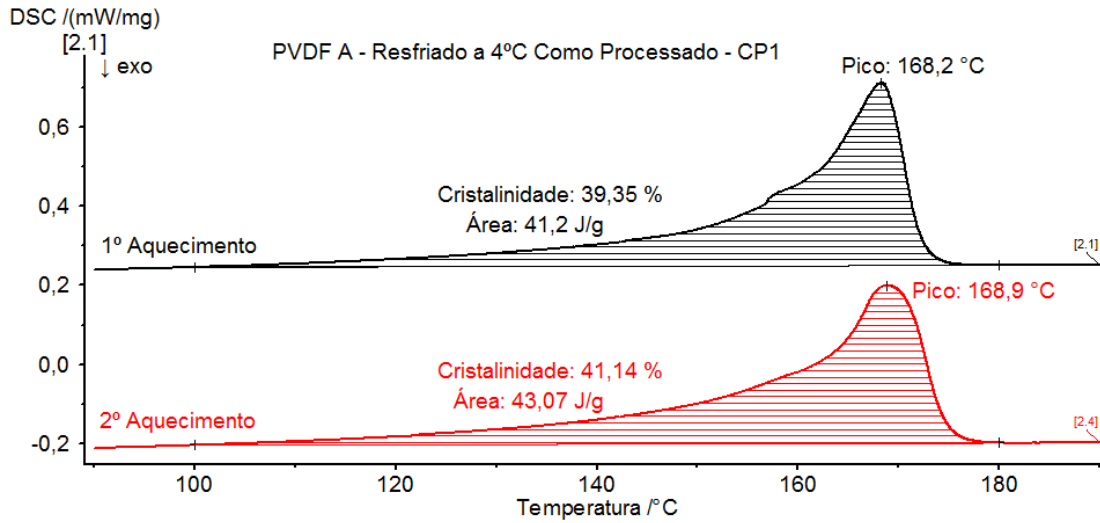


Figura 126 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP1 para o PVDF A.

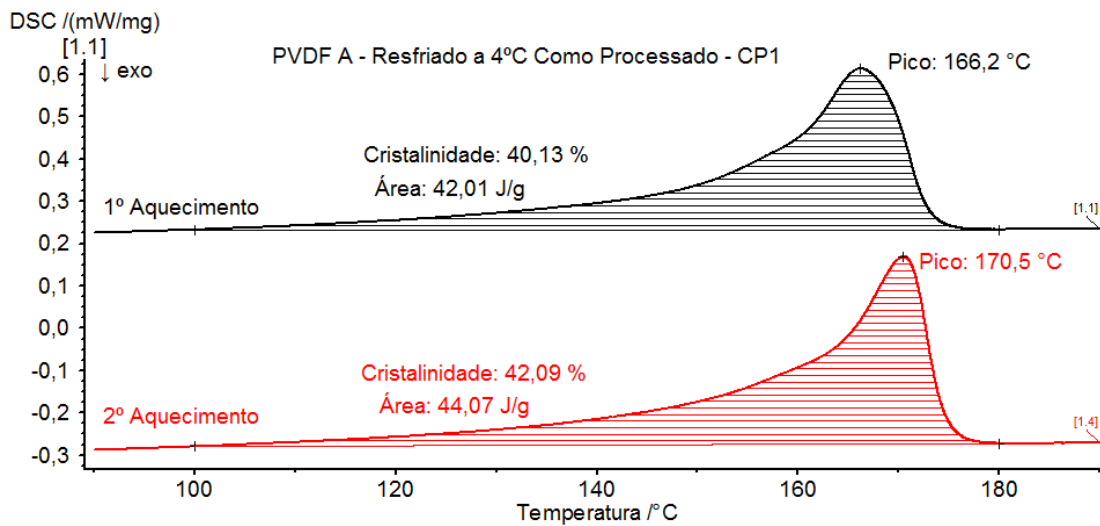


Figura 127 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP2 para o PVDF A.

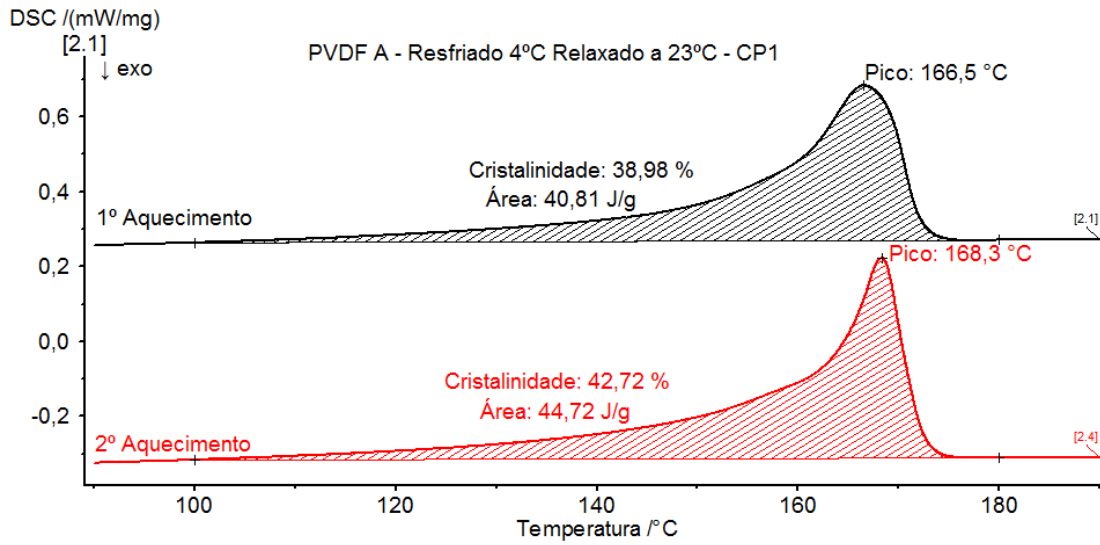


Figura 128 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP1 para o PVDF A.

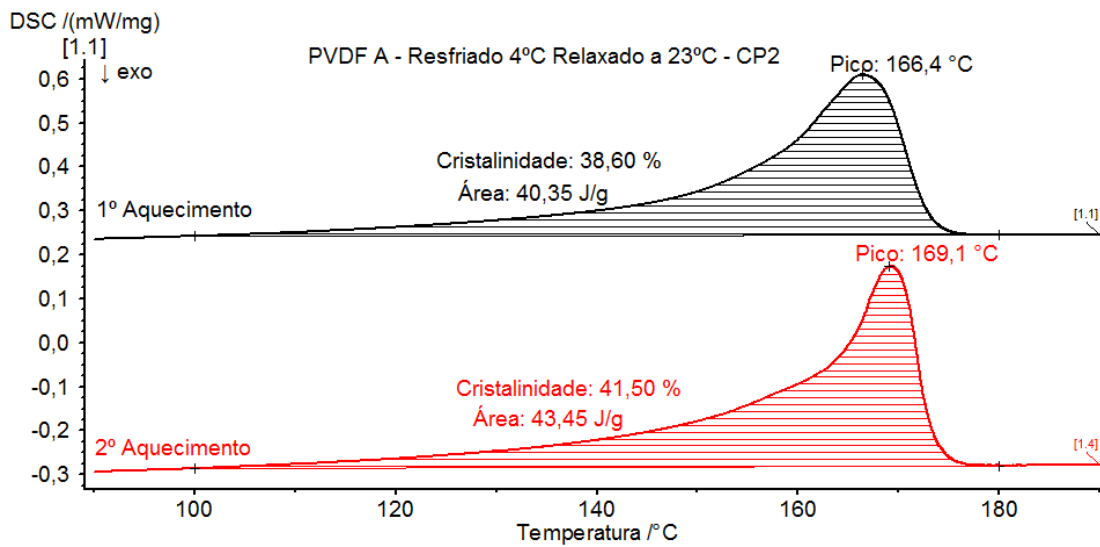


Figura 129 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP2 para o PVDF A.

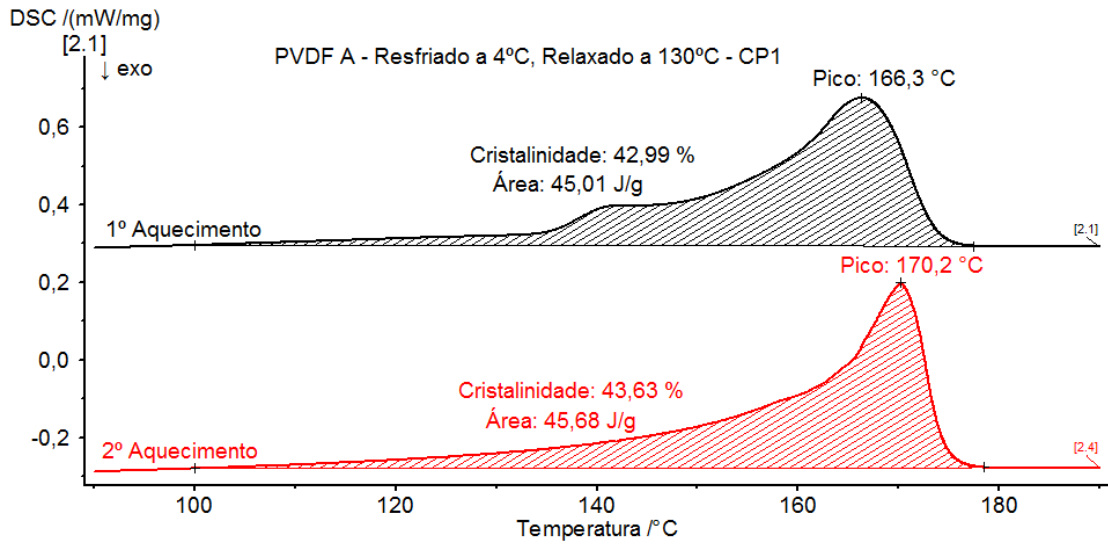


Figura 130 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP1 para o PVDF A.

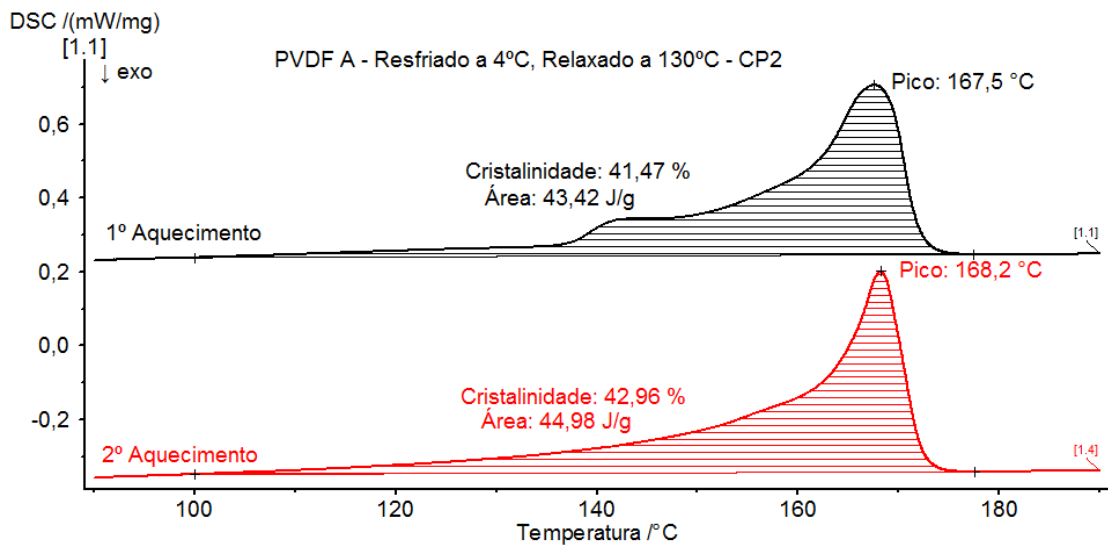


Figura 131 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP2 para o PVDF A.

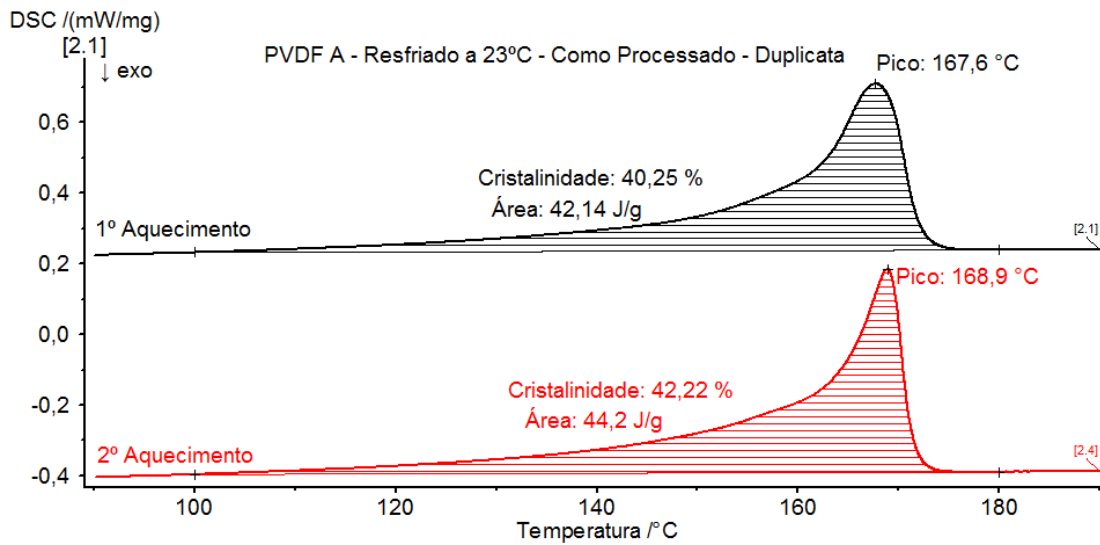


Figura 132 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP1 para o PVDF A.

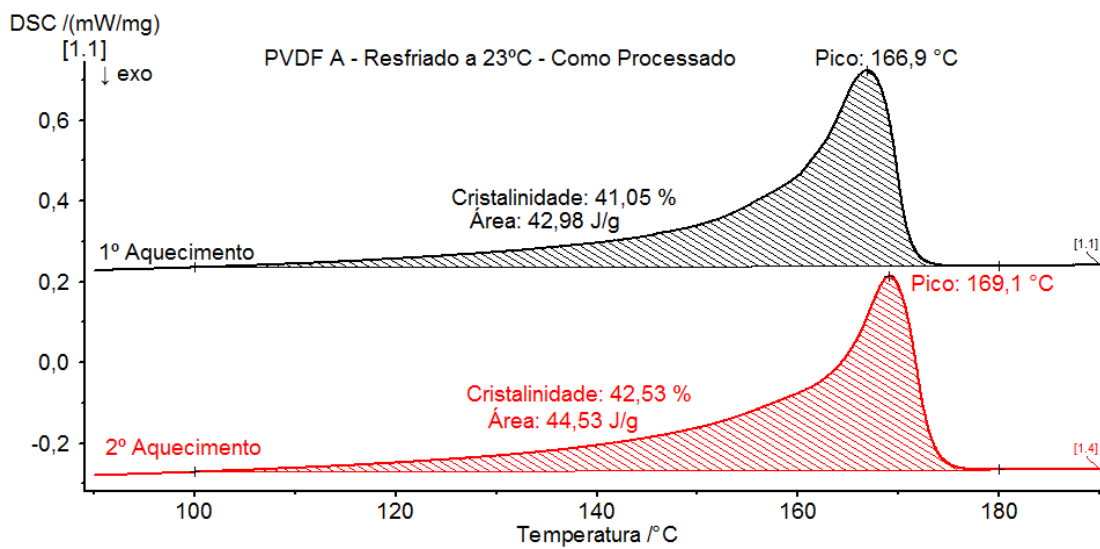


Figura 133 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP2 para o PVDF A.

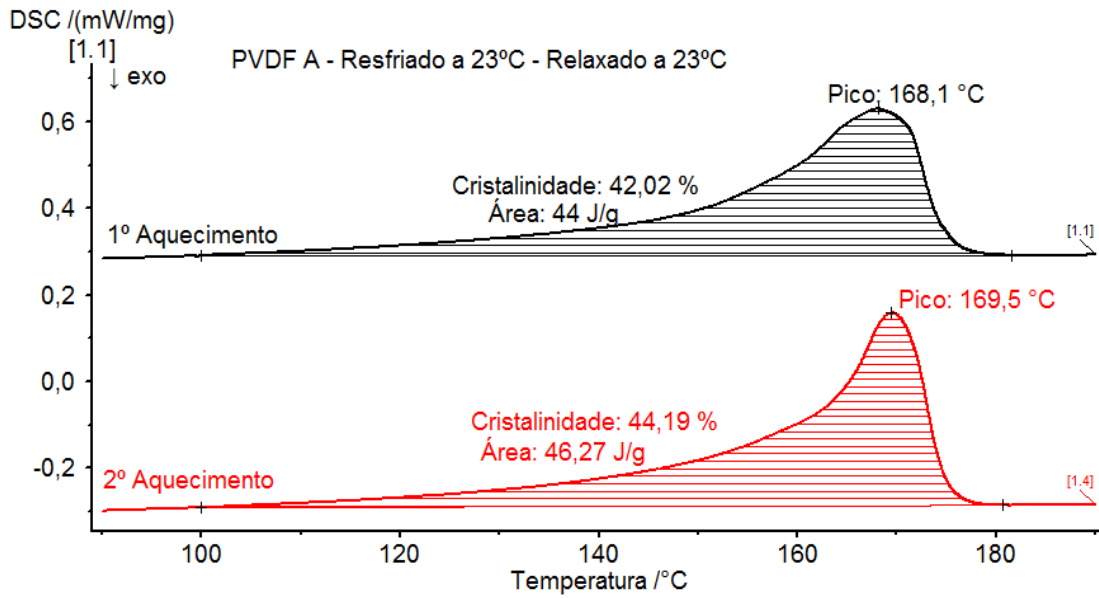


Figura 134 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP1 para o PVDF A.

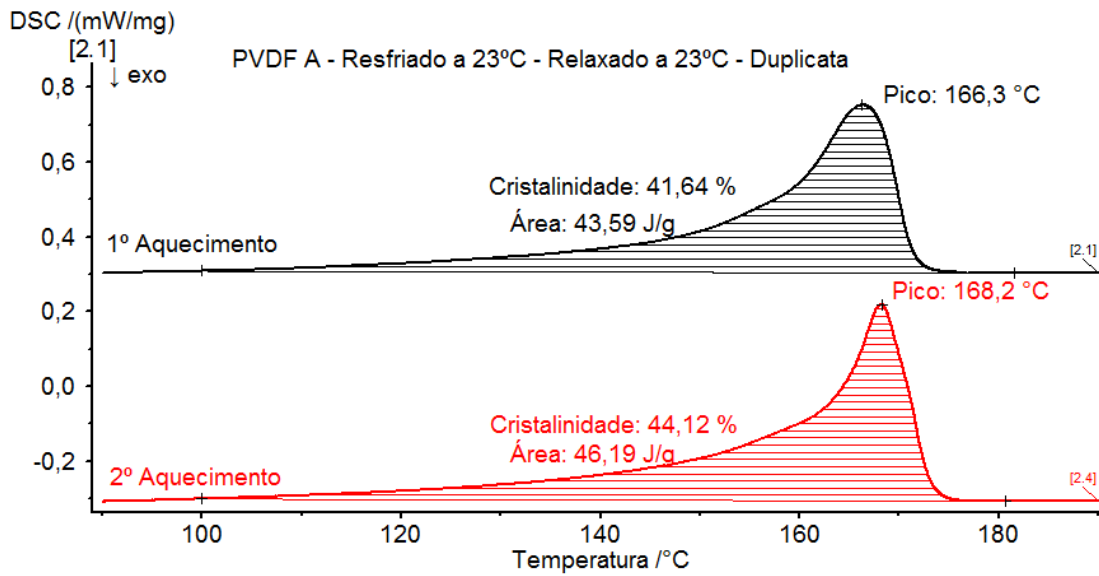


Figura 135 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP2 para o PVDF A.

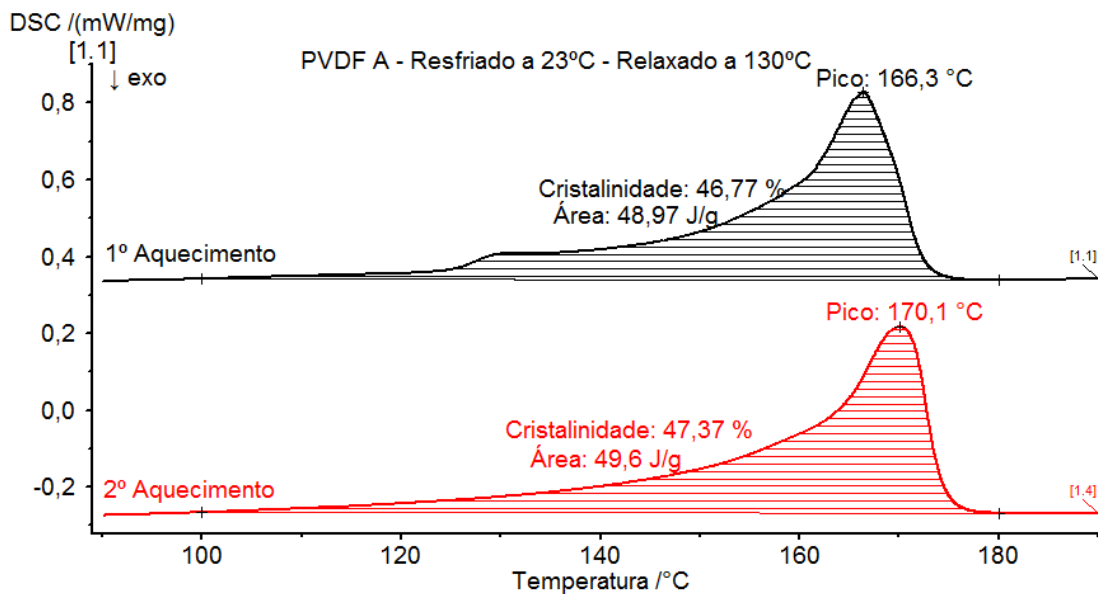


Figura 136 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP1 para o PVDF A.

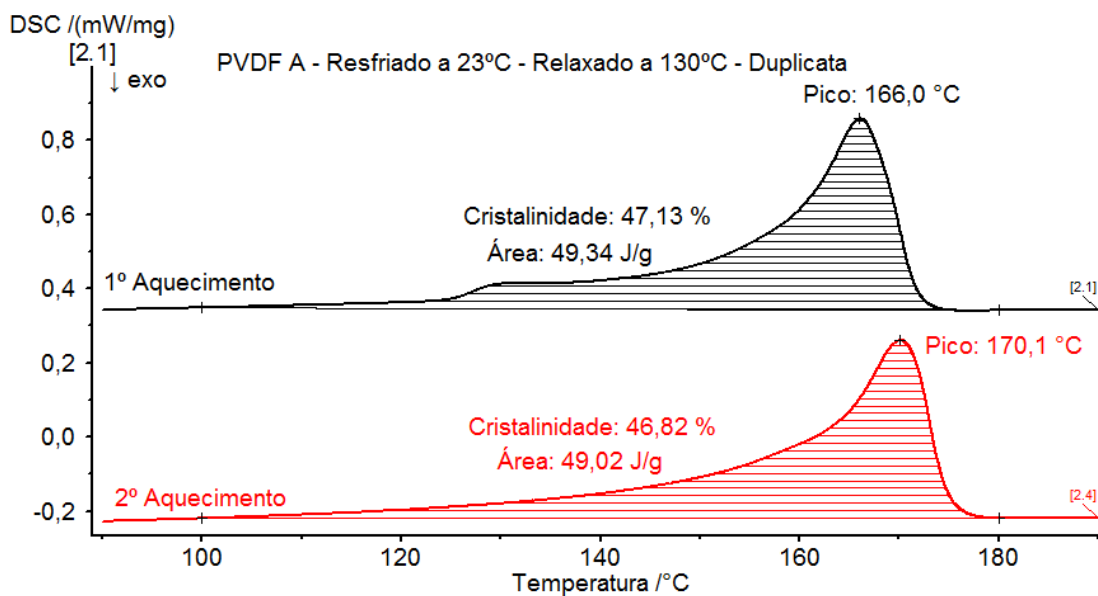


Figura 137 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C- CP2 para o PVDF A.

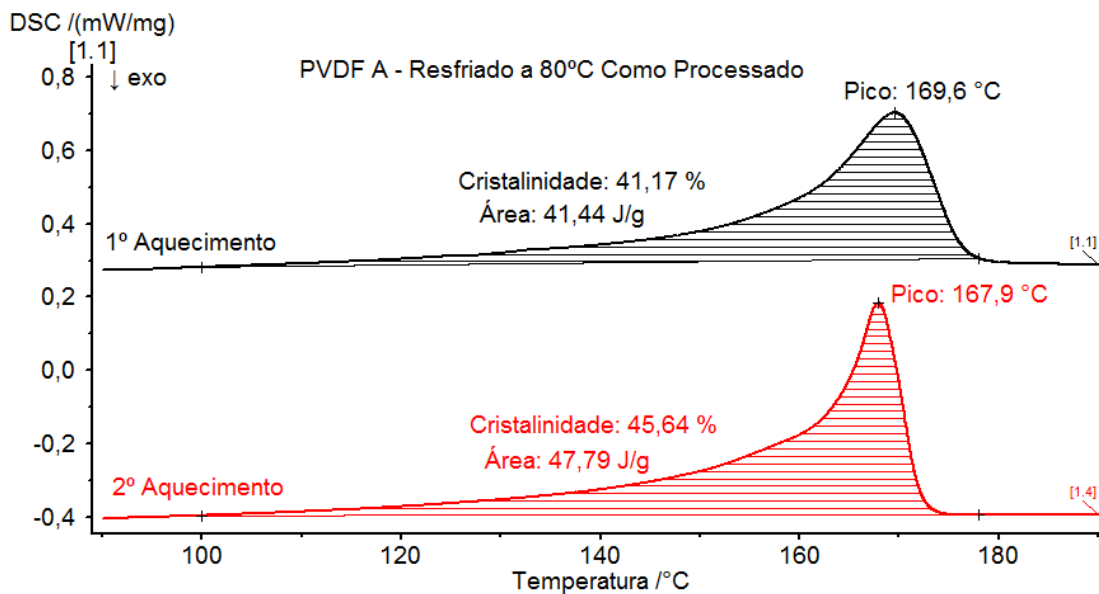


Figura 138 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP1 para o PVDF A.

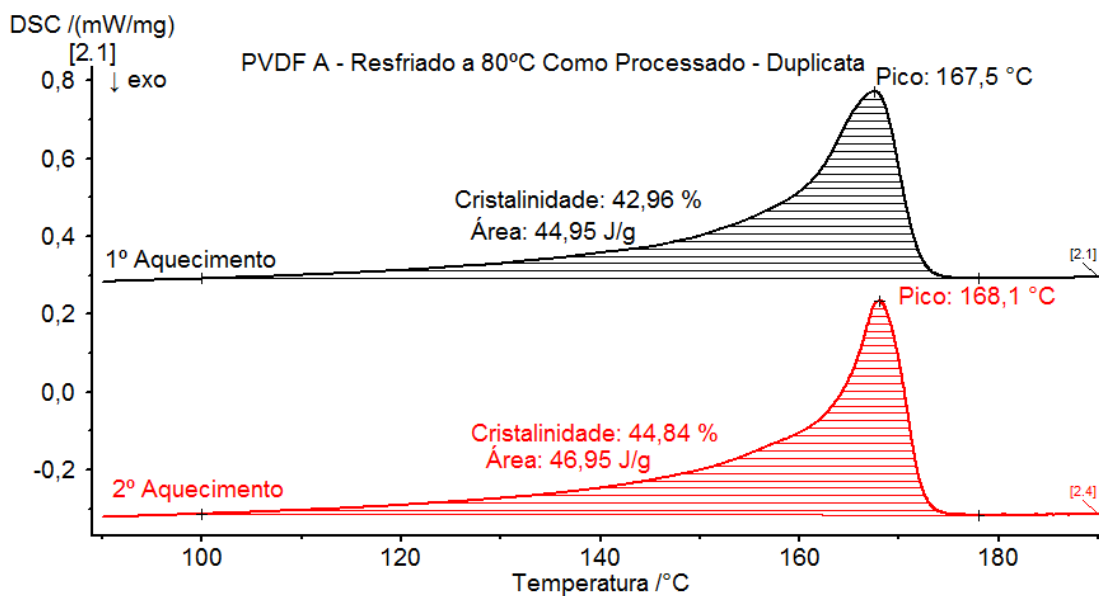


Figura 139 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP2 para o PVDF A.

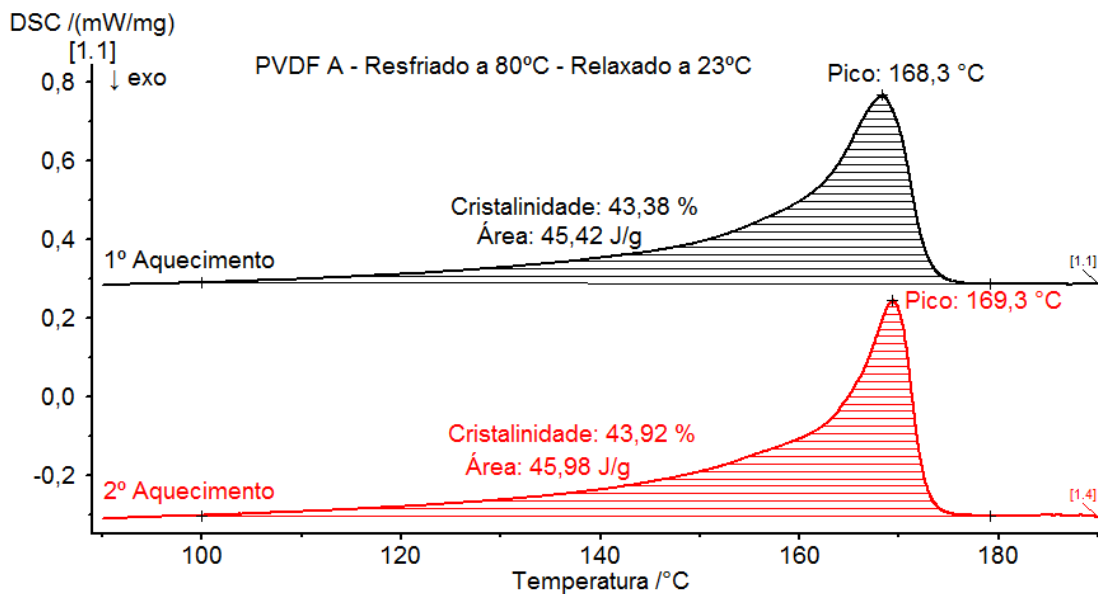


Figura 140 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP1 para o PVDF A.

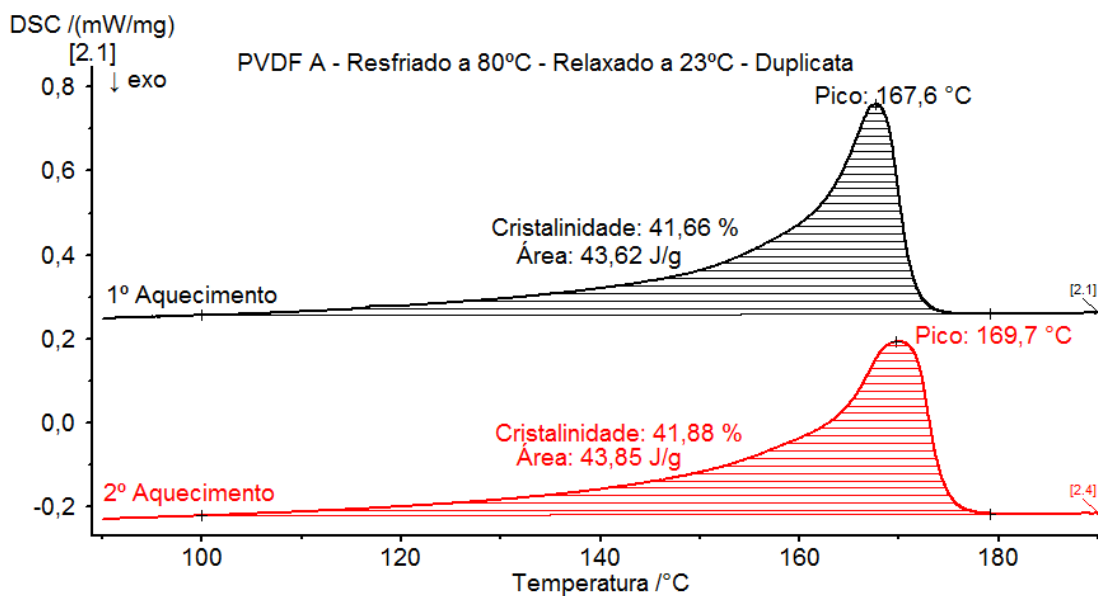


Figura 141 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP2 para o PVDF A.

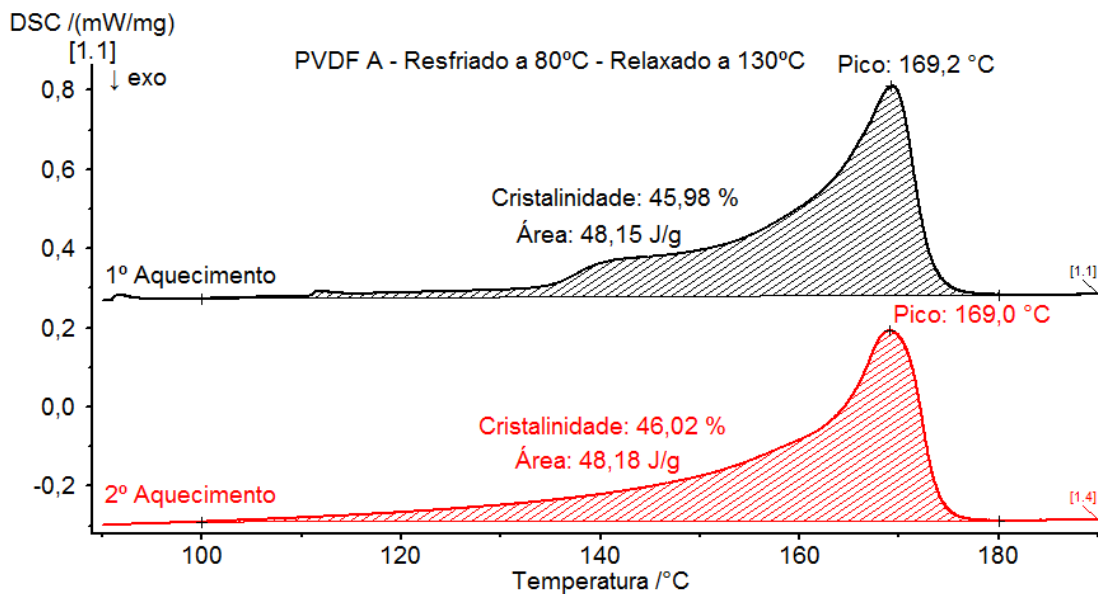


Figura 142 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP1 para o PVDF A.

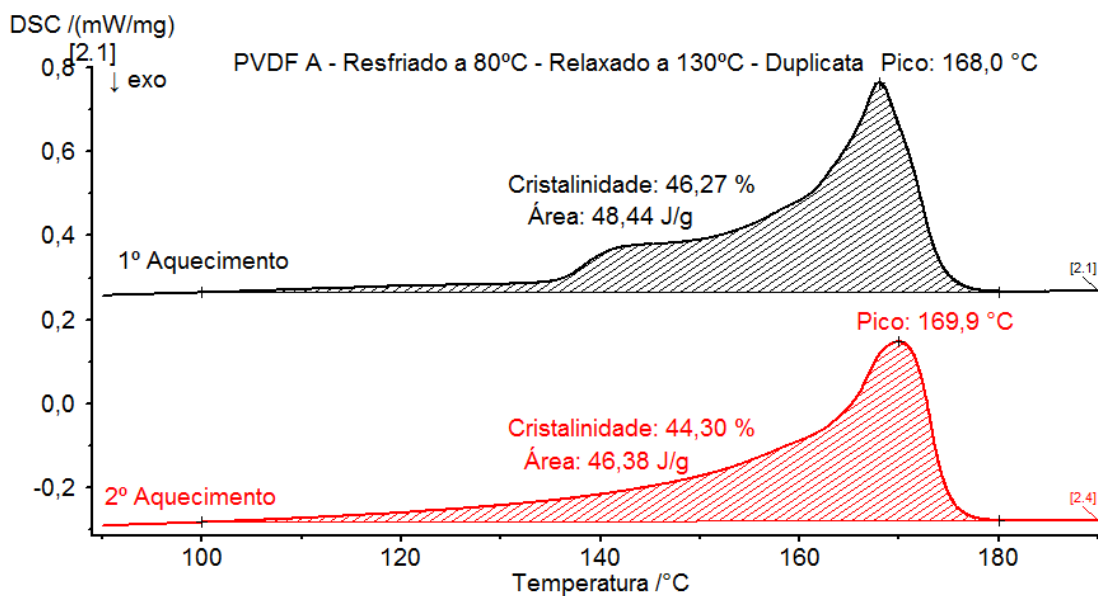


Figura 143 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP2 para o PVDF A.

PVDF B

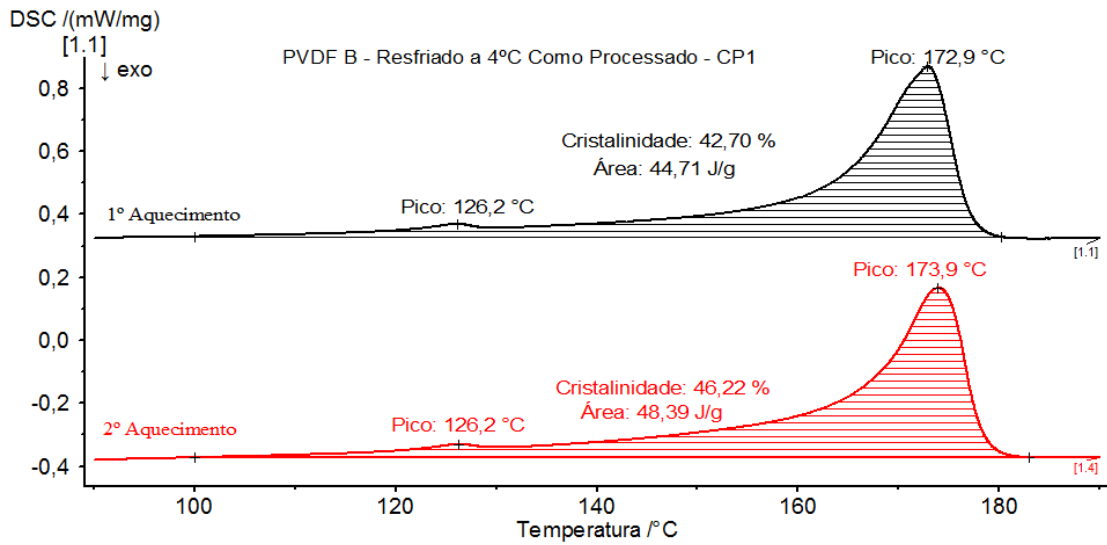


Figura 144 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP1 para o PVDF B.

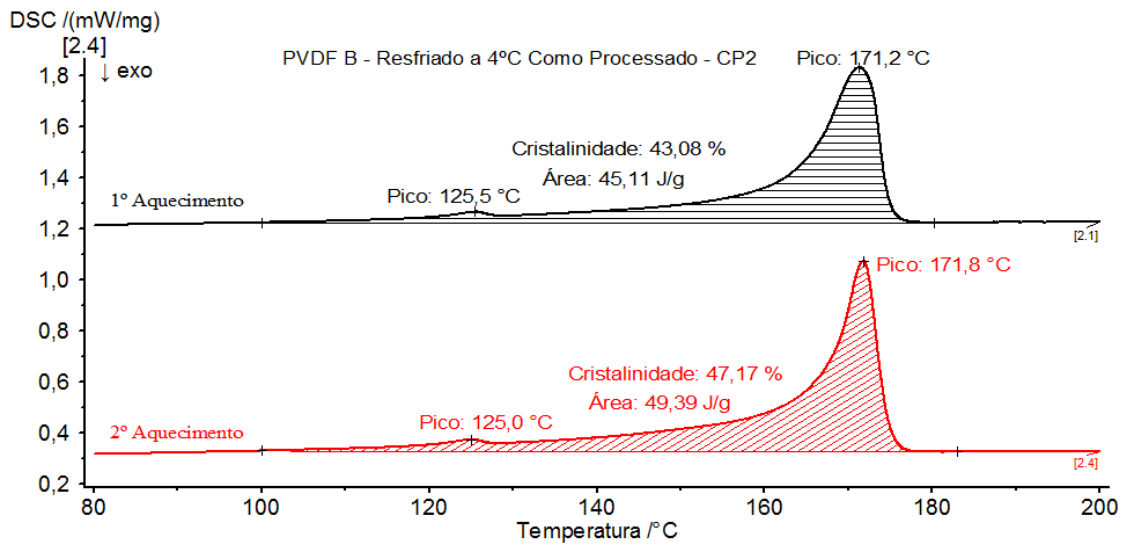


Figura 145 - Curva de DSC da condição E4°C CP - CP2 para o PVDF B.

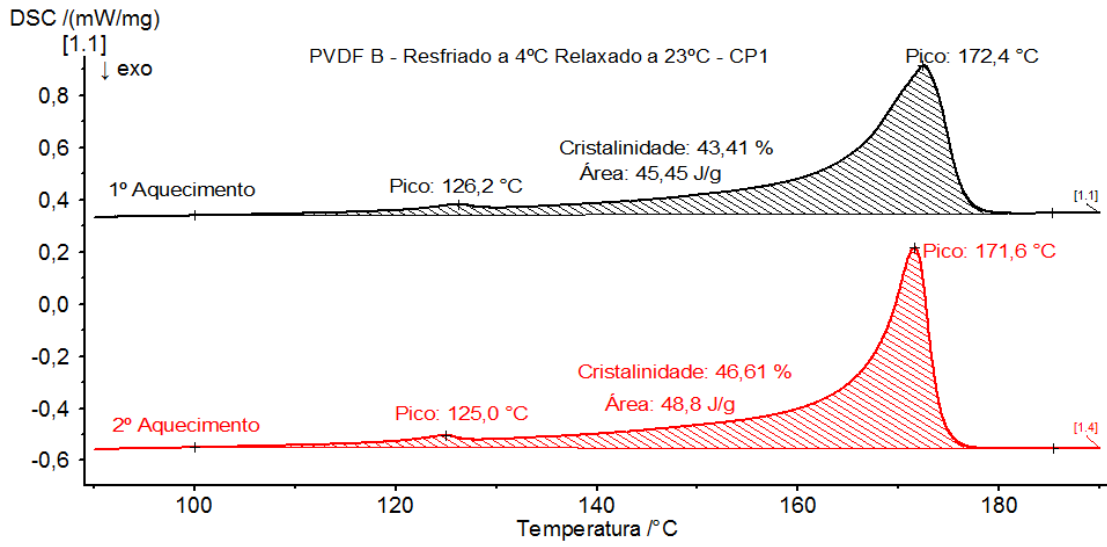


Figura 146 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP1 para o PVDF B.

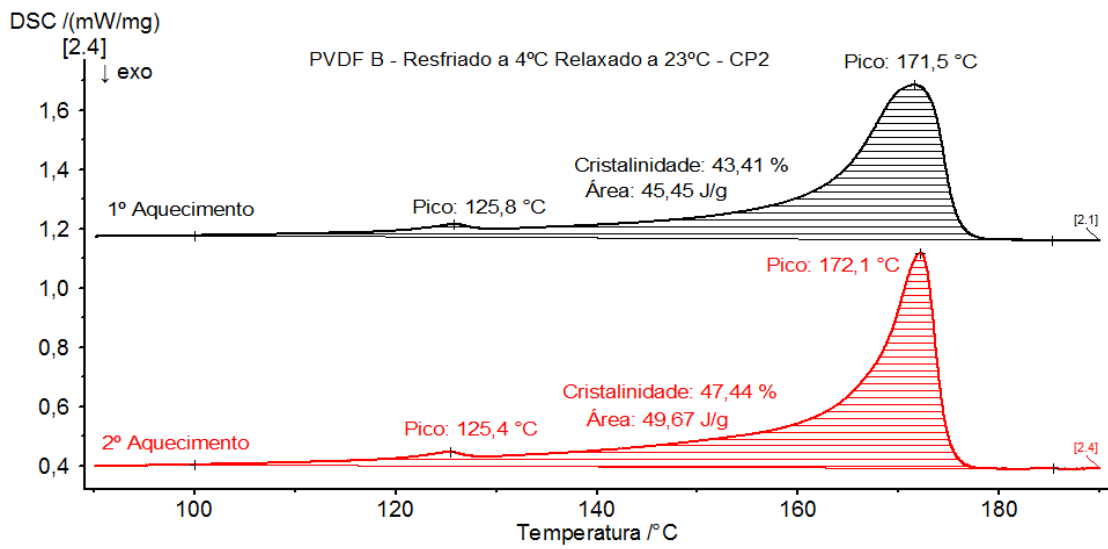


Figura 147 - Curva de DSC da condição E4°C R23°C - CP2 para o PVDF B.

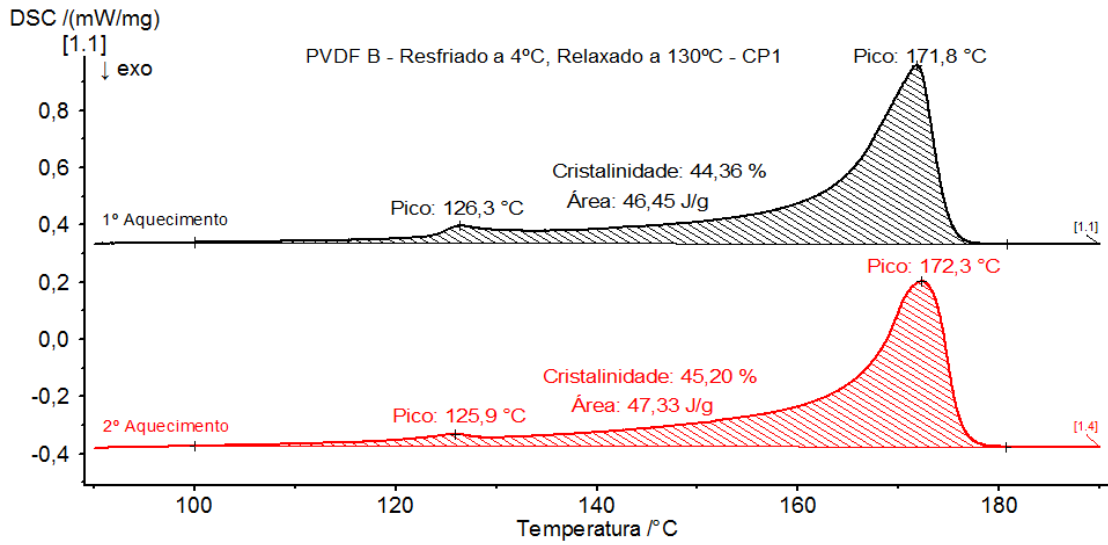


Figura 148 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP1 para o PVDF B.

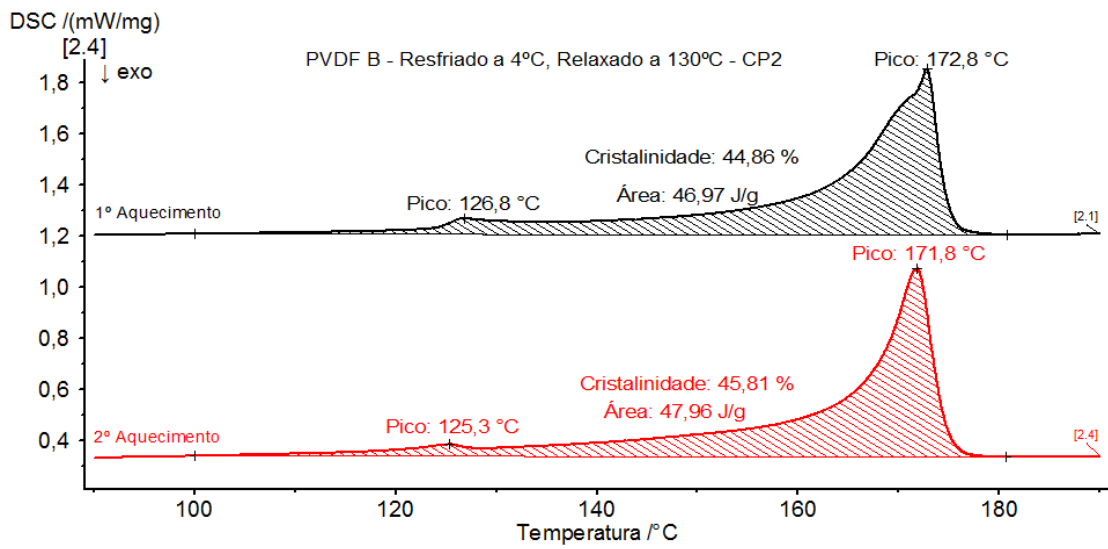


Figura 149 - Curva de DSC da condição E4°C R130°C - CP2 para o PVDF B.

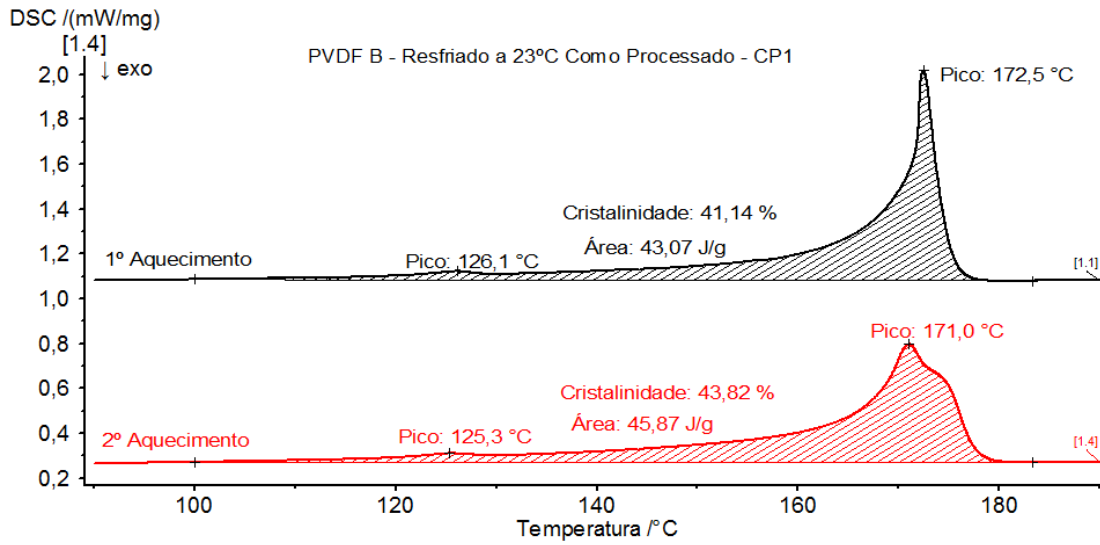


Figura 150 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP1 para o PVDF B.

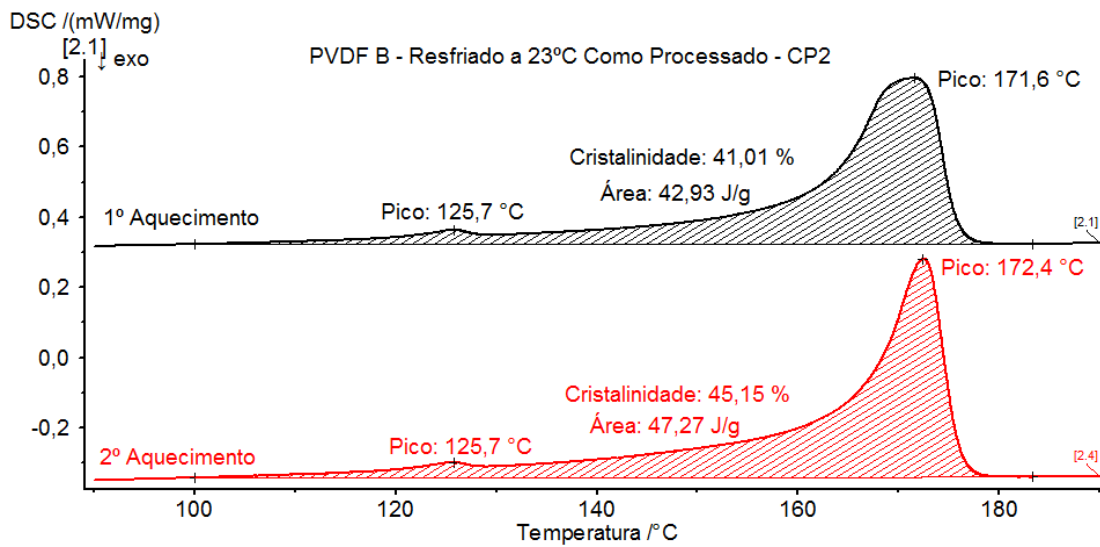


Figura 151 - Curva de DSC da condição E23°C CP - CP2 para o PVDF B.

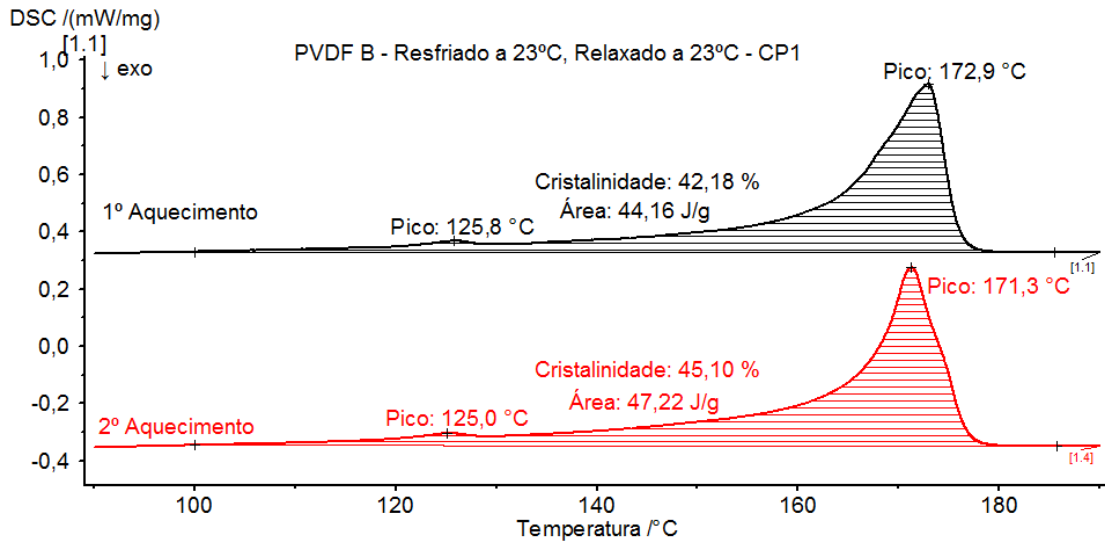


Figura 152 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP1 para o PVDF B.

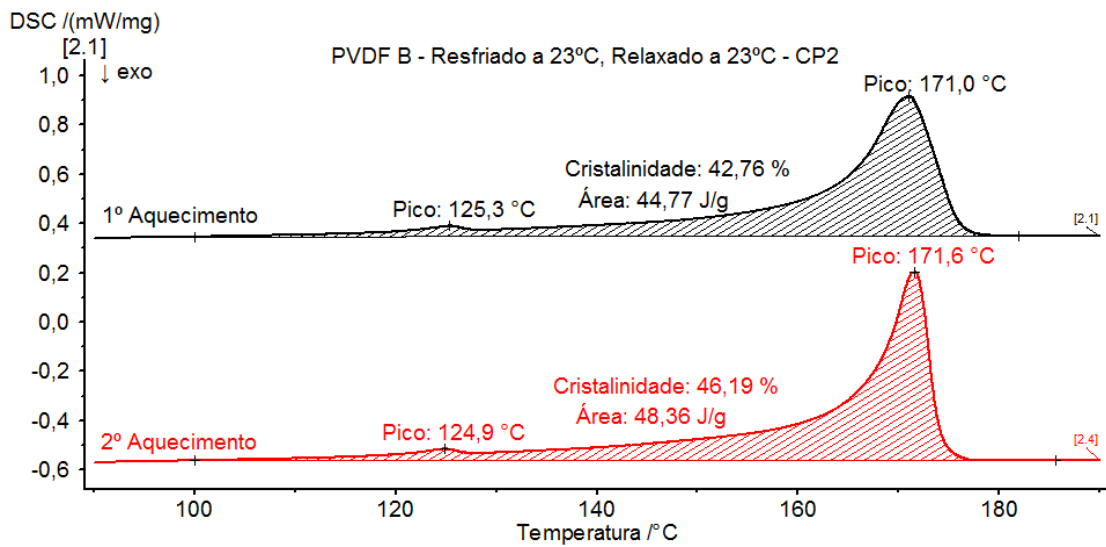


Figura 153 - Curva de DSC da condição E23°C R23°C - CP2 para o PVDF B.

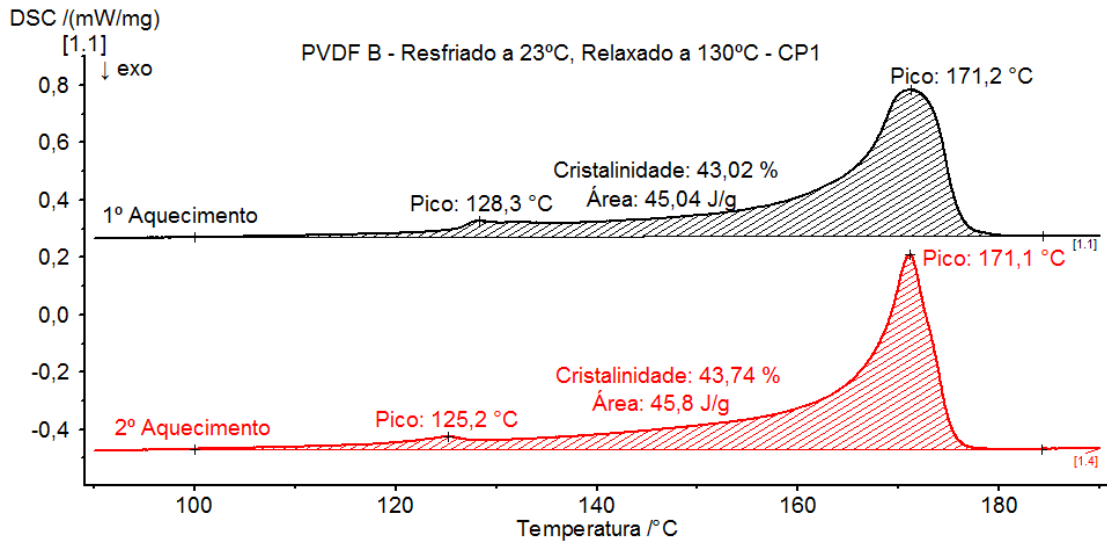


Figura 154 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP1 para o PVDF B.

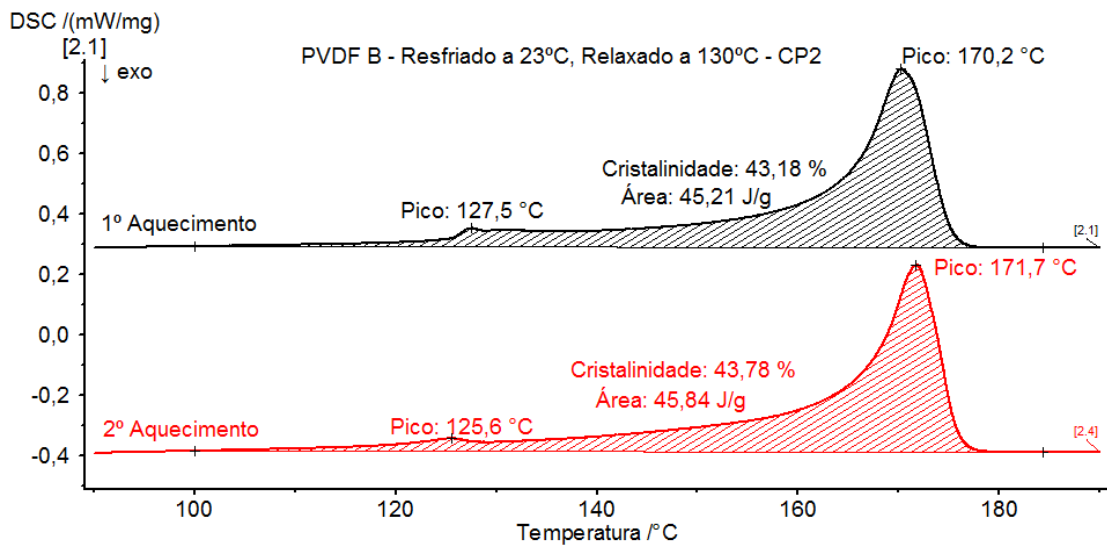


Figura 155 - Curva de DSC da condição E23°C R130°C - CP2 para o PVDF B.

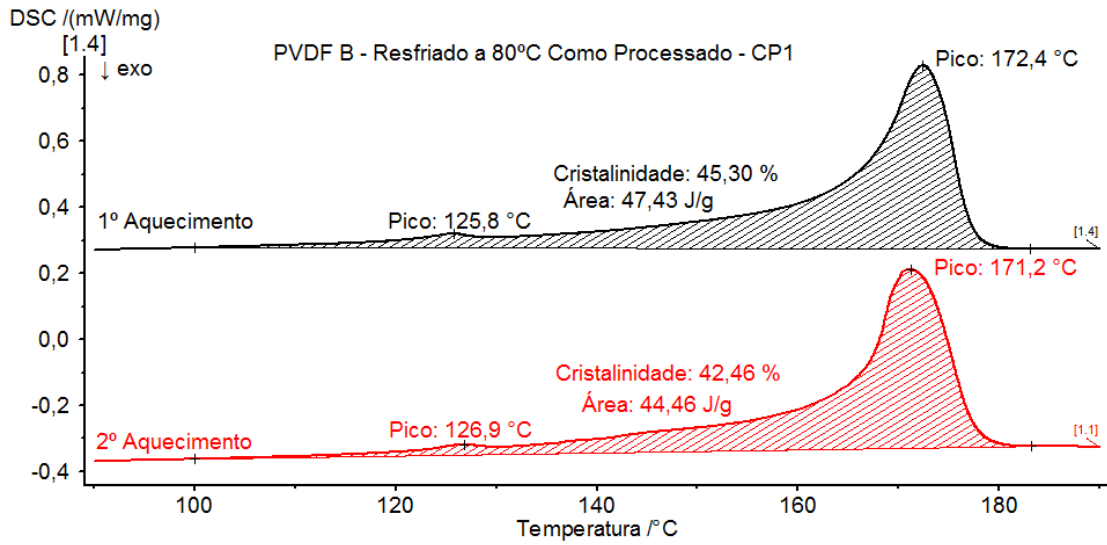


Figura 156 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP1 para o PVDF B.

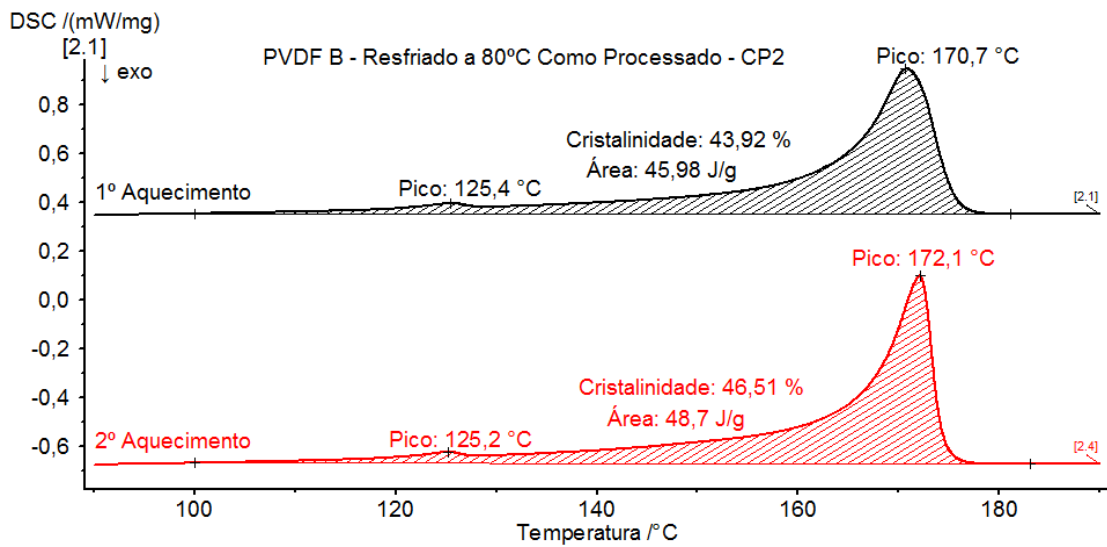


Figura 157 - Curva de DSC da condição E80°C CP - CP2 para o PVDF B.

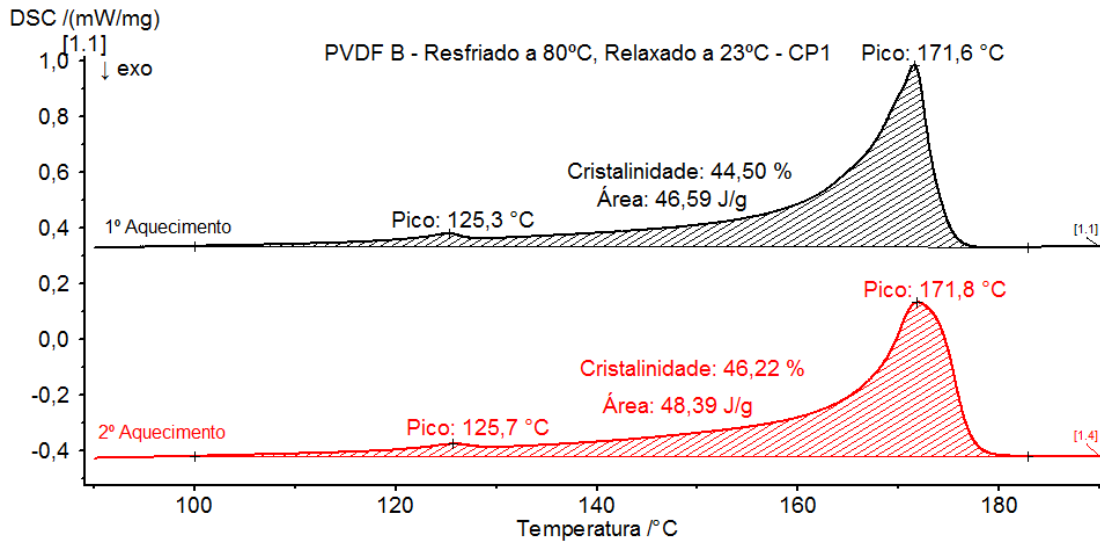


Figura 158 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP1 para o PVDF B.

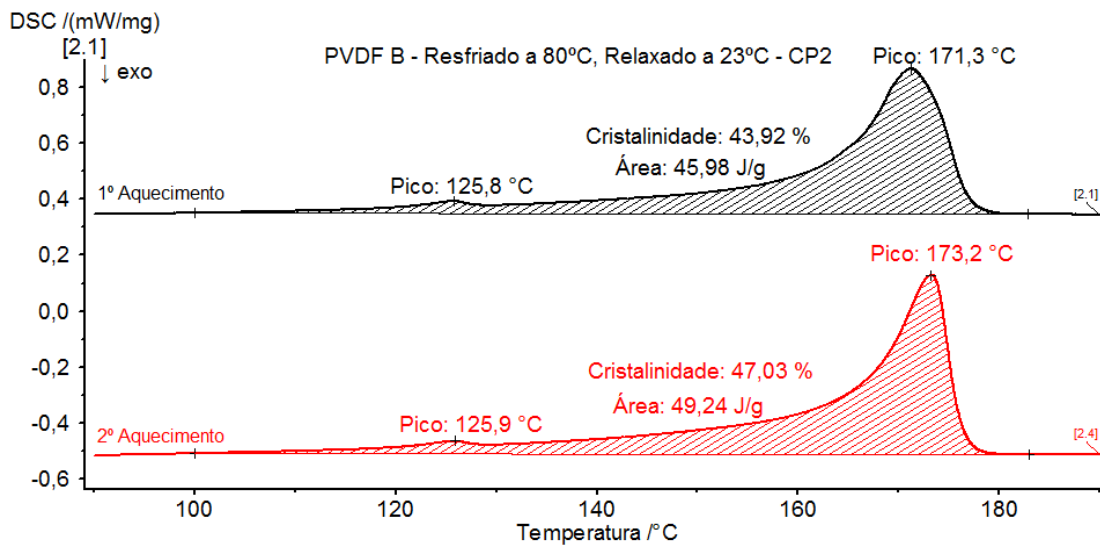


Figura 159 - Curva de DSC da condição E80°C R23°C - CP2 para o PVDF B.

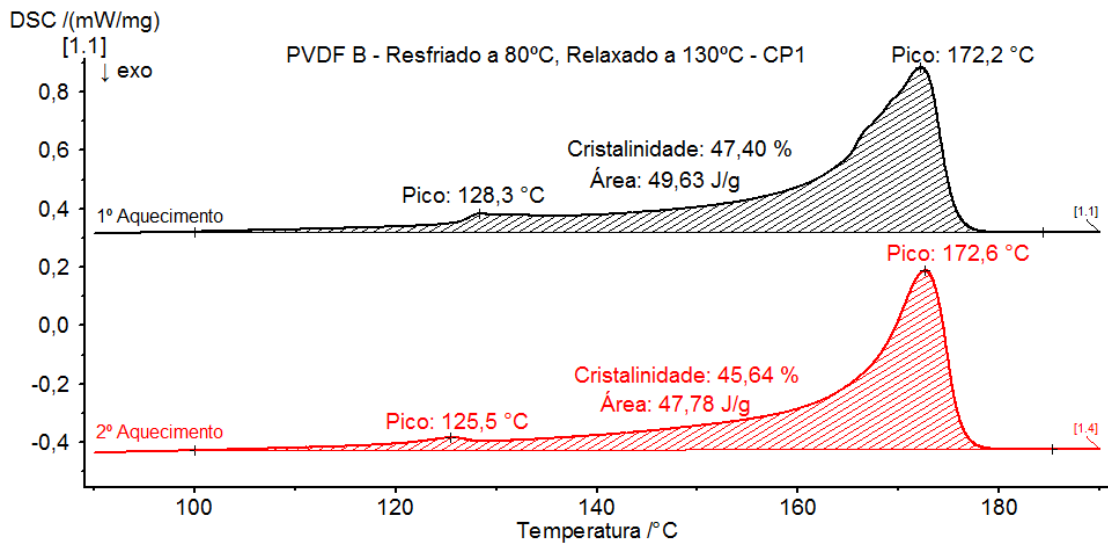


Figura 160 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP1 para o PVDF B.

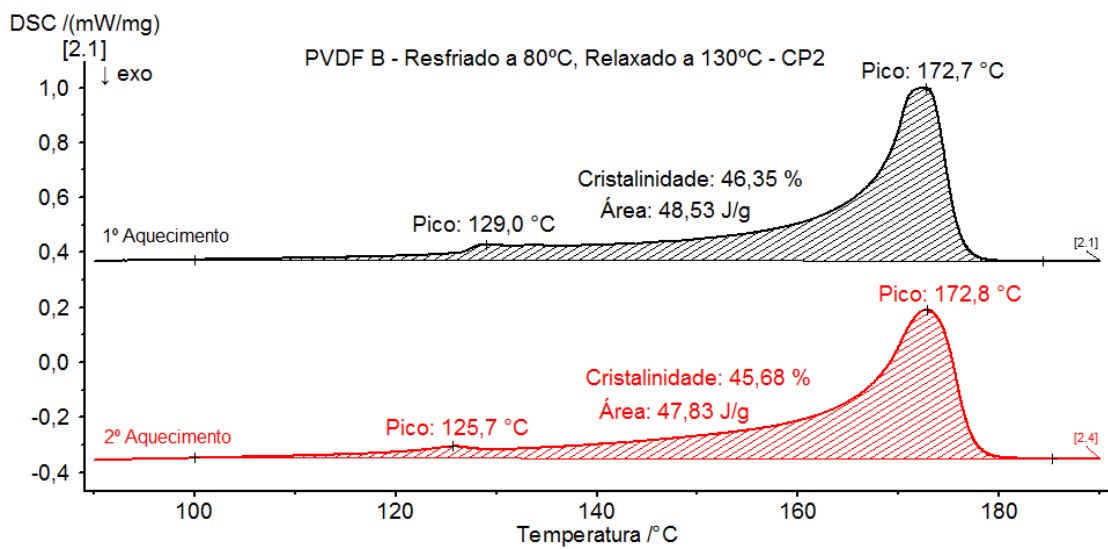


Figura 161 - Curva de DSC da condição E80°C R130°C - CP2 para o PVDF B.

FTIR

PVDF A

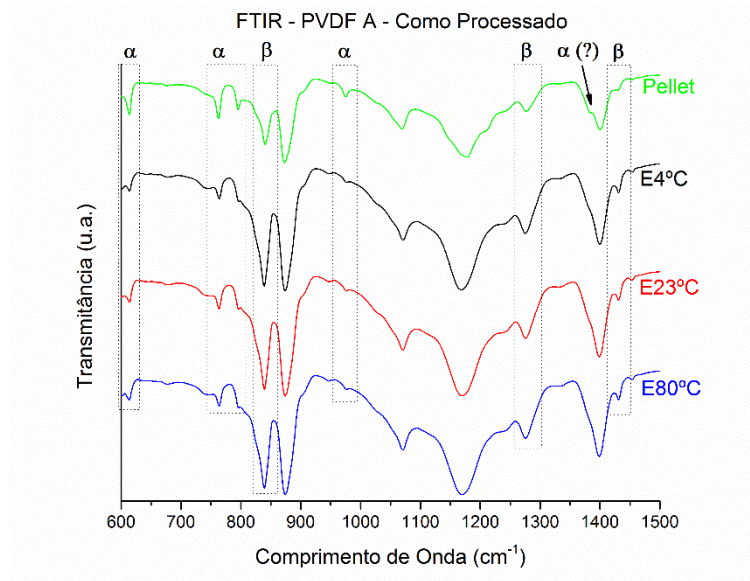


Figura 162 - FTIRs do PVDF A Como Processado. As curvas verde, preta, vermelha e azul representam os espectros de FTIR para o pellet, E4°C, E23°C e E80°C respectivamente.

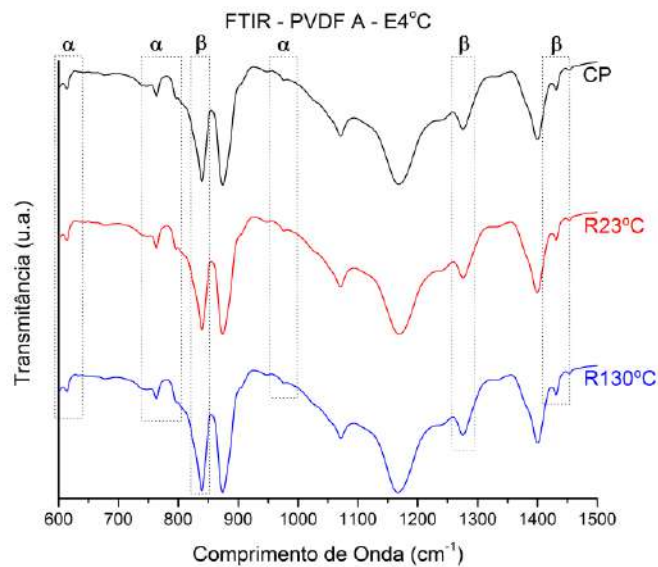


Figura 163 - FTIR da condição de resfriamento a 4°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

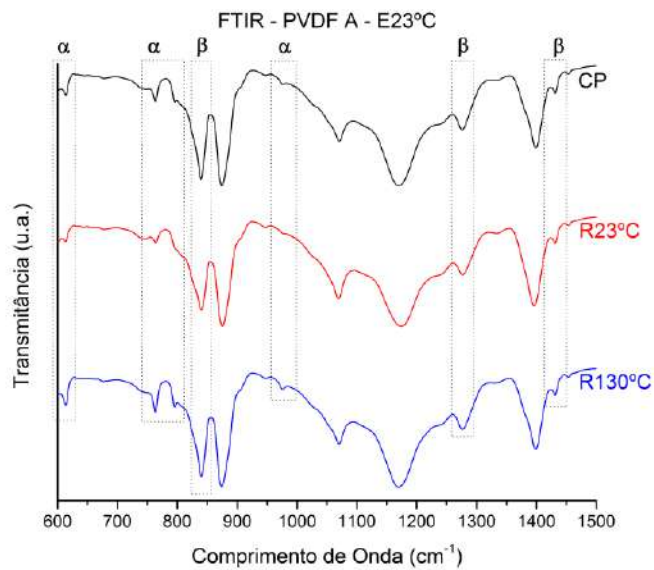


Figura 164 - FTIR da condição de resfriamento a 23°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

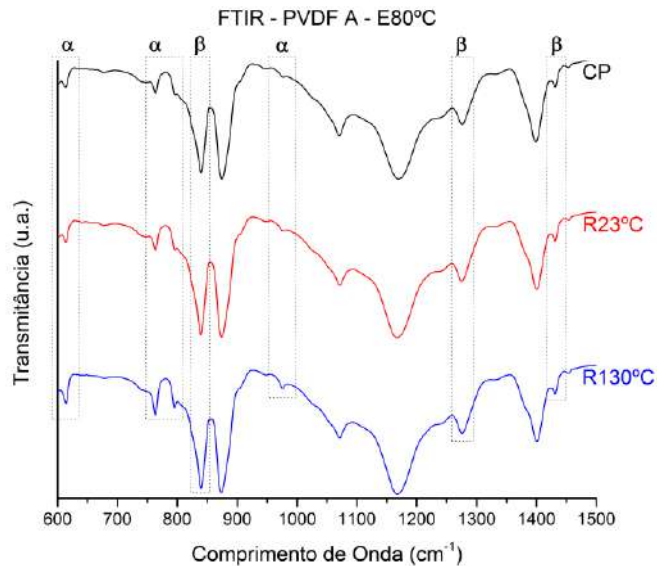


Figura 165 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF A. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

PVDF B

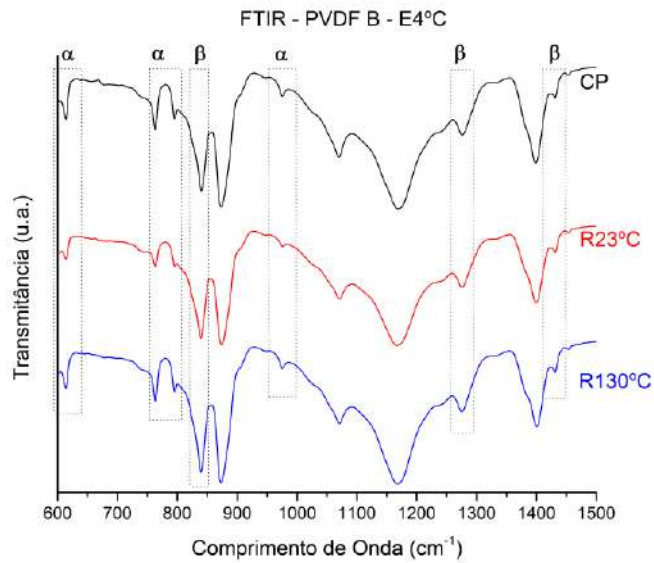


Figura 166 - FTIR da condição de resfriamento a 4°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

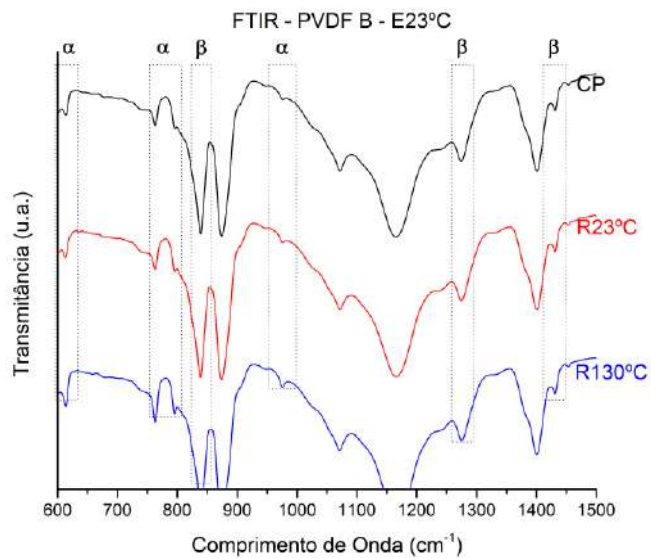


Figura 167 - FTIR da condição de resfriamento a 23°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

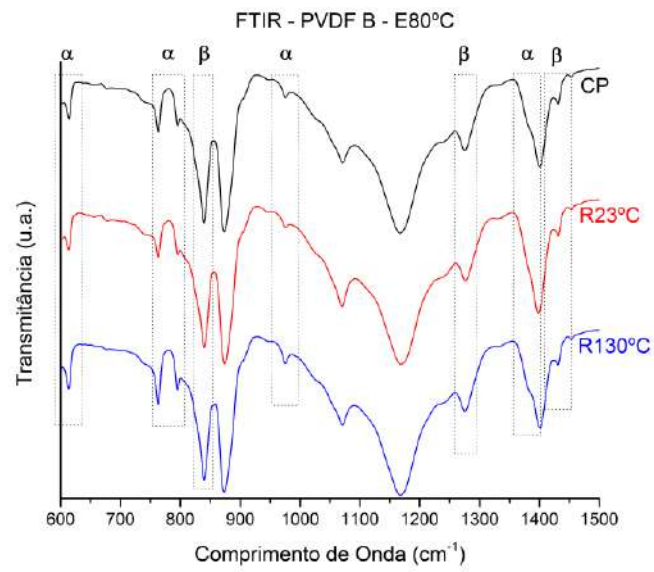


Figura 168 - FTIR da condição de resfriamento a 80°C do PVDF B. As curvas preta, vermelha e azul indicam as amostras Como Processada (CP), R23°C e R130°C.

Correlação entre Propriedades

PVDF A

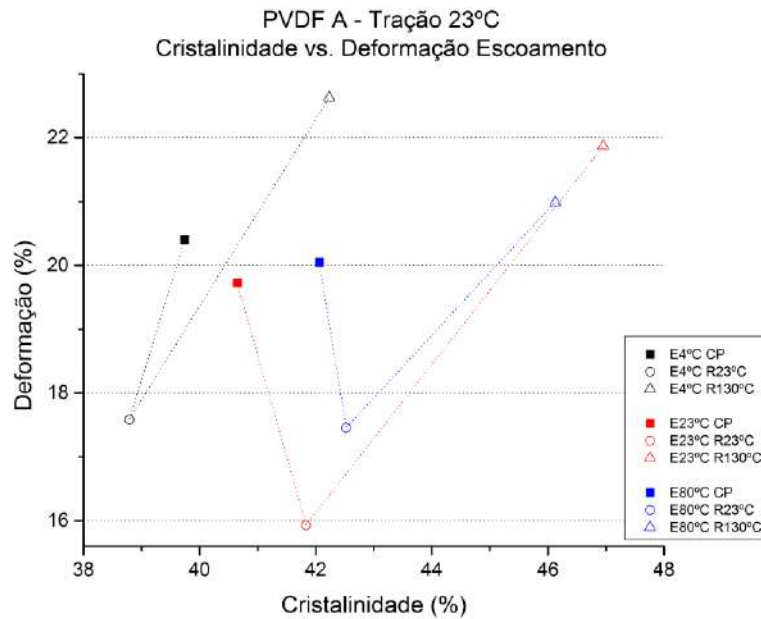


Figura 169 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

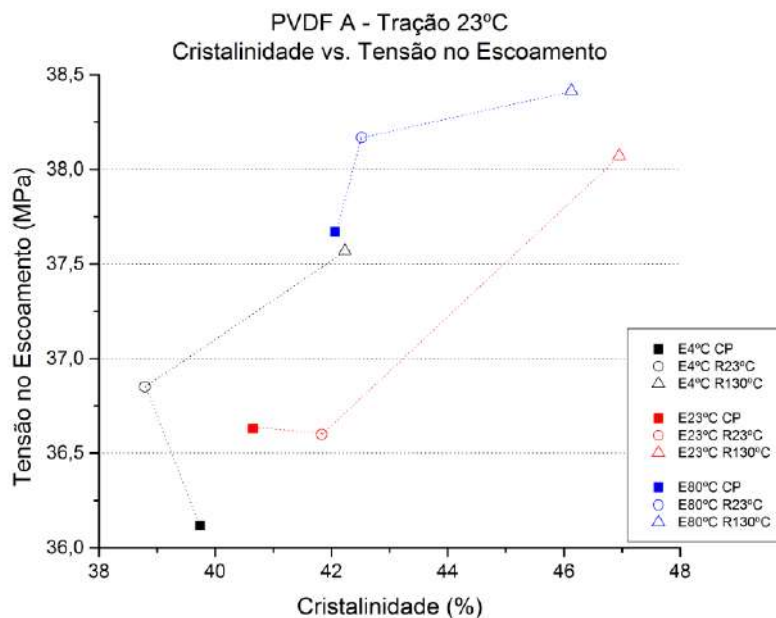


Figura 170 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

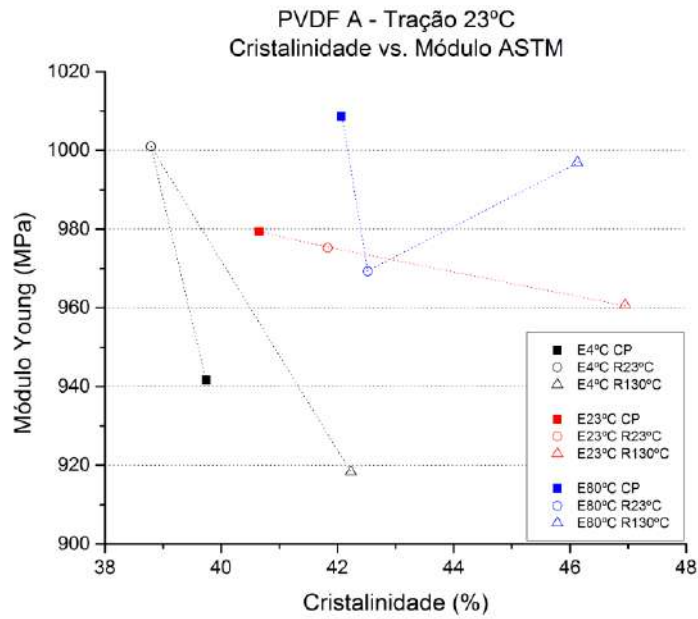


Figura 171 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF A em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

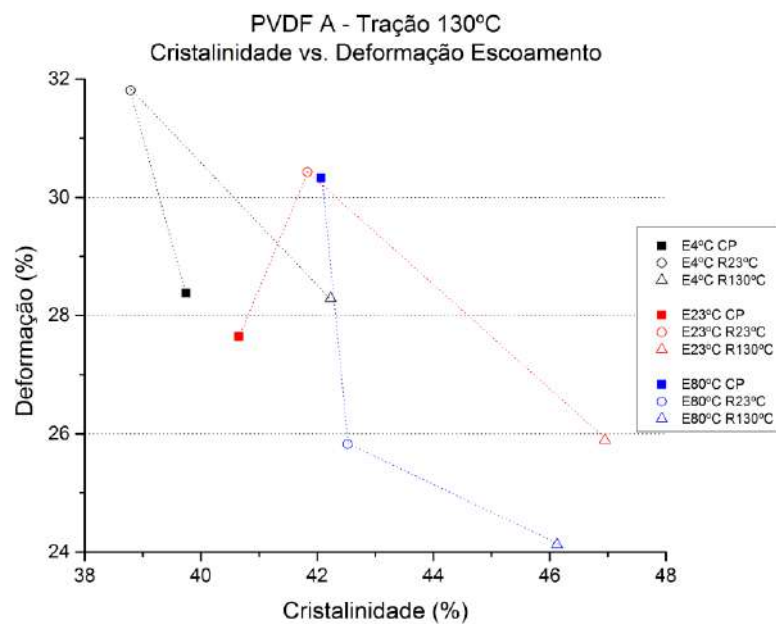


Figura 172 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

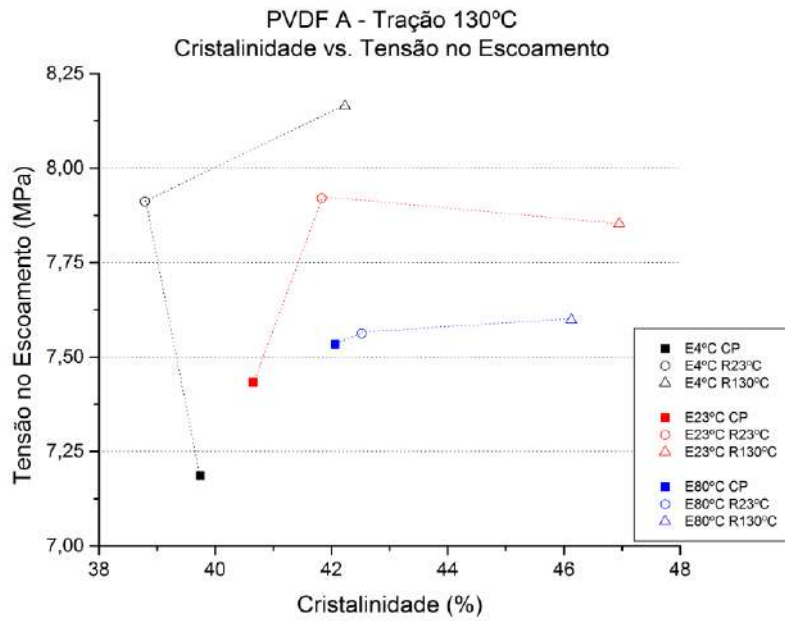


Figura 173 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

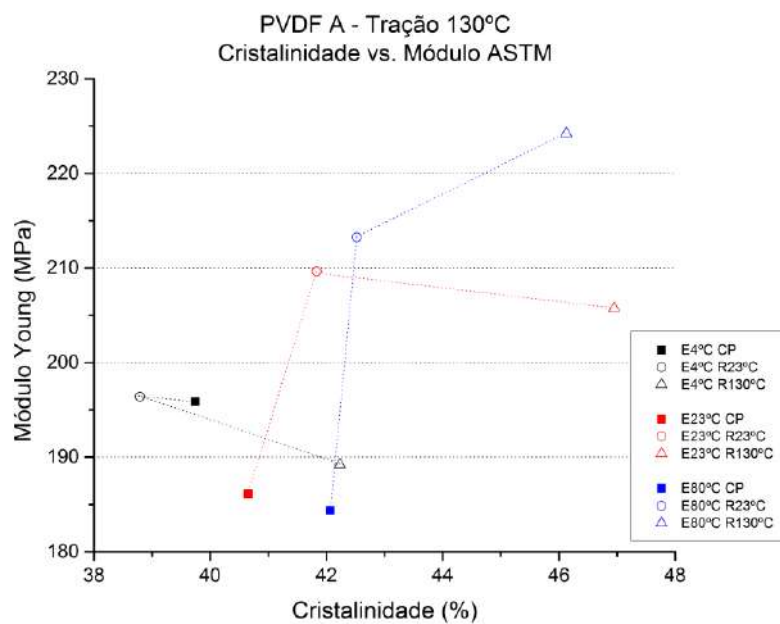


Figura 174 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF A em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

PVDF B

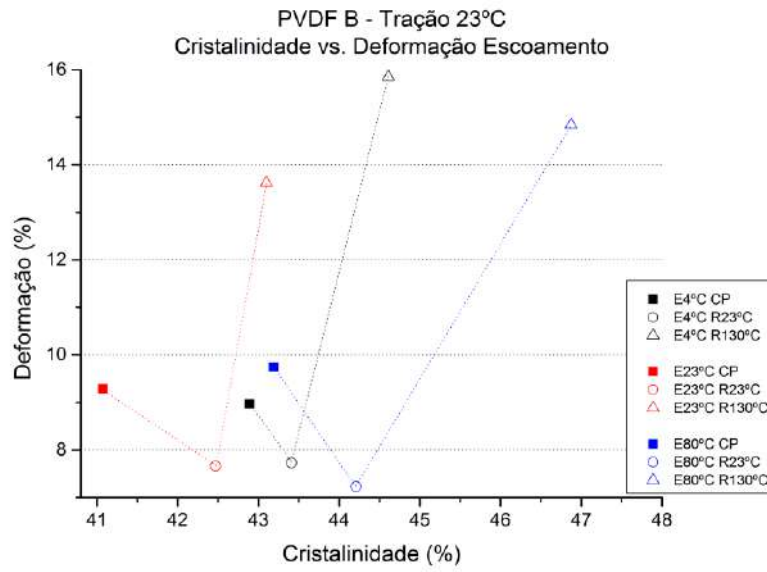


Figura 175 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

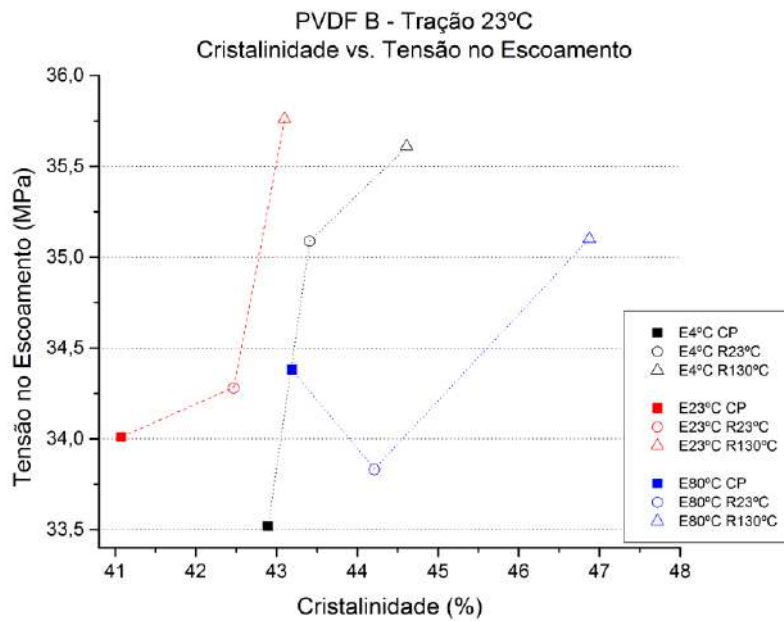


Figura 176 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

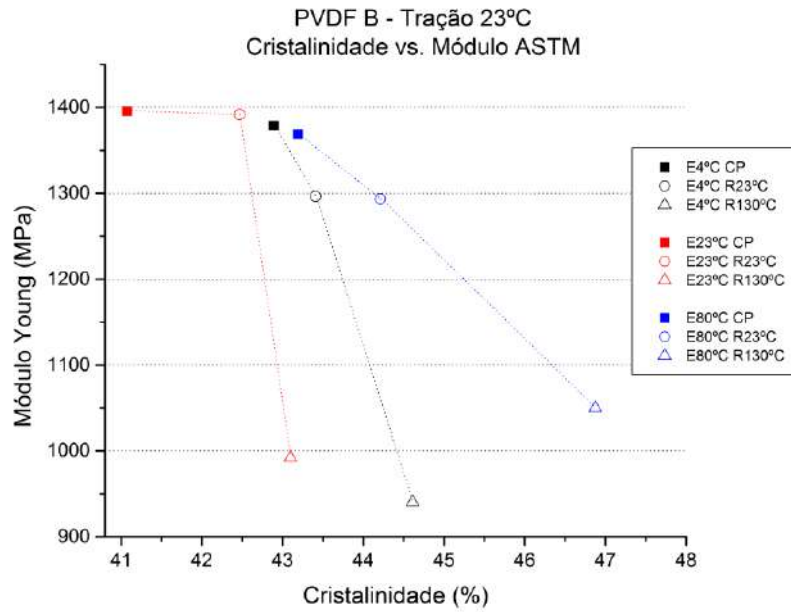


Figura 177 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF B em tração a 23°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

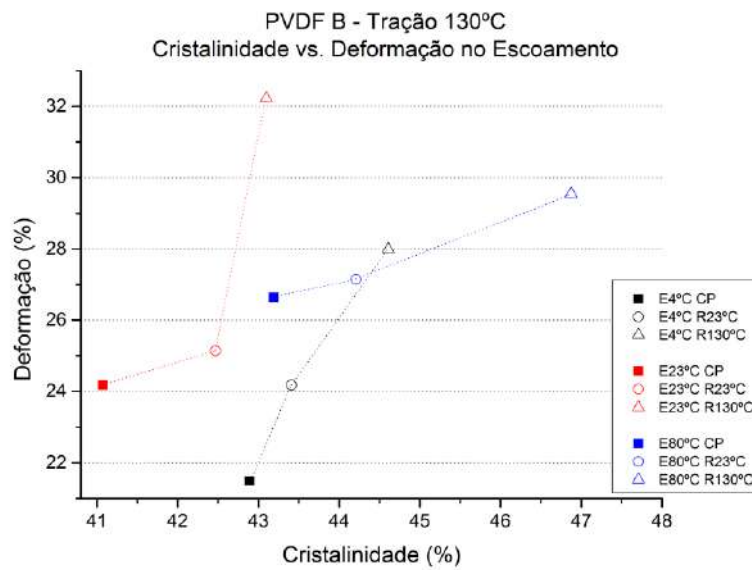


Figura 178 - Correlação entre deformação no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

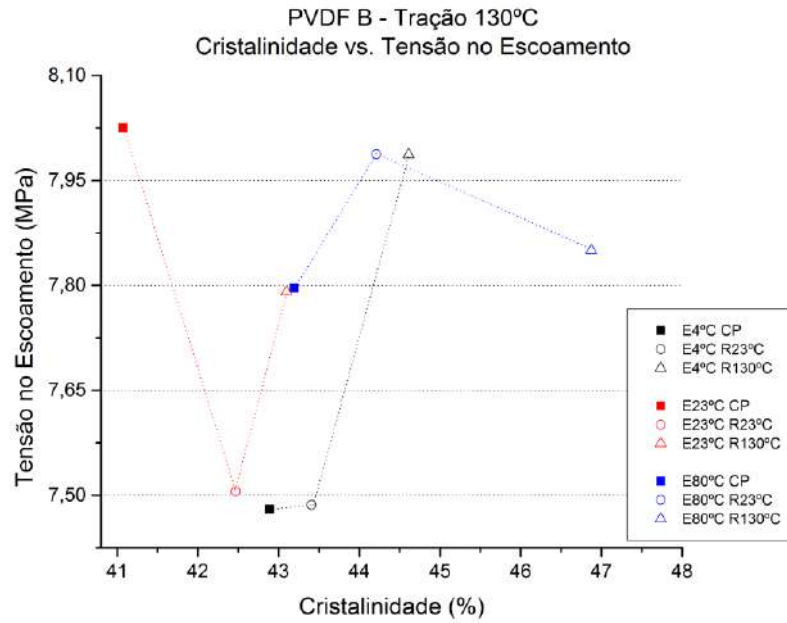


Figura 179 - Correlação entre tensão no escoamento e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

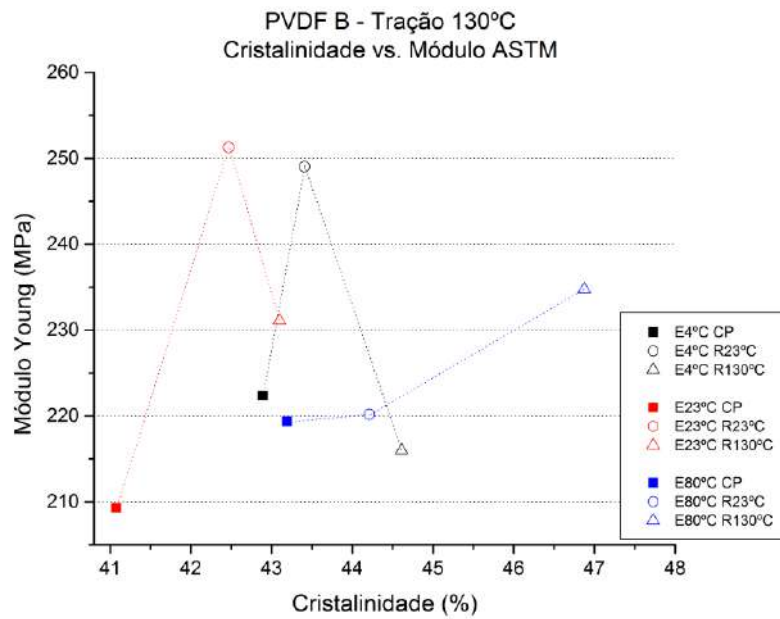


Figura 180 - Correlação entre módulo elástico e cristalinidade do PVDF B em tração a 130°C em todas as condições de estudo deste trabalho.

Tração 23°C

PVDF A

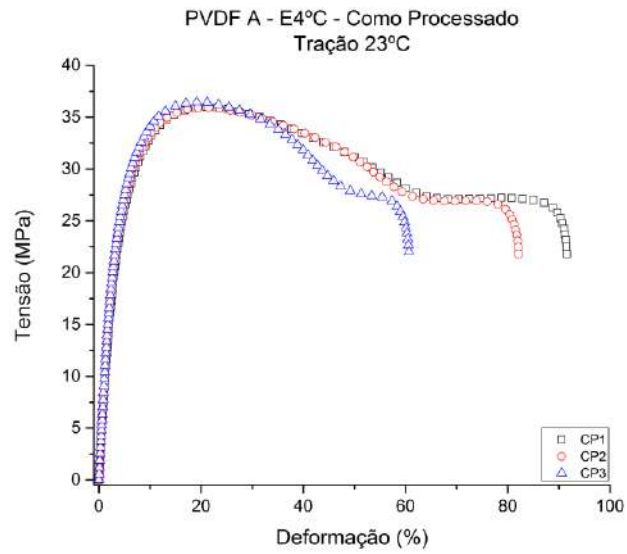


Figura 181 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C CP.

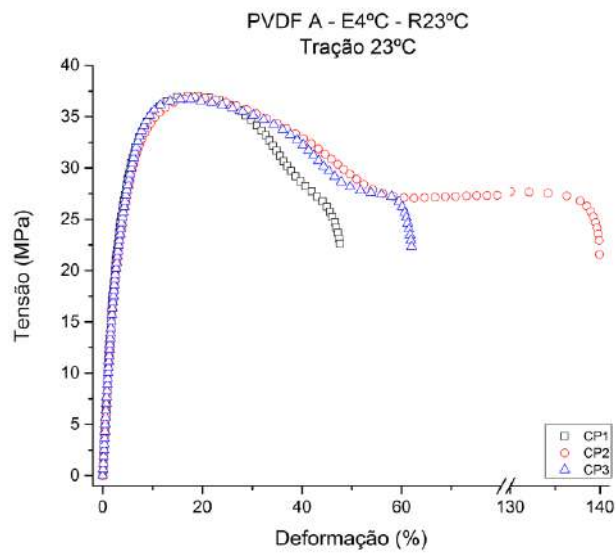


Figura 182 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C R23°C.

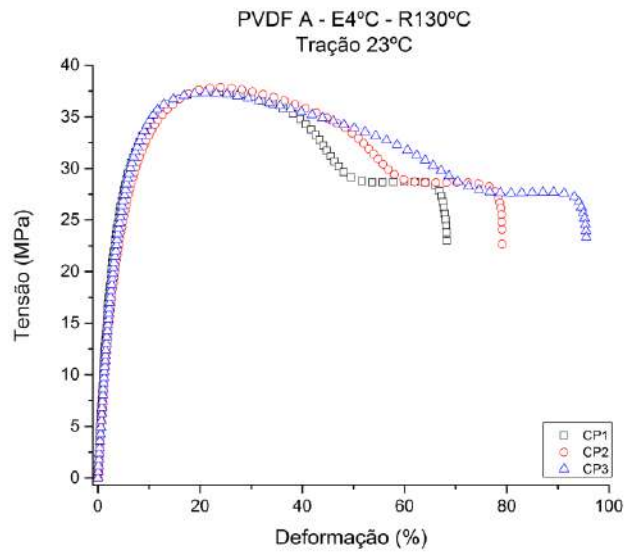


Figura 183 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E4°C R130°C.

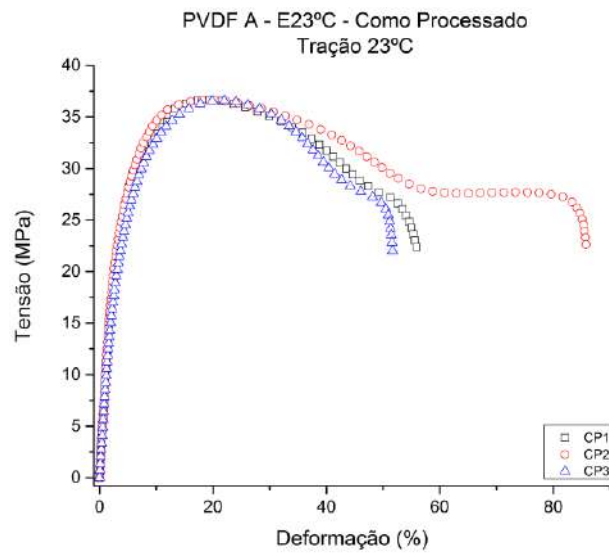


Figura 184 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C CP.

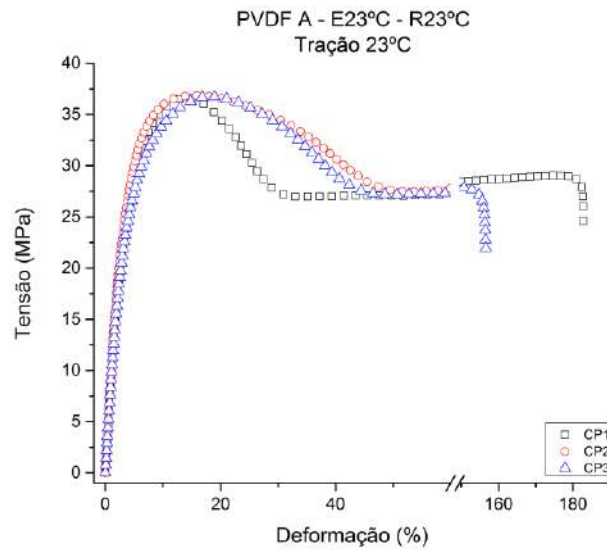


Figura 185 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C R23°C.

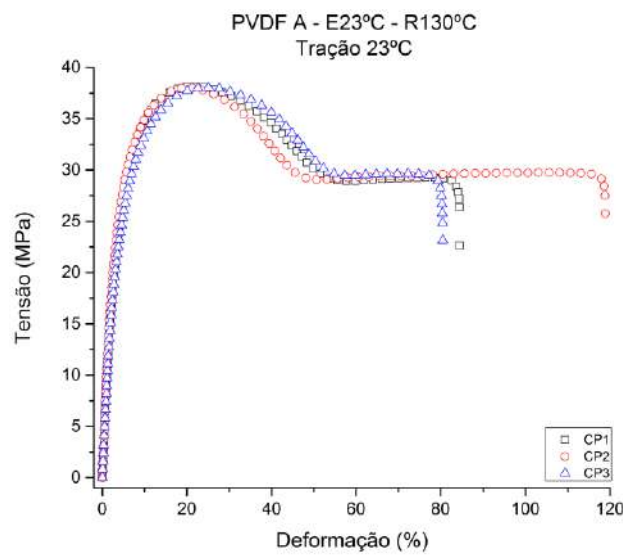


Figura 186 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E23°C R130°C.

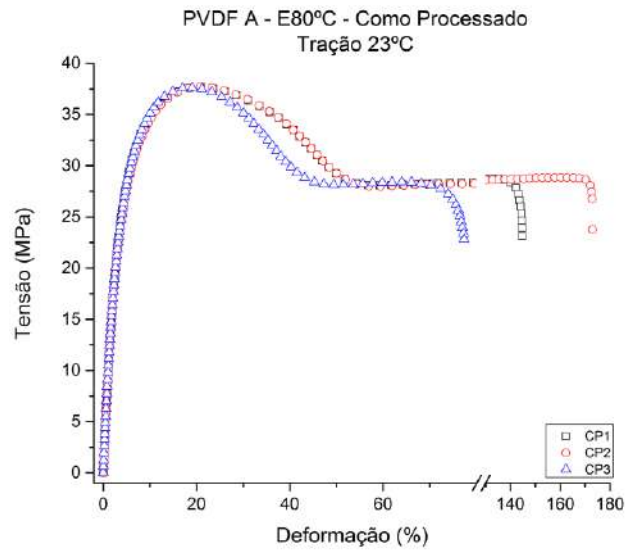


Figura 187 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C CP.

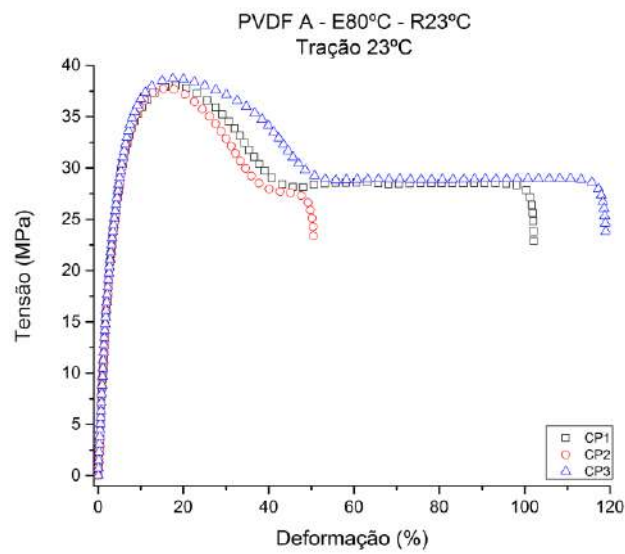


Figura 188 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C R23°C.

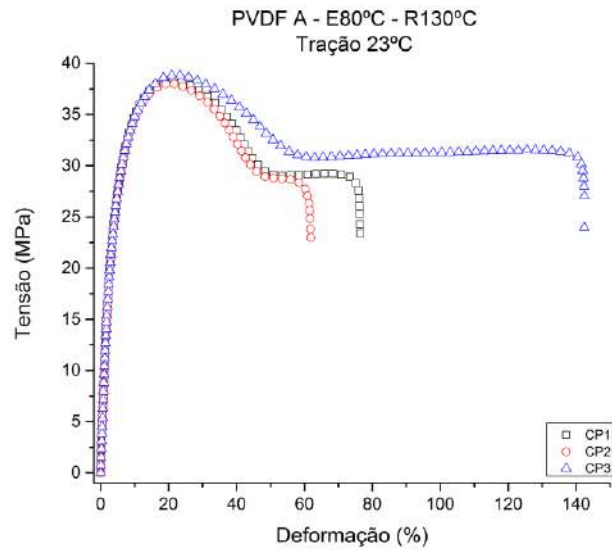


Figura 189 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 23°C para a condição E80°C R130°C.

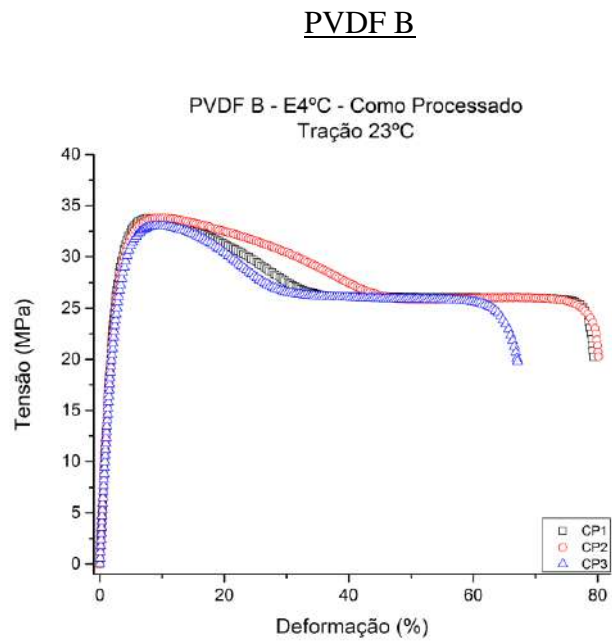


Figura 190 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C CP.

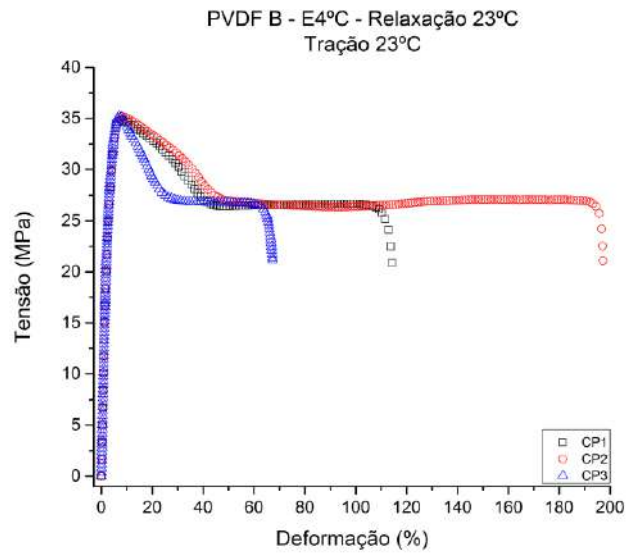


Figura 191 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C R23°C.

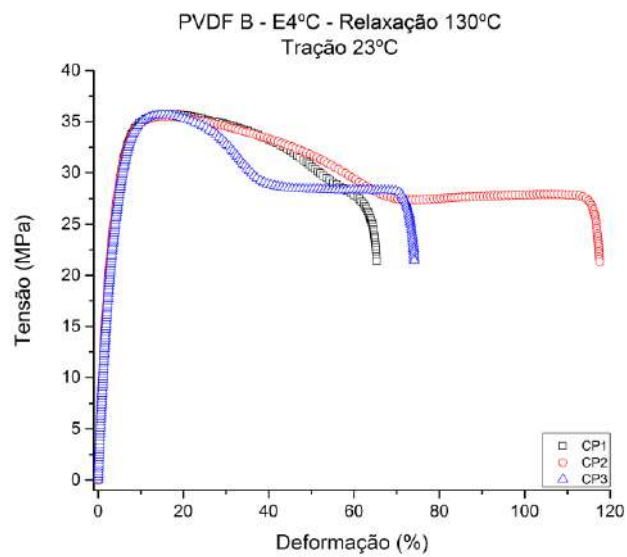


Figura 192 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E4°C R130°C.

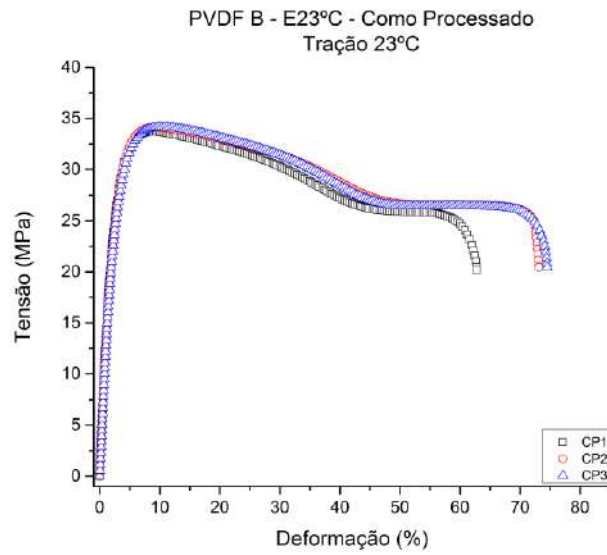


Figura 193 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C CP.

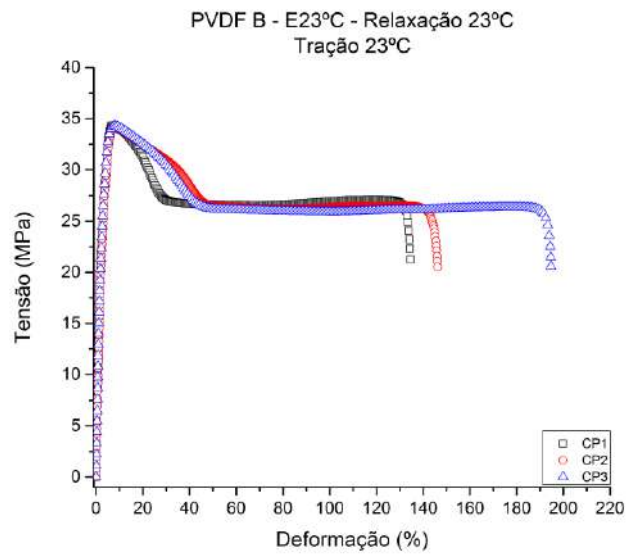


Figura 194 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C R23°C.

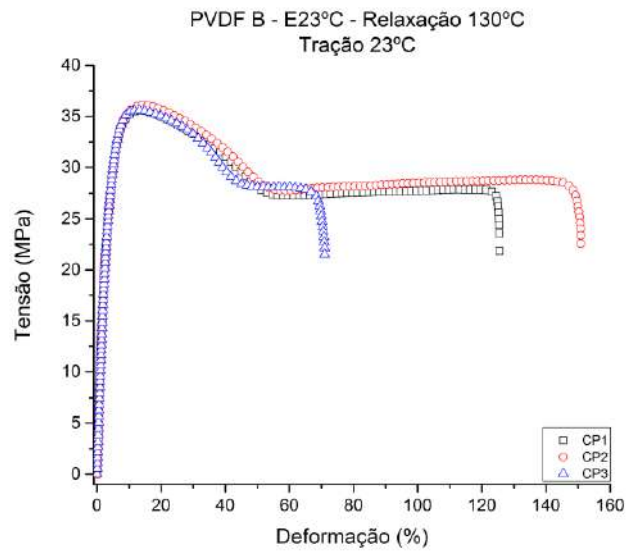


Figura 195 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E23°C R130°C.

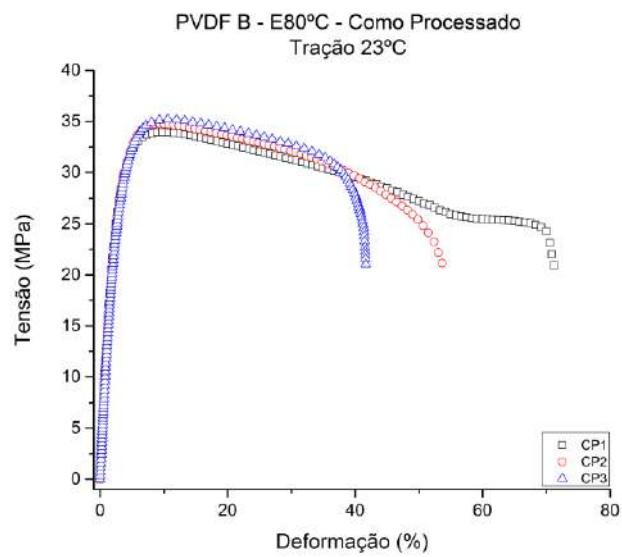


Figura 196 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C CP.

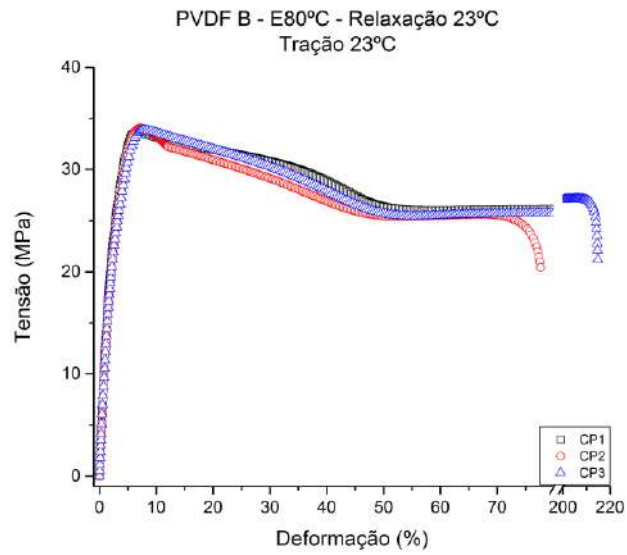


Figura 197 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C R23°C.

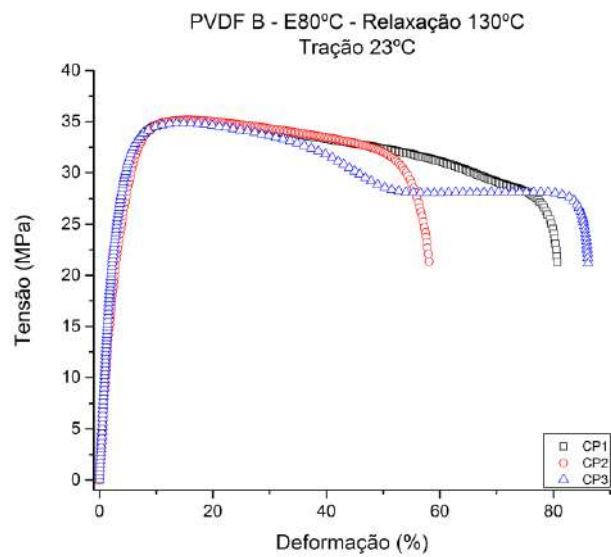


Figura 198 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 23°C para a condição E80°C R130°C.

Tração a 130°C

PVDF A

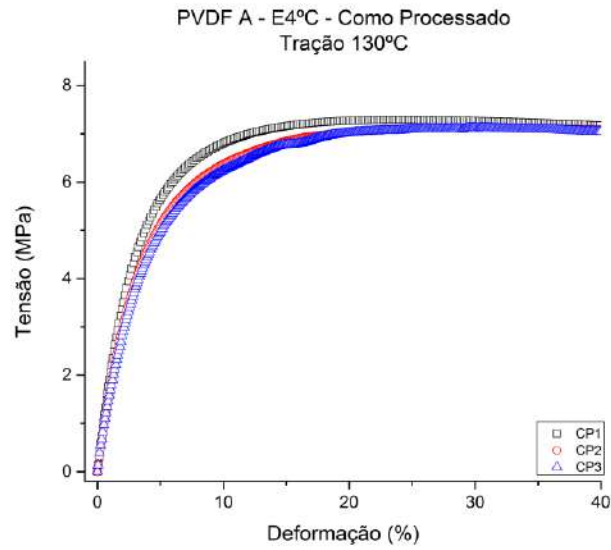


Figura 199 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C CP.

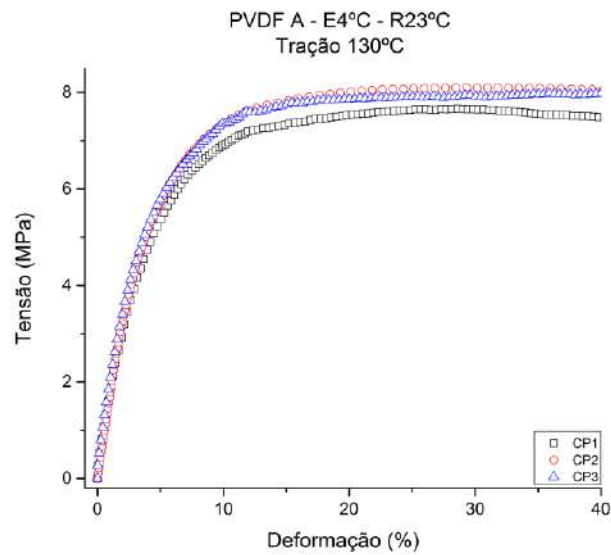


Figura 200 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C R23°C.

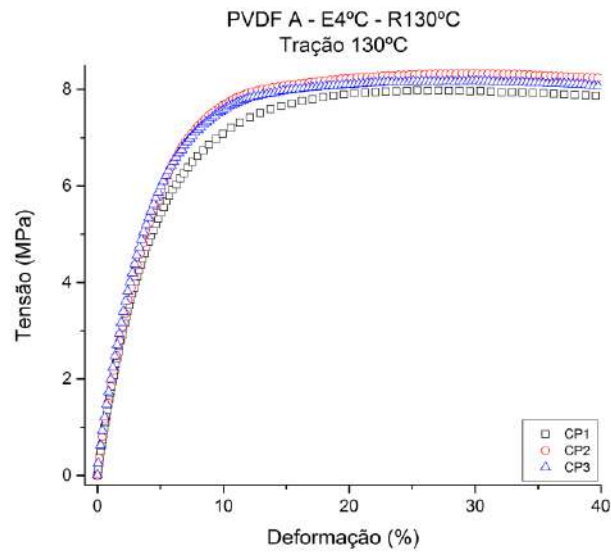


Figura 201 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E4°C R130°C.

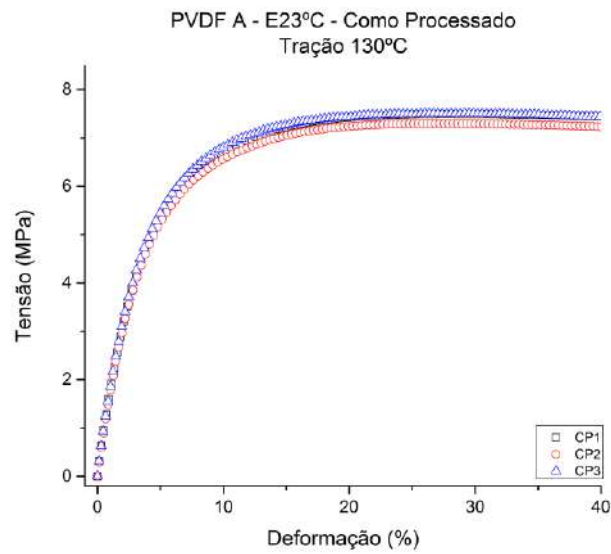


Figura 202 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C CP.

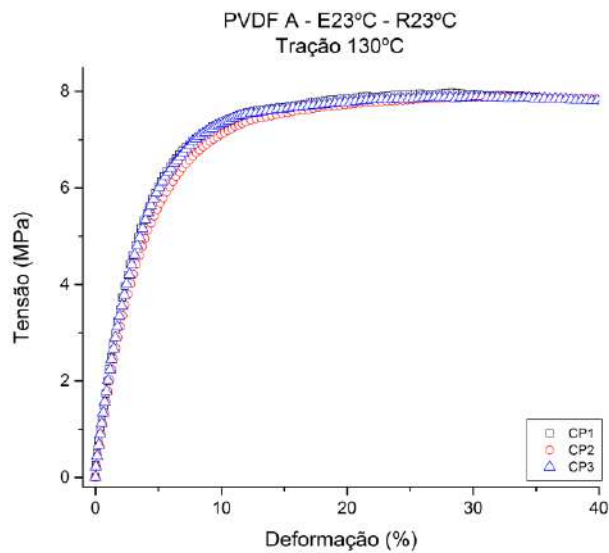


Figura 203 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C R23°C.

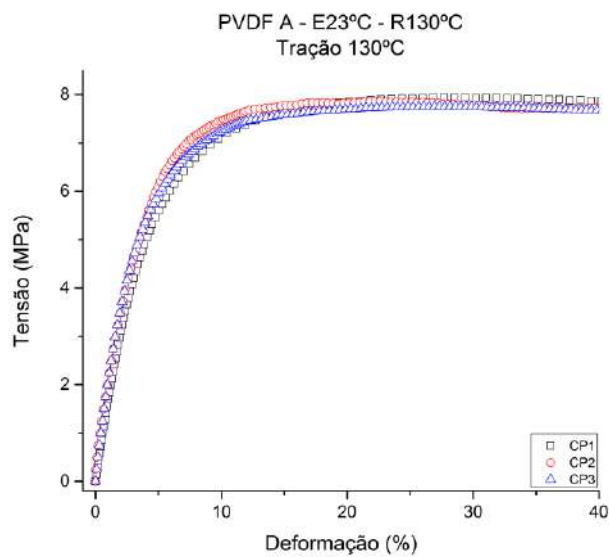


Figura 204 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E23°C R130°C.

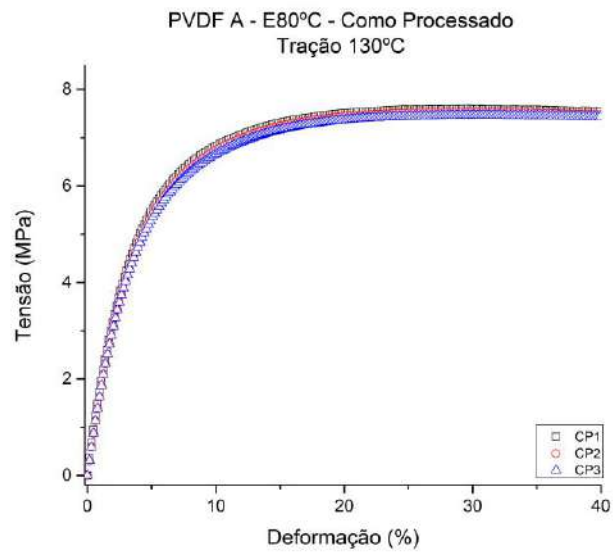


Figura 205 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C CP.

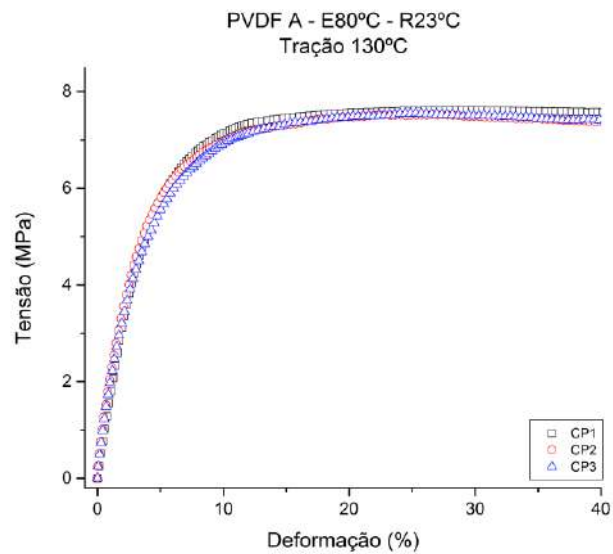


Figura 206 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C R23°C.

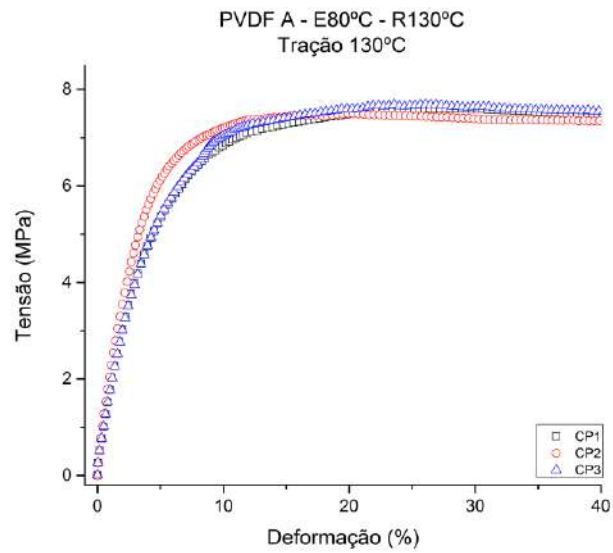


Figura 207 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF A em tração a 130°C para a condição E80°C R130°C.

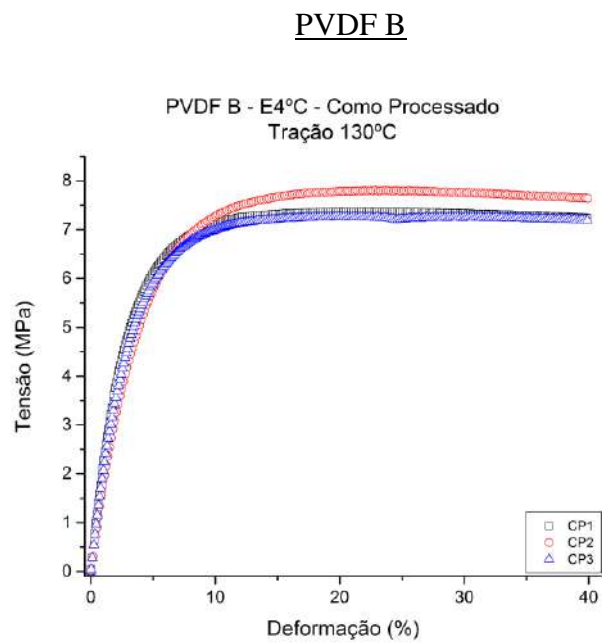


Figura 208 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C CP.

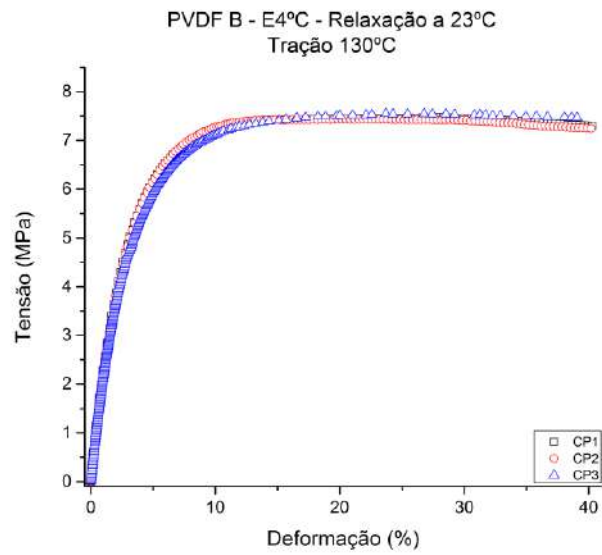


Figura 209 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C R23°C.

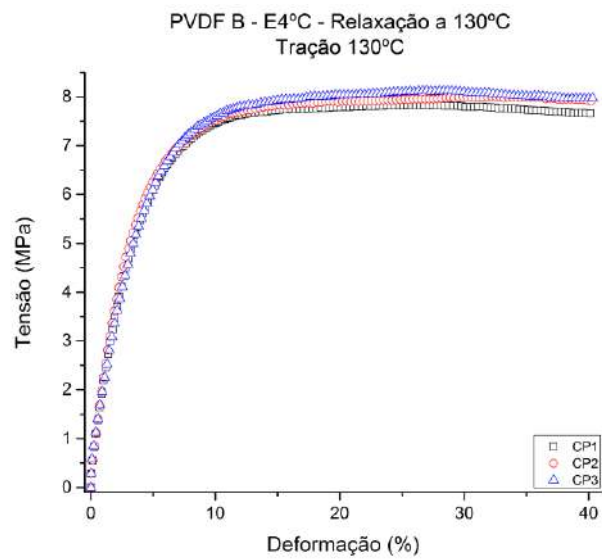


Figura 210 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E4°C R130°C.

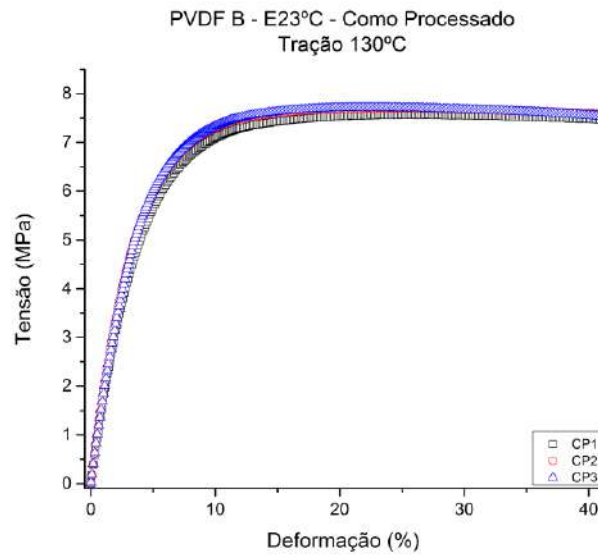


Figura 211 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E23°C R23°C.

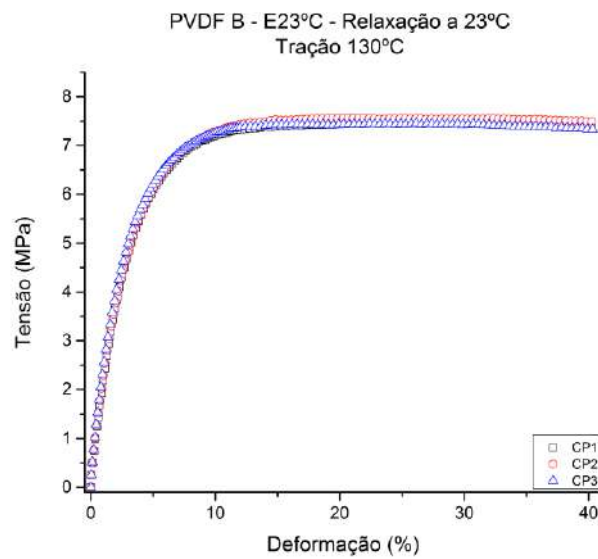


Figura 212 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E23°C R130°C.

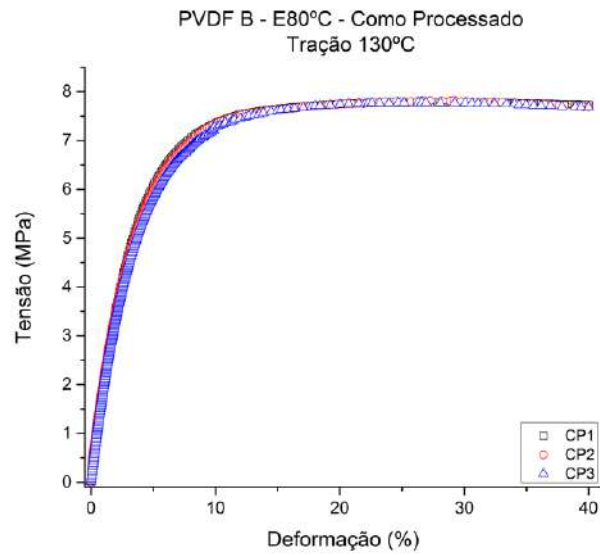


Figura 213 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C CP.

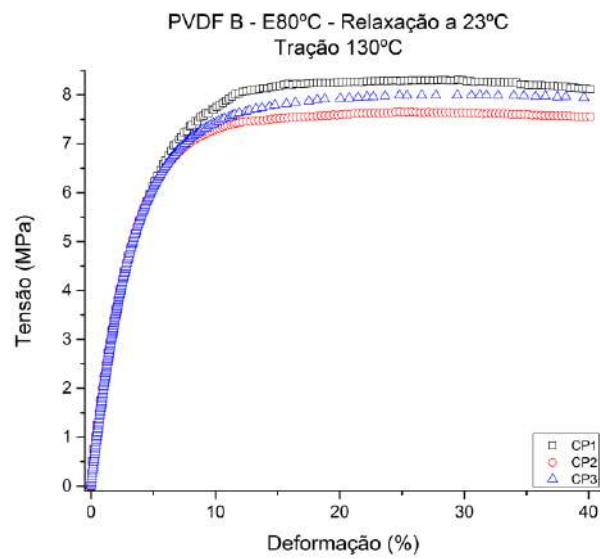


Figura 214 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C R23°C.

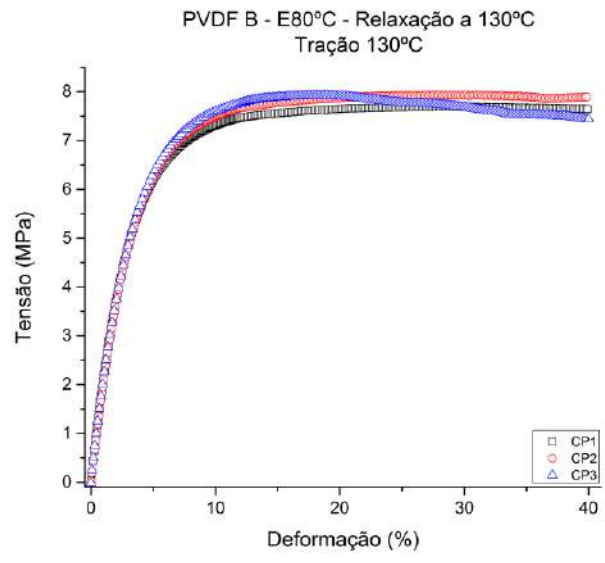


Figura 215 - Curvas tensão vs. deformação dos CPs de PVDF B em tração a 130°C para a condição E80°C R130°C.