

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROJETO DE FINAL DE CURSO

Autor: Ricardo Padua Cordeiro

**AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE PVDF HOMOPOLÍMERO VIA
MOLDAGEM POR COMPRESSÃO PARA DIFERENTES CONDIÇÕES DE
RESFRIAMENTO.**

Aprovada por:

Prof^ª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Rossana Mara da S. Moreira Thiré, D.Sc.

Geovanio Lima de Oliveira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2010

CORDEIRO, RICARDO PADUA

Avaliação do processamento de PVDF homopolímero via moldagem por compressão para diferentes condições de resfriamento.
[Rio de Janeiro] 2010

Engenharia Materiais

Projeto de Final de Curso

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. PVDF
 2. Processamento
 3. Propriedades Mecânicas
 4. DRX
- I. COPPE/UFRJ

Aos meus pais, Newton e Lucia, e a minha amada irmã Renata.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a toda minha família pelo grande incentivo, apoio e compreensão. Principalmente aos meus pais, minha avó e minha irmã por me aturarem diariamente e me darem força.

Assim como meus familiares, não poderia esquecer os meus irmãos de cada dia, meus amigos (professores, alunos, ex-alunos, técnicos e funcionários) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ e a todas as pessoas envolvidas no programa de Integridade Estrutural em Instalações da Indústria do Petróleo da ANP (PRH 35 – ANP) por toda sua ajuda.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela ajuda financeira por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 35-ANP).

Aos meus professores Célio e Marysilvia pela orientação neste projeto e a todos os amigos - Geovanio, Jeremias, Viviane, Rodrigo, Felipe - que fiz durante minha passagem pelo LABPOL/COPPE/UFRJ.

Aos meus grandes amigos de jornada, Lucas, Marco Polo, Mazzei, Muri, Nery, Samanta, Victor Gomes e Victor Menezes por me acompanharem durante esses anos, mas principalmente por torcerem por mim.

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram durante a execução deste trabalho e a todos que fizeram parte da minha vida.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o processamento, via moldagem por compressão, do fluoreto de polivinilideno (PVDF) material de larga aplicação dado as suas boas propriedades, e que vem ganhando espaço na indústria de petróleo e gás, sendo utilizado como barreira de pressão em dutos flexíveis e na reabilitação de dutos deteriorados de petróleo (*liner*).

As análises foram feitas no PVDF SOLEF® 6010 homopolímero, cedido gentilmente pela Solvay Solexis sob a forma de *pellets*. O material foi processado pelo processo de moldagem por compressão, em moldes, no formato dos corpos de prova de tração para as espessuras de 1 e 3 mm e resfriados a diferentes temperaturas. O polímero posteriormente foi caracterizado através da difração de Raios-X. A integridade mecânica do mesmo foi avaliada através de ensaios de tração em amostras identificadas de acordo com as condições de processo.

Os resultados obtidos mostraram a influência da espessura e da temperatura de resfriamento na formação da porção cristalina do mesmo e o seu efeito no comportamento mecânico do polímero.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)	3
2.1.1 <i>Propriedades</i>	7
2.1.2 <i>Aplicações</i>	12
2.1.3 <i>Processamento</i>	15
2.1.3.1 <i>Moldagem por Compressão</i>	15
2.2 ENSAIO DE TRAÇÃO	17
2.2.1 <i>Materiais Poliméricos</i>	18
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 MATERIAIS	25
3.2 PROCESSAMENTO	25
3.3 ENSAIO DE TRAÇÃO	28
3.4 RAIO-X	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 PROCESSAMENTO	32
4.2 ENSAIO MECÂNICO	32
4.3 RAIO-X	43
5. CONCLUSÕES	47
6. SUGESTÕES	49
7. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas do PVDF. _____	8
Tabela 2. Variação de algumas propriedades com a temperatura para o PVDF. _____	11
Tabela 3. Dimensões para corpos de prova do tipo dog bone. _____	19
Tabela 4. Designações para velocidade de teste. _____	20
Tabela 5. Identificação dos corpos de prova. _____	31
Tabela 6. Tensão máxima para corpos em diferentes posições em uma mesma placa a diferentes temperaturas com espessura de 1 mm. _____	35
Tabela 7. Tensão máxima em diferentes temperaturas com espessura de 1 mm. _____	37
Tabela 8. Tensão máxima para corpos em diferentes posições em uma mesma placa a diferentes temperaturas com espessura de 3 mm. _____	40
Tabela 9. Tensão máxima em diferentes temperaturas com espessura de 3 mm. _____	41
Tabela 10. Módulo de elasticidade e o seu desvio padrão. _____	42
Tabela 11. Resultado da análise de DRX em amostras de PVDF homopolímero com 3 mm de espessura. _____	44
Tabela 12. Taxa de cristalinidade extraída diretamente do DRX para o PVDF com espessura de 3 mm em diferentes temperaturas de resfriamento. _____	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transição entre as diferentes fases do PVDF. _____	5
Figura 2. Fluoreto de vinilideno. _____	6
Figura 3. (a) Duto corroído internamente; (b) Duto protegido pela inserção de liner em seu interior. _____	10
Figura 4. Revestimento polimérico de condutores. _____	13
Figura 5. PVDF utilizado em dutos para sistemas offshore. _____	14
Figura 6. Etapas do processo de moldagem por compressão _____	16
Figura 7. Curva típica de tração para PVDF (homopolímero), de onde podemos extrair para pequenas deformações ($\pm 2\%$), através da tangente, o seu respectivo módulo de elasticidade. _____	21
Figura 8. Equação da lei de Bragg. _____	22
Figura 9. Difratograma de filme de PVDF puro, Forafon® 4000 HD da ATOCHEM. _____	23
Figura 10. Difratograma de Raios-X de filme de (a) PVDF puro, Forafon® 4000 HD da ATOCHEM, e (b-d) filmes modificados com aditivo, todos após tratamento térmico. _____	24
Figura 11. Molde com cinco corpos de prova _____	25
Figura 12. Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A. _____	26
Figura 13. Prensa hidráulica modelo # 3912 da CARVER. _____	27
Figura 14. Banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo – MSM 200/22. _____	28
Figura 15. Máquina de tração modelo INSTRON 5567. _____	29
Figura 16. Corpo de prova de tração ASTM D-638 Tipo V. _____	29

Figura 17. Orientação dos corpos em uma mesma placa. _____	30
Figura 18. Curvas Tensão X Deformação comparando diferentes corpos na mesma placa a diferentes temperaturas de resfriamento para espessura de 1 mm; (a) 20 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C. _____	35
Figura 19. Curva Tensão X Deformação comparando propriedades mecânicas para temperaturas diferente de resfriamento, espessura de 1 mm. _____	37
Figura 20. Curvas Tensão X Deformação comparando diferentes corpos na mesma placa a diferentes temperaturas de resfriamento para espessura de 3 mm; (a) 20 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C. _____	39
Figura 21. Curva Tensão X Deformação comparando propriedades mecânicas para temperaturas diferente de resfriamento, espessura de 3 mm. _____	40
Figura 22. Análise de difração de Raio-X em amostras com 3 mm de espessura resfriados a diferentes temperaturas. _____	44

1. INTRODUÇÃO

A cada ano que passa aumentam os investimentos na indústria de petróleo e gás. Tais investimentos contribuem para que a indústria, que vive em constante expansão, movimente bilhões de dólares e gere uma grande quantidade de novos empregos, e continue sua busca incessante por novas tecnologias.

Nesse processo tecnológico evolutivo, se faz necessário a utilização do que de melhor existe em termos de novos materiais e o contínuo aperfeiçoamento do processamento, tanto dos novos como dos materiais que já vem sendo utilizados.

Estruturas e equipamentos a base de materiais metálicos estão entre os mais utilizados, dado a sua combinação de boas propriedades. Muitas vezes, na indústria petrolífera, tais equipamentos estão em contato com ambientes agressivos na presença de água, oxigênio e íons. Essa combinação, ambiente agressivo e água, resultam no que chamamos de corrosão, gerando perda e degradação de material. Sabendo que quase todos os polímeros têm baixa permeação a espécies corrosivas, materiais poliméricos como fluoreto de polivinilideno (PVDF), poliamida 11 e polietileno, entre outros, dado ao seu baixo peso específico e sua baixa reatividade química, ganham cada vez mais espaço entre os materiais utilizados como barreira à ação desses agentes. Exemplos típicos de aplicação compreendem a camada isolante de “risers” flexíveis, “liners” internos de tubulação, tubos propriamente ditos e etc.

O PVDF, particularmente, que é hoje muito utilizado em tubulações de água e esgoto em diversos países, vem ganhando espaço no setor de Petróleo e Gás em substituição a Poliamida 11 na fabricação de *risers*. A PA-11 que é utilizada em barreira de pressão de dutos flexíveis, perde espaço para o PVDF dado a maior resistência

química deste último a altas temperaturas em comparação com a poliamida 11. O mesmo tende a ser usado em temperaturas entre 80 e 120°C, a poliamida 11 até temperaturas de 80°C e o PE como barreira térmica e anti-corrosiva (temperatura inferior a 50°C) [1].

Devido ao tempo relativamente curto em que o polímero vem sendo usado, o PVDF ainda não foi muito estudado e suas propriedades não são muito conhecidas. Informações da própria indústria de petróleo atentam para as condições de processamento e sua forte dependência com as propriedades finais.

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é otimizar o processamento do fluoreto de polivinilideno (PVDF) homopolímero via moldagem por compressão, bem como avaliar os efeitos das diferentes condições de processamento nas propriedades mecânicas em tração do material. Também, dentro de um processo investigativo, será avaliado o efeito da temperatura de resfriamento na formação da porção cristalina do mesmo, tendo em vista que para sua aplicação na indústria de petróleo e gás, o polímero deve ter resistência mecânica compatível com sua solicitação quando em serviço. Este polímero tem boas propriedades químicas e mecânicas, e é tipicamente utilizado nesse setor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

Fluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero semicristalino com uma grande gama de aplicação, dadas suas boas propriedades intrínsecas que serão discutidas posteriormente nos tópicos que seguem. O polímero tem grau de cristalinidade que varia entre 35 e 65%, dependendo do seu histórico térmico, o que torna o material apto a aplicações estruturais [1], [2], [3].

Assim como muitos polímeros, o PVDF tem duas fases amorfas distintas, uma chamada de fase amorfa livre e a outra de fase amorfa restrita, sendo essa restrição dada pela porção cristalina que impede a movimentação da parte amorfa. Sua fase amorfa livre possui transição vítrea abaixo da temperatura ambiente (aproximadamente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), já para sua fase amorfa restrita essa transição não é bem definida, tendo em vista que essa transição pode ser confundida com alguma mobilidade de defeito cristalino e varia com o grau de cristalinidade. Essas transições térmicas são caracterizadas por um aumento de mobilidade e a movimentação das cadeias poliméricas enoveladas, o que torna o material bem flexível a temperatura ambiente.

O mesmo apresenta uma peculiaridade, o polimorfismo, ou seja, dependendo das condições de cristalização, o polímero pode apresentar quatro diferentes estruturas cristalinas denominadas fases α , β , γ e δ . A ocorrência com que aparecem as diferentes fases do PVDF deve-se a tratamentos térmicos, elétricos ou mecânicos, podendo através do controle de um processamento adequado obter o polimorfismo desejado para uma

dada aplicação. A fase α , que é apolar e a mais comum devido a sua estabilidade. É formada por uma estrutura monoclinica e pode ser obtida a partir do fundido seguido de um super-resfriamento. A fase β , polar, possui estrutura unitária ortorrômbica que é obtida por conformação mecânica do filme de PVDF na fase α , processo otimizado a 90 °C. Dada a sua elevada atividade piro e piezoelétrica, a fase β é, junto com a fase α , a fase de maior destaque. Outra maneira de se obter a fase β é através de uma solução com dimetil formamida (DMF) ou dimetil acetamida (DMA) em temperatura controlada. Além dessas duas fases tem-se também a fase γ , polar, de estrutura monoclinica, que também pode ser obtida em solução DMF ou DMA para temperaturas maiores que 155 °C ou pela cristalização a partir do fundido a altas pressões. A fase γ apresenta fusão a temperaturas superiores às das fases α e β . Por último tem-se a fase δ que é formado pela aplicação de um alto campo elétrico a fase α , gerando uma estrutura monoclinica polar. O polimorfismo, é ainda hoje muito estudado, assim como o grau de cristalinidade, podendo ser observado por técnicas de calorimetria diferencial de varredura e técnicas de difração de raio-X . Na Figura 1 é mostrado um diagrama com as etapas de transformação entre as fases do polímero [1], [4], [5], [6].

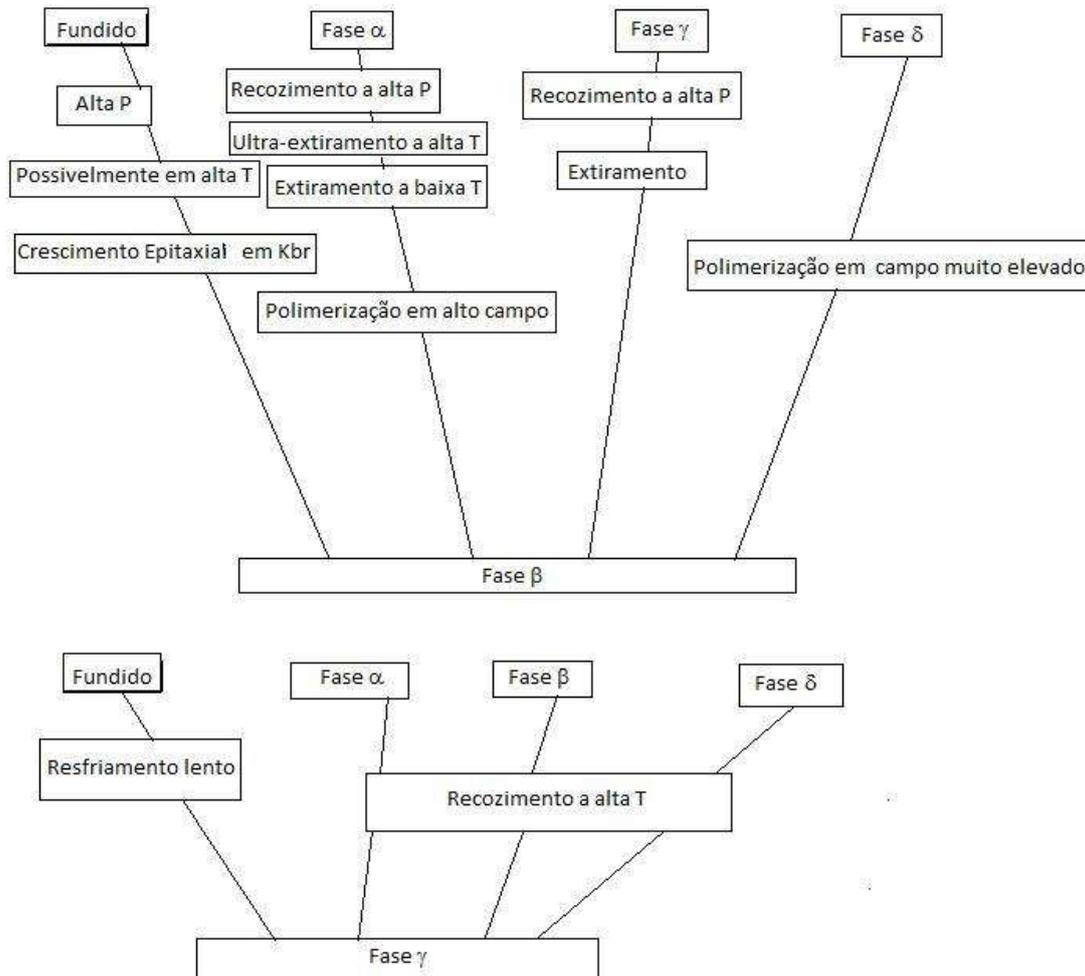


Figura 1: Transição entre as diferentes fases do PVDF [2].

A temperatura de fusão depende de diversos fatores como a pressão em que ocorrem as transformações, assim como o peso molecular e estão intimamente ligados ao processo de polimerização. Para o polímero é comum encontrarmos na literatura algo em torno de 170 °C para sua temperatura de fusão nas condições normais de pressão e temperatura.

Formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno, Figura 2, o PVDF é um composto orgânico formado por flúor e carbono, contendo também

hidrogênio, que se classifica quanto ao seu modo de preparação como polímero de adição. Sua resistência química esta diretamente relacionada à forte ligação formada entre carbono e flúor no polímero [7].



Figura 2: Fluoreto de vinilideno [7].

A morfologia de cristalização do PVDF é esferulítica, onde os esferulitos são formados por regiões cristalinas lamelares, que crescem do centro para as extremidades do esferulito na direção radial, e por regiões amorfas, localizadas entre as lamelas cristalinas dos esferulitos. É polimerizado a partir do monômero via radical livre em emulsão ou suspensão, formando, através de ligações químicas, longas cadeias poliméricas. Tem larga aplicação industrial e pode ser processado por técnicas de extrusão, injeção ou compressão. É de cor opaca quando em estado puro (homopolímero) [1], [6], [8].

Para extrusão, sua temperatura de processo varia entre 230 e 290 °C, e por essa técnica é possível obter superfícies satisfatoriamente lisas pelo controle da taxa de extrusão. No caso da injeção, são utilizadas faixas de temperatura para diferentes regiões no processo, sejam elas: 200 a 300 °C, 230 a 260 °C e 70 a 90 °C respectivamente para a temperatura do cilindro, bico e molde. Já na técnica de compressão o polímero sofre um pré-aquecimento inicial entre 215 a 235 °C e é

transferido para o molde, sob pressão, a uma temperatura de 190 a 195 °C. Posteriormente ao processo de moldagem por compressão, recomenda-se um recozimento das peças moldadas (entre 140 a 150 °C), para a obtenção de uma estabilidade dimensional boa, uma vez que o PVDF tem alta cristalinidade, em comparação com outros polímeros, e pode apresentar alta contração no molde. Dentre os processos descritos anteriormente, deve-se ter cuidado com temperaturas elevadas por longos tempos, por exemplo, 260 °C, uma vez que essa combinação pode deteriorar termicamente o material. Ainda sobre o processamento, para a fabricação de fios isolantes e tubos do polímero, recomenda-se temperar o PVDF em água [5], [9].

O PVDF pode ser copolimerizado, de acordo com as exigências de mercado, para induzir propriedades, como por exemplo, em *risers*, onde para formar o copolímero, o vinilideno entra na reação de obtenção do polímero para aumentar flexibilidade. Tais induções de boas propriedades formam uma área de grande apreço, gerando motivação para novas descobertas de diferentes aplicações para o polímero.

2.1.1 Propriedades

O PVDF é um polímero de alto peso molecular muito utilizado na indústria de petróleo e gás dado a sua excelente resistência química e térmica. Além de apresentar resistência a vários ácidos agressivos e solventes, o polímero também tem boa rigidez e tenacidade, resiste à radiação nuclear e ultravioleta, apresenta estabilidade térmica e tem alta constante dielétrica. É de fácil usinagem e facilmente soldável, podendo se formar

peças acabadas a partir do fundido, como tubos e válvulas. Muito conhecido pela suas propriedades piezo e piroelétricas, vem sendo muito estudado no campo dessas aplicações. A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades físicas e mecânicas do PVDF. Vale lembrar que os valores obtidos para cada propriedade esta intimamente relacionada à maneira como essa medida foi obtida [10].

Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas do PVDF [11].

Propriedades	Valor	Método ASTM
Peso específico	1,75-1,80	D 792
Índice de refração	1,42 nd ²⁵	D 542
Ponto de fusão	154-184 °C	D 3418
Transição vítrea	-40 °C	Dilatometria
Cristalinidade	35-65 %	
Absorção de água	0,04-0,06 %	D 570
Tensão de escoamento	36-59 MPa	D 638
Tensão de ruptura	36-56 MPa	D 638
Elongação na ruptura	25-500 %	D 638
Módulo de Elasticidade		
-em tração	1340-2000 MPa	D638

-em flexão	1200-2200 MPa	D790
-em compressão	850-1275 MPa	D 695
-em torção	550-800 MPa	D 1043
Tenacidade ao impacto (Izod entalhado)	150-530 KJ/m	D 256
Tenacidade ao impacto (Izod não entalhado)	1700-3100 KJ/m	D 256
Dureza (Shore D)	77-80	D 2240
Condutividade térmica	0,1-0,13 W/(m.K)	C 177
Calor específico	1,26-1,42 J(g.K)	DSC
Coefficiente de expansão linear	$7,9-15,7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	D 696
Temperatura de deflexão (1,82 MPa)	112-150 °C	D648
Fragilidade a baixa temperatura	-62 a -64 °C	D 746

Frente a sua boa resistência a produtos químicos e a sua capacidade de operar em uma grande faixa de temperatura sem alteração significativa das suas propriedades, o PVDF é muitas vezes utilizado como revestimento de tubos metálicos, na prevenção contra agentes corrosivos. Outra aplicação do polímero é na recuperação dos dutos, já deteriorados pelo meio corrosivo, através da inserção de um novo tubo, *liner*, dentro do tubo hospedeiro (Figura 3). O polímero apresenta baixa permeação para a maioria dos meios químicos, com exceção dos ácidos a base de cloro, flúor e bromo, como também para o transporte de partículas abrasivas em suspensão, que podem em situações

adversas danificar o mesmo. Essa capacidade de resistir ao meio reforça sua aplicação como camada protetora [12], [13].

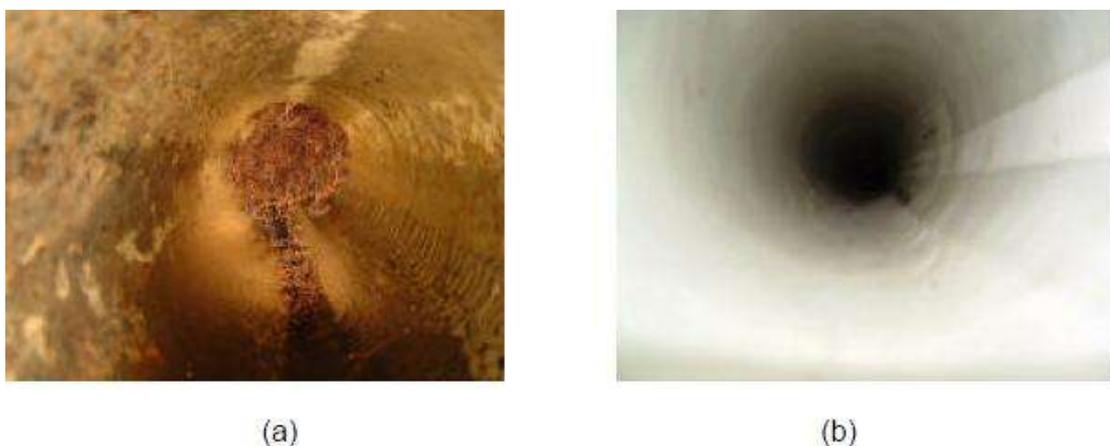


Figura 3: (a) Duto corroído internamente; (b) Duto protegido pela inserção de liner em seu interior [14].

Quando selecionamos um material para determinada aplicação, fatores como disponibilidade, confiabilidade, durabilidade, histórico de desempenho e custo, devem ser levados em conta. Para um bom desempenho na prevenção à corrosão, polímeros a base de flúor estão entre os primeiros da lista de seleção, graças ao seu baixo custo e sua grande disponibilidade quando comparado às ligas metálicas anti-corrosivas [13].

As condições de processo podem favorecer a maior ou a menor concentração de uma fase presente no PVDF, assim como visto anteriormente. Sua forma cristalina também pode influenciar as propriedades finais do polímero, por isso, é aconselhável um controle das condições de fabricação. Logo, propriedades características como o comportamento piezoelétrico, favorecido pela presença da fase β e a fase α , dominante

no PVDF, responsável pela rigidez do polímero, são obtidas por consequência dessas etapas [2].

O peso molecular e a disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e de flúor ao longo da cadeia polimérica produzem efeitos de polaridade que influenciam na resposta eletromecânica do polímero, na sua solubilidade, nas suas propriedades dielétricas e na morfologia dos cristais. A temperatura é função do processamento, além de afetar sensivelmente a distribuição de massa, podendo alterar as propriedades do polímero por exposição a diferentes temperaturas e tratamentos térmicos, caracterizando um processo de degradação de suas propriedades. O tempo de exposição é outro fator determinante para que se acelere esse processo degradativo. Na Tabela 2 podemos ver variação de algumas dessas propriedades com a temperatura [7], [15].

Tabela 2: Variação de algumas propriedades com a temperatura para o PVDF [16].

<i>Módulo de Young</i>		<i>Tensão de escoamento</i>		<i>Deformação de escoamento</i>		<i>Tensão de ruptura</i>		<i>Deformação de ruptura</i>	
<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>	<i>23°C</i>	<i>110°C</i>
785MPa	190MPa	36MPa	11MPa	22%	28%	23MPa	25MPa	63%	420%

2.1.2 Aplicações

Como dito anteriormente o PVDF é um polímero com boas propriedades e requisitado para as mais diversas aplicações. Suas aplicações são favorecidas pela facilidade de processamento na forma de filmes altamente flexíveis, com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, de acordo com as propriedades requeridas, e sua seleção pode ser na forma de homopolímero ou estar associada a uma copolimerização, quando necessário uma combinação de efeitos. Muito utilizado em sistemas de transporte de fluidos, por resistir à ambientes hostis e não contaminar o meio, também encontra aplicação em setores como a indústria de semicondutores, produção farmacêutica, indústria alimentícia, extração e distribuição de petróleo e gás, refino metálico, acabamento superficial e na indústria química entre outras [10].

Reconhecido pela sua incrível propriedade piezoelétrica, não comum na maioria dos polímeros, são incorporados a sensores e dispositivos de atuação entre eles estão dispositivos médicos de instrumentação e computadores. Uma importante área de aplicação de polímeros eletroativos está no campo biomédico, onde os polímeros são explorados como robôs médicos invasivos para diagnóstico e microcirurgia, como implantes atuador para estimular o tecido ao crescimento do osso ou como sensores para monitorar enxertos vasculares e para evitar bloqueios [10], [15].

O polímero tem na indústria de semicondutores aplicação como isolamento primário de espessura fina e como capa de instalação elétrica industrial (Figura 4), dado ao seu alto coeficiente dielétrico e suas boas propriedades mecânicas e térmicas. Está presente na indústria alimentícia, na área de embalagens, devido as suas boas propriedades de permeação, onde se exige o mínimo de permeação de moléculas do

ambiente para o produto (ou vice versa) para evitar contaminação. Pode ser modificado por tratamentos químicos e formar uma membrana de uma gama incrível de uso final, entre eles a purificação de água, tratamento médico, a separação de gás, filtrar alimentos e bebidas, separadores de bateria e membranas de combustível [10], [17], [18].



Figura 4: Revestimento polimérico de condutores [10].

Em processos como moldagem ou extrusão, perfis de superfície lisa de todos os tipos podem ser obtidos por extrusão do polímero a taxas satisfatórias, tais como: tarugos, placas, filmes, tubos e etc. O PVDF pode ser usado ainda na preparação e aplicação de recobrimentos [11].

Sistemas de transporte de fluidos tem sido um grande mercado para produtos de PVDF, o seu uso é tanto, que no setor petroquímico é utilizado em tubos flexíveis multicamadas (Figura 5), como *risers* e linhas de fluxo, que trazem o petróleo bruto ou o gás natural no fundo dos poços em alto mar até os campos de petróleo *offshore*. Nesses casos as condições de serviço são severas e a capacidade que o polímero tem de

acomodar deformações e resistir quimicamente a ambientes agressivos, o tornam uma boa escolha. Desde os anos 90 o mesmo é usado como barreira interna para fluido a temperaturas até cerca de 130 °C e pressões até 500 bars nessas estruturas multicamadas [1], [10], [19].



Figura 5: PVDF utilizado em dutos para sistemas offshore [10].

Discutiu-se anteriormente a transição entre as diferentes fases do PVDF e os seus processos de obtenção. Essas transições entre as fases têm efeito direto nas propriedades finais do polímero e consecutivamente em suas aplicações. Por tanto, é essencial que antes de tudo se conheçam as fases do polímero e suas transições para que futuramente se obtenha a propriedade desejada para o processamento escolhido.

2.1.3 Processamento

Os materiais plásticos são hoje fabricados para uma enorme gama de finalidades e com grande variedade de formas geométricas. Para um projeto adequado, visando o melhor aproveitamento de suas boas propriedades, é comum o controle do processo de obtenção do polímero e a correta escolha da técnica de conformação do mesmo. Materiais poliméricos são em geral conformados através de processos de moldagem a quente ou por extrusão.

Como já foi dito antes, o PVDF é normalmente processado segundo técnicas de extrusão, injeção ou compressão. Além disso, entre os processos de conformação se encontra, ainda, a colagem, e eventualmente o polímero também pode ser soldado.

2.1.3.1 Moldagem por Compressão

O processo de moldagem por compressão consiste em um dos principais processos aplicados a termoestáveis. Este processo se baseia em uma sequência de etapas cujo início é a montagem em duas partes de um molde em uma prensa. Esse molde é aquecido até a temperatura específica para o serviço, que depende do material a ser processado. Em seguida, deposita-se o material de moldagem, em forma de pó, flocos, esferas, tabletes ou pré-formas sobre a cavidade do molde inferior. A prensa é

então acionada de modo que os moldes incidam um contra o outro, aumentando progressivamente a pressão exercida sobre o material a ser moldado [20].

Passando o tempo de cura, a prensa é acionada, abrindo o molde e assim o material é extraindo. Esse tempo de cura também depende do material a ser processado. Na Figura 6 podemos ver uma sequência com as etapas de moldagem por compressão [20].

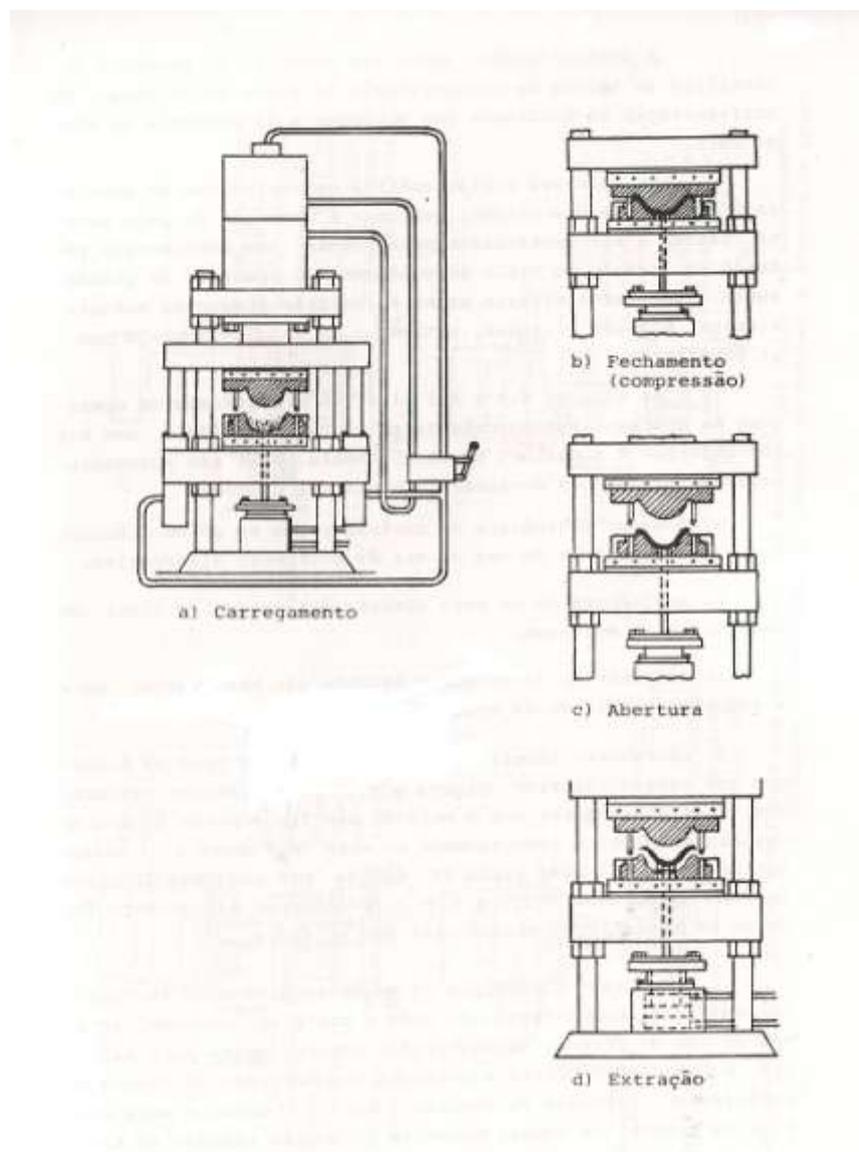


Figura 6: Etapas do processo de moldagem por compressão [20].

2.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Muitos materiais, quando em serviço, estão sujeitos a solicitações mecânicas. Em tais situações é necessário conhecer as características do material e prevenir o mesmo de esforços mecânicos excessivos a fim de evitar que ele frature. O comportamento mecânico do material reflete a sua resposta ou deformação a uma solicitação de carga. Entre as propriedades mecânicas de um material estão: dureza, ductilidade, rigidez, entre outros.

Para medir as propriedades mecânicas dos materiais em geral são executados experimentos em laboratórios, cuidadosamente preparados, que reproduzem o mais próximo possível as condições em serviço. Um desses experimentos é o ensaio mecânico de tração. Este tipo de ensaio é projetado para produzir dados de propriedades para solicitações de carga em tração para materiais. Nesse tipo de ensaio, uma amostra é deformada, geralmente até a fratura, sob a aplicação de uma carga gradativamente crescente, aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova. Tais dados são úteis para se caracterizar qualitativamente o desempenho e investigar o seu desenvolvimento [21].

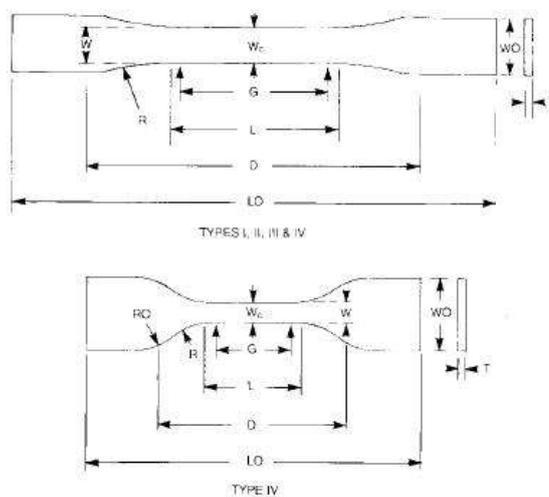
Para garantir que pessoas em diferentes lugares possam comparar resultados e que os mesmos sejam confiáveis, foram gerados padrões de ensaio com métodos e procedimentos de obtenção dessas medidas, que são frequentemente coordenados por sociedades profissionais como, por exemplo, ASTM, ISO, DIN, entre outras [21].

2.2.1 Materiais Poliméricos

Propriedades de tração podem fornecer dados úteis para fins de propriedades de materiais de engenharia. Para polímeros essas informações são também valiosas e cuidados na realização dos ensaios se fazem necessário. Materiais poliméricos têm alta sensibilidade a taxa de esforço e as condições ambientais, por isso testes em condições muito adversas daquelas especificadas em normas devem ser desprezados [21], [22].

Dos cuidados que devemos ter para se obter resultados comparativos de materiais, podemos citar o maior cuidado quando na confecção dos corpos de prova, que para os polímeros em geral é o tipo gravata (dog bone), cujo seu enquadramento e suas dimensões devem estar em acordo com as normas em vigor. Na Tabela 3 podemos ver um exemplo de dimensões adotadas pela norma ASTM D-638, os parâmetros necessários para a definição do tipo ao qual ocorre esse enquadramento estão também indicados na tabela abaixo [22].

Tabela 3: Dimensões para corpos de prova do tipo dog boné segundo ASTM D-638 [22].



Specimen Dimensions for Thickness, T , mm [in.]^A

Dimensions (see drawings)	7 [0.28] or under		Over 7 to 14 [0.28 to 0.55], incl		4 [0.16] or under		Tolerances
	Type I	Type II	Type III	Type IV ^B	Type V ^{C,D}		
W —Width of narrow section ^{E,F}	13 [0.50]	6 [0.25]	19 [0.75]	6 [0.25]	3.18 [0.125]	± 0.5 [± 0.02] ^{B,C}	
L —Length of narrow section	57 [2.25]	57 [2.25]	57 [2.25]	33 [1.30]	9.53 [0.375]	± 0.5 [± 0.02] ^C	
WO —Width overall, min ^G	19 [0.75]	19 [0.75]	29 [1.13]	19 [0.75]	...	+ 6.4 [+ 0.25]	
WO —Width overall, min ^G	9.53 [0.375]	+ 3.18 [+ 0.125]	
LO —Length overall, min ^H	165 [6.5]	183 [7.2]	246 [9.7]	115 [4.5]	63.5 [2.5]	no max [no max]	
G —Gage length ^F	50 [2.00]	50 [2.00]	50 [2.00]	...	7.62 [0.300]	± 0.25 [± 0.010] ^C	
G —Gage length ^F	25 [1.00]	...	± 0.13 [± 0.005]	
D —Distance between grips	115 [4.5]	135 [5.3]	115 [4.5]	65 [2.5] ^J	25.4 [1.0]	± 5 [± 0.2]	
R —Radius of fillet	76 [3.00]	76 [3.00]	76 [3.00]	14 [0.56]	12.7 [0.5]	± 1 [± 0.04] ^C	
RO —Outer radius (Type IV)	25 [1.00]	...	± 1 [± 0.04]	

Corpos de prova processados a partir de chapas ou placas devem ter a espessura da placa ou da chapa da qual foi extraído e seus outros parâmetros devem estar de acordo com os valores encontrados em tabela para o tipo de corpo de prova em estudo. O numero de corpos de prova testados deve ser de no mínimo cinco para materiais isotrópicos, como o PVDF homopolímero, para avaliar a reprodutibilidade. Os corpos cujo teste apresentar quebra em algum defeito ou que apresente quebra fora da área da seção transversal devem ser descartadas [22].

Das condições de teste, além das condições ambientais citadas anteriormente, deve-se observar a velocidade de teste de acordo com a [Tabela 4](#).

Tabela 4: Designações para velocidade de teste [22].

Classification ^a	Specimen Type	Speed of Testing, mm/min [in./min]	Nominal Strain ^c Rate at Start of Test, mm/min - min [in./in. - min]	
Rigid and Semirigid	I, II, III rods and tubes	5 [0.2] = 25 %	0.1	
		50 [2] = 10 %	1	
	IV	500 [20] = 10 %	10	
		5 [0.2] = 25 %	0.15	
	V	50 [2] = 10 %	1.5	
		500 [20] = 10 %	15	
	Nonrigid	III	1 [0.05] = 25 %	0.1
			10 [0.5] = 25 %	1
		IV	100 [5] = 25 %	10
			50 [2] = 10 %	1
IV		500 [20] = 10 %	10	
		50 [2] = 10 %	1.5	
500 [20] = 10 %	15			

^a Select the lowest speed that produces rupture in 1/2 to 5 min for the specimen geometry being used (see 8.2).

^b See Terminology D 883 for definitions.

^c The initial rate of straining cannot be calculated exactly for dumbbell-shaped specimens because of extension, both in the reduced section outside the gage length and in the fillets. This initial strain rate can be measured from the initial slope of the tensile strain-versus-time diagram.

Para se avaliar as propriedades mecânicas de um material, a avaliação do seu limite elástico é de extrema relevância. No caso dos polímeros a existência de um verdadeiro limite elástico é discutível, módulo de elasticidade, assim como sua definição aceita para descrever a rigidez. A tensão exata característica do estiramento dos materiais plásticos são altamente dependentes de fatores como a taxa de aplicação de tensão, temperatura, histórico anterior do corpo de prova, etc, no entanto, curvas tensão-deformação para os plásticos, determinadas conforme descrito no presente método de ensaio, quase sempre mostram uma região linear em baixas tensões, e uma reta tangente a esta parte da curva, é uma das maneiras que permitem o cálculo de um valor representativo que define o módulo de elasticidade (Figura 7). Essa constante é útil se mantiver a sua natureza e sua dependência do tempo, temperatura e fatores semelhantes [21], [22].

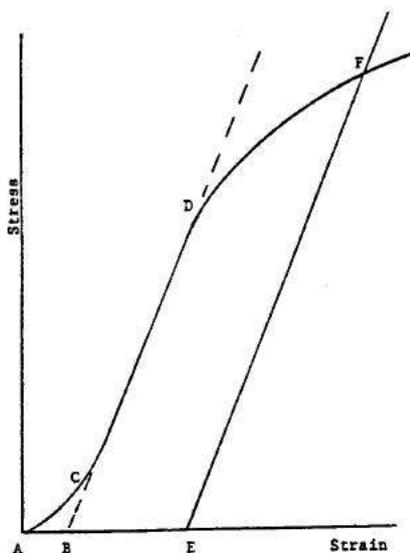


Figura 7: Curva típica de tração para PVDF (homopolímero), de onde podemos extrair para pequenas deformações ($\pm 2\%$), através da tangente, o seu respectivo módulo de elasticidade [22].

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X é um dos principais métodos analíticos para análise estrutural baseado em raios-X. O método consiste na geração desses raios pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia, que ao se chocarem provocam a emissão de fótons de radiação X. Encontra aplicação em diferentes campos, particularmente na engenharia e na ciência dos materiais, bem como na geociência, entre outros. Dado o fenômeno da difração de raios-X, é possível estudar materiais a nível atômico, desvendando e estudando sua estrutura [23], [24].

Sua característica (intensidade e comprimento de onda) depende do alvo que esta sendo bombardeado, sendo sua intensidade afetada apenas pela posição dos átomos na

célula unitária sem mudança de direção. Esses choques entre o raio emitido e o refletido ocorrem de maneira elástica, sem perda de energia [23].

Sabe-se que os átomos são distribuídos no espaço e essa distribuição é de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, isso faz com que os diversos planos cristalinos tenham diferentes intensidades difratadas. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, diferentes planos cristalinos irão difratar em diferentes ângulos de acordo com a lei de Bragg (Figura 8). Essa condição imposta pela lei de Bragg está relacionada com a diferença de caminho percorrido pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Por isso um espectro de emissão apresenta para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente [24], [25].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Figura 8: Equação da lei de Bragg [24].

O princípio consiste na liberação, na forma de fotoelétron, dos elétrons da camada K, próxima ao núcleo, de um átomo do material ao serem atingidos pelo feixe de elétrons com alta energia, deixando assim uma vacância que irá ser ocupada por outro elétron de uma camada L mais externa, liberando energia na forma de fóton de raios-X. A energia desse fóton depende da diferença de energia entre as duas camadas. Já que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia [25].

Diversos experimentos envolvendo o PVDF e a difração de raios-X já foram realizados a fim de estudar o polímero em relação a sua estrutura cristalina. ZUCOLOTTO ao realizar a difração de raios-X de filme de PVDF puro, Forafilon®

4000 HD da ATOCHEM, logo após a etapa de prensagem, pode gerar o difratograma da Figura 9 [26].

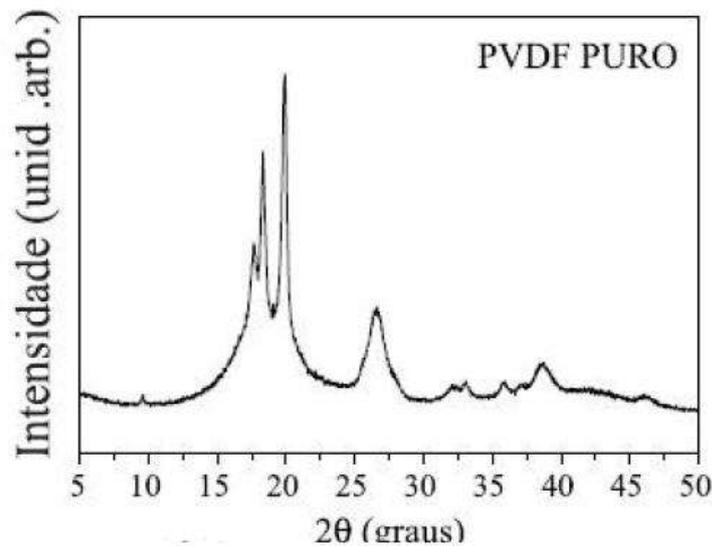


Figura 9: Difratograma de filme de PVDF puro, Foraflon® 4000 HD da ATOCHEM [26].

O difratograma apresentado na Figura 9, referente ao filme de PVDF puro, mostra que este se encontra na fase α , apresentando picos cristalinos nas posições 2θ iguais a 17,5; 18,4; 20 e 26,5°, característicos dessa fase [26].

Ainda sobre a difração de raios-X em filmes de PVDF, ZUCOLOTTO realizou ainda difração em filmes de PVDF modificados e tratados termicamente (Figura 10), seus resultados mostraram diminuição da intensidade dos picos com o aumento da porcentagem do modificador. Para esse cenário fica caracterizado a substancial redução relativa de cristalinidade [26].

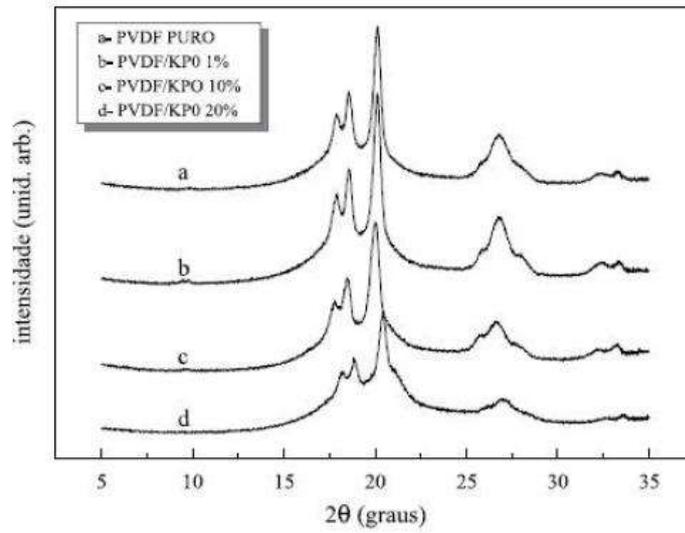


Figura 10: Difratoograma de Raios-X de filme de (a) PVDF puro, Forafilon® 4000 HD da ATOCHEM, e (b-d) filmes modificados com aditivo, todos após tratamento térmico [26].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o presente trabalho foi utilizado PVDF homopolímero, SOLEF® 6010, fabricado e gentilmente cedido pela Solvay Solexis, em forma de *pellets*. Segundo o fabricante, o material possui índice de fluidez (MFI) de 6g/10 min (ASTM D 1238/230 °C-5 kg) e é muito utilizado em perfis extrudados, como na fabricação de tubos, onde é exigido um rigoroso controle da superfície de acabamento.

3.2 PROCESSAMENTO

O polímero, como recebido, foi processado em moldes (Figura 11), preparados especialmente no formato dos corpos de tração de 1e 3 mm de espessura, sob temperatura de 240 °C (graus) e resfriados, a partir do fundido, em diferentes temperaturas.

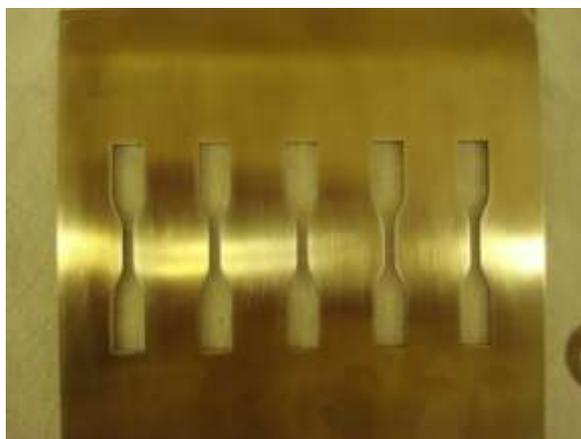


Figura 11: Molde com cinco corpos de prova.

As amostras do polímero foram fabricadas em moldes com cinco corpos de prova cada, em uma prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A (Figura 12), disponível no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ, à uma temperatura controlada de 240 °C, sob compressão de 6t (Toneladas) por 9 minutos. Durante o período em que se manteve aquecido, foram realizados três processos de degasagem, a fim de evitar o aprisionamento do gás e a formação de vazios nos corpos de prova. Esse processo de degasagem foi realizado com a liberação da carga aplicada na compressão por um curto intervalo de tempo, feita de maneira controlada em um intervalo de aproximadamente 20 segundos entre uma degasagem e outra nos primeiros minutos do processamento. Essa etapa permite a liberação dos gases gerados durante a fusão da resina. O processo de alívio de gás utilizado nesse trabalho não é o ideal, tendo em vista que o mesmo foi controlado manualmente e o número de degasagem limitado. Posteriormente será avaliado a reprodutibilidade do método e os possíveis erros.



Figura 12: Prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A.

Uma vez terminado o processo de fusão, os moldes com o polímero fundido foram submetidos a um resfriamento controlado utilizando uma prensa hidráulica modelo # 3912 da CARVER (Figura 13) também disponível no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico. Essa prensa possui sistema de circulação de água através de suas placas, confeccionado especialmente para essa finalidade, conectadas por mangueira a um banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo - MSM 200/22 (Figura 14), também disponível no mesmo laboratório. As temperaturas empregadas no resfriamento das placas foram 20°C, 50°C e 80°C, durante um tempo de 5 minutos. Esse tempo foi considerado suficiente para o total resfriamento do conjunto (molde e polímero).



Figura 13: Prensa hidráulica modelo # 3912 da CARVER.



Figura 14: Banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo – MSM 200/22.

Além do processo de moldagem por compressão, o PVDF também é recomendado para o processamento por extrusão, com propriedades similares ao produto injetado, conforme informado pelo fabricante [10].

3.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaio universal INSTRON 5567 (Figura 15), disponível no laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE / UFRJ. Para esse trabalho, foi utilizada velocidade do travessão de 50 mm/min e os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.



Figura 15: Máquina de tração modelo INSTRON 5567.

A elongação do corpo de prova foi medida utilizando-se o próprio travessão do equipamento. Para cada condição de ensaio foram utilizados quinze corpos de prova.

Os corpos de prova de tração apresentam dimensões segundo a norma ASTM D-638, corpo de prova do tipo V (Figura 16), com espessura de 1 e 3 mm de acordo com o molde.

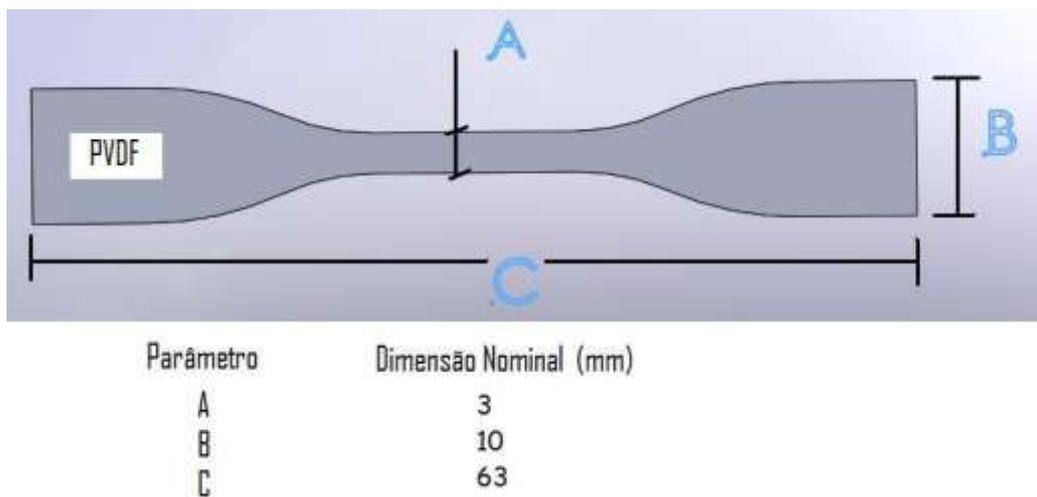


Figura 16: Corpo de prova de tração ASTM D-638 Tipo V.

Com o objetivo de caracterizar cada corpo de prova de tração e suas condições de processo, os corpos de prova foram codificados da seguinte maneira: utilizou-se o número seqüencial de 1 à 3 para cada extração com cinco corpos de prova nas condições de 20°C, 50°C e 80°C para o tempo de resfriamento de 5 minutos em um total de nove placas; seguidos de uma letra representando a posição do corpo de prova dentro da placa, sendo A e E as extremidades da placa, B e D as mais internas e C o corpo do meio conforme Figura 17. Um exemplo de como foram identificado os corpos de prova pode ser visto na Tabela 5 abaixo, para a temperatura de 80°C e espessura de 1 mm.

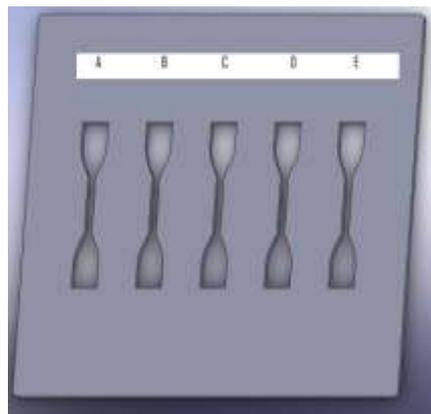


Figura 17: Orientação dos corpos em uma mesma placa.

Tabela 5: Identificação dos corpos de prova.

1mm		
80°C		
Placa 1	Placa2	Placa3
1A	2A	3A
1B	2B	3B
1C	2C	3C
1D	2D	3D
1E	2E	3E

3.4 RAIOS-X

Utilizou-se o ensaio de difração por Raios-X, para caracterização da estrutura cristalina, nas amostras de PVDF SOLEF® 6010, retiradas dos corpos de prova de tração não ensaiados, com dimensões retangulares de aproximadamente 5x15 mm. A análise foi realizada no equipamento XRD-6000 da SHIMADZU disponível no Laboratório de Difração de Raio-X e Histeresigrafia Magnética do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se a faixa de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, passo de 0,04 e varredura de 2° min^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSAMENTO

Foi observado que o PVDF quando processado em placas e posteriormente extraído, através de ferramentas de corte, no formato dos corpos de prova, não se mostrou satisfatório dado a percepção visual nos corpos extraídos de rebarbas e trincas, que poderiam induzir falhas nos ensaios de tração. Por isso, optou-se pela confecção dos moldes especialmente fabricados para facilitar extração dos mesmos nas dimensões requeridas.

Inicialmente utilizou-se apenas o molde com 1 mm de espessura, mas os resultados obtidos para essa espessura não foram significativos. Por isso, pensou-se também no molde com 3 mm para efeito comparativo entre as duas espessuras.

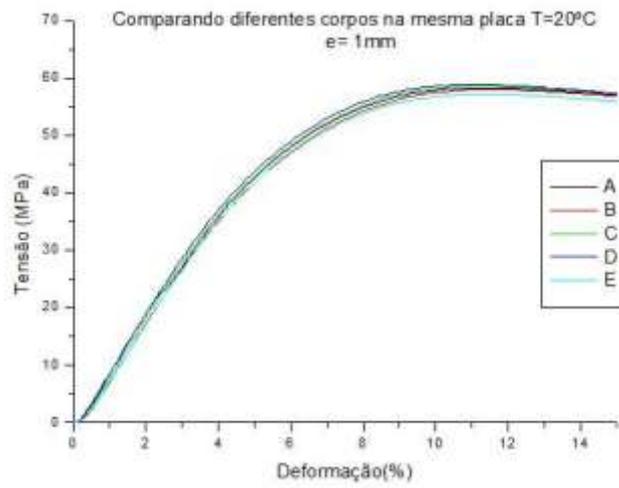
4.2 ENSAIO MECÂNICO

Embora a recomendação, segundo a norma, para esse tipo de ensaio seja de cinco corpos de prova por condição, optou-se por um número maior pela dificuldade de se extrair o corpo do molde metálico, e assim evitar a insuficiência de material a ser analisado no ensaio de tração. Após o processo de moldagem e sua extração do molde, observou-se uma fina película do material unindo os corpos de prova, a mesma foi retirada utilizando uma gilete de uso comum, o que gerou trincas em alguns corpos.

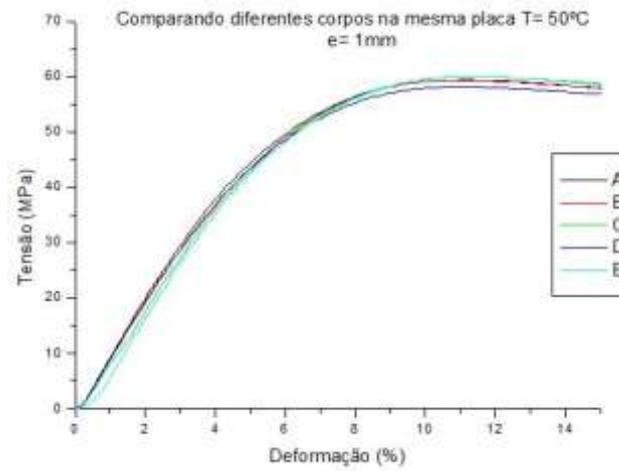
Todos os corpos de prova foram processados sob as mesmas condições, discutidas anteriormente, variando apenas temperatura de resfriamento e mantendo a velocidade do travessão constante igual a 50 mm/min. Para as Figuras 18 a 21 foram apresentados curvas de Tensão *versus* Deformação obtidas nos ensaios de tração do PVDF homopolímero em diferentes temperaturas de resfriamento para as espessuras de 1 e 3 mm e o tempo de resfriamento de 5 minutos. Cada curva representa a média dos corpos de prova ensaiados em uma mesma condição. Os ensaios foram finalizados logo após atingirem o ponto de carga máxima. É importante frisar que em todos os gráficos os resultados foram comparados à temperatura ambiente (23 °C).

As Tabelas 6 a 10 apresentam os valores de tensão máxima alcançados para cada condição de ensaio, e para cada uma dessas condições também foram extraídos a Média e o Desvio Padrão.

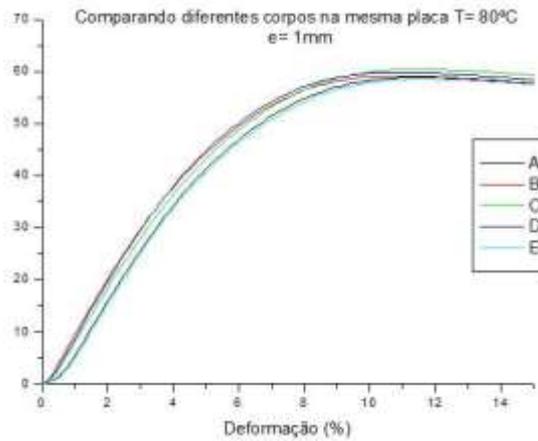
A Figura 18 mostra a comparação entre diferentes posições de corpos de prova, em uma mesma placa, no ensaio de Tração *versus* Deformação para diferentes temperaturas de resfriamento, velocidade de 50 mm/min e espessura de 1 mm. A Tabela 6 fornece os dados de tensão máxima, como também o seu Desvio Padrão e a Média de cada medida.



(a)



(b)



(c)

Figura 18: Curvas Tensão X Deformação comparando diferentes corpos na mesma placa a diferentes temperaturas de resfriamento para espessura de 1 mm; (a) 20 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C.

Tabela 6: Tensão máxima para corpos em diferentes posições em uma mesma placa a diferentes temperaturas com espessura de 1 mm.

	Temperatura de resfriamento (1 mm)		
	Tensão Máxima (MPa)		
	T=20°C	T=50 °C	T=80°C
A	58,36	59,41	59,91
B	58,05	59,01	58,96
C	59,45	59,39	59,59
D	58,94	58,21	59,72
E	57,27	59,27	57,28
Média	58,42	59,06	59,09
DP	0,84	0,50	1,07

A comparação entre as diferentes disposições dos corpos em uma mesma placa e numa mesma condição foi necessário para que se avaliasse o gradiente de temperatura e sua influência nas propriedades mecânicas dos mesmos. Isso é esperado, uma vez que essa distribuição de calor em forma de energia não é uniforme em uma mesma placa. Se tratando de uma chapa, o mesmo sofre o efeito de borda que se resfria mais rapidamente que o centro, o que pode gerar diferença nas propriedades mecânicas. Os resultados da Figura 18 e da Tabela 6 mostram que para a espessura de 1 mm esse afastamento na posição em relação ao corpo do centro não tem grande efeito nas propriedades mecânicas, tanto na parte elástica quanto na parte plástica da curva. Essa comparação foi importante uma vez que diante dos resultados obtidos os corpos de prova puderam ser ensaiados e comparados igualmente sem levar em consideração a sua disposição no molde.

Na Figura 19 será apresentada a curva Tensão *versus* Deformação de corpos de prova do PVDF com 1 mm de espessura e velocidades de 50 mm/min, comparando as propriedades mecânicas para o resfriamento em temperaturas diferentes. Essa curva foi gerada através da média das tensões máximas em cada temperatura vista na Tabela 6. Na Tabela 7 serão apresentados novamente esses valores em cada temperatura e seu respectivo desvio.

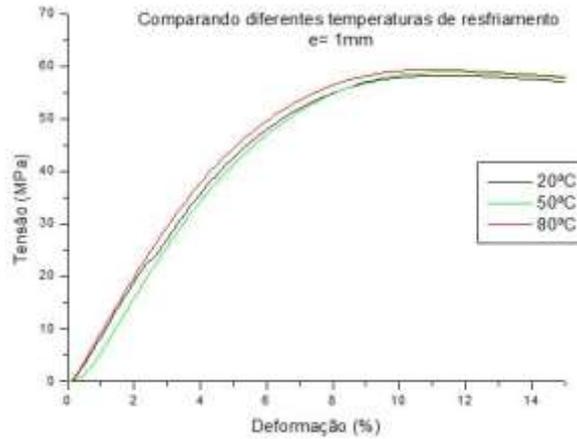


Figura 19: Curva Tensão X Deformação comparando propriedades mecânicas para temperaturas diferente de resfriamento, espessura de 1 mm.

Tabela 7: Tensão máxima em diferentes temperaturas com espessura de 1 mm.

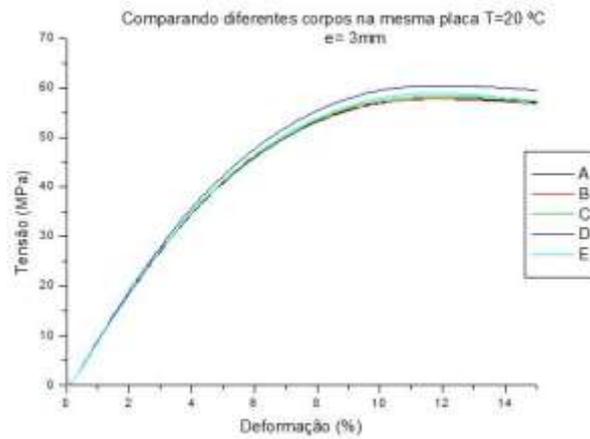
e=1 mm	
T	Tensão Máxima (MPa)
20°C	58,42
50 °C	59,06
80°C	59,09
DP	0,38

Como é possível ver na [Figura 19](#) e na [Tabela 7](#), mesmo com uma grande diminuição na temperatura de resfriamento (variação de 80 °C para 20 °C), as propriedades mecânicas do polímero quase não sofreram alteração.

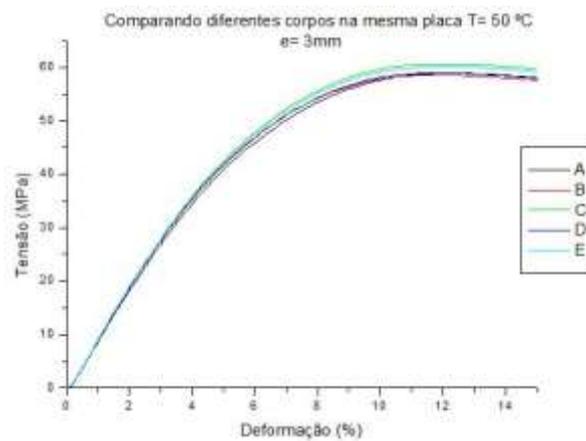
Foi visto que para a espessura de 1 mm, a temperatura de resfriamento pouco influenciou nas propriedades mecânicas do polímero. Acreditando que esse efeito térmico pode não ter sido significativo para o polímero devido à pequena espessura e o

seu possível comportamento de casca, os mesmos ensaios foram repetidos para o PVDF com espessura de 3 mm como já havia sido proposto antes para esse trabalho.

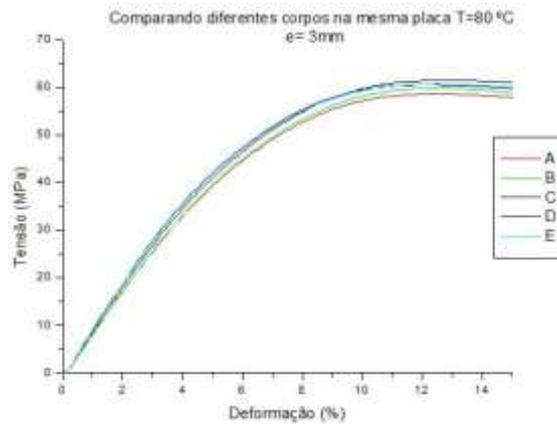
Na Figura 20 podemos ver o comportamento mecânico do PVDF com espessura de 3 mm para diferentes posições em uma mesma placa.



(a)



(b)



(c)

Figura 20: Curvas Tensão X Deformação comparando diferentes corpos na mesma placa a diferentes temperaturas de resfriamento para espessura de 3 mm; (a) 20 °C, (b) 50 °C e (c) 80 °C.

Para a espessura de 3 mm, assim como para a de 1 mm, não fica claro um gradiente de temperatura. Pequenas variações na resposta do polímero a solicitação mecânica são apresentadas, como é visto na [Figura 20](#), porém, essa alteração entre corpos de uma mesma placa pode estar associada a outros fatores. Esse resultado é mais acentuado quando no processamento do PVDF o mesmo é resfriado a temperatura de 20°C. Na [Tabela 8](#) podemos ver esse efeito pronunciado em forma de números como segue abaixo.

Tabela 8: Tensão máxima para corpos em diferentes posições em uma mesma placa a diferentes temperaturas com espessura de 3 mm.

	Temperatura de resfriamento (3 mm)		
	Tensão Máxima (MPa)		
	T=20°C	T=50 °C	T=80°C
A	57,93	58,94	58,69
B	57,80	58,56	59,87
C	58,35	60,65	61,56
D	60,53	58,97	60,59
E	58,95	60,07	60,78
Média	58,71	59,44	60,30
DP	1,11	0,88	1,08

Por ultimo, na [Figura 21](#) temos a variação do comportamento em tração para o polímero sendo resfriado em diferentes temperaturas.

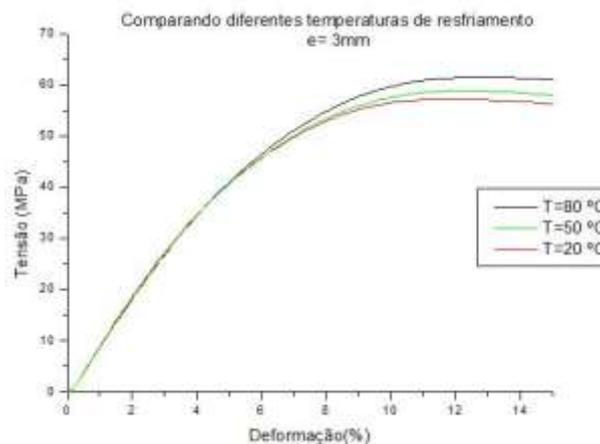


Figura 21: Curva Tensão X Deformação comparando propriedades mecânicas para temperaturas diferente de resfriamento, espessura de 3 mm.

Comparando novamente as temperaturas de resfriamento, só que dessa vez para espessura de 3 mm é possível notar uma tendência de aumento na resistência mecânica com o aumento da temperatura de resfriamento. Esse aumento na resistência mecânica, como pode ser visto na Tabela 9, não é significativo dado à grande variação de temperatura de resfriamento entre um ensaio e outro, porém essa variação precisa ser avaliada estatisticamente.

Tabela 9: Tensão máxima em diferentes temperaturas com espessura de 3 mm.

e=3 mm	
T	Tensão Máxima (MPa)
20°C	58,71
50 °C	59,44
80°C	60,30
DP	0,79

Para o módulo de elasticidade foram utilizadas as médias dos módulos por corpo de prova, o que gerou a Tabela 10. Uma vez que grandes desvios em relação ao comportamento elástico do material ensaiado não foram observados, esse método de avaliação do módulo se mostrou muito promissor.

Tabela 10: Módulo de elasticidade e o seu desvio padrão.

	Módulo de Elasticidade (MPa)	
	e=1 mm	e=3 mm
T=20 °C	1029	992
T=50 °C	1037	995
T=80 °C	1040	1001
DP	5,69	4,58

De acordo com a Tabela 10 podemos ver que tanto para a espessura de 1 mm quanto para as amostra com 3 mm, a temperatura de resfriamento teve pouca interferência no comportamento elástico do polímero com uma aparente tendência de aumento quando se aumenta a temperatura de resfriamento. Entretanto, quando comparamos esses valores entre as espessuras ensaiadas, pode-se ver uma tendência de aumento para a menor espessura. Os valores encontrados para o módulo de elasticidade não são compatíveis com os valores encontrados na literatura (1340-2000 MPa), o que deve ser avaliado futuramente.

O PVDF homopolímero, como ensaiado, apresentou boa ductilidade, atingindo em média entre 57-62 MPa de tensão máxima e 11% de deformação máxima. A maioria dos corpos ensaiados apresentou a formação do pescoço, com exceção das amostras com 3 mm de espessura resfriados a temperatura de 50 e 80 °C. Essa formação do pescoço é característica do comportamento de um polímero semicristalino em especial o PVDF com alta cristalinidade, cerca de 35-65%. Por tanto, devem ser avaliados esses possíveis desvios a fim de compreender tal anormalidade.

Quando comparamos as curvas dos corpos de prova com 1 mm e 3 mm de espessura, verificamos que o PVDF sofreu pouca influência da espessura em seu comportamento viscoelástico. Do ponto de vista de tensão e deformação máxima essa influência foi ainda menor como podemos ver nas Tabelas 6 à 10. Durante a comparação entre corpos de prova da mesma placa para uma dada temperatura, as amostras com 3 mm apresentaram maior variação entre elas do que para as amostras de 1 mm de espessura, porém essa variação interna das propriedades mecânicas foi muito pequena em relação à similaridade dos dois métodos.

4.3 Raio-X

A Figura 22 apresenta os difratogramas obtidos em análises por difração de Raios-X. As análises foram realizadas em amostras do PVDF homopolímero, antes de serem ensaiados, processados a partir dos *pellets* para estudo das estruturas formadas sob três condições: a temperatura de resfriamento de 20, 50 e 80 °C. Todas as amostras analisadas foram processadas nas mesmas condições e foram recolhidas das chapas com 3 mm de espessura para as diferentes temperaturas de resfriamento.

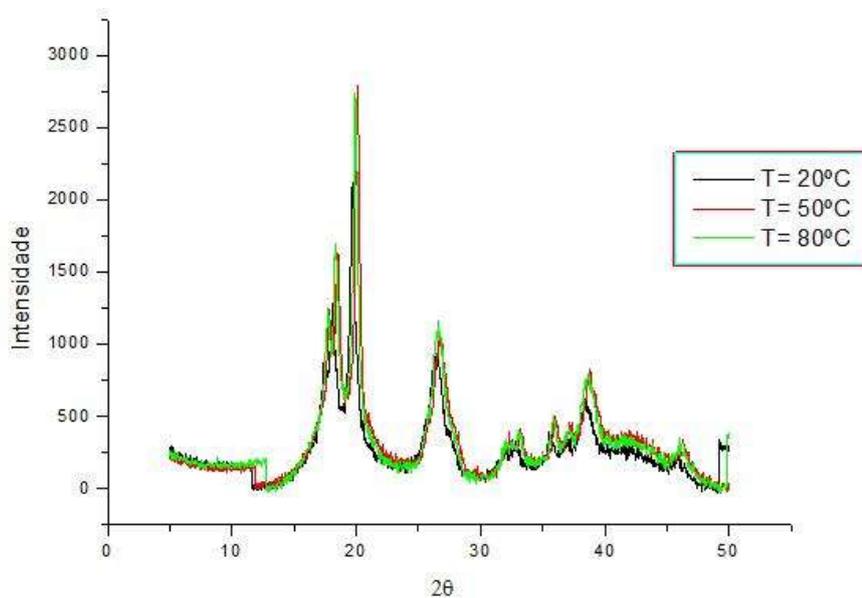


Figura 22: Análise de difração de Raio-X em amostras com 3 mm de espessura resfriados a diferentes temperaturas.

Tabela 11: Resultado da análise de DRX em amostras de PVDF homopolímero com 3 mm de espessura.

Temperatura de resfriamento					
T= 20 °C		T= 50 °C		T=80 °C	
2θ	Possível fase	2θ	Possível fase	2θ	Possível fase
17,4	α	17,7	α	17,7	α
18,1	α	18,3	α	18,3	α
19,7	α	20	α	20,1	α
26,3	α	26,7	α	26,5	α

38,5	γ	38,7	γ	38,5	γ
------	----------	------	----------	------	----------

Os resultados do difratograma com as amostras de PVDF foram similares aos resultados obtido por ZUCOLOTTO, cujos picos encontrados para a fase α encontram-se nas posições 2θ igual a 17,5; 18,4; 20 e 26,5, e podem ser comparados com os resultados da Tabela 11. No entanto outro pico pode ser observado para o PVDF observado nesse trabalho a 38,5, e conforme PARK, esse pico pode ser indicativo de reflexões da fase γ [26], [27].

Com relação à cristalinidade do polímero frente às diferentes temperaturas de resfriamento, podemos ver através da Tabela 12 que para a espessura estudada ($e=3\text{mm}$), essa temperatura teve pouca influência na porcentagem do mesmo, onde é possível ver uma tendência de aumento da cristalinidade com o gradual aumento de temperatura. Todos os valores se encontram dentro da faixa de cristalinidade encontrada na literatura e esse valores foram obtidos utilizando um programa computacional pela comparação das áreas entre os picos e área total.

Tabela 12: Taxa de cristalinidade extraída diretamente do DRX para o PVDF com espessura de 3 mm e diferentes temperaturas de resfriamento.

e= 3 mm	
Temperatura	Taxa de cristalinidade
20 °C	53,65
50 °C	54,60
80 °C	56,93

Inicialmente pensou-se que a não formação do pescoço, no ensaio de tração, com os corpos de prova com espessura de 3 mm e resfriados a temperatura de 50 e 80 °C, estivesse associado a taxa de cristalinidade. De posse dos resultados da Tabela 12 é possível ver que esse comportamento não está relacionado ao fator cristalinidade e posteriormente deve-se avaliar microestruturalmente esse desvio em relação ao padrão de empescoamento esperado para esse polímero.

5. CONCLUSÕES

- O processamento do polímero em moldes, especialmente fabricados, mostrou-se eficiente e reprodutivo. Quando comparado ao processamento em placas com posterior extração do corpo utilizando-se ferramentas de corte, o primeiro apresentou melhor acabamento superficial.
- Não foram observadas variações significativas nas propriedades mecânicas em tração, tanto na parte elástica quanto na parte plástica da curva, independente da posição do corpo de prova no molde para as duas espessuras estudadas. Isso garante que todos os corpos podem ser utilizados e comparados igualmente, independentes da posição.
- Durante os ensaios de tração com os corpos de 3 mm de espessura observou-se uma tendência de aumento na resistência mecânica para os corpos de prova obtidos a temperatura de resfriamento mais elevada. Esse mesmo fenômeno não foi observado para os corpos com 1 mm de espessura, o que sugere um comportamento de casca do segundo. No entanto uma análise mais detalhada se faz necessária para a melhor compreensão dos efeitos que levam a essa tendência de comportamento.
- O polímero apresentou pouca variação do módulo de elasticidade com relação ao aumento da temperatura de resfriamento, mas viu-se uma tendência de aumento desse mesmo valor quando se diminui a espessura. Essas alterações com relação à diminuição da temperatura devem ser avaliadas estatisticamente.
- Os resultados mostraram que quanto maior a temperatura de resfriamento maior é a taxa de cristalinidade, porém esse aumento foi pequeno com relação às grandes variações de temperatura.
- Na caracterização do PVDF, as análises DRX indicaram que a fase α seria predominante no material processado, no entanto uma análise mais detalhada se faz

necessária para a compreensão das diferentes estruturas formadas nesse material e sua influência nas propriedades mecânicas.

6. SUGESTÕES

- Verificar e otimizar o processo de degasagem durante o processamento a fim de investigar sua influência no comportamento final do polímero.
- Repetir as etapas de processamento para o PVDF com as mesmas espessuras, mas com temperaturas de resfriamento próximas a temperatura de transição vítrea. E assim observar sua relação com as propriedades mecânicas.
- Avaliar o efeito do tempo de resfriamento adotado, para uma dada temperatura de resfriamento, na cristalização do polímero a partir do fundido.
- Avaliar os fatores que levaram a essa diferença entre o valor encontrado na literatura para o módulo de elasticidade e o valor obtido experimentalmente, bem como a diferença entre esses valores relacionada à mudança de espessura.
- Verificar microestruturalmente o efeito da espessura nas propriedades mecânicas e na taxa de cristalização.
- Avaliar a não formação do pescoço nos corpos de prova com 3 mm de espessura resfriados nas temperaturas de 50 e 80 °C.
- Estudar uma possível cristalização secundária e seus efeitos nas propriedades finais do polímero.

7. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

[1] Santos, Michele Silva Dos, 2008, “Avaliação do PVDF como Material para Aplicação na Indústria do Petróleo”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

[2] Badr-Eddine El Mohajir, Nicole Heymans, “Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments”, *Polymer*, v. 42 pp. 5661-5667, 2001.

[3] S. Castagneta, S. Girault, J.L. Gacougnolle, P. Dang, “Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies”, *Polymer*, v. 41 pp. 7523–7530, 2000.

[4] Rinaldo Gregorio, Jr., Daniel Sousa Borges, “Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)”, *Polymer*, v. 49 pp. 4009–4016, 2008.

[5] CAPITÃO, R.C., 2002, “Estudo Morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)”. Dissertação de M.Sc, USP, São Paulo, SP, Brasil.

[6] S. Satapathy, P. K. Gupta, Santosh Pawar and K. B. R. Varma, “Crystallization of β -phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition”.

[7] Michael L. Berins, Society of the Plastics Industry. [SPI plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.](#) pp. 30-48.

[8] Edward Bormashenko, Roman Pogreb, Yehoshua Socol, Mordechai Hakham Itzhaq, Vladimir Streltsov, Semion Sutovski, Avigdor Sheshnev, Yelena Bormashenko, “Polyvinylidene fluoride—piezoelectric polymer for integrated infrared optics applications”, *Optical Materials*, v. 27 pp. 429–434, 2004.

[9] Lucas, E.F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros, Rio de Janeiro; Editora E-papers, pp. 366, 2001.

[10] <http://www.solvaysolexis.com/>. Site visitado em Junho 2009.

[11] Kirk, R.E.; Othmer, D. F.; Grulke, E.A. Polyvinilidene Fluoride. Encyclopedia of Chemical Thecnology. Vol. 11, pp. 64-74. New York: J.wiley, 1980.

[12] Falter, B. Structural analysis of sewer linings. Trench & Technol. Res., v. II, No. 2. Alemanha, pp.27-41, 1996.

[13] www.engvalves.com/itemfiles/fluoropolymer.pdf. Site visitado em Junho 2009.

[14] <http://www.suncoastinfrastructure.com/>. Site visitado em Junho 2009.

- [15] J.S. Harrison, Z Ounaies, 2001, “Piezoelectric Polymers”.
- [16] SANTOS, R.N.R., 2006, “Análise de Linhas Flexíveis sob o Efeito de Cargas Térmicas”. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [17] NPL – National Physical Laboratory. Duncan, B.; Urquhart, J.; Roberts, S. Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. NPL Report, DEPC MPR 012. Reino Unido: Jan. 2005. 73 p.
- [18] A. Bottino, G. Capannelli, O. Monticelli, P. Piaggio, “Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production”, *Journal of Membrane Science*, v. 166 pp. 23–29, 2000.
- [19] Mélanie Challier, Jacques Besson, Lucien Laiarinandrasana, Roland Piques, “Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20 °C: Experiments and modeling”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73 pp. 79–90, 2006.
- [20] Arno Blass; “Processamento de Polímeros”- Segunda Edição, Editora da UFSC, Florianópolis 1988.
- [21] William D. Callister, Jr ; “Ciência e Engenharia de Materiais”- Quinta Edição, 2002.

[22] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638, ASTM 2004.

[23] CANEVAROLO JR, S.V., 2004, *Técnicas de Caracterização de polímeros*. 1ª Edição, São Paulo, Artiber.

[24] www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Site visitado em Agosto 2009.

[25] http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html. Site visitado em Novembro 2009.

[26] ZUCOLOTTO, V; GREGÓRIO FILHO, R.; AVLYANOV, J.; MATTOSO, L.H.C., 2002, "Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 12, Nº 3, pp. 213-219.

[27] PARK, Y.J.; KANG, Y.S.; PARK, C., 2005, "Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions", *European Polymer Journal*, Vol 41, Issue 5, pp 1002-1012.