



**DEPENDÊNCIA DA FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO DO
FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF) COM A
TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO**

Douglas Seiji Hashimoto

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia de Materiais da
Escola Politécnica, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do
título de Engenheiro de Materiais.

Orientador(a):

Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

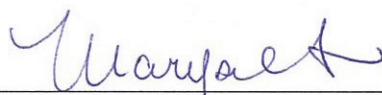
Março 2013

DEPENDÊNCIA DA FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO DO FLUORETO DE
POLIVINILIDENO (PVDF) COM A TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO

Douglas Seiji Hashimoto

PROJETO DE GRADUAÇÃO APRESENTADO AO CURSO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE ENGENHEIRO.

Examinado por:



Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.



Geovanio de Lima Oliveira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO 2013

Hashimoto, Douglas Seiji

DEPENDÊNCIA DA FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO DO FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF) COM A TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO / Douglas Seiji Hashimoto – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2013.

XI, 42,: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Projeto de Graduação – UFRJ / POLI / Engenharia de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p 51-53.

1.Fluência e Recuperação. 2. PVDF. 3. Linhas Flexíveis. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia de Materiais. III. Fluência e Recuperação do Poli(Fluoreto de Vinilideno) Utilizado como Barreira de Pressão em Linhas Flexíveis

*À Nelson, Cecilia, Cristiane,
Kelly e Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, inevitavelmente como de praxe, pelo apoio, torcida, conselhos, carinho e compreensão ao longo de todos esses anos de vida e de todos os que ainda estão por vir. Agradeço também aos meus irmãos Cristiane, Kelly e Gustavo. Torço pelo sucesso de cada um de vocês.

À minha avó Maria e aos meus saudosos avós Hatsuko, Cicero e Koichi.

À todos os tios e primos, de sangue e de coração, que compõem uma lista considerável.

À todos os amigos da MetalMat, especialmente Lays, Juliana, Guilherme, Marina, Felipe e Bárbara, que também fizeram com que esses anos de faculdades se tornassem bem mais agradáveis.

À todos os demais amigos, de infância, do colégio, do curso, do bairro, das caronas e do intercâmbio por entenderem de certa forma a minha ausência.

À minha professora orientadora Marysilvia, pela paciência e compartilhamento de seus ensinamentos práticos e teóricos, de indiscutível importância para minha formação.

À toda equipe do LabPol, especialmente ao mestre Geovanio pelas dicas e conselhos dados sempre com a maior boa vontade. E também à Luiza, cuja ajuda foi fundamental para conclusão deste trabalho.

Agradeço também à todo o corpo docente do DEMM, cuja dedicação e competência ajudaram a me tornar um ser humano melhor e formar uma base profissional sólida.

À todos, muito obrigado.

Douglas.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais

DEPENDÊNCIA DA FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO DO FLUORETO DE
POLIVINILIDENO (PVDF) COM A TENSÃO E TAXA DE DEFORMAÇÃO

Douglas Seiji Hashimoto

Março/2013

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Curso: Engenharia de Materiais

O anúncio da era do pré-sal em 2007 trouxe consigo inúmeros desafios técnicos. Materiais de alto desempenho estão sendo cada vez mais exigidos para suportar as condições cada vez mais hostis de temperaturas e pressões encontradas a mais de 7000 metros abaixo do nível do mar. Entre eles está o Fluoreto de Polivinilideno – PVDF. Conhecido por suas excelentes propriedades químicas, mecânicas e térmicas e também sua boa resistência a permeação, o PVDF tornou-se uma alternativa a Poliamida-11 e ao Polietileno de Alta Densidade comumente aplicados a barreira de pressão interna de linhas flexíveis, especialmente dos *risers*. O presente trabalho objetiva estudar as propriedades de fluência do PVDF bem como analisar e comparar os efeitos viscoelásticos do material sob níveis de tensões diversas com os modelos matemáticos teóricos simples dispostos na literatura. Os corpos de prova foram processados via moldagem por compressão e o material utilizado para as análises foi o PVDF *Solef*® 60512 fornecido no formato de *pellets* pelo fabricante *Solvay Sollexis*. Resultados mostram que o aumento da tensão promove um aumento nos valores de deformação viscoelástica mas que o tempo de recuperação foi suficiente para restauração total desta parcela. Além disso, o polímero não se mostrou sensível às variações de taxa de carregamento não mostrando efeito de viscoplasticidade. O modelo matemático utilizado para comparar os resultados obtidos com a teoria não se mostrou eficiente em sua forma simplificada e regressões mais complexas se tornam necessárias para maior aproximação dos casos práticos e ajuste mais fino dos resultados.

Palavras chave:

Poli(Fluoreto de Vinilideno); PVDF; Fluência; Recuperação; Linhas Flexíveis

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/EP/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer

THE DEPENDENCE OF CREEP AND RECOVERY OF POLYVINYLIDENE
FLUORIDE (PVDF) WITH STRESS LEVEL AND STRAIN RATE

Douglas Seiji Hashimoto

March/2013

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Course: Materials Engineering

The announce of pre-salt in 2007 brought uncountable technical challenges for oil and gas exploration. High performance materials are more and more required to stand the more adverse conditions of high pressure and temperature that lie about more than 7000 meters below sea level. One of them is Polyvinylidene Fluoride – PVDF. Known due to its excellent chemical, mechanical and thermal properties and also to its high permeation resistance, PVDF has become an alternative to Polyamide-11 commonly applied as internal sheath in flexible lines, specially in risers. The present work aims to study PVDF creep and recovery properties and also analyse and compare this material viscoelastic effects under different stress levels with simplified theoretical mathematical models present on literature. The specimens were processed via compression molding and the material used for the analysis was the PVDF *Solef*® 60512 provided in pellets by *Solvay Solexis* manufacturer. The results showed that the higher the stress level the higher are viscoelastic effects. Meanwhile recovery times experimented were good enough to complete restauration of its creep deformation. Moreover, this polymer was not sensitive in terms of strain to variations of unload rate concluding that PVDF does not present viscoplastic effect under these conditions. The mathematical model used to compare the experimental results with theoretical concepts was not efficient in its simplified form and more complex studies are necessary to a better approach to real cases.

Keywords:

Poli(Vinilydene Fluoride); PVDF; Creep; Recovery; Flexible Lines

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. <i>Risers</i> Flexíveis Não Aderido	13
3.2. Fluoreto de Polivinilideno – PVDF	16
3.2.1. Polimerização	16
3.2.2. Estruturas Cristalinas	18
3.2.3. Propriedades Mecânicas	22
3.3. Comportamento Elástico	24
3.4. Comportamento Plástico	24
3.5. Comportamento Viscoelástico	24
3.5.1. Modelo de Maxwell	25
3.5.2. Modelo de Kelvin	26
3.5.3. Modelo dos Multi-Elementos	27
3.6. Comportamento Viscoplastico	28
3.7. Fluência e Recuperação	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Material	32
4.2. Preparação dos corpos de prova	32
4.3. Ensaio de tração	34
4.4. Ensaio de fluência e recuperação	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Ensaio de tração	37
5.2. Ensaio de Fluência e Recuperação	39
6. CONCLUSÕES	50
7. BIBLIOGRAFIA	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Seção transversal de um <i>riser</i> flexível não aderido. (Adaptado de 6).....	14
Figura 2 – Estrutura molecular do PVDF.....	16
Figura 3 – Etapas da reação de polimerização do PVDF. (Adaptado de [8]).....	17
Figura 4 – Interações entre os átomos de flúor e hidrogênio de carbonos adjacentes na cadeia polimérica do PVDF implicam em mudanças na energia potencial quando as ligações entre carbonos rotacionam. ^[8]	19
Figura 5 – Representação espacial das conformações das diferentes fases do PVDF. (Adaptado de [8] e [10])	21
Figura 6 – Polímeros como o PVDF apresentam estruturas semicristalinas. ^[8]	22
Figura 7 – (a) deformação de um sólido elástico, (b) deformação em um sólido linear viscoelástico. ^[17]	25
Figura 8 – Representação esquemática do modelo de Maxwell: mola e amortecedor em série. Os subscritos <i>m</i> e <i>a</i> referem-se às características da mola e do amortecedor, respectivamente. À direita, gráfico mostra a resposta ao teste de fluência para este modelo. (Adaptado de [16 e 18]).....	26
Figura 9 – Representação esquemática do modelo de Kelvin: mola e amortecedor em paralelo. Os subscritos <i>m</i> e <i>a</i> referem-se às características da mola e do amortecedor, respectivamente. À direita, gráfico mostra a resposta ao teste de fluência para este modelo. (Adaptado de [16 e 18]).....	27
Figura 10 – Unidades de Kelvin em série para simular a resposta de um material em regime de fluência. ^[17]	27
Figura 11 – Fluência de um sólido viscoelástico sob o efeito de uma tensão constante. ^[17]	28
Figura 12 – A compliância $J(t)$ como uma função do tempo t ; τ' é o tempo característico. ^[16]	29
Figura 13 – Curva típica de fluência. ^[25]	30
Figura 14 – Influência variação da tensão de carregamento nos estágios da fluência. ^[22]	31
Figura 15 – Vibrações de amortecimento resultante do carregamento rápido em fluência. ^[17]	31
Figura 16 – Formato do corpo de prova, segundo norma ASTM D638 - 10. ^[23]	32
Figura 17 – (a) Estufa a vácuo da marca M.S.Mistura; (b) Prensa hidráulica da marca Marconi modelo MA 098/A; (c) Banho ultratermostático da marca M.S.Mistura; (d) Prensa hidráulica, marca Carver modelo #3912.	33

Figura 18 – Fotografia do corpo de prova processado, após etapas de moldagem, corte e acabamento.	34
Figura 19 – Curvas representativas para o ensaio de tração dos corpos de prova processados.	37
Figura 20 – Detalhe do ensaio de tração mostra que o PVDF apresenta uma região de comportamento linear elástico.	38
Figura 21 – Ensaio de fluência, realizado a $100\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma tensão de 7MPa durante 4h.	40
Figura 22 – Detalhe dos 200 primeiros segundo do ensaio mostra o efeito do amortecimento das vibrações.	40
Figura 23 – Gráfico comparativo entre o uso das garras pneumáticas e mecânicas. ..	41
Figura 24 – Comparação dos métodos para início da recuperação.....	42
Figura 25 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 7MPa.	43
Figura 26 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 15MPa.	44
Figura 27 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 20MPa.	44
Figura 28 – À esquerda: influência da tensão na taxa de fluência; à direita: taxa de deformação vs.tempo para as três tensões.....	45
Figura 29 – Ensaio de fluência e recuperação sob diferentes velocidades de recuperação.....	46
Figura 30 - Gráfico da compliância de curvas representativas para cada uma das tensões de teste.	47
Figura 31 – Ajuste das curvas práticas de compliância aplicando o modelo multi-elementos, considerando apenas um tempo de relaxação (representado pela linha sólida).....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Relação das fases do PVDF com suas células unitárias e parâmetros de rede.	21
Tabela 2 – Propriedades do PVDF.	23
Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova, segundo ASTM D638-10, tipo I. ^[23]	33
Tabela 4 – Tabela-resumo das etapas e parâmetros do processamento dos corpos de prova.....	34
Tabela 5 – Tabela-resumo com os parâmetros para os ensaios de fluência e recuperação.....	36
Tabela 6 – Dados do ensaio de tração para a velocidade de 50 mm.min ⁻¹	38
Tabela 7 – Dados do ensaio de tração para a velocidade de 100 mm.min ⁻¹	39
Tabela 8 – Variações nos valores obtidos para os ensaios a 100mm.min ⁻¹ em relação aos ensaios a 50mm.min ⁻¹	39
Tabela 9 – Tabela com os valores de deformação instantânea sofrida e recuperada para o trio de amostras de cada condição de tensão. Os termos e_x são usados para designar os termos em fluência enquanto e'_x , os de recuperação.....	45
Tabela 10 – Diferença absoluta para os valores de deformação elástica e viscoelástica para a fluência e recuperação nas três tensões.	45
Tabela 11 – Valores de deformação instantânea sofrida e recuperada, para diferentes velocidades de ensaio.	46
Tabela 12 – Valores obtidos para as constantes J_0 , J_1 e θ_1 , segundo o modelo dos multi-elementos.	49

1. INTRODUÇÃO

Indiscutivelmente, mesmo com os inúmeros estudos para a viabilização de fontes alternativas de energia, o petróleo ainda é considerado a maior fonte energética a nível mundial. Por este motivo, este ramo da indústria ainda é alvo de investimentos bilhonários e movimenta a economia de muitos países.

A exploração deste recurso em escala comercial no Brasil teve início na área *onshore* (termo inglês usado para designar “em terra”) e data do começo da década de 40, no recôncavo baiano. Pouco menos de três décadas mais tarde, em 1968, dá-se início a exploração marinha nacional, com o primeiro poço descoberto no Campo de Garoupa (SE) e o primeiro perfurado na bacia de Campo (RJ).^[1]

Um dos meios de conexão entre a cabeça do poço de exploração e o elemento flutuante são os *risers* flexíveis. Estes elementos tubulares são composições de camadas metálicas a poliméricas, responsáveis por, entre outras funções, conduzirem o fluido extraído da reserva até a plataforma. A introdução dos materiais poliméricos neste ramo da indústria proporcionou significativos ganhos econômicos por retardar os processos corrosivos das ligas metálicas, aumentando o tempo de vida útil da estrutura.

A descoberta de reservas em profundidades além de 7000 metros, abaixo da camada do pré-sal, em 2007, trouxe consigo desafios técnicos ainda maiores e consideráveis, como a exigência de equipamentos de exploração que suportem elevadas pressões e dutos que suportem altas temperaturas.^[2] A Poliamida-11 e o Polietileno de Alta Densidade – PEAD – até então utilizados como barreira de pressão, cuja temperatura de operação não passa dos 65°C ^[3], logo foram substituídos por materiais de mais alta performance, como Poli(Fluoreto de Vinilideno) – PVDF.

O PVDF é um termoplástico com ótimas propriedades mecânicas, físicas e boa resistência química. Quando aplicado à *risers*, experimenta condições adversas de pressões externas advindas dos mais de 2000 metros de lâmina d’água, e temperaturas elevadas oriundas dos fluidos de processo. A coexistência destes dois fatores em uma exposição de tempo longa alertam para os possíveis problemas de fluência que podem comprometer a integridade destes dutos.

Visando compreender melhor o comportamento deste polímero sob regime de fluência, o presente trabalho irá abordar a resposta do material em diferentes níveis de tensão em um espaço de tempo bem definido.

2. OBJETIVO

A proposta deste trabalho é analisar as propriedades de fluência e recuperação do Poli(Fluoreto de Vinilideno) em sua fase α de acordo com a variação dos níveis de tensões aplicados, bem como estudar o comportamento viscoelástico do material sob estas condições. Visa também a comparação dos valores obtidos na prática com um modelo matemático simplificado existente e bastante utilizado na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Risers* Flexíveis Não Aderido

Um *riser* é um elemento tubular que conecta a cabeça de um poço de exploração submarino ou uma linha de processo a um equipamento localizado em uma plataforma ou FPSO's.^[4,5] Possui, entre tantas outras funções, transportar fluidos entre os poços e equipamentos, não somente o extraído, mas também os fluidos de injeção e circulação.^[6] Segundo a norma API RP 2RD, podem ser classificados segundo sua constituição estrutural, configuração ou finalidade. Quanto a classificação em relação à sua estrutura, podem ser divididos em metálicos ou rígidos e flexíveis.^[6] Este último pode ainda ser subdividido em aderido (*bonded*) e não aderido (*unbonded*).^[5] O escopo deste trabalho consiste no estudo de uma camada estrutural de um *riser* flexível não aderido e, portanto, apenas essa classe de *risers* será descrita nos próximos parágrafos.

Os *risers* flexíveis não aderidos são caracterizados pela baixa rigidez em flexão associada à elevada resistência mecânica no sentido axial. A parede do tubo é fabricada com alta rigidez do material da armadura metálica helicoidal combinada com a baixa rigidez do material da barreira de pressão.^[4] As principais vantagens dos *risers* flexíveis em relação ao rígido podem ser resumidas como:

- São de mais fácil manuseio, estocagem, transporte, instalação e recolhimento;
- Estrutura compatível que permite a conexão entre as instalações submarinas com os navios e plataformas que podem apresentar movimentos amplos.

A Figura 1 mostra a seção transversal de um *riser* flexível não-aderido e suas principais camadas destacadas. São elas:

- Carcaça metálica intertravada (*Interlocked metallic carcass*): esta camada é composta por uma fita metálica enrolada de forma helicoidal que é permeável ao fluido transportado. É responsável pela resistência à pressão de colapso;
- Barreira de pressão ou camada de estanqueidade (*Internal pressure seath*): camada de polímero extrudado para proporcionar ao *riser* resistência ao vazamento;
- Camada de pressão (*Spiral pressure armor*): camada metálica intertravada para sustentar as tensões radiais oriundas da pressão interna;
- Camadas de armaduras de tração (*Crosswound tensile armors*): camadas que sustentam as cargas axiais e fornecem boa resistência ao carregamento nesta direção. A tensão longitudinal é contida pela dupla camada metálica helicoidal que previne a expansão longitudinal e também protege contra os esforços externos;
- Barreira ou capa externa (*Outer sheath*): Outra camada polimérica extrudada para proteger as camadas metálicas contra a corrosão externa e/ou abrasão.

Este trabalho irá focar no estudo das propriedades da camada polimérica interna, que compõe a barreira de pressão ou camada de estanqueidade.

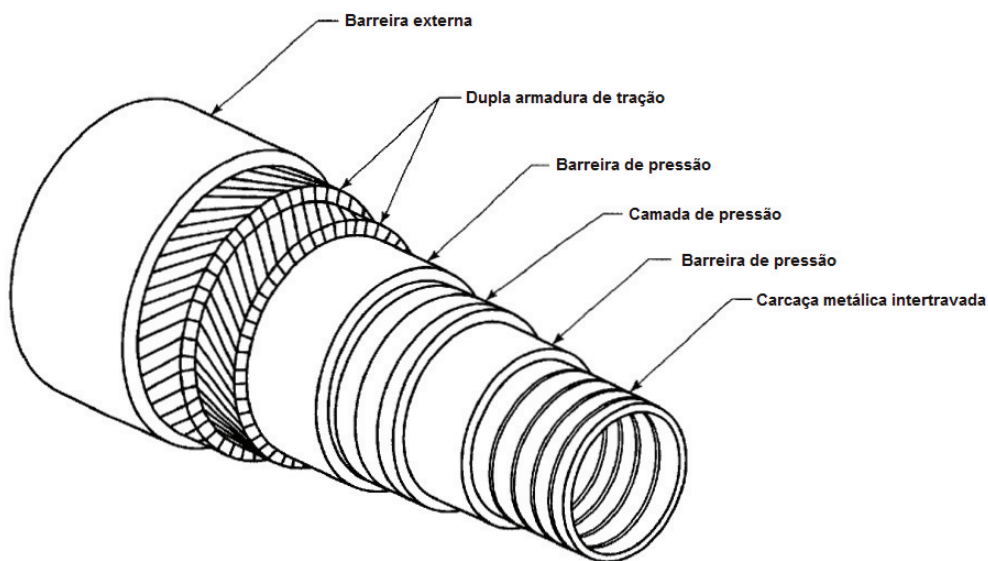


Figura 1 – Seção transversal de um *riser* flexível não aderido. (Adaptado de 6)

Estes tipos de estruturas estão exposta às mais diversas condições, que devem ser levadas em conta na elaboração de seu projeto, como pressão, temperatura, erosão, corrosão, envelhecimento, desgaste, fadiga, restrições geométricas e deformações mecânicas.

Por isso, a seleção de materiais de alto desempenho se torna cada vez mais importante para este segmento da indústria, de forma a garantir a integridade da estrutura, aumentar o desempenho e evitar passivos ambientais.

Os materiais poliméricos são utilizados como barreira de pressão para evitar que o fluido multifásico entre em contato direto com as camadas metálicas que estão estruturalmente acima dele. Outra exigência é que ele possua resistência suficiente para preservar a forma e a posição relativa dos componentes da armadura e ser também resiliente o bastante para manter a impermeabilidade e a integridade da parede do tubo em condições de curvamento. Com o intuito de satisfazer os requisitos funcionais, as principais características para os materiais poliméricos usados em dutos flexíveis são:

- (i). Deformação admissível, tanto estática quanto dinâmica, elevada a longo prazo;
- (ii). Impermeabilidade ao fluido;
- (iii). Resistência química a longo prazo;
- (iv). Baixa dilatação (inchamento);
- (v). Resistência à borbulhas;
- (vi). Boa resistência ao desgaste;
- (vii). Boa resistência ao atrito;
- (viii). Boa adesão aos demais componentes estruturais do tubo

Os materiais comumente usados na fabricação de barreiras de pressão incluem a Poliamida-11 (comercialmente conhecida como Rilsan®), Poliamida-12 e o Polietileno de alta densidade - PEAD.^[3,5] Esses materiais suportam temperaturas até aproximadamente 65°C (149°F) e possuem uma deformação admissível de até 7%. O Polietileno com ligações cruzadas – XLPE - e o Poli(Fluoreto de Vinilideno) - PVDF - também são materiais possíveis para aplicação. O segundo é usado em casos que requerem uma maior tolerância de temperaturas, já que este polímero suporta até 130°C (266°F), porém possui deformação admissível de 3,5%.^[3] Suas propriedades ainda são alvos de muitos estudos, pois não estão muito bem definidas. A espessura da camada polimérica interna de um *riser* flexível é uma função de vários parâmetros como a temperatura, a composição e a pressão do fluido de produção. Alguns pontos importantes a respeito do PVDF serão discutidos nos próximos capítulos.

3.2. Fluoreto de Polivinilideno – PVDF

O Fluoreto de polivinilideno – PVDF – é um polímero semicristalino termoplástico da classe dos fluorados cuja estrutura do monômero pode ser visualizada na Figura 2. O PVDF possui grande estabilidade química, é resistente a solventes orgânicos e possui elevada resistência mecânica quando comparado a outros polímeros. Além disso, possui ótimas propriedades térmicas.

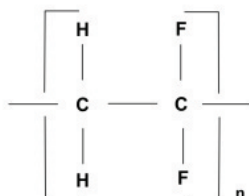


Figura 2 – Estrutura molecular do PVDF

Além das excelentes propriedades citadas, o PVDF pode assumir diferentes estruturas cristalinas, caracterizando o polimorfismo. Pesquisas identificaram pelo menos quatro diferentes estruturas para este polímero. São elas: fase α ou forma II, fase β ou forma I, fase γ ou forma III e fase δ ou forma IV.^[7,8]

O PVDF tem sido estudado há décadas devido suas propriedades piezoelétricas da fase polar cristalina β . Na sua fase apolar α , o interesse pelo estudo deste polímero cresceu mais recentemente, apesar de já ser bastante aplicado nas indústrias químicas e no segmento de óleo e gás como em isolamento para fios e cabos, equipamentos para processos químicos, conexões, válvulas e bombas, revestimento de tanques químicos entre outras.^[8,9,10] Entretanto, em aplicações estruturais como tubos na área *off-shore*, é exigido um maior entendimento das propriedades mecânicas PVDF, para previsão do seu comportamento quando submetido a condições mais severas.

3.2.1. Polimerização

O PVDF é mais comumente sintetizado através da polimerização por radical livre do 1,1-difluoretileno em uma polimerização por emulsão. O meio para a síntese é usualmente água ^[7] com peróxidos orgânicos ou inorgânicos agindo como iniciadores da reação. A pressão operacional compreende uma faixa entre 1 a 20MPa (10-200 atm) e a temperatura varia entre 10 a 130°C.^[10] A cadeia normalmente é estruturada

na configuração “cabeça-cauda”, onde a “cabeça” é representada pelo grupamento $-\text{CF}_2$ e a “cauda” pelo grupo $-\text{CH}_2$.^[7]

De uma forma geral, a síntese ocorre através de uma sucessão de adições de unidades do monômeros de fluoreto de vinilideno (VDF), vide Figura 3.1. Um radical livre, proveniente da decomposição térmica de um peróxido pode reagir com a molécula de VDF caracterizando a etapa de iniciação (Figura 3.2). A propagação é marcada pelo crescimento da cadeia, que ocorre por sucessivas reações de adição (Figura 3.3). Nesta sequência, a extremidade “cabeça” $-\text{CF}_2$ do monômero VDF é adicionado a extremidade “cauda” $-\text{CH}_2$, numa adição “cabeça-cauda”. A terminação da cadeia pode ocorrer pela combinação de duas cadeias ou pela reação com um átomo de hidrogênio oriundo de um doador (RH). (Figura 3.4)^[8]

Embora as ligações “cabeça-cauda” prevaleçam nas cadeias poliméricas, também podem haver algumas ligações do tipo “cabeça-cabeça” $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, “cauda-cauda” $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ e “cauda-cabeça” $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. Estes tipos de ligações são considerados defeitos estruturais.^[8] A percentagem desses defeitos geralmente é de apenas alguns poucos mols, em torno de 3 a 7%, para a maioria das composições de PVDF comercial. Estes números podem sofrer variações com a temperatura de polimerização. É importante notar também que a quantidade de defeitos afeta significativamente a cristalização do material e conseqüentemente a sua morfologia.^[10]

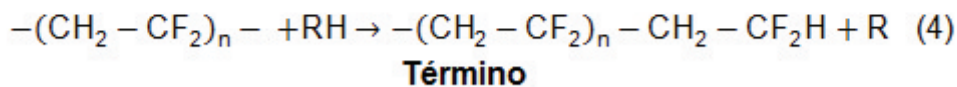
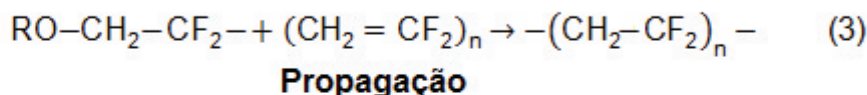
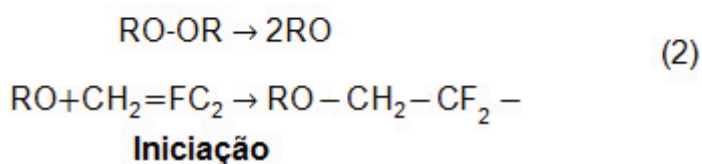
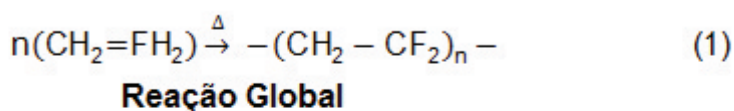


Figura 3 – Etapas da reação de polimerização do PVDF. (Adaptado de [8])

3.2.2. Estruturas Cristalinas

O PVDF é polimórfico no sentido de que ele pode assumir diversas formas cristalinas. A estrutura do cristal pode ser descrita pela conformação das cadeias, como uma série de ligações *trans* (T) ou *gauche* (G), pela orientação dessa sequência em torno do eixo da cadeia, paralelo ou antiparalelo, e pela direção relativa das cadeias adjacentes como *up-up* (mesma direção) ou *down-down* (direção oposta). A Figura 4 mostra uma ligação carbono-carbono dentro de uma unidade monomérica em uma projeção perpendicular a página, que se estende ao longo da cadeia. Ao carbono frontal, existe um outro átomo de carbono e dois de hidrogênio ou flúor a ele conectados, representados pelas linhas sólidas e da mesma forma, três átomos são ligados ao carbono de trás, linhas pontilhadas. Se o carbono frontal e seus três ligantes rotacionam enquanto o carbono de trás se mantém estacionário, a energia estérica deste sistema é alterada por conta da repulsão entre os átomos. O ângulo de rotação ϕ é nulo quando os quatro átomos de carbono estão no mesmo plano. Nesta estrutura, os átomos substitutos são afastados uns em relação aos outros, em uma repulsão mútua. Quando ϕ varia para 60° , esta força repulsiva decresce uma vez que os átomos da frente e de trás se movimentam um em relação ao outro. A energia aumenta novamente quando ϕ atinge 120° e logo decresce. Finalmente, quando $\phi=180^\circ$, a energia atinge seu valor mínimo. As estruturas referentes a $\phi=60^\circ$ e $\phi=240^\circ$ são as conformações *gauche* G e $\bar{G}$; respectivamente. Em $\phi=180^\circ$, a estrutura está na conformação *trans*. A energia desta configuração é a mais baixa de todas uma vez que os átomos substitutos estão em suas posições mais afastadas uns em relação aos outros. A energia das duas configurações *gauche* é igual porém maior do que a da configuração *trans*. Quando o PVDF cristaliza durante o recozimento, as cadeias se empacotam em estruturas cristalinas distintas. A estrutura e os parâmetros de rede das estruturas cristalinas são determinados pela existência de conformações *trans* e *gauche* cujas energias são governadas pelo número de átomos de flúor substitutos no carbono adjacente da cadeia.^[8]

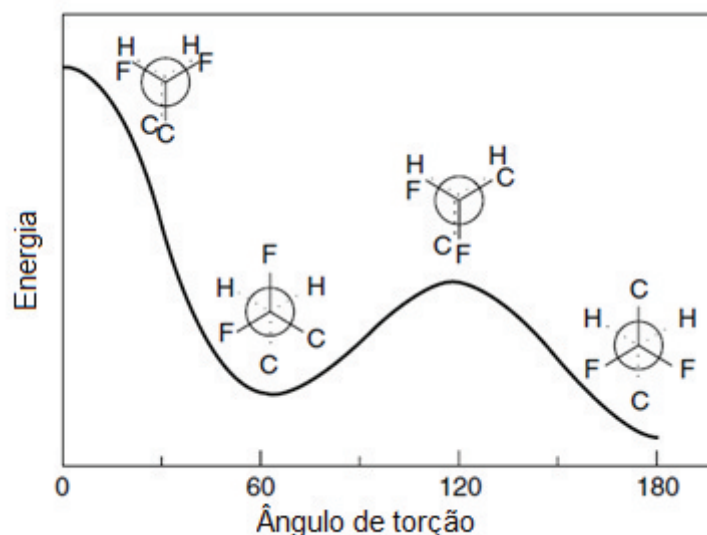


Figura 4 – Interações entre os átomos de flúor e hidrogênio de carbonos adjacentes na cadeia polimérica do PVDF implicam em mudanças na energia potencial quando as ligações entre carbonos rotacionam.^[6]

Na forma I, também conhecida com fase β , duas cadeias em conformação *trans zigzag* planar são empacotadas em uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.90 \text{ \AA}$ e $c = 2.56 \text{ \AA}$.^[7,8] A organização simples “cabeça-cauda” e a estrutura *zigzag* planar criam um cristal bem organizado. Esta estrutura permite um empacotamento mais denso e reduz as tensões intermoleculares promovendo uma melhor movimentação da cadeia. A densidade desta fase é de $1,97 \text{ g/cm}^3$ ^[10] Permite também um maior alinhamento dipolar, dando ao polímero fortes propriedades piezelétricas.^[7]

A quantidade de defeitos “cabeça-cabeça” ou “cauda-cauda” ao longo da cadeia principal determina o quão fácil a fase β será formada. As imperfeições ao longo da cadeia principal conferem um maior espaçamento entre os átomos de flúor e tornam esta fase mais estável, dentro de uma faixa percentual de defeitos.^[8]

Quando a percentagem de defeitos está dentro da faixa de 11 a 14%, a fase β se forma mais facilmente. Se este valor estiver acima ou abaixo destes extremos, a fase α prevalece.^[10] A introdução de copolímeros como o tri-flúor-etileno e o tetra-flúor-etileno podem tomar o lugar das imperfeições “cabeça-cabeça” ou “cauda-cauda” e aumentar a produção desta fase.^[8] A adição de defeitos reduz suficientemente a tensão para estabilizar a estrutura cristalina sem interferir na polaridade molecular. Estudos têm mostrado que as unidades defeituosas estão distribuídas de forma aleatória ao longo da cadeia polimérica. A temperatura na qual o PVDF é sintetizado determina o número de defeitos que ocorrem na cadeia. A percentagem destes

presente na maioria dos PVDF comercialmente disponível é de aproximadamente 5%.^[7,8]

A forma de obtenção da fase β pode ser através de diferentes pós-tratamentos do polímero processado como o estiramento mecânico de filmes ou fibras do material em um determinado intervalo de temperatura e tratamento térmico de filmes finos do PVDF.^[12]

Na forma II ou fase α , a configuração da cadeia é representada como uma sequência alternada de *trans* e *gauche* ou TGT $\bar{G}$, em uma combinação das formações helicoidal e planar.^[7,8] Termodinamicamente é a fase mais estável, pois a configuração de sua cadeia minimiza a interferência estérica entre os átomos de flúor ao longo da cadeia. Esta fase predomina quando o polímero é resfriado a partir do estado fundido^[10], a temperaturas abaixo de 160°C.^[12] Cada célula unitária contendo duas cadeias é também ortorrômbica com parâmetros de rede iguais a $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$ e $c = 4.62 \text{ \AA}$ ^[7,8,10] e a sua densidade é de 1.92 g/cm^3 .^[7] Na fase α , as cadeias adjacentes são empacotadas de forma que os momentos dipolo de cada ligação individual carbono-flúor estejam alinhadas perpendicularmente a direção da cadeia, anulando o outro.^[8]

Tanto uma série T quanto uma TG podem ser representadas por uma estrutura puramente helicoidal. As séries G representam as ligações que torcem a cadeia carbônica do plano. Cada G ou ligação G equivalem a 60 ou -60° do plano da primeira ligação vizinha. A estrutura com repetições G ou ligações G devem possuir uma hélice para a esquerda ou para a direita. Quando estas estruturas estão alternadas, criam uma hélice incompleta que muda de direção com a alternância das ligações G.^[7]

A repulsão dos grupos laterais é responsável pela natureza semi-helicoidal do esqueleto do PVDF. O arranjo helicoidal é de muito mais baixa energia do que o de planar *zig-zag*, fato que torna mais provável a formação da fase α a partir do polímero fundido.^[7]

Na forma III, fase γ , a conformação da cadeia é TTTGTTT $\bar{G}$ e a estrutura cristalina é monoclinica com parâmetros de $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.67 \text{ \AA}$, $c = 9.20 \text{ \AA}$ e $\beta = 93^\circ$.^[8,10] Essencialmente é uma distorção da fase α onde periodicamente uma ligação C-C é rotacionada para fora da cadeia principal. Esta forma possui densidade de 1.93 g/cm^3 .^[10]

A forma IV, fase δ , foi identificada com a mesma configuração da fase α , sendo que a ligação C-F esta alinhada em uma direção em torno da cadeia resultando numa rede dipolo, e os parâmetros de rede são similares aos da forma α .^[8]

Todos os parâmetros citados no texto a respeito das diferentes fases cristalinas do PVDF estão dispostas de forma resumida na Tabela 1

Tabela 1 – Relação das fases do PVDF com suas células unitárias e parâmetros de rede.

FASE	Célula unitária	Parâmetros	Referências
β ou I	Ortorrômbica	$a = 8,58 \text{ \AA}$ $b = 4,90 \text{ \AA}$ $c = 2,56 \text{ \AA}$	[7,8]
α ou II	Ortorrômbica	$a = 4,96 \text{ \AA}$ $b = 9,64 \text{ \AA}$ $c = 4,62 \text{ \AA}$	[7,8,10]
γ ou III	Monoclínica	$a = 4,96 \text{ \AA}$ $b = 9,67 \text{ \AA}$ $c = 9,20 \text{ \AA}$ $\beta = 93^\circ$	[8,10]
δ ou IV	Ortorrômbica	$a = 8,58 \text{ \AA}$ $b = 4,90 \text{ \AA}$ $c = 2,56 \text{ \AA}$	[8]

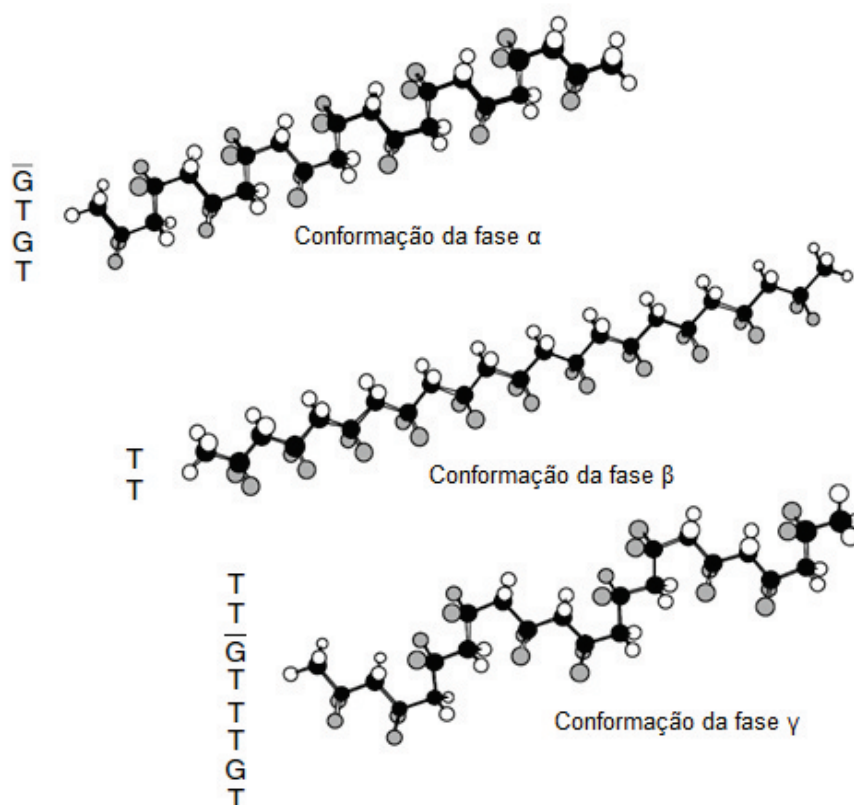


Figura 5 – Representação espacial das conformações das diferentes fases do PVDF.
(Adaptado de [8] e [10])

3.2.3. Propriedades Mecânicas

O PVDF é um polímero semicristalino, ou seja, é composto por regiões de unidades ordenadas, denominadas cristalitos, cercadas por regiões amorfas.^[8] Seu alto grau de cristalinidade, tipicamente entre 50 e 60% ^[7,10], confere ao polímero rigidez e tenacidade e boas propriedades em fluência. Através de estudos por MEV, tem se estimado que estes cristalitos tenham espessura de aproximadamente 10 a 20 nm ao longo da direção da cadeia polimérica e se estende a vários microns nas outras direções.^[8]

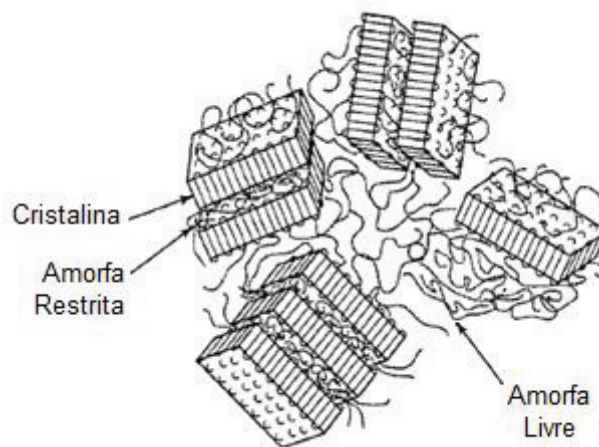


Figura 6 – Polímeros como o PVDF apresentam estruturas semicristalinas.^[8]

O comportamento mecânico de um polímero semi-cristalino é resultado dos processos de deformação de cada constituinte, fase cristalina e fase amorfa, e de suas interações. A deformação da fase amorfa ocorre por nucleação e crescimento de bandas de cisalhamento. Acima da temperatura de transição vítrea, a fase amorfa escoou como um líquido viscoso que transmite as tensões para a fase cristalina. Em temperaturas mais elevadas, pode ocorrer desemaranhamento das cadeias, diminuindo ainda mais a viscosidade desta fase. No primeiro estágio da deformação, a fase cristalina consegue se manter estável. Depois de certo nível, escorregamento pode ser observado nas lamelas, induzidos pelas bandas de cisalhamento bloqueadas nos cristalitos ou pela subtração de algumas cadeias das lamelas. As transições da fase cristalina podem ocorrer simultaneamente e em temperaturas altas o cristalito pode ser desfeito.

Assim como encontrado no Polietileno de Alta Densidade – PEAD, Polipropileno – PP, e Polioximetileno – POM, a fase α do PVDF exibe duas particularidades. Por causa do seu alto grau de cristalinidade, duas fases amorfas podem ser distinguidas e

são designadas como livre e restrita e podem ser vistas de acordo com a Figura 6. A distinção entre elas ocorre segundo sua proximidade em relação aos cristalitos. A viscosidade e a temperatura de transição vítrea T_g destas fases são notoriamente diferentes. Para a fase amorfa livre, a $T_g = -40^\circ\text{C}$ e para a restrita, $T_g' = 50-60^\circ\text{C}$. Esta propriedade torna os estudos sobre os micromecanismos de deformação neste material mais complexos. Na temperatura ambiente, ambas as fases coexistem e apresentam processos de deformação diferentes.

Algumas propriedades importantes do PVDF estão listadas na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Propriedades do PVDF.

Propriedade	Unidades	Condições	Valor	Referências
Densidade	g/cm^3	Fase α ou II	1,92	[10]
		Fase β ou I	1,97	[7,10]
		Fase γ ou III	1,93	[7,10]
Coeficiente térmico de expansão linear	K^{-1}	-	$0,7-1,5 (x10^{-4})$	[8]
Grau de cristalinidade	%	-	50-60	[7,10]
Temperatura de fusão	$^\circ\text{C}$ [K]	Depende da fase	170–200 [443–473]	[10]
Temperatura de transição vítrea	$^\circ\text{C}$ [K]	Fase α , amorfa livre	-40 [233]	[9]
		Fase α , amorfa restrita	50-60 [323-333]	[9]
Módulo de elasticidade (25 $^\circ\text{C}$)				
em tração	MPa		$1,0 - 2,3 \times 10^3$	[8,10]
em flexão	MPa		$1,1 - 2,5 \times 10^3$	[8,10]
em compressão	MPa		$1,0 - 2,3 \times 10^3$	[8,10]
Tensão limite de escoamento	MPa		36 - 59	[13]
Tensão limite de ruptura	MPa		36 - 56	[13]
Deformação em fluência	%	25 $^\circ\text{C}$, 13,79MPa, 1000h	2-4	[10]

A outra particularidade envolve os mecanismos de danos. Quando deformados, estes materiais são afetados por um esbranquiçamento homogêneo comumente atrelado ao processo de cavitação. Micro-vazios nucleiam e crescem conferindo uma complexidade ainda maior para estes polímeros. Este fenômeno foi observado em

estudos recentes e suas consequências no comportamento macroscópico ainda não são muito bem conhecidas.^[9]

3.3. Comportamento Elástico

Quando um material é submetido à baixos valores de tensão, ele responde de forma elástica, ou seja, uma deformação instantânea é produzida durante o carregamento e com a remoção da tensão, o material recupera suas dimensões originais de forma totalmente reversível. A magnitude desta deformação é diretamente proporcional à magnitude da tensão aplicada para os materiais que possuem comportamento linear elástico.^[14]

3.4. Comportamento Plástico

Sob níveis de tensões mais elevados, acima do que é definido como limite elástico, um material pode apresentar valores de deformações irreversíveis. A plasticidade é caracterizada quando um material apresenta uma deformação permanente mesmo após a remoção da carga.^[15] Os mecanismos que acercam os fenômenos de elasticidade e plasticidade são bem distintos e envolvem as interações a níveis moleculares das cadeias poliméricas.

3.5. Comportamento Viscoelástico

O comportamento dos materiais em geral é usualmente discutido em termos de dois tipos particulares: o sólido elástico e o líquido viscoso. O primeiro possui uma forma definida e quando submetido a esforços externos assume novo formato. Este sólido armazena toda a energia fornecida pelo carregamento externo e esta energia fica disponível para a restauração do formato original quando estas cargas são removidas. Um exemplo deste comportamento pode ser representado por uma mola.. Quanto ao líquido viscoso, este não possui forma definida e flui irreversivelmente quando submetido a esforços externos, dissipando calor. ^[16,17]

Uma das características mais interessante dos polímeros é que esta classe de materiais pode apresentar propriedades dentro de toda uma faixa intermediária a estes extremos, dependendo da temperatura, frequência e do espaço amostral de tempo experimentado. Esta forma de resposta, que combina tanto as características do sólido elástico e do líquido viscoso caracteriza o fenômeno de viscoelasticidade. ^[16,17]

A Figura 7 mostra de forma comparativa as diferentes formas de resposta de um sólido elástico e um sólido linear viscoelástico, de acordo com um perfil de cargas programado.

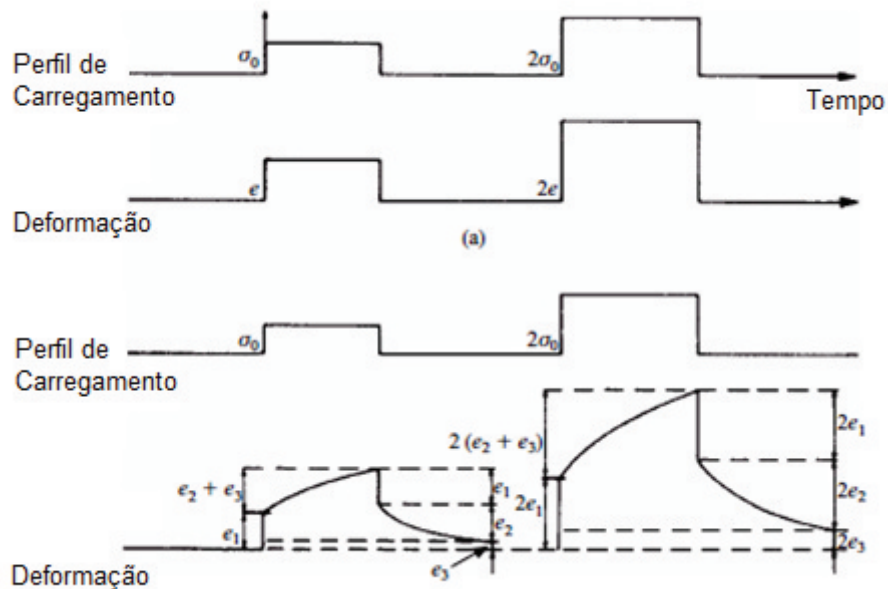


Figura 7 – (a) deformação de um sólido elástico, (b) deformação em um sólido linear viscoelástico.^[17]

Existem diversos modelos físico-matemáticos na literatura que são utilizados para tentar descrever este comportamento da maioria dos materiais poliméricos. De uma forma resumida, os próximos tópicos abordarão os principais modelos em questão, que utilizam elementos mecânicos para representar a resposta elástica (mola) e viscosa (amortecedor) em diferentes arranjos.

3.5.1. Modelo de Maxwell

Este modelo é o mais simples e foi inicialmente proposto por James Clerk Maxwell^[18]. Consiste em um sistema onde uma mola e um amortecedor estão conectados em série, em analogia aos circuitos elétricos, simulando as parcelas elástica e viscosa, respectivamente.^[10] Se uma tensão é aplicada ao sistema, a mola sofre uma deformação instantânea enquanto o amortecedor se deforma a uma taxa proporcional a tensão.^[16]

O gráfico da Figura 8 mostra a resposta ao teste de fluência para o modelo de Maxwell. Nota-se que após a remoção da carga, em $t=t_1$, o sistema recupera a parcela de deformação sofrida pela componente elástica porém a referente ao elemento

amortecedor se mantém irreversível. Este modelo prevê que haverá um aumento ilimitado da deformação se o sistema continuar submetido a uma tensão constante. Por esta razão, o método de Maxwell por si só não é suficiente para demonstrar o comportamento de um material sob estado de fluência. Por outro lado, se for mantida uma deformação constante neste sistema, a tensão decrescerá em função do tempo. Conclui-se então que este modelo descreve melhor o fenômeno de relaxação de tensão.^[10]

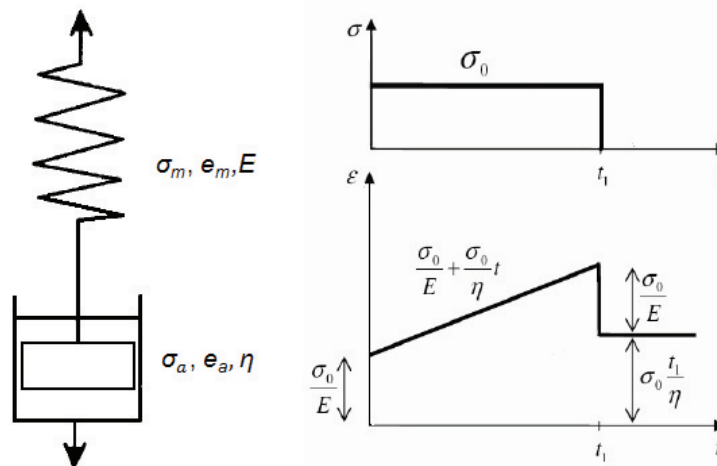


Figura 8 – Representação esquemática do modelo de Maxwell: mola e amortecedor em série. Os subscritos m e a referem-se às características da mola e do amortecedor, respectivamente. À direita, gráfico mostra a resposta ao teste de fluência para este modelo. (Adaptado de [16 e 18])

3.5.2. Modelo de Kelvin

O modelo proposto por Lord Kelvin está ilustrado esquematicamente segundo a Figura 9. Uma mola e um amortecedor estão conectados em paralelo. Ao aplicar uma tensão a este sistema, o amortecedor não responde de forma instantânea ao esforço e então a mola não apresenta variação em seu comprimento quando $t=t_0$.^[16] Além disso, a tensão que é aplicada ao sistema é distribuída entre os dois elementos, resultando em uma parcela elástica e outra viscosa. Devido à disposição dos componentes, a deformação sofrida após um tempo t deve ser a mesma, tanto para a mola quanto para o amortecedor.

Neste caso, observa-se que se o carregamento for mantido constante com o tempo, o valor da deformação tende para um valor assintótico.^[18] Neste sentido, o modelo proposto por Kelvin se torna um pouco mais aproximado ao do comportamento real de um material sob regime de fluência, sendo falho apenas pelo fato de não considerar a parcela elástica de deformação.

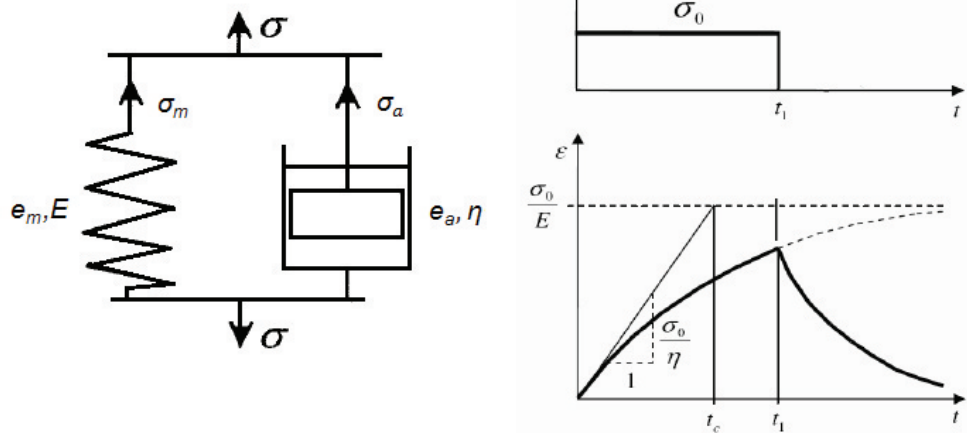


Figura 9 – Representação esquemática do modelo de Kelvin: mola e amortecedor em paralelo. Os subscritos *m* e *a* referem-se às características da mola e do amortecedor, respectivamente. À direita, gráfico mostra a resposta ao teste de fluência para este modelo. (Adaptado de [16 e 18])

3.5.3. Modelo dos Multi-Elementos

Uma boa representação para os materiais reais pode ser obtida para representar a fluência de um material com um arranjo em série de *n* elementos descrito por Kelvin (Figura 10). Assim, um número infinito de unidades do modelo de Kelvin corresponde a um número infinito de tempos característicos, o que é conhecido como espectro de tempos característicos.^[17,19] Matematicamente, a compliância de fluência *J(t)* para este modelo é a seguinte:

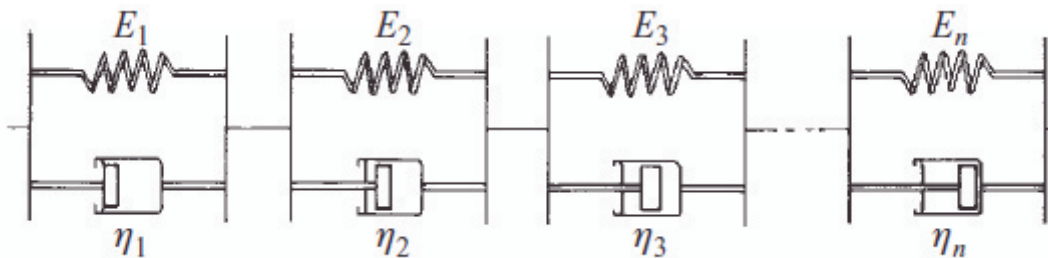


Figura 10 – Unidades de Kelvin em série para simular a resposta de um material em regime de fluência.^[17]

$$J(t) = J_0 + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (1)$$

Onde *J*₀ é a compliância instantânea, isto é, no momento do carregamento em *t*=0.

3.6. Comportamento Viscoplastico

A viscoplasticidade de um material é caracterizada pela deformação plástica dependente da taxa de carregamento, ou seja, os valores de deformação remanescente após o descarregamento do material é uma função da velocidade com que a carga é aplicada ou removida do material.^[20]

3.7. Fluência e Recuperação

Quando submetidos a tensões constantes, muito dos materiais poliméricos tendem a deformar-se com a variação do tempo. Os níveis de deformações podem ser significativos a temperatura ambiente mesmo para tensões relativamente altas mas que se encontram ainda abaixo do limite de escoamento do material. Este fenômeno é denominado fluência.^[21] É geralmente um fator indesejável e com frequência um fator limitante para a vida útil de uma peça.

A deformação dos polímeros sob regime de fluência pode ser dividida essencialmente em três parcelas ^[16] e a Figura 11 exemplifica de forma esquemática esta distinção:

- e_1 , a deformação instantânea elástica, independente do tempo;
- $e_2(t)$, a deformação atrasada, que varia em função do tempo e tende a um valor constante quando t tende ao ∞ ; e
- $e_3(t)$, que é linear com o tempo.

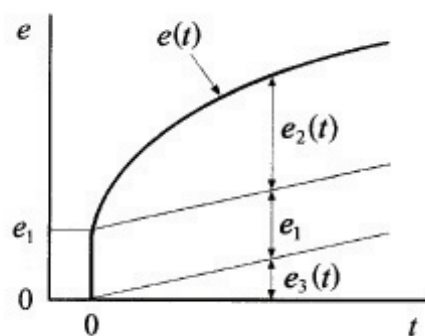


Figura 11 – Fluência de um sólido viscoelástico sob o efeito de uma tensão constante. ^[17]

Assumindo que cada parcela de deformação é proporcional à tensão aplicada, é possível definir então uma constante de fluência, como função do tempo, chamada compliância $J(t)$ ^[16]:

$$J(t) = \frac{e(t)}{\sigma} = \frac{e_1}{\sigma} + \frac{e_2(t)}{\sigma} + \frac{e_3(t)}{\sigma} = J_1 + J_2(t) + J_3(t) \quad (2)$$

O termo J_3 apresenta valores significativos para os polímeros lineares amorfos acima de sua temperatura de transição vítrea, quando a fluência pode ocorrer até a ruptura do material, mas a baixas temperaturas, J_1 e J_2 predominam. Os polímeros com alta densidade de ligações cruzadas não apresentam o termo J_3 , assim como os polímeros com alta cristalinidade, que tem este valor próximo a zero.^[17,22]

A separação da compliância em termos de instantânea e atrasada é de alguma forma arbitrária, já que J_1 geralmente está limitada a um espaço experimental de tempo muito curto. A deformação elástica inicial é geralmente chamada de resposta não-relaxada. Em contrapartida, aquela observada em tempos mais extensos, suficientes para que os vários mecanismos de relaxação ocorram, é denominada resposta relaxada.^[17,22]

Uma maior compreensão a respeito da natureza do fenômeno de fluência dos materiais poliméricos pode ser obtida plotando em uma curva logaritmo da compliância *versus* o logaritmo do tempo, dentro de um espaço amostral de tempo suficientemente largo (Figura 12). Este diagrama mostra que para tempos menores, a compliância (tipicamente 10^{-9} Pa^{-1}) é equivalente a de um polímero vítreo e é independente do tempo. Por outro lado, para tempos maiores, o valor da compliância (aproximadamente 10^{-5} Pa^{-1}) é referente a um polímero borrachoso e também é independente do tempo. Em valores de tempos intermediários a compliância reside entre estes dois extremos e é dependente do tempo, por isso seu comportamento é viscoelástico.^[17]

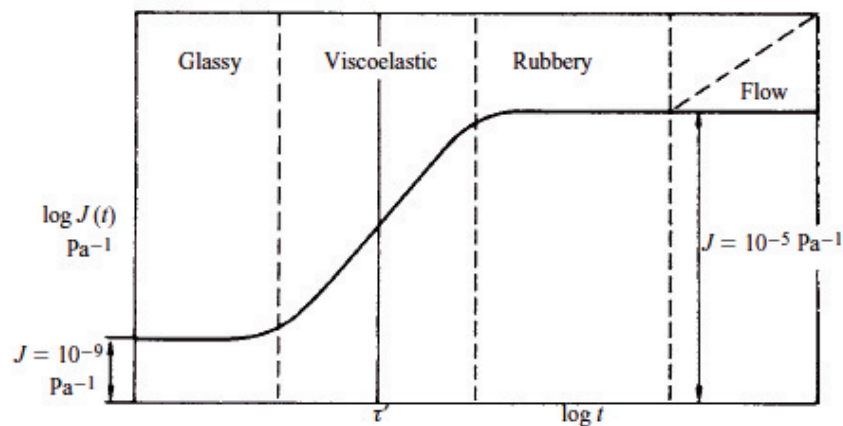


Figura 12 – A compliância $J(t)$ como uma função do tempo t ; τ' é o tempo característico.^[16]

O tempo τ' é definido como o tempo característico e equivale ao valor da mediana da região viscoelástica.^[16] Seu valor depende da natureza do polímero e da temperatura.^[17] A distinção entre um polímero borrachoso e um polímero vítreo é então vista, de alguma forma, como algo artificial, porque dependem apenas do valor de τ' na temperatura de trabalho do material. Quando comparado com valores experimentais típicos, τ' para um polímero borrachoso é muito pequeno a temperatura ambiente e o contrário se aplica para o polímero vítreo. Com o aumento da temperatura, a frequência dos rearranjos moleculares também aumenta e então o valor de τ' é reduzido. Desta forma, em temperaturas suficientemente baixas, ou em altas frequências, o polímero borrachoso se comporta como um polímero vítreo e irá fraturar quando submetido a condições de impacto. Analogamente, um polímero vítreo pode se comportar como um borrachoso em temperaturas elevadas, ou baixas frequências.^[16,17]

A curva de recuperação da fluência sob tensão constante também está ilustrada na Figura 7.(b) que indica que em qualquer espaço de tempo a magnitude de recuperação, e então da deformação permanente, é diretamente proporcional a tensão que foi aplicada.^[16]

Em uma curva típica de fluência é possível definir três estágios: o de fluência primária, secundária e o de fluência terciária. Estes podem ser observados na Figura 13. O primeiro estágio se caracteriza por uma taxa de deformação decrescente. No segundo, essa taxa é praticamente constante e cresce a partir do terceiro estágio que culmina na fratura do material. Os materiais poliméricos normalmente não possuem um segundo estágio marcante, pois a fluência se inicia rapidamente e progride a uma taxa continuamente decrescente.^[15] A variação nos valores de temperatura e nível de tensão aplicadas influenciam nas características de fluência (Figura 14)^[22]

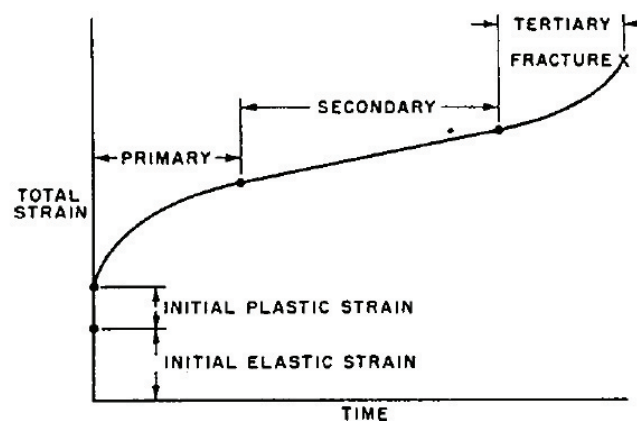


Figura 13 – Curva típica de fluência.^[25]

Com a remoção da tensão aplicada, uma parcela da deformação total é recuperada instantaneamente e outra com o tempo. Esse fenômeno é denominado recuperação. Uma curva característica para este comportamento é mostrada de forma qualitativa na Figura 9.b.

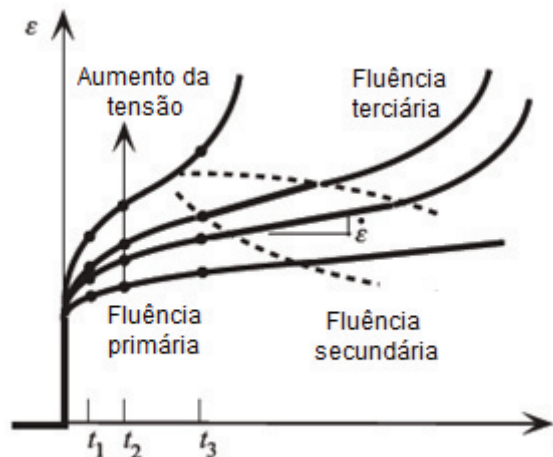


Figura 14 – Influência variação da tensão de carregamento nos estágios da fluência. ^[22]

As curvas apresentadas até então para caracterizar o fenômeno de fluência foram construídas a partir de muitos estudos e práticas experimentais. Alguns erros de medição ou metodologia podem ocorrer até que um método seja parametrizado de forma correta. Segundo Ward ^[17], se uma carga for aplicada de uma forma súbita, isto é, com uma velocidade de tração muito elevada, pode ocorrer um efeito de amortecimento no material, como ilustrado na Figura 15.

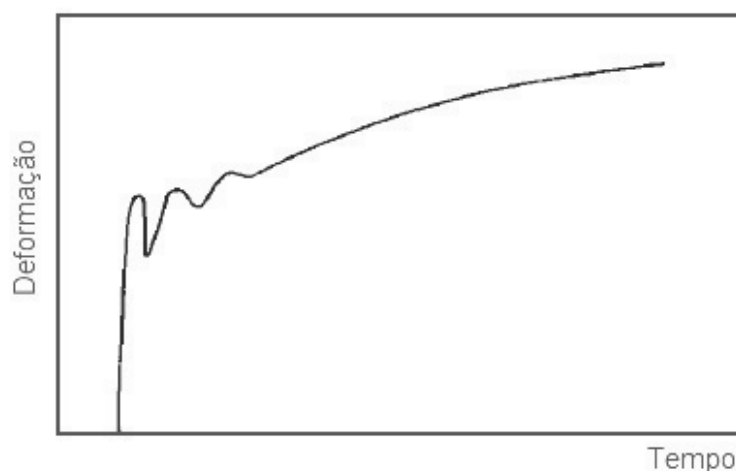


Figura 15 – Vibrações de amortecimento resultante do carregamento rápido em fluência. ^[17]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

O polímero utilizado para as análises foi o homopolímero PVDF Solef® 60512 fornecido no formato de *pellets* pelo fabricante Solvay Solexis.

4.2. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados no formato *dogbone* (gravata) com dimensões de acordo com a norma ASTM D638 – 10 (*Standard Method for Tensile Properties of Plastics*)^[23], tipo I (Figura 16 e Tabela 3). O processo aplicado foi o de moldagem por compressão. O conjunto (material + molde + placas) foi pré-aquecido em estufa à vácuo da marca M.S.Mistura, durante 20 minutos a uma temperatura de 150°C. A finalidade desta etapa é de reduzir o ciclo do processo. O conjunto então foi levado para a prensa hidráulica modelo MA 098/A, da marca Marconi, onde foi prensado a uma carga de 6 toneladas durante 5 minutos a uma temperatura de 220°C, nas placas superior e inferior. Antes de atingir a carga estabelecida, foram realizadas degasagens em 4, 5 e 6 toneladas visando eliminar a presença de possíveis bolhas que poderiam vir a se tornar concentradores de tensões críticos. A última etapa deste processo consistiu em levar o conjunto à prensa hidráulica da marca Carver, modelo 3912, durante mais 10 minutos, a aproximadamente 1 tonelada de pressão, aquecida pelo banho ultratermostático da marca M.S.Mistura, a 80°C, para o controle da taxa de resfriamento. Esta etapa confere ao polímero maior grau de cristalinidade e evita o processo de cavitação que pode ter origem se os corpos de prova forem resfriados diretamente à temperatura ambiente. Finalmente, os corpos de prova seguem para as etapas de corte e acabamento.

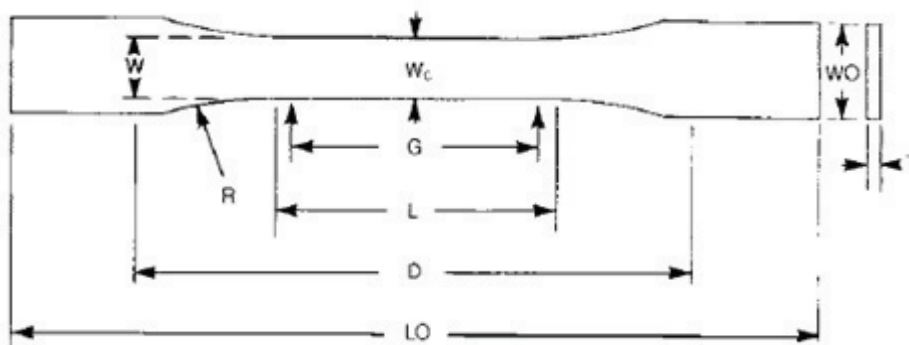


Figura 16 – Formato do corpo de prova, segundo norma ASTM D638 - 10.^[23]

Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova, segundo ASTM D638-10, tipo I. ^[23]

Dimensões	Tipo I [mm]	Tolerâncias [mm]
<i>W</i> – Largura da seção útil	13	±0,5
<i>L</i> – Comprimento da seção útil	57	±0,5
<i>WO</i> – Largura total, mín.	19	+6,4
<i>LO</i> – Comprimento total, mín.	165	Sem valor máx. definido
<i>G</i> – Comprimento do <i>gage</i>	50	±0,25
<i>D</i> – Distância entre garras	115	±5
<i>R</i> – Raio do filete	76	±1
<i>T</i> – Espessura	3,2	±0,4

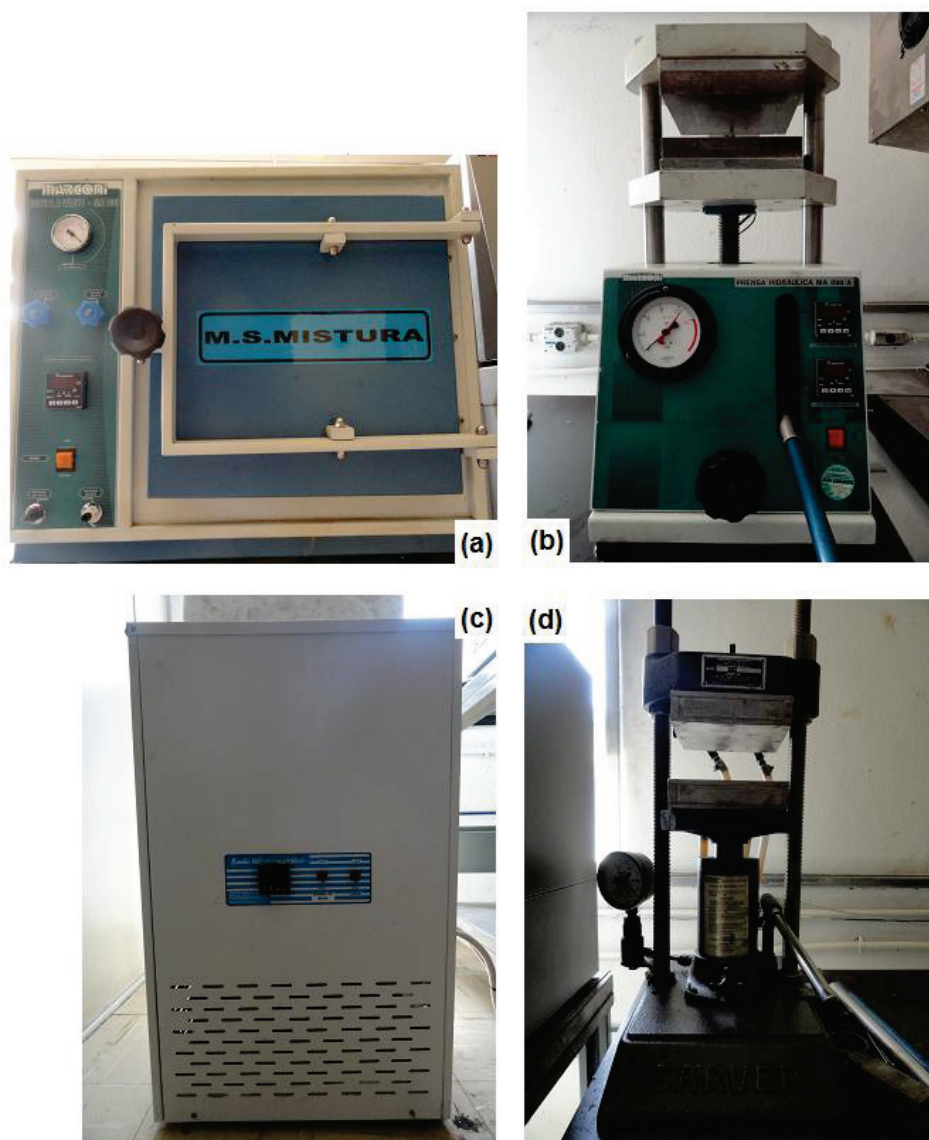


Figura 17 – (a) Estufa a vácuo da marca M.S.Mistura; (b) Prensa hidráulica da marca Marconi modelo MA 098/A; (c) Banho ultratermostático da marca M.S.Mistura; (d) Prensa hidráulica, marca Carver modelo #3912.

Tabela 4 – Tabela-resumo das etapas e parâmetros do processamento dos corpos de prova.

Equipamento	Marca Modelo	Tempo [min]	Temperatura [°C]	Carga [ton]
Estufa à vácuo	M.S. Mistura	20	150	-
Prensa hidráulica	Marconi MA 098/A	5	220	6
Banho ultratermostático	M.S.Mistura	10	80	-
Prensa hidráulica	Carver #3912	10	-	≈1



Figura 18 – Fotografia do corpo de prova processado, após etapas de moldagem, corte e acabamento.

4.3. Ensaios de tração

Os ensaios tração foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5567 e os valores de deformação foram registrados com o auxílio de um extensômetro do tipo *clip gage*, também da marca Instron, modelo 2630-106. A finalidade deste ensaio é comparar de forma quantitativa os valores de módulo de elasticidade e limite de escoamento com a literatura (Tabela 2) e a avaliar a qualidade dos corpos de prova e do processamento. Os ensaios seguiram os padrões da norma ASTM D638-10 ^[23]. Foram realizados ensaios a 50 e a 100 mm.min⁻¹, numa totalidade de 10 corpos de prova, sendo 5 para cada condição. A finalidade de comparação desta etapa é avaliar a influência da velocidade nos valores de limite de escoamento do material. A célula de carga utilizada nos ensaios foi de 10kN e as garras para acoplar a amostra ao equipamento foram as do tipo mecânicas.

4.4. Ensaios de fluência e recuperação

Os ensaios de fluência e recuperação foram realizados na máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5567 e os valores de deformação registrados com o auxílio

de um extensômetro do tipo *clip gage*, também da marca Instron; modelo 2630-106. Por falta de uma norma que padronize a etapa de recuperação para polímeros, uma sucessão de ensaios com combinações de parâmetros variados foram executados para avaliar a aplicabilidade do método, baseado em referências e na literatura. Todos os ensaios foram realizados a temperatura controlada de 23°C

Para o desenvolvimento de uma metodologia adequada, alguns ensaios foram realizados preliminarmente para determinação do melhor conjunto de procedimentos experimentais. O experimento consiste no carregamento do material até a tensão desejada, seguido da manutenção da tensão por um período de tempo. Em seguida a tensão é levada a zero e a recuperação é avaliada durante o mesmo período. O maior problema encontrado foi na questão de como seria executada a etapa de descarregamento do corpo de prova. Ensaios foram realizados de duas diferentes formas para esta etapa, sendo uma mais controlada que a outra. A primeira consistiu na abertura manual da garra superior, utilizada para prender o corpo de prova à máquina. Neste método, a preocupação era se o corpo de prova não perderia a estabilidade nas demais direções, já que para a etapa de recuperação ele estaria sustentado apenas pela garra inferior. O segundo método testado foi descarregando a amostra de forma programada pelo equipamento, com uma taxa de descarregamento pré-estabelecida. O ponto a ser investigado para esta forma seria se esta taxa aceleraria ou retardaria os processos de deformação naturais no material.

Para a primeira série de ensaios, foram avaliados corpos de prova tracionados a uma velocidade de 100mm.min^{-1} até a tensão de 7MPa, aproximadamente 20% da tensão do limite de escoamento, segundo o resultado obtido no ensaio de tração, que será mostrado no próximo capítulo, e dados da literatura. Esta tensão foi mantida constante durante 4 (quatro) horas. As garras utilizadas no ensaio foram as mecânicas e a célula de carga de 10kN. Este ensaio permitiu definir a taxa de carregamento com que os próximos ensaios foram realizados.

A segunda série de testes foi realizada com as garras pneumáticas em substituição as mecânicas. Inicialmente, o descarregamento da amostra foi realizado com a abertura manual da garra superior, como descrito anteriormente. Inicialmente optou-se pelo uso das garras pneumáticas visando que menos perturbações nos resultados finais fossem apresentados. Porém, o que se concluiu pelos resultados foi que o uso deste tipo de garra tornou-se inviável por problemas inesperados que serão discutidos no próximo capítulo. Os demais parâmetros do ensaio foram: tensão de

7MPa, célula de carga de 2kN e velocidade de tração de 1 mm.min⁻¹. Todos os demais ensaios foram então realizados com as garras mecânicas.

Em seguida, testou-se uma mudança na forma do descarregamento do corpo de prova. O equipamento foi programado para retornar a um valor de tensão nulo, após as 4 horas de fluência, a mesma taxa com que foi carregado, a 1mm.min⁻¹. Os demais parâmetros foram mantidos. Os resultados obtidos conduziram a escolha desta forma de efetuar o descarregamento.

Tendo definido os parâmetros do ensaio, as amostras foram testadas à tensões mais elevadas, de 15 e 20MPa, equivalentes a aproximados 40 e 60% da tensão de limite de escoamento do material, todos em triplicata, como sugere a norma para ensaio de fluência em materiais poliméricos ASTM D2990-09 ^[25]

Alguns ensaios para a tensão de 7MPa apresentaram valores negativos de deformação ao final do experimento. A fim de justificar estes resultados, testou-se o método com variações na velocidade de descarregamento. As novas velocidades ensaiadas foram de 0,1 mm.min⁻¹ e 10 mm.min⁻¹.

A Tabela 5 abaixo mostra de forma resumida os ensaios e condições experimentadas.

Tabela 5 – Tabela-resumo com os parâmetros para os ensaios de fluência e recuperação.

Série de ensaios	Taxa de carregamento [mm.min ⁻¹]	Célula de Carga [kN]	Tipo das Garras	Tensão [MPa]	Taxa de descarregamento [mm.min ⁻¹]
1	100	10	Mecânicas	7	-
2	1	2	Pneumáticas	7	Manual
3	1	2	Mecânicas	7	Manual
4	1	2	Mecânicas	7	1
5	1	2	Mecânicas	15	1
6	1	2	Mecânicas	20	1
7	1	2	Mecânicas	7	0,1
8	1	2	Mecânicas	7	10

A regressão não linear da equação utilizada para tentar descrever o comportamento do material sob estas condição foi o *LAB Fit*. Ao todo, 61 pares foram inseridos para cada condição de tensão e os valores das constantes desejadas foram calculados automaticamente por uma série de iterações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio de tração

A Figura 19 a seguir mostra as curvas representativas para os ensaios de tração. Ao todo, foram ensaiados 5 corpos de prova para cada uma das velocidades (50 e 100 mm.min⁻¹). Os resultados, mostrados nas Tabelas 6 e 7, indicam que o PVDF é sensível às variações de velocidade de ensaio, exibindo valores mais elevados, tanto de módulo de elasticidade quanto de tensão limite de escoamento para velocidades maiores. A Tabela 8 mostra estas diferenças em porcentagem. Observa-se um acréscimo de 15,0 e 10,6% nos valores do módulo de elasticidade e de 4,7% para o valor da tensão do limite de escoamento. A Figura 20 ilustra de forma detalhada que o PVDF possui uma região linear elástica que tende a um desvio maior com o aumento da velocidade de ensaio.

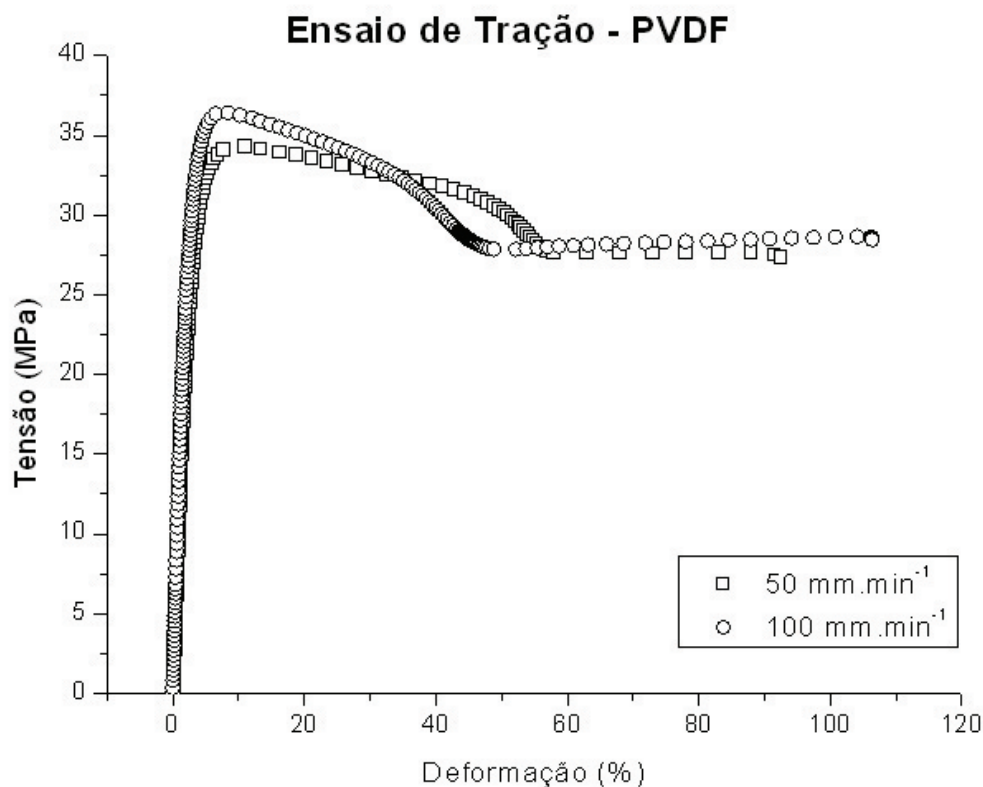


Figura 19 – Curvas representativas para o ensaio de tração dos corpos de prova processados.

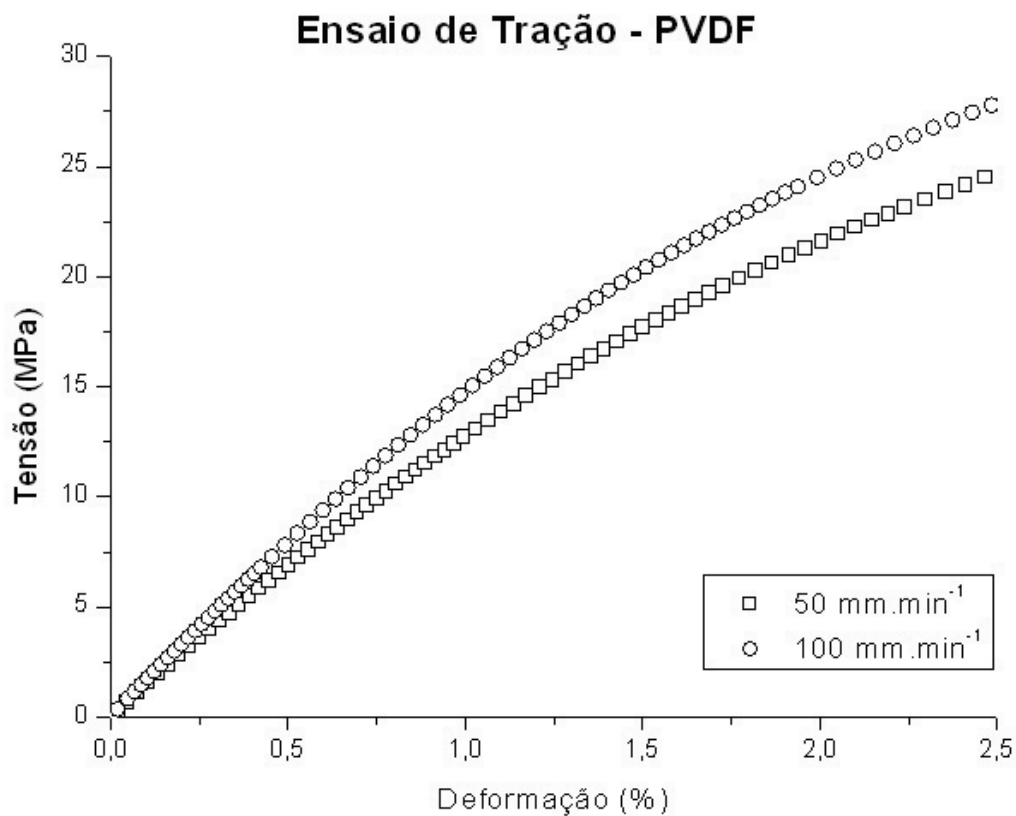


Figura 20 – Detalhe do ensaio de tração mostra que o PVDF apresenta uma região de comportamento linear elástico.

Tabela 6 – Dados do ensaio de tração para a velocidade de 50 mm.min⁻¹.

Amostra	E [MPa]	E (0-2%) [MPa]	LE [MPa]	Def. no LE [%]
01	1110,748	1393,886	34,708	10,0
02	1023,384	1287,199	34,397	10,0
03	1065,847	1373,238	33,908	10,4
04	1057,984	1388,787	34,958	10,4
05	1059,007	1357,900	34,524	9,8
Média	1063,394	1360,202	34,499	10,1
Des. Pad.	31,216	43,175	0,392	0,3
Máximo	1110,748	1393,886	34,958	10,4
Mínimo	1023,384	1287,199	33,908	9,8

Tabela 7 – Dados do ensaio de tração para a velocidade de 100 mm.min⁻¹.

Amostra	E [MPa]	E (0-2%) [MPa]	LE [MPa]	Def. no LE [%]
01	1315,621	1631,263	36,265	6,9
02	1254,849	1565,675	36,574	7,5
03	1191,905	1453,035	36,66	7,
04	1216,231	1480,678	36,445	7,1
05	1288,281	1476,085	35,141	7,5
Média	1253,377	1521,347	36,217	7,2
Des. Pad.	50,630	74,859	0,620	0,3
Máximo	1315,621	1631,263	36,66	7,5
Mínimo	1191,905	1453,035	35,141	6,9

Tabela 8 – Variações nos valores obtidos para os ensaios a 100mm.min⁻¹ em relação aos ensaios a 50mm.min⁻¹.

Velocidade [mm.min⁻¹]	E [MPa]	E (0-2%) [MPa]	LE [MPa]	Def. no LE [%]
50	1063,39	1360,202	34,499	10,1
100	1253,38	1521,347	36,217	7,2
Variação	+15,0%	+10,6%	+4,7%	-40,3

5.2. Ensaio de Fluência e Recuperação

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados para os ensaio de fluência realizado com taxa de carregamento de 100 mm.min⁻¹ e para a tensão de 7MPa. Observa-se que esta velocidade de ensaio foi elevada o suficiente para apresentar o que foi definido como efeito de amortecimento de vibrações, citado na seção 3.7. O valor de deformação atingido durante a etapa de carregamento chegou a mais de 1%, fora da zona de linearidade elástica do polímero, como pode ser observado na curva tensão vs. deformação na Figura 20. Para o valor de tensão escolhido, esperava-se trabalhar apenas dentro do regime elástico. Dessa forma, concluiu-se que ainda nesse processo, o material poderia estar sujeito aos efeitos viscoelásticos ainda na etapa de carregamento, o que invalidaria o objetivo inicial do experimento. Por este motivo, optou-se por realizar os demais experimentos a uma taxa 100 vezes menor, de 1 mm.min⁻¹.

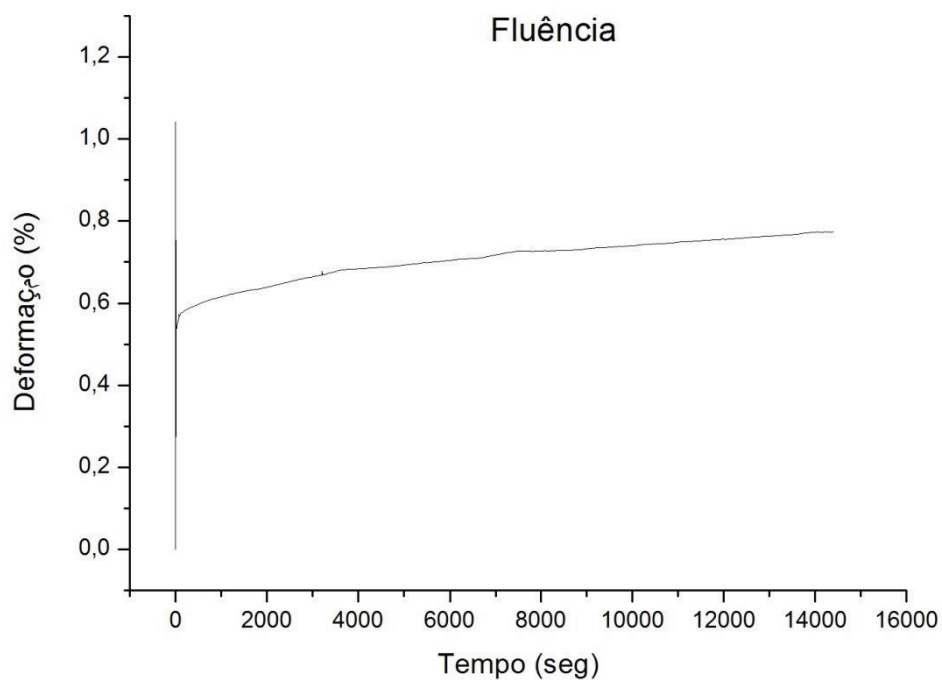


Figura 21 – Ensaio de fluência, realizado a $100\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma tensão de 7MPa durante 4h.

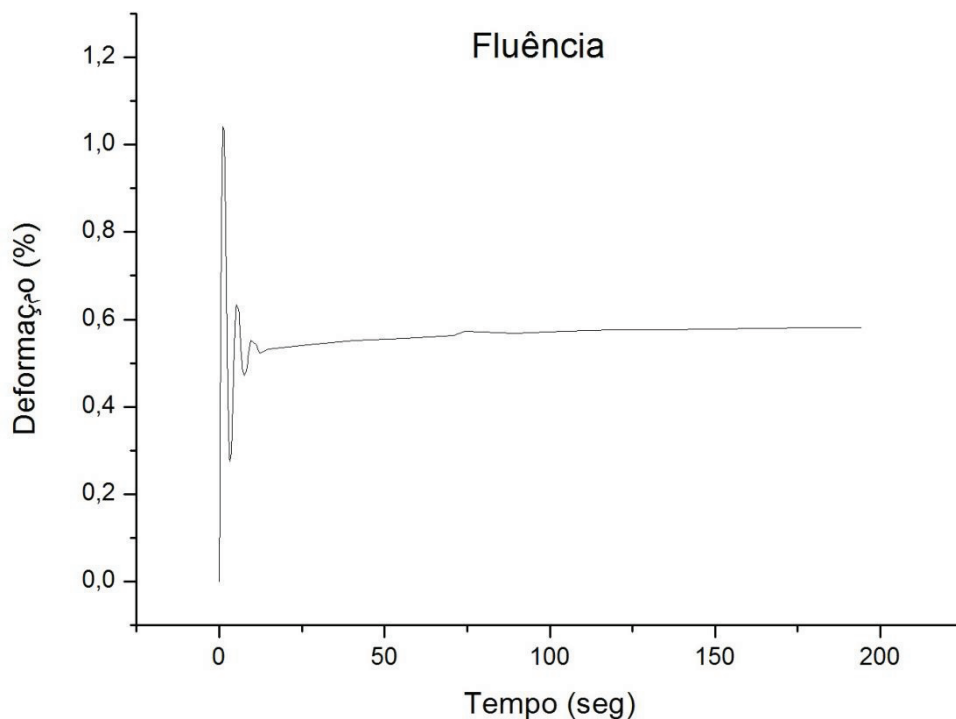


Figura 22 – Detalhe dos 200 primeiros segundo do ensaio mostra o efeito do amortecimento das vibrações.

A Figura 23 mostra a comparação entre dois ensaios sob mesmas condições com variação apenas nos tipos de garras utilizadas para prender o corpo de prova à máquina que possibilita duas formas de decrescer a tensão à zero de forma

instantânea, sendo uma a pneumática e a outra a mecânica. A curva apresentada para as garras pneumáticas se mostra bem ruidosa no regime de fluência. Além disso, a baixa tensão aplicada ao ensaio (7MPa) coloca o material dentro do seu regime linear elástico, segundo Figura 20, o que confronta o valor de deformação permanente ao final do ensaio, equivalente a 0,11%. Concluiu-se então que as garras não fornecem aperto apropriado para manter a amostra firmemente tracionada.

O teste mostrou então a inviabilidade de uso das garras pneumáticas e foram escolhidas então as garras mecânicas para dar continuidade aos demais testes, cujos resultados foram mais limpos e objetivos.

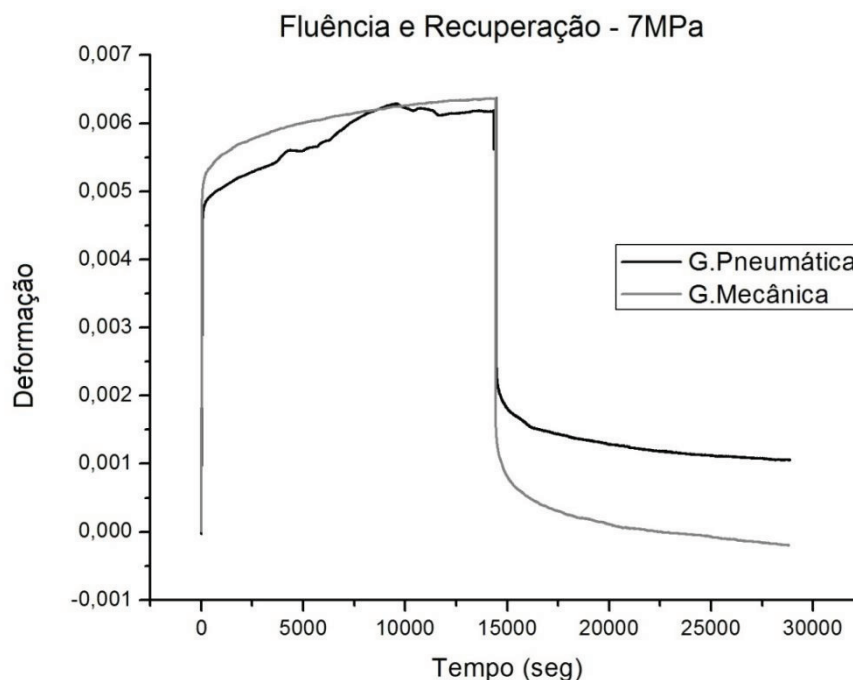


Figura 23 – Gráfico comparativo entre o uso das garras pneumáticas e mecânicas.

Os resultados das duas formas de descarregamento, descritas na seção 4.4, estão mostrados na Figura 24. Estes ensaios serviram para avaliar se haveria diferenças significantes ao se realizar a etapa de recuperação pela abertura manual da garra ou com o retorno do travessão a uma velocidade constante. Os gráficos não apresentaram resultados discrepantes. Por conta disso, foi decidido realizar os próximos ensaios com o descarregamento da amostra com taxa pré-estabelecida, julgada ser um método mais controlado.

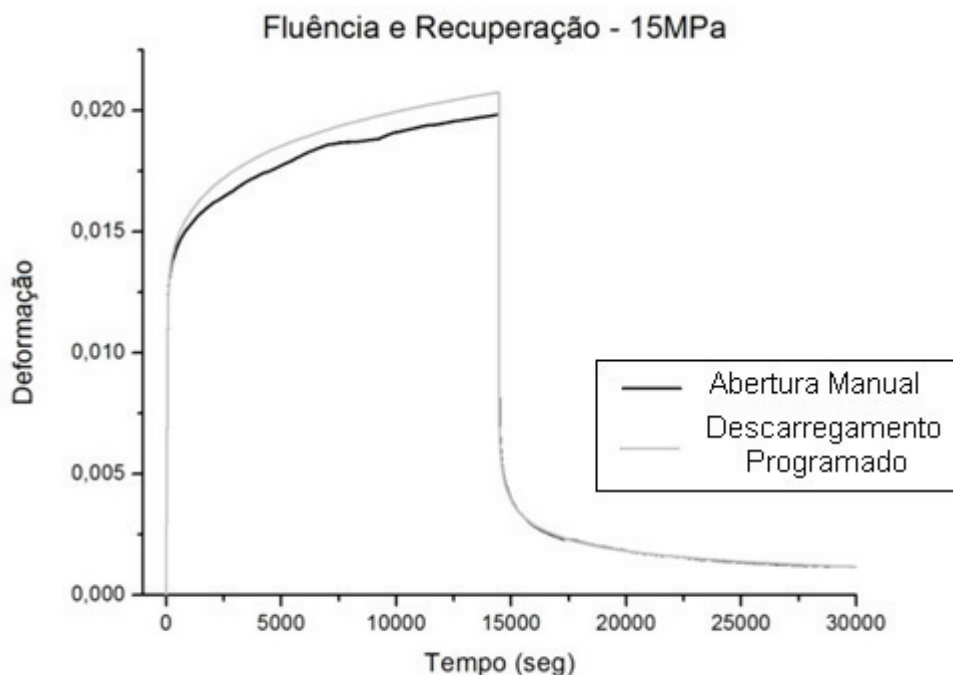


Figura 24 – Comparação dos métodos para início da recuperação.

Tendo definido todos os parâmetros, iniciou-se os ensaios de fluência e recuperação com variação nas tensões. Tendo em vista a longa duração dos ensaios, foram realizados testes em triplicata para cada condição. As tensões experimentadas foram de 7MPa, 15MPa e 20MPa, que correspondem a aproximadamente 20, 40 e 60% da tensão limite de escoamento, segundo os dados obtidos através dos ensaios de tração (Tabelas 6 e 7). Os resultados são apresentados nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente. As variações nos valores de deformação em fluência, para uma mesma tensão, neste tipo de ensaio, já eram previstas.

Sabendo que os valores de deformação em fluência e em recuperação não são exatamente iguais, adotou-se e_x para os termos referentes à fluência e e'_x para recuperação. A Tabela 9 dispõe os valores de deformação instantânea para o carregamento e_1 e para o descarregamento e'_1 . A diferença absoluta entre estes valores, mostrada na Tabela 10, não atinge 0,1% em nenhum dos casos, fato que comprova que durante o carregamento do corpo de prova até a tensão determinada, o material permanece em sua região elástica.

Nestas mesmas tabelas são apresentados os valores da deformação dependente do tempo, representados por e_2 e e'_2 , para as parcelas de deformação sofrida e recuperada e também esta diferença, que também assume valores desprezíveis. É possível afirmar que, para os níveis de tensões experimentados, o polímero não chega a entrar no regime plástico e que toda a deformação sofrida com o tempo pode ser

considerada viscoelástica, pois é recuperada de forma quase integral dentro do espaço de tempo experimentado.

Estas diferenças nos valores de deformação, tanto elástica como viscoelástica, podem ser atribuídas a fatores experimentais de medição, já que o extensômetro utilizado possui uma região limitada para a coleta de dados que não se estende a toda a seção útil do corpo de prova e mecanismos de deformação e recuperação podem ocorrer fora do alcance do instrumento de medição.

Ainda com base nestes valores, pode-se dizer que, ao contrário do que afirma a literatura, a taxa com que o polímero deforma não é necessariamente a mesma com que ele recupera, fato comprovado pelas diferentes inclinações da curva nas duas etapas.

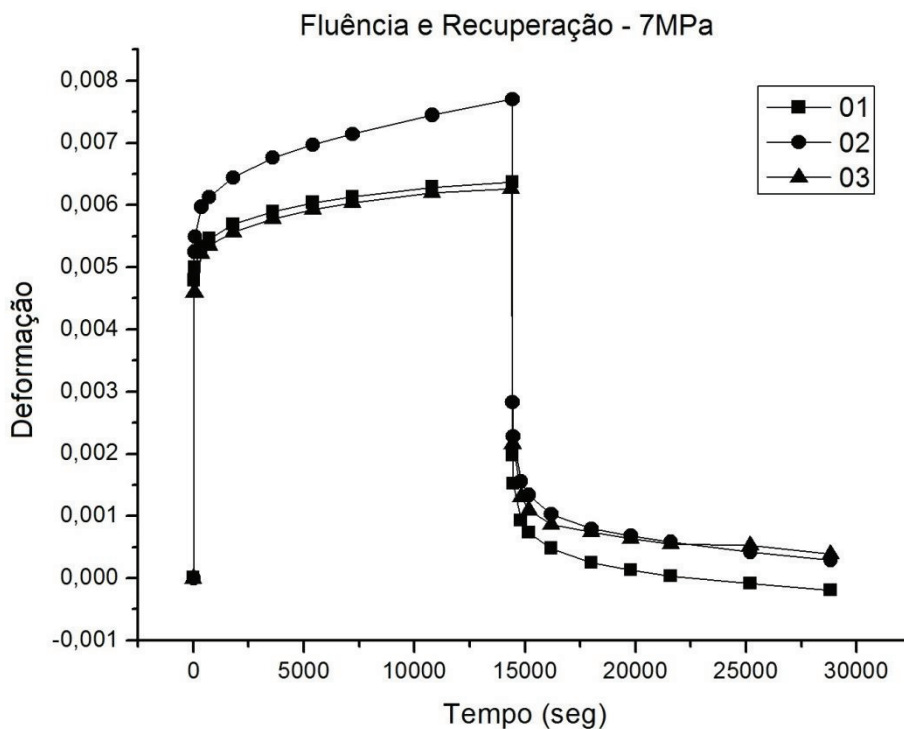


Figura 25 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 7MPa.

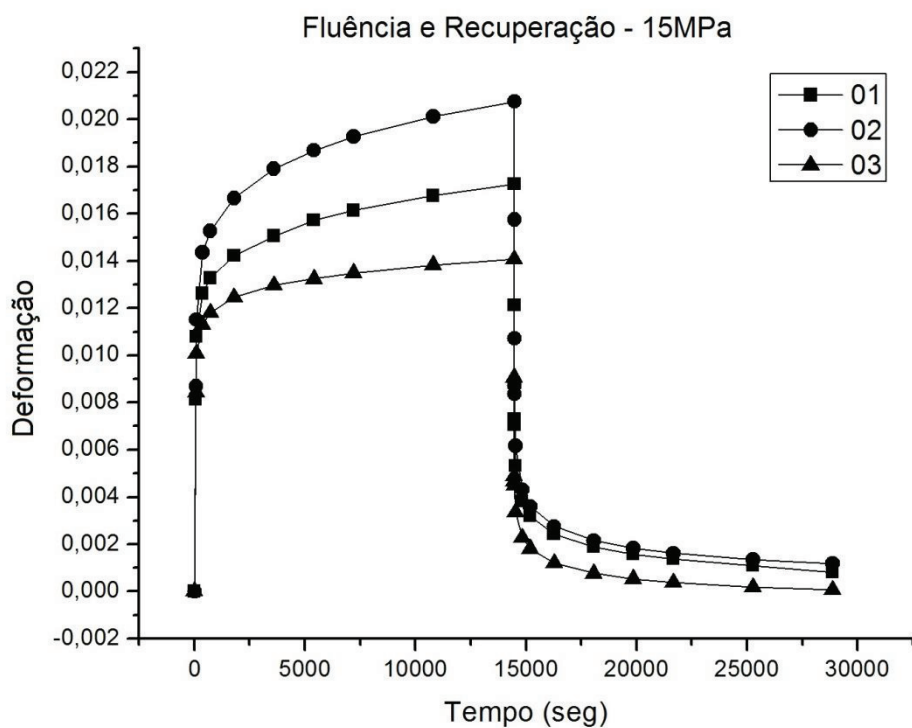


Figura 26 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 15MPa.

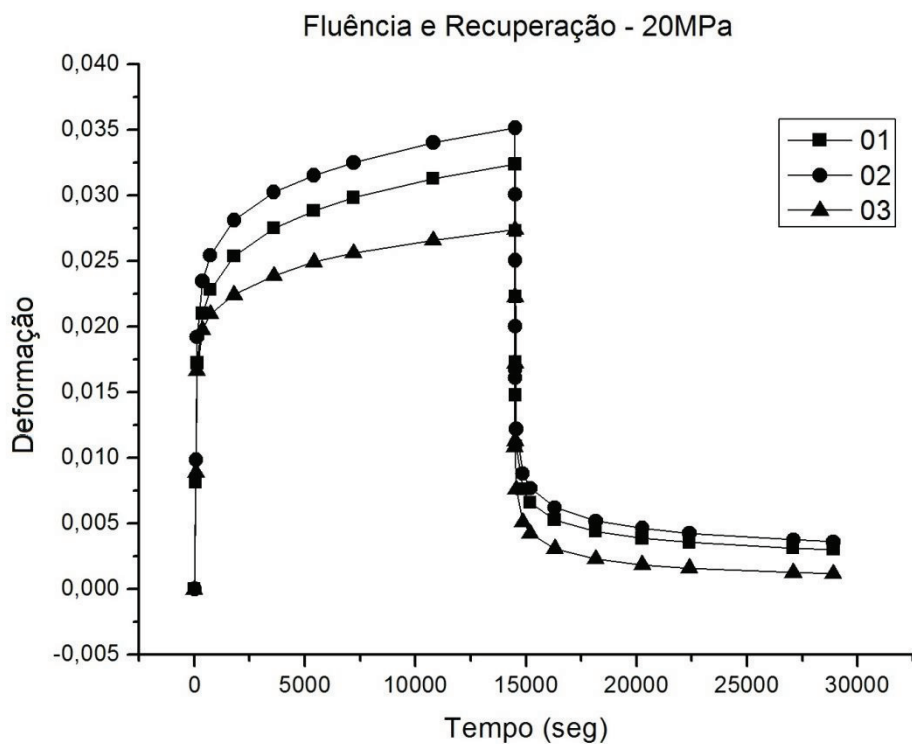


Figura 27 – Resultados dos três ensaios de fluência e recuperação para uma tensão de 20MPa.

Tabela 9 – Tabela com os valores de deformação instantânea sofrida e recuperada para o trio de amostras de cada condição de tensão. Os termos e_x são usados para designar os termos em fluência enquanto e'_x , os de recuperação.

Tensão	CP	e_1	e_{total}	$e'_2 + e'_3$	$e_3 = e'_3$	e_2	e'_1	e'_2
7MPa	1	0,0048	0,0064	0,0020	-0,0002	0,0016	0,0044	0,0022
	2	0,0052	0,0077	0,0028	0,0003	0,0025	0,0049	0,0025
	3	0,0046	0,0063	0,0022	0,0004	0,0017	0,0041	0,0018
15MPa	1	0,0108	0,0173	0,0071	0,0008	0,0065	0,0102	0,0062
	2	0,0115	0,0208	0,0084	0,0012	0,0093	0,0124	0,0072
	3	0,0101	0,0141	0,0045	0,0001	0,0040	0,0096	0,0044
20MPa	1	0,0172	0,0324	0,0148	0,0030	0,0152	0,0176	0,0118
	2	0,0192	0,0352	0,0161	0,0038	0,0160	0,0191	0,0123
	3	0,0166	0,0274	0,0113	0,0012	0,0108	0,0161	0,0101

Tabela 10 – Diferença absoluta para os valores de deformação elástica e viscoelástica para a fluência e recuperação nas três tensões.

CP	7MPa		15MPa		20MPa	
	$ e_1 - e'_1 $	$ e_2 - e'_2 $	$ e_1 - e'_1 $	$ e_2 - e'_2 $	$ e_1 - e'_1 $	$ e_2 - e'_2 $
1	0,0004	0,0006	0,0006	0,0002	0,0004	0,0034
2	0,0004	0,0001	0,0009	0,0021	0,0001	0,0037
3	0,0005	0,0001	0,0005	0,0004	0,0005	0,0007

O gráfico à esquerda, na Figura 28, mostra que, níveis de tensões mais elevados implicam um aumento na taxa de fluência do material, como previsto pela literatura e mostrado na Figura 14. Ainda, o gráfico da direita permite afirmar que o aumento da tensão aplicada induz o polímero a apresentar um desvio maior da linearidade elástica. Em outras palavras, o material entra em seu estágio de fluência secundária de forma mais rápida quanto menor for a tensão a que a amostra está submetida.

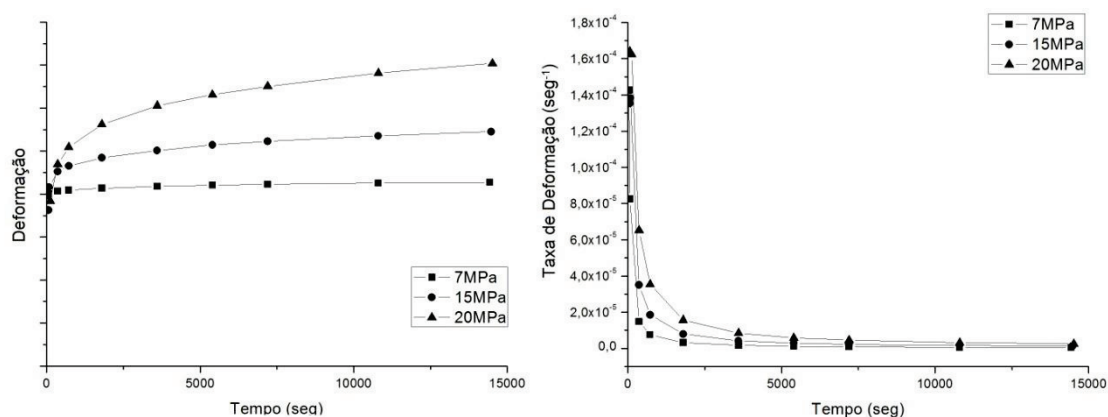


Figura 28 – À esquerda: influência da tensão na taxa de fluência; à direita: taxa de deformação vs. tempo para as três tensões.

Os ensaios cujos resultados estão mostrados na Figura 29 foram realizados com velocidades de descarregamento variadas, como uma tentativa de descobrir o motivo dos valores de deformação negativa apresentados por algumas das curvas ensaiadas a 7MPa. A princípio, pensou-se na hipótese do descarregamento ter efeito sobre o processo e por isso aumentamos. Outras hipóteses são erros experimentais da própria medida, tensões residuais entre outras. Para as duas variações de velocidade, pelo menos uma amostra findou também com valores negativos, o que não permitiu concluir de fato a origem deste problema. Porém, uma das teorias não previstas para o ensaios foi quanto a questão dos efeitos viscoplásticos. Como nenhuma das amostras mostrou de fato valores de deformação que pudessem ser atreladas a deformação permanente, para nenhuma das velocidades ensaiadas, afirma-se que sob estas condições o material não entra no regime de viscoplasticidade.

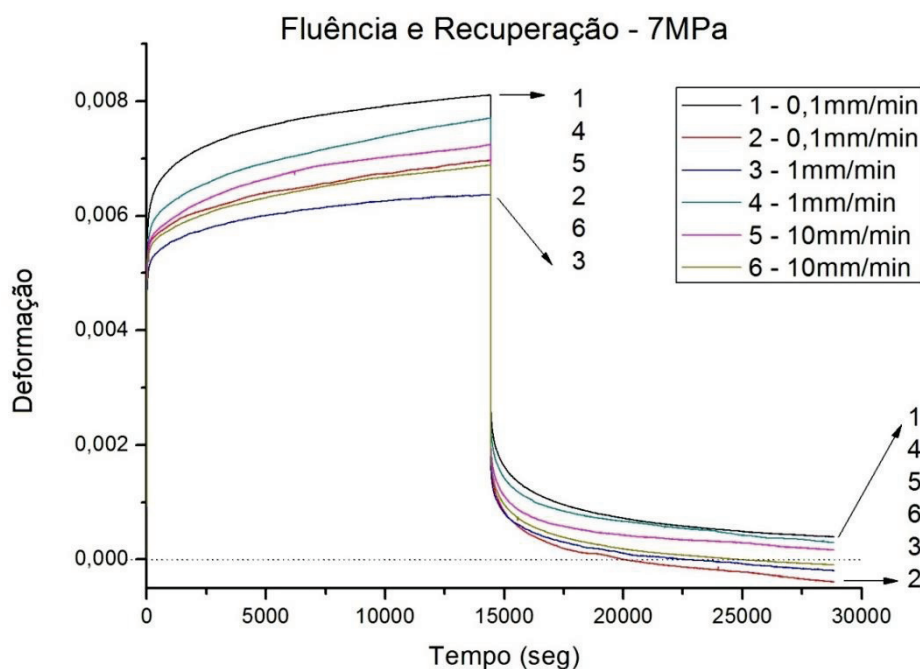


Figura 29 – Ensaios de fluência e recuperação sob diferentes velocidades de recuperação

Tabela 11 – Valores de deformação instantânea sofrida e recuperada, para diferentes velocidades de ensaio.

Velocidade	CP	e_1	e_{total}	$e_2 + e_3$	e'_1	$e_1 - e'_1$
0,1 mm.min ⁻¹	1	0,56424	0,81111	0,30974	0,50137	0,06287
	2	0,51522	0,69681	0,22697	0,46984	0,04538
1 mm.min ⁻¹	3	0,47858	0,63665	0,19738	0,43927	0,03931
	4	0,52477	0,77049	0,28349	0,48700	0,03777
10 mm.min ⁻¹	5	0,51702	0,72502	0,24344	0,48158	0,03544
	6	0,50807	0,6885	0,22627	0,46223	0,04584

Para fazer uma análise comparativa entre os modelos matemáticos existentes na literatura, toma-se como base a equação (1), da seção 3.5.3, para o modelo dos multi-elementos. Desta equação, a maneira mais simplificada é adotar que o material possui apenas um tempo de relaxação, isto é, $n=1$. Então, a equação passa para o seguinte formato:

$$J(t) = J_0 + J_1(1 - e^{-t/\theta_1})$$

Por uma regressão não linear, pôde-se obter os seguintes resultados para as constantes J_0 , J_1 e θ_1 que podem ser lidos na Tabela 12 e compará-los com os valores retirados dos ensaios realizados, extraídos da Figura 30 e listados também na Tabela 12:

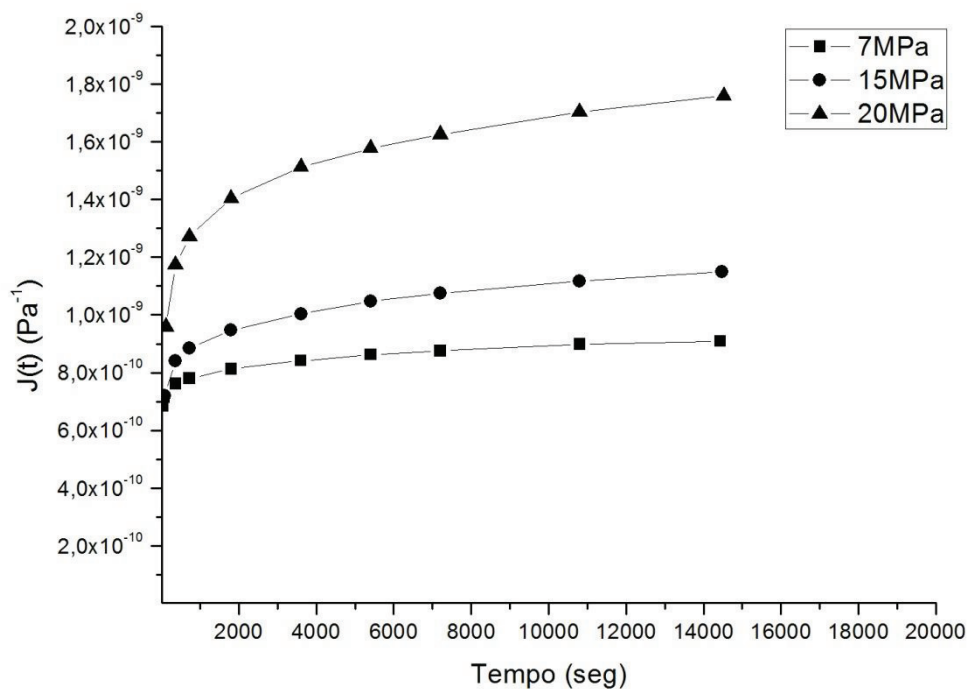


Figura 30 - Gráfico da compliância de curvas representativas para cada uma das tensões de teste.

As curvas obtidas através do ajuste segundo o modelo estão representadas na Figura 31. Estes dados mostram que a simplificação do modelo para apenas um tempo de relaxação não é suficiente para prever o comportamento do polímero em regime de fluência. Observa-se que, exceto para a curva obtida a 7MPa, as demais apresentam certo desvio logo no início, se ajustando melhor para valores médios e

tendem a um novo desvio ao final desta. Uma das hipóteses estudadas foi de que isto poderia ser atrelado ao fato de que o material apresenta diferentes mecanismos de deformação que possuem tempos de relaxação distintos, como visto anteriormente. Para tensões mais baixas, são as cadeias que compõem a região amorfa livre que controlam os mecanismos de deformação e o ajuste da equação para apenas um tempo de relaxação é mais aproximado do caso real. Quando há um aumento da tensão, se aproximando da tensão limite de escoamento, as cadeias da fase amorfa restrita passam a ter alguma mobilidade e apenas um tempo de relaxação não é suficiente para o ajuste da curva. Simulações mais complexas deveriam ser realizadas para que de fato se atinja uma aproximação mais realista e um ajuste mais fino da curva. Como citado, isto é apenas uma hipótese visto que pouco se conhece ainda sobre os micromecanismos de deformação do PVDF.

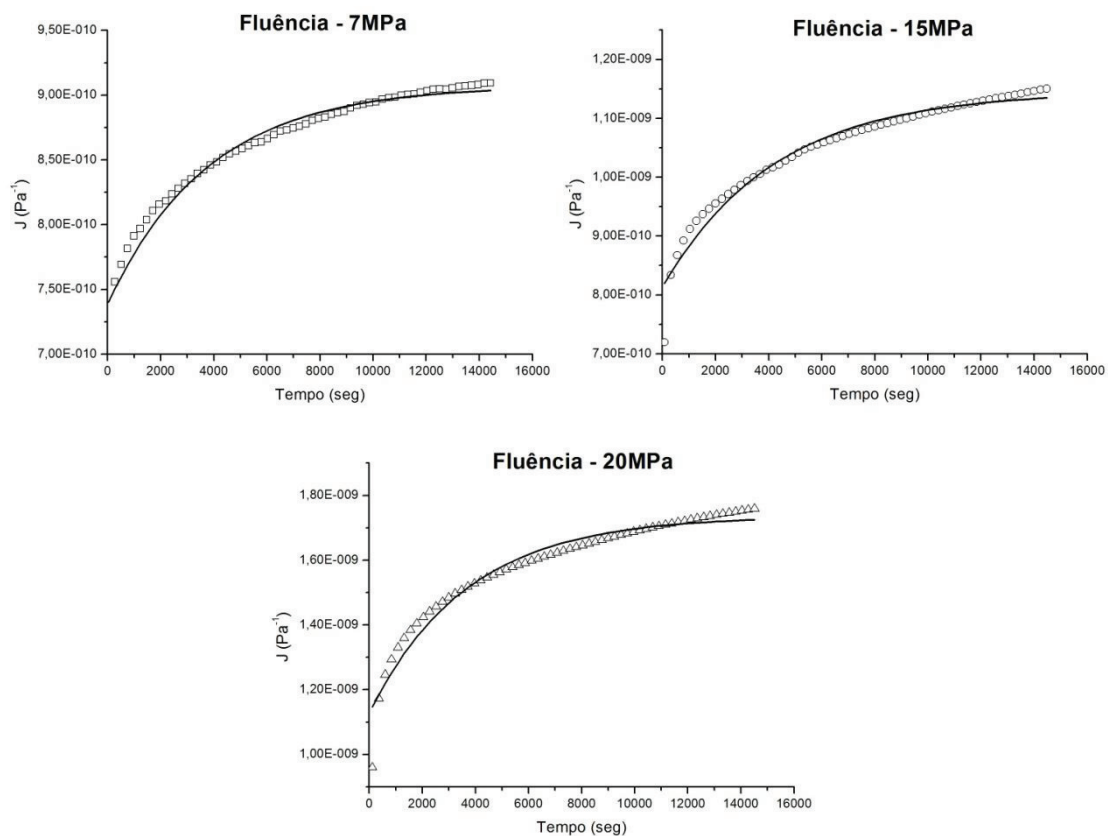


Figura 31 – Ajuste das curvas práticas de compliância aplicando o modelo multi-elementos, considerando apenas um tempo de relaxação (representado pela linha sólida).

Tabela 12 – Valores obtidos para as constantes J_0 , J_1 e θ_1 , segundo o modelo dos multi-elementos.

Tensão	Prático	Teórico			
	J_0 [Pa ⁻¹]	J_0 [Pa ⁻¹]	J_1 [Pa ⁻¹]	θ_1 [seg]	Coef. Correlação
7MPa	$6,84 \times 10^{-10}$	$7,39 \times 10^{-10}$	$1,69 \times 10^{-10}$	$3,81 \times 10^3$	0,90
15MPa	$7,19 \times 10^{-10}$	$8,13 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-10}$	$4,24 \times 10^3$	0,92
20MPa	$9,60 \times 10^{-10}$	$1,13 \times 10^{-9}$	$6,09 \times 10^{-10}$	$3,68 \times 10^3$	0,90

6. CONCLUSÕES

A elaboração deste trabalho permitiu concluir que:

O aumento da tensão experimentada provoca um aumento na parcela de deformação viscoplástica no PVDF em sua fase α , como previsto. No entanto, esta parcela é totalmente recuperável, para as três condições de tensão, dentro do tempo de recuperação estabelecido;

Ao contrário do que afirma a literatura, o PVDF apresenta taxas de deformações distintas em regime de fluência e recuperação;

Sob as diferentes condições de ensaio à que foram expostas, as amostras não apresentaram valores de deformação permanente com a variação nas velocidades de descarregamento, concluindo que o PVDF não apresenta viscoplasticidade;

A seleção incorreta de parâmetros experimentais pode induzir a leituras e interpretações equivocadas dos dados finais, como visto a exemplo da escolha equivocada do tipo de garra e também pelo aparecimento do efeito do amortecimento de vibrações;

O comportamento do PVDF sob regime de fluência se mostra mais complexo do que os modelos teóricos apresentados em sua forma simplificada, visto que o material possui diferentes micromecanismos de deformação que levam a diferentes tempos de relaxação. Desta forma um ajuste mais fino das curvas teóricas aos casos práticos pode ser obtido considerando tempos de relaxação distintos.

7. BIBLIOGRAFIA

1. ORTIZ NETO, J. B., COSTA, A. J. D., “A Petrobrás e a Exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um Approach Evolucionário”, **Revista Brasileira de Economia**, v. 61, no.1, 2007.
2. FERRO, F., TEIXEIRA, P., **Os Desafios do Pré-Sal**, Brasília, Edições Câmara, 2009.
3. YONG, B., BAI, Q., **Subsea Pipelines and Risers**, 1a ed. Great Britainn, Elsivier Ltd, 2005.
4. AMERICAN BUREAU OF SHIPPING (ABS), **Guide for Building and Classing Subsea Riser and Systems**, Houston, 2006.
5. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API RP 17B). **Recommended Practice for Flexible Pipe**, 2a ed. 1998.
6. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API RP 2RD). **Design of Risers for Floating Production systems (FPSs) and Tension-Leg Platforms (TLPs)**, 1a ed. 1998.
7. ESTERLY D., **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**, M.Sc. dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, USA, 2002.
8. SCHWARTZ M., **Encyclopedia of Smart Materials**, 1a ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 2002.
9. CASTAGNET S., GACOUGNOLLE J.-L., DANG P. “Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)”, **Elsiver Science**, pp. 152-159 , Jan. 1999.
10. MARK, H. C., **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 3a ed., Vol. 4, Pensilvânia, Wiley-Interscience, 2007.
11. MARK, J. E. **Polymers Data Handbook**. Oxford: OXFORD UNIVERSITY PRESS.

12. MARTINS, J. N., ***Preparação e Caracterização de Nanocompositos de Poli(Fluoreto de Vinilideno) com Poss e Nanotubos de Carbono***, Tese de M.Sc., UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2010.
13. KIRK, R. E., OTHMER, D. F., ***Encyclopedia of Chemical Technology***, Vol. 11, 4ª ed., Nova Iorque, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
14. EBEWELE, R. O., ***Polymer Science and Technology***, 1a. ed., Nova Iorque, CRC Press LLC, 2000.
15. FARINA, L. C., ***Caracterização Viscoelástica por Meio de Ensaio de Fluência e Ruptura por Fluência de Compósitos Poliméricos de Matriz de Resina Epoxídica e Fibra de Vidro***, Tese de M.Sc., IPEN, São Paulo, SP, Brasil, 2009.
16. BOWER, D. I., ***An Introduction to Polymer Physics***, 1a ed. United Kingdom, Cambridge University Press, 2002
17. WARD I. M., SWEENEY J., ***An Introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers***, 2a ed. United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
18. SANTOS, J. P. L., ***Análise de Modelos Reológicos Viscoelásticos Através de Formulação Mistas em Elementos Finitos***, Tese de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
19. ULLOA, A. H., D'ALMEIDA, J. R. M., HABAS, J. P., ***Creep Behavior of High Density Polyethylene after Aging in Contact with Different Oil Derivates***, Polymer Engineering and Science, 2010.
20. MITSOULIS, E., ***Flows of Viscoplastic Materials: Models and Computations***, Rheology Reviews, pp. 135-178, 2007.
21. CALLISTER Jr., W. D., ***Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução***, 7a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2008.
22. LAKES, R. S., ***Viscoelastic Materials***, 1a ed., Nova Iorque, Cambridge University Press, 2009.
23. ASTM Standards D638 – 10. ***Standard Method for Tensile Test of Plastic***.

24. LEITE, C. G. C. L., ***Fabricação de Risers Rígidos de Materiais Compósitos pelo Processo de Enrolamento Filementar***, Dissertação de Graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
25. ASTM Standards D2990-09. ***Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics.***