



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

Lucas Cid Araujo Cruz

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: Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro

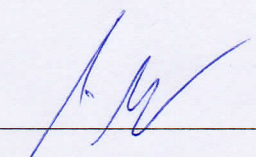
08/2013

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO POLIFLUORETO DE
VINILIDENO (PVDF).

Lucas Cid Araujo Cruz

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

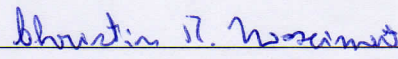
Examinado por:



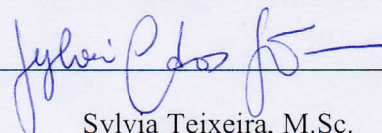
Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D. - Orientador



Profª. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.



Christine Rabello Nascimento, D.Sc.



Sylvia Teixeira, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO de 2013

Cruz, Lucas Cid Araujo

Estudo da cinética de cristalização do polifluoreto de vinilideno/ Lucas Cid Araujo Cruz. – Rio de

Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

X, 57 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/

Vii,42:il.;

Célio Albano da Costa Neto 29,7.

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

Referencias Bibliográficas: p. 45-46.

1.Cinética de cristalização 2.Estrutura molecular 3.PVDF
4.Cristalização

I. Da Costa, Célio Albano II.Universidade Federal do

Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia

De materiais. III. Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de vinilideno (PVDF).

“That until the philosophy which holds one race superior and another inferior is finally and permanently discredited and abandoned;

That until there are no longer first-class and second class citizens of any nation;

That until the color of a man's skin is of no more significance than the color of his eyes;

That until the basic human rights are equally guaranteed to all without regard to race;

That until that day, the dream of lasting peace and world citizenship and the rule of international morality will remain but a fleeting illusion, to be pursued but never attained;

And until the ignoble and unhappy regimes that hold our brothers in Angola, in Mozambique and in South Africa in subhuman bondage have been toppled and destroyed;

Until bigotry and prejudice and malicious and inhuman self-interest have been replaced by understanding and tolerance and good-will;

Until all Africans stand and speak as free beings, equal in the eyes of all men, as they are in the eyes of Heaven;

Until that day, the African continent will not know peace.”

Hailé Selassié, em discurso às Nações Unidas

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os funcionários do Labpol, que me ensinaram tudo e guiaram neste projeto, especialmente à Luíza Sancier.

Agradecer à extrema boa vontade e boa fé dos funcionários do LAPIN, no IMA, principalmente, Prof. Léia Lopes e Bruno Passos, sem cuja ajuda os ensaios de DSC não poderiam ter sido realizados. Sou sinceramente grato a ambos.

Também agradecer à todos os professores que tiraram minhas dúvidas dentro de sala ou pelos corredores. Prof. Célio, Prof. Marysilvia, Prof. Luiz Pereira (Lula) e Prof. Rossana.

Gostaria também de agradecer à Márcia, minha mãe, Carlos, meu pai e Bruna e toda a minha família e amigos por seu apoio e suporte durante todo o tempo.

E não poderia deixar de agradecer ao Underground e todos os plantonistas do escritório.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de materiais

Estudo da cinética de cristalização do polidifluoreto de vinilideno (PVDF)

Lucas Cid Araujo cruz

Agosto/ 2013

Orientador: Célio Albano da Costa

Curso: Engenharia de Materiais

No presente trabalho foi analisada a cristalização isotérmica do polifluoreto de vinilideno (PVDF). Material com grande importância na exploração de petróleo, utilizado em barreiras de pressão e *liners*. O material foi processado na forma de filmes para que fosse observada a cristalização *in situ* em microscópio ótico de luz polarizada equipado com acessório para a realização de ciclos térmicos. Foram estudados quatro diferentes tipos de PVDF, cada um em três temperaturas diferentes, amostras foram fundidas a 220°C e rapidamente resfriadas até patamares entre 140°C e 155°C para que toda a cristalização ocorresse em apenas uma temperatura. Amostras foram submetidas também a análise DSC para determinação de fração cristalina decorrente de cada caminho térmico.

Palavras-chave: PVDF, cinética, cristalização, polímero

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

Study of Polyvinylidene difluoride (PVDF) crystallization kinetics

Lucas Cid Araujo Cruz

Agosto/2013

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Course: Materials Engineering

In the present work it was analyzed the isothermal crystallization kinetics of polyvinylidene difluoride (PVDF). It is a material of great importance in the exploitation of oil reserves, used as pressure barriers and liners. The material was processed to form films so the crystallization could be observed in situ in a polarized light optic microscope with an attachment that realizes thermal cycles. Were observed 4 grades of PVDF, each grade in 3 different temperatures, the samples were heated until 220°C for melting the films and then quickly cooled until a temperature between 140°C and 155°C so we could watch an isothermal crystallization. The samples were also subjected to DSC analysis for the determination of the crystalline fraction of the material for each route.

Keywords: PVDF, kinetics, crystallization, polymer

Índice

1. Introdução	1
1.1 Motivação	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1 O que são polímeros?.....	2
2.2 Estrutura molecular.....	4
2.3 Efeito da temperatura.....	7
2.4 Comportamento do polímero em solução.....	7
2.5 Cristalinidade.....	7
2.6 Processo de cristalização.....	10
2.8 Fatores que afetam a cristalização.....	12
2.9 Importância tecnológica do PVDF	15
2.10 Estrutura do PVDF.....	15
2.11 Propriedades do PVDF.....	17
3. Materiais e métodos.....	19
3.1 Materiais Utilizados.....	19
3.2 Processamento dos filmes.....	19
3.3 Observação da cristalização no microscópio.....	21
3.4 Análise DSC.....	23
3.5 Processamento e medição das imagens.....	24
4. Resultados e discussão.....	25
4.1 Resultados das medições dos esferulitos.....	25
4.2 Análise quantitativa dos resultados do DSC.....	36
4.3 Análise qualitativa dos resultados DSC.....	38
5. Conclusões.....	40
6. Bibliografia.....	42

1.Introdução

A exploração massiva de petróleo cria a necessidade de materiais que resistam às condições encontradas em altas profundidades. Entre elas altas pressões, ambiente corrosivo e presença de água salina. Nestas condições, tubos de PVDF são utilizados como barreiras de pressão entre meios agressivos e materiais susceptíveis.

O Polifluoreto de vinilideno (PVDF) vêm sendo muito utilizado em barreiras de pressão e liners em raisers de bases de exploração *off-shore*. O PVDF vem para substituir o PA-11 (poliamida 11) nas aplicações que envolvem temperaturas de trabalho elevadas por suas propriedades superiores nestas condições. Entre as propriedades do PVDF que o tornam ótima opção para estas aplicações estão a baixa solubilidade do H₂S que é abundante no petróleo. Além de alta resistência mecânica mesmo em altas temperaturas, alta cristalinidade, alta resistência à abrasão, baixa permeabilidade para gases, alta estabilidade química e resistência à grande variedade de ácidos e solventes [1].

O (PVDF) é uma classificação química e diz muito pouco sobre o material, dado que o mesmo possui diferentes grades que variam em composição química e propriedades que são afetadas por todas as etapas do processo, da síntese até o processamento final do produto. É comum a utilização em umbilicais e raisers flexíveis de várias camadas de PVDF que desempenham diferentes funções por exibirem características e propriedades próprias.

1.1 Objetivo

A motivação para um estudo sobre a cinética de cristalização do PVDF deriva do fato de que a fração cristalina de um polímero é um fator determinante para a conservação de suas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Além disso, o fator determinante sobre a fração cristalina e a microestrutura final de um material é sua forma de processamento. A profunda relação entre microestrutura e propriedades macroscópicas é o que torna o estudo da cinética resultante de cada condição de processamento tão importante.

Ao estudar a cinética de cristalização obtemos parâmetros que podem ajudar a entender a relação entre processamento e a respectiva estrutura formada no material. Talvez, inclusive, controlar a microestrutura e propriedades do produto final.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O que são polímeros?

Os polímeros são macromoléculas compostas por uma unidade de repetição, denominada mero. Os meros são unidades químicas simples e pequenas que se ligarão formando grandes cadeias. Estas cadeias podem ser lineares ou ramificadas. O tamanho de uma cadeia polimérica é especificado pelo número de unidades de repetição presentes que determina o grau de polimerização do material. A ligação entre suas unidades básicas repetitivas depende da habilidade das mesmas de formar ligações com pelo menos outras duas unidades, para que assim possam formar uma cadeia longa.

Cada mero deve ter então pelo menos dois pontos reativos. O número de pontos reativos é chamado de funcionalidade. Polímeros com funcionalidade dois formam cadeias lineares, polímeros com funcionalidade maior que dois formam polímeros de cadeia ramificada e redes reticuladas tridimensionais. Existem dois modos de se obter esta dupla funcionalidade, através da presença de grupos funcionais reativos ou com a presença de duplas ligações reativas, em que a ligação π fica instabilizada [2].

2.2 Estrutura molecular

A estrutura molecular de um polímero consiste de uma grande cadeia de carbonos ligados por ligações covalentes. A esses carbonos ligam-se ainda outros átomos como o hidrogênio como no polietileno, oxigênio e nitrogênio na poliamida, o cloro no policloreto de vinil e o flúor no PVDF. Também pode haver a ligação de grupos laterais maiores como anéis aromáticos. A mobilidade destas cadeias é muito grande por sua grande razão de aspecto dado o comprimento das mesmas. Além da natureza da ligação covalente que tem liberdade de rotação somente com a distância interatômica e um ângulo de ligação definidos, como se pode observar na figura 1. Isso gera conformações de cadeia variadas em um enovelamento aleatório. Em condições específicas, estas cadeias podem se ordenar e formar regiões cristalinas, com ordenamento e repetição, e assim obter polímeros semicristalinos.[2]

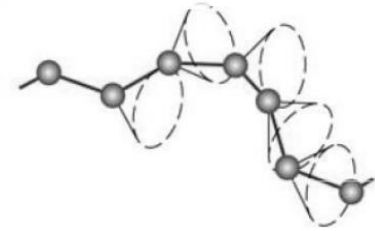
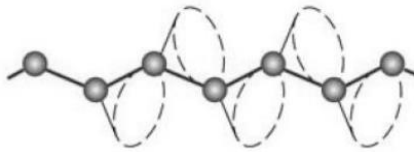
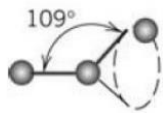


Figura 1 Mobilidade das ligações covalentes [2].

Por razões termodinâmicas o polímero tende a se enovelar pois quanto maior a distância entre as pontas da cadeia maior a energia da conformação. As cadeias no caso dos polímeros amorfos e nas regiões amorfas de polímeros semi cristalinos se apresentam em conformações de novelos aleatórios de baixa energia. Polímeros com grupos laterais grandes impõem dificuldades ao empacotamento destas cadeias em arranjos cristalinos por impedimento estérico . [2]

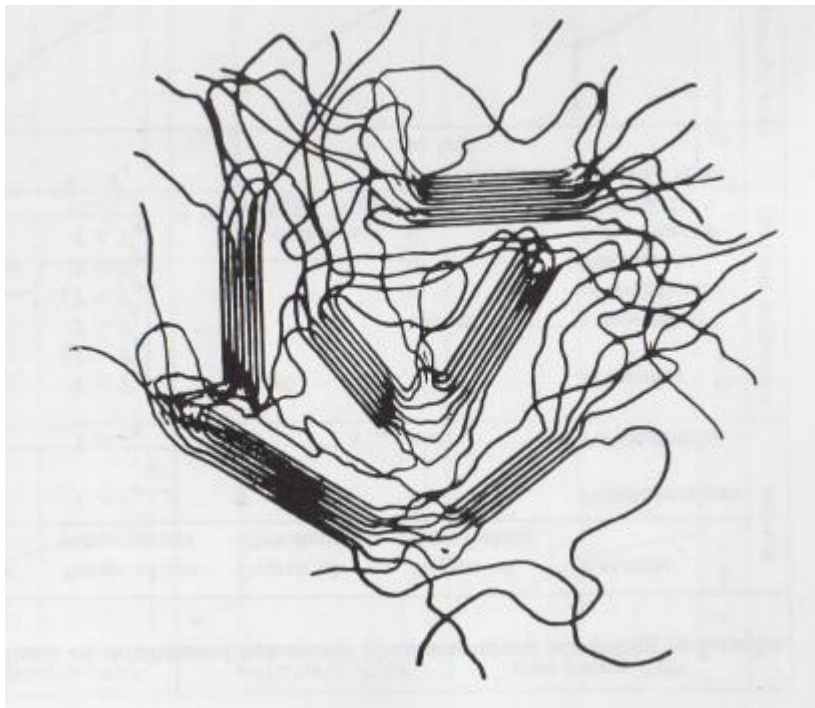


Figura 2 Modelo da miscela franjada, primeiro modelo de cristalinidade [3]

A descoberta de que havia partes cristalinas nos polímeros veio nos anos 20 em que alguns polímeros submetidos a difração de raios-x apresentaram picos característicos algo só observado em materiais cristalinos. Estes picos apareciam somados a uma distribuição larga como a de um líquido, indicando também uma parte amorfa. O modelo que se desenvolveu a partir daí foi o modelo da miscela franjada,

representada na figura 2, em que se imaginava uma estrutura formada de uma matriz amorfa e pequenos cristalitos perfeitos bem pequenos. Os cristalitos são descritos como arranjos tridimensionais formados a partir de segmentos de cadeias diferentes organizados paralelamente uns aos outros. [3]

2.3 Efeito da Temperatura

A resposta mecânica de materiais poliméricos, diferente dos materiais de baixo peso molecular, varia muito em função de três variáveis: temperatura, esforço externo e tempo. Então para estudar o comportamento de um polímero devemos estudar as propriedades em função destes três parâmetros. Esta característica é muito explorada no processamento de polímeros.

A primeira diferença dos materiais poliméricos é a presença de pelo menos quatro temperaturas de transição características, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização, a temperatura de fusão cristalina e a temperatura de degradação. Em baixas temperaturas, as cadeias poliméricas tem baixa energia para conseguirem se movimentar além de se encontrarem amarradas por nós físicos formados pelo emaranhamento, então não conseguem escoar umas sobre as outras e observamos o material exibir um comportamento linear elástico [4]. Se caminharmos no eixo de temperaturas para temperaturas mais altas encontraremos a temperatura de transição vítrea. Podemos ver na figura 3 o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas do material:

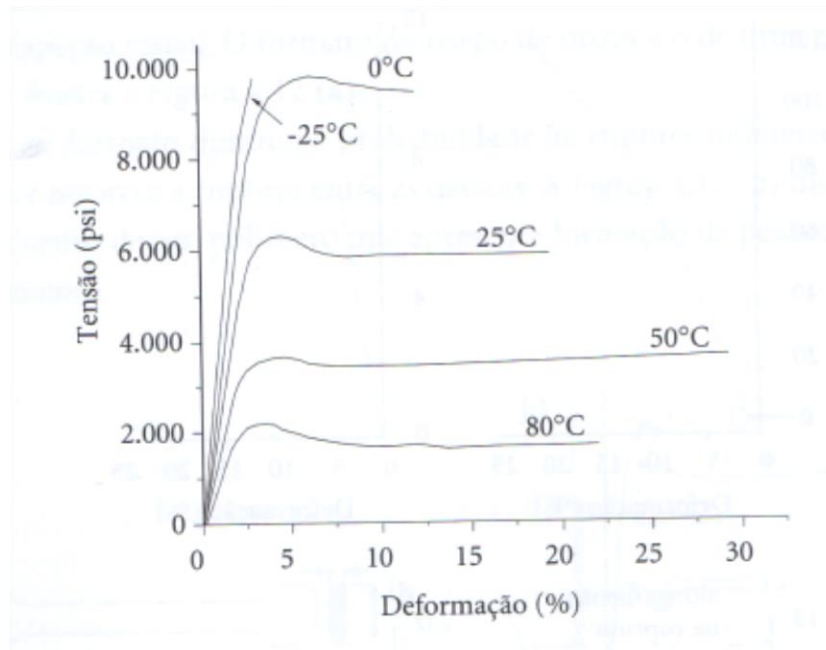


Figura 3 Tensão deformação em várias temperaturas [4].

A temperatura de transição vítrea (T_g) marca a mudança do comportamento vítreo para um comportamento mais macio, borrachoso. A T_g é na verdade uma faixa de temperaturas em que o polímero vai deixando de ser vítreo até se tornar borrachoso, essa transição é perceptível em gráficos de volume específico por temperatura. Esta transição é associada á parte amorfa dos polímeros, então para polímeros semicristalinos o efeito da T_g será menos marcante quanto maior a fração cristalizada. Essa transição é decorrente do aumento de vibração das cadeias com o aumento da temperatura e seu consequente distanciamento e enfraquecimento e posterior quebra das ligações secundárias entre cadeias o que possibilita o escoamento [2]. Na figura 4 o impacto de algumas transições em outras propriedades dos materiais poliméricos..

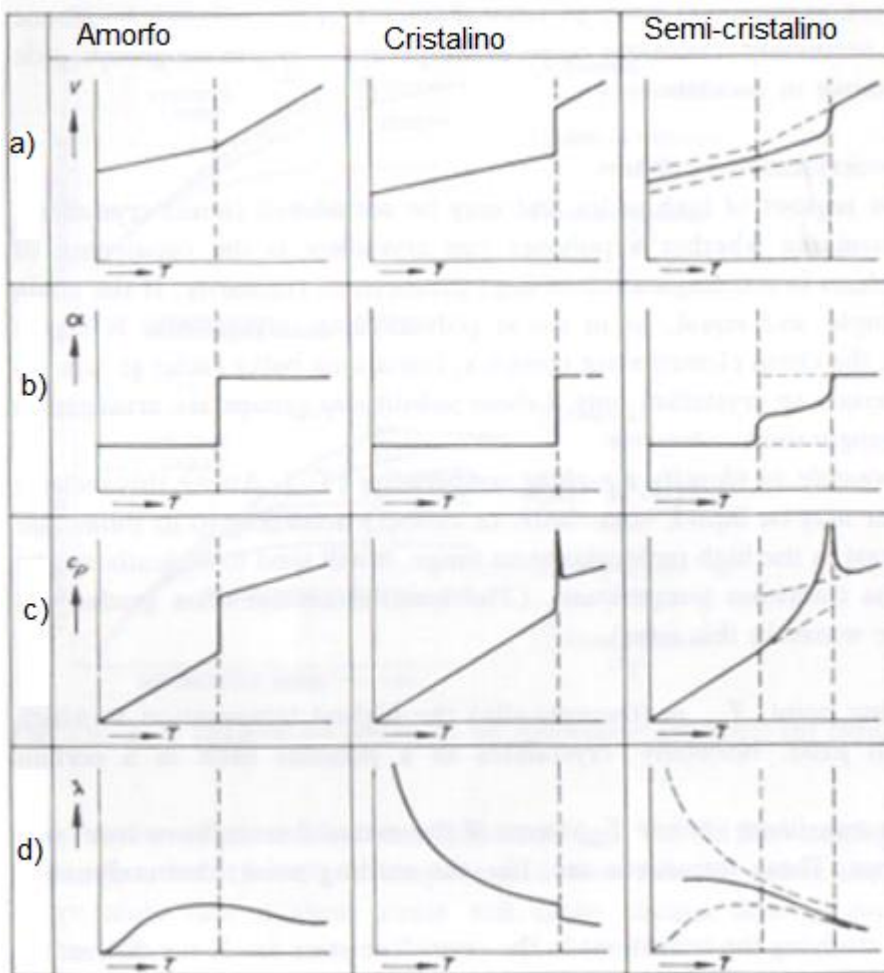


Figura 4 Efeito das transições em; a) Volume; b) Coeficiente de expansão térmica; c) Calor específico; d) Condutividade térmica [4].

De modo similar aos materiais de baixo peso molecular existe também uma temperatura de fusão cristalina onde desaparecem as regiões cristalinas, em um material semicristalino viria em temperaturas mais altas que a T_g . Com temperaturas

mais altas a energia vibracional das cadeias se tornará maior que as forças intermoleculares entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a cristalinidade e fazendo o material passar do estado borrachoso para o estado fundido em que se comporta de modo viscoso. A temperatura de fusão cristalina é também na verdade uma faixa devido à existência de cristais de diversos tamanhos, cristais maiores somente se fundirão em temperaturas mais elevadas.

A terceira transição que observamos é a temperatura de cristalização, a massa polimérica fundida atinge uma temperatura suficiente para que as cadeias se movimentem e se aproximem em arranjos ordenados. Pode ocorrer de forma isotérmica em apenas uma temperatura ou de forma dinâmica durante o resfriamento ou aquecimento, caso ocorra de forma dinâmica teremos a T_c no ponto em que a taxa de conversão da massa amorfa em cristalina for máxima. No caso isotérmico será a temperatura do patamar em que o material, após resfriamento rápido a partir do fundido, será posto para cristalizar.

Em temperaturas ainda mais altas que a T_m , teremos a degradação das cadeias poliméricas. As cadeias serão quebradas em cadeias menores ou haverá formação de reticulação, o que irá influir negativamente nas propriedades mecânicas do material. A degradação acontece porque as altas temperaturas fornecem energia para a quebra das ligações covalentes entre os átomos de carbono que formam a cadeia principal [2].

Estas diferentes transições acontecem pelas diferentes magnitudes das forças de interação existentes dentro de um polímero e resultam no fato de observarmos diferentes respostas mecânicas nos polímeros para cada faixa de temperatura. Abaixo da T_g , teremos um produto vítreo, frágil apresentando comportamento linear elástico até a fratura. Na faixa de temperaturas onde está localizada a T_g , teremos um material borrachoso com comportamento visco-elástico. Para materiais totalmente amorfos teremos ao fim da faixa de temperaturas da T_g um material fundido, para os semicristalinos o estado borrachoso se manterá graças às zonas cristalinas até a temperatura de fusão cristalina (T_m). O material fundido apresenta um comportamento viscoso com a viscosidade dependendo da temperatura, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade [5].

2.4 Comportamento do polímero em solução

Um dos maiores empecilhos ao crescimento de cristais em polímeros é o emaranhamento das cadeias. A principal dificuldade de se cristalizar polímeros a partir do fundido é devido à aproximação das cadeias durante o resfriamento, o que aumenta a viscosidade do fundido e dificulta a movimentação de cadeias.

Solventes agem diminuindo as forças de Wan der Waals que atuam entre as cadeias, o que diminui a viscosidade, aumenta o volume hidrodinâmico e o volume excluído aumentando as distâncias entre as cadeias e reduzindo o emaranhamento. Quanto maior a afinidade entre o solvente e o polímero, maior o volume hidrodinâmico que a molécula vai ocupar. O volume hidrodinâmico pode ser calculado a partir da distância entre as pontas da cadeia [2].

Este maior distanciamento foi primordial para o crescimento de monocristais em laboratório, pois com maior volume ocupado por cada cadeia previne-se o emaranhamento e a formação de nós físicos que impediriam o movimento necessário para que as cadeias se movessem até suas posições no arranjo cristalino. Então em soluções diluídas as cadeias tem grande liberdade de movimentos, pois ocupam volumes hidrodinâmicos grandes e se tornam menos enoveladas facilitando a produção de arranjos cristalinos.

A cristalinidade e a reticulação impedem ou dificultam a dissolução de polímeros pois o solvente age quebrando as ligações de Wan der Waals, não podendo quebrar ligações primárias como as reticulações, e a cristalinidade pode dificultar a penetração de solventes devido à grande força das interações intermoleculares polímero-polímero devido ao fato de uma organização cristalina favorecer maiores fatores de empacotamento e assim maiores forças intermoleculares devido à curta distância. Na presença destas condições o sistema se torna um gel inchado onde o solvente quebra pequena parte das ligações [2]

2.5 Cristalinidade

A teoria da miscela franjada surgiu na década de 1920 e segundo este modelo os polímeros eram formados de duas fases distintas uma matriz amorfa e pequenos cristalitos dispersos de aproximadamente 100 angstroms. Imaginava-se que as cadeias passassem por regiões amorfas e cristalinas. Os cristalitos serviriam como nós físicos que impediriam o movimento das cadeias alterando as propriedades mecânicas da mesma forma que a ligação química entre cadeias por átomos de enxofre decorrente da vulcanização de borrachas. Essas regiões eram descritas como feixes de cadeias ordenadas paralelamente umas às outras. O desenvolvimento deste modelo parece uma evolução natural do conceito de muitas cadeias se cristalizando a partir do fundido ficando muito próximas umas às outras e consequentemente se ligando [4].

A partir da década de 1950, com a evolução das técnicas de microscopia veio também a evolução na teoria, surge então a partir da observação de monocristais produzidos a partir de soluções com baixos teores de polímero, a teoria das cadeias dobradas ou lamelas. Até então acreditava-se que não poderiam ser produzidos cristais a partir de fundidos devido ao emaranhamento das cadeias, mas utilizando solventes compatíveis e soluções muito diluídas possibilitou-se a produção de monocristais observáveis em microscópio. Quando observados os padrões difração de elétrons, estes sugeriam uma estrutura de lamela de aproximadamente 100 angstroms de espessura e dimensões laterais de vários microns. Como o tamanho das cadeias é muito maior que 100 angstroms, concluiu-se que as cadeias devem estar dobradas de forma regular estabelecendo um plano de dobramento, como mostrado na ilustração na figura 5. As cadeias se dobram em um plano perpendicular à direção de crescimento das lamelas dos cristais [3].

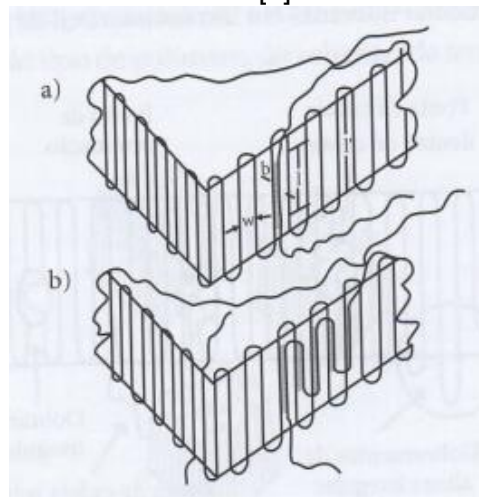


Figura 5 Detalhe do dobramento que forma as lamelas cristalinas [5]

Outro desenvolvimento importante foi o de Hoseman, de uma teoria que explicava padrões de difração de raios-x de uma forma diferente, em termos de desordem estatística. Neste conceito, o conceito de paracristalinidade, as regiões amorfas são regiões de defeitos na matriz cristalina. De acordo com Hoseman, não é necessária uma fase amorfa para explicar o comportamento mecânico dos polímeros. Vários fenômenos como fadiga, recristalização e fratura são melhor explicados em termos de movimentação de discordâncias do que pela teoria anterior, a da miscela franjada. [4]

A estrutura de organização de maior alcance nos polímeros é o esferulito, pode ser observado em microscópio ótico de luz polarizada. Os esferulitos quando observados nestes microscópios exibem a forma característica da cruz de malta, resultado do fenômeno da birrefringência causada pela anisotropia das propriedades ópticas do material cristalizado. Isso está associada a orientação molecular que causa diferença de caminhos óticos dos feixes de luz que atravessam o material por diferentes direções cristalográficas e na microscopia com polarizadores cruzados estes feixes são recombinados e por interferência são criados os padrões de cruz de malta. Pode-se ver a estrutura do esferulito na Fig 6.

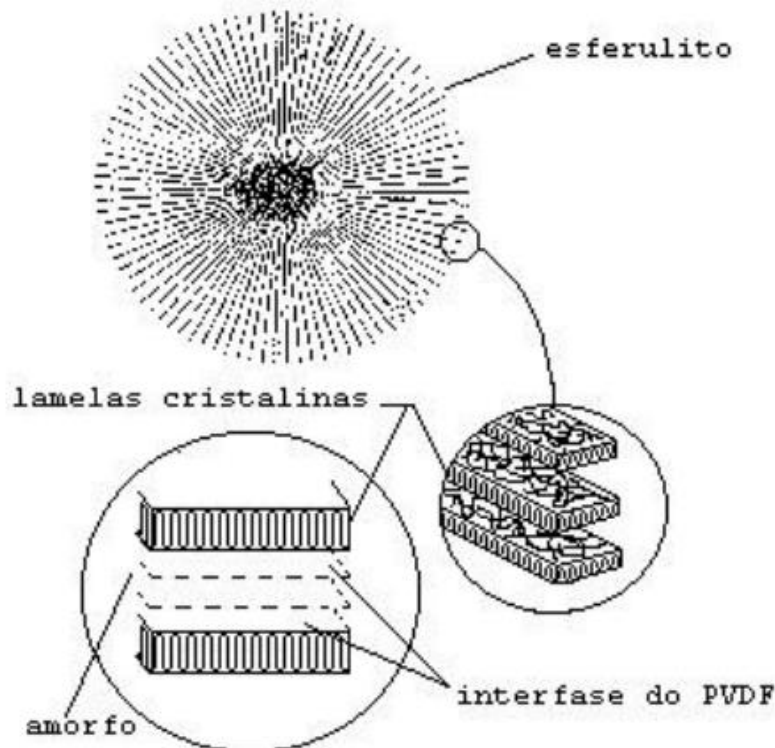


Figura 6 Esquemático do esferulito [8]

Microscopia eletrônica de superfícies de fratura de esferulitos mostrou que os esferulitos são formados de lamelas e parecem ser o resultado normal da cristalização em que esferulitos se iniciam em um núcleo e crescem radialmente se alimentando do polímero fundido até tocar outro esferulito, o crescimento se dá pela formação individual de lamelas. As áreas adjacentes às lamelas formam a chamada fase amorfa constricta, em que se concentram defeitos como finais de cadeia ou dobramentos irregulares. O ponto em que se inicia o esferulito pode ser uma partícula impureza (nucleação heterogênea) ou esferulitos surgirem espontaneamente (nucleação homogênea) [5].

De forma geral, o modelo de micelas franjadas só descreve satisfatoriamente polímeros de baixo grau de cristalinidade, polímeros com cristalinidade intermediária ou alta são melhores descritos pela paracristalinidade e estruturas esferulíticas [4].

2.6 Processo de cristalização

A maioria dos polímeros cristaliza em uma faixa de temperaturas que pode se estender de 30° Celsius acima da temperatura característica T_g a 10°Celsius abaixo da temperatura de fusão cristalina. A taxa de cristalização começa a aumentar ao atingirmos temperaturas abaixo da temperatura de fusão e vai a um máximo e depois começa a diminuir com o decréscimo da temperatura. O progresso da cristalização isotérmica foi modelado por Avrami e pode ser expressa pela equação: [1]

$$x(t) = 1 - e^{(-Kt^n)} \quad \text{EQ.1}$$

Onde: $x(t)$ é a fração cristalizada, com tempo t e K e n são constantes. K contém parâmetros de nucleação e crescimento; n é um número inteiro que depende do mecanismo de nucleação e da forma do crescimento do cristal. Esta modelagem apresenta várias limitações entre elas a eventual impossibilidade de cálculo do n , não se tem certeza se n permanece constante durante todo o processo o que faz com que este modelo preveja tempos de cristalização mais curtos que o observado experimentalmente. Na figura 7 evolução da taxa de crescimento da fração cristalina com o tempo para diferentes temperaturas.

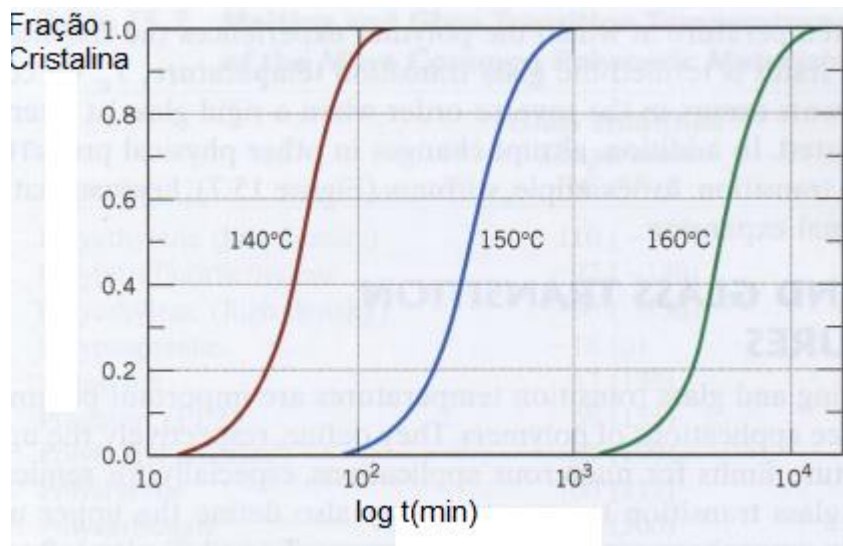


Figura 7 Fração cristalina no tempo para diferentes temperaturas para o polipropileno[6]

A nucleação se dá como em materiais de baixo peso molecular onde pode acontecer como já citado, de forma homogênea ou heterogênea. Isso ocorre somente quando em temperaturas abaixo da temperatura de fusão cristalina (T_m). Logo abaixo da T_m não há nucleação detectável, pois a força motriz termodinâmica para a nucleação é o gradiente de temperatura decorrente de sub-resfriamento, mas se houver núcleos como impurezas que desencadeiam nucleação heterogênea, estes podem crescer. Mais abaixo da T_m , com maior sub-resfriamento, a nucleação é favorecida, ou seja, quanto maior o sub-resfriamento mais sítios de nucleação serão criados. Se o sub-resfriamento for demasiado, a viscosidade do polímero se tornará muito alta, impossibilitando o transporte de massa, diminuindo a nucleação e o crescimento, por isso o resfriamento rápido de polímeros dá origem a polímeros amorfos [4].

A nucleação pode ser fortemente dependente do histórico do polímero, pois algumas pequenas regiões cristalinas podem resistir longos tempos em fundidos e agir como núcleos para recristalização. Quando presentes estes núcleos resistentes, pode-se observar a formação de cristais com pequeno sub-resfriamento ou mesmo com rápido resfriamento. A probabilidade de haver um pequeno cristal não fundido diminui com o aumento da temperatura de fusão e tempo de permanência a alta temperatura [3].

Em cristais formados a partir de soluções superdiluídas, o crescimento dos cristais nucleados se dá de forma livre e tem início em núcleos pontuais e vai para todas as

direções com igual velocidade linear, pois não há restrições devido ao grande volume livre atingido com a utilização de um bom solvente, se a cristalização se der de forma isotérmica o raio das regiões cristalinas avançarão com velocidade contínua até que se toquem. A taxa de crescimento é fortemente dependente da temperatura de cristalização dada a variação da viscosidade com temperatura e o impacto do aumento da viscosidade na diminuição da mobilidade das cadeias para se arranjam em estruturas ordenadas [3].

A razão para que a estrutura dos cristais seja de cadeias dobradas é desconhecida, a teoria termodinâmica mostra que dobras e outros defeitos estabilizam cristais influenciando modos de torção e vibração do movimento molecular que daria a forma observada. A teoria cinética mostra que os cristais têm de ter a forma dobrada pois lamelas com grandes espessuras são energeticamente instáveis [4]. O crescimento dos esferulitos se dá progressivamente de lamela em lamela a partir do núcleo central.

2.7 Fatores que afetam a cristalização

Fatores estruturais [2]

❖ *Linearidade da cadeia:*

Cadeias lineares tem maior liberdade de movimento e são empacotadas mais facilmente fatores que favorecem a formação de ordenamento cristalino. Além disso, ramificações tendem a formar volume livre nas pontas de cadeias, criando defeitos cristalinos.

❖ *Presença de grupos laterais*

Grupos laterais dificultam chegando a impedir completamente um empacotamento regular das cadeias o que prejudica a cristalização. O empecilho à cristalização é maior ainda quando esses grupos laterais não apresentam regularidade no seu posicionamento.

❖ *Taticidade:*

Taticidade diz respeito a como são dispostos os grupos laterais nas cadeias, tomando como eixo a cadeia carbônica principal, os radicais podem se organizar de três formas distintas como ilustrado na figura 8.

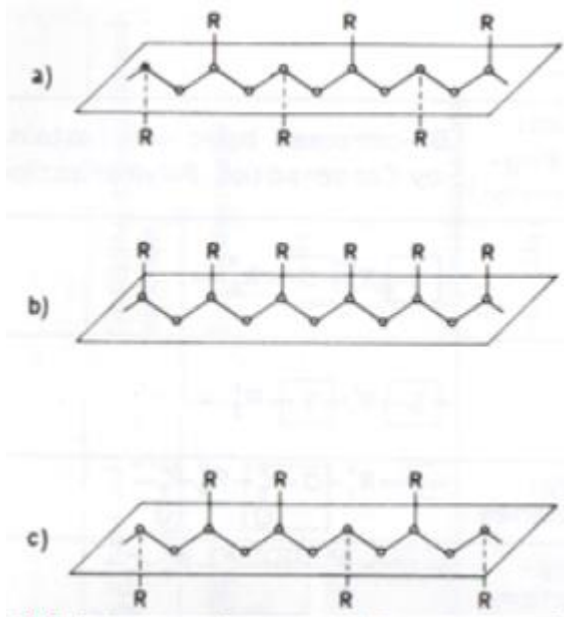


Figura 8 a) material sindiotático b) material isotático c) material atático[4]

Isotáticos: Polímeros que tem todos os radicais acima de um mesmo lado da cadeia.

Sindiotáticos: Polímeros cujos radicais se alternam ora acima ora abaixo do eixo mas seguindo um padrão alternado regular.

Atáticos: Polímeros em que os radicais se posicionam de forma aleatória.

Polímeros que apresentam regularidade, tanto os isotáticos quanto os sindiotáticos tendem a apresentar cristalinidade, já os atáticos tendem a ser amorfos.[2]

❖ Configuração em torno de dupla ligação

A dupla ligação tem ângulo diferente da ligação covalente simples, portanto deve-se observar quando na presença de dupla ligação, qual a isomeria da partícula, cis ou trans. A isomeria trans faz a cadeia adquirir a configuração de zig-zag planar o que facilita o empacotamento e por conseguinte a cristalização.

❖ Polaridade

A polaridade induz interações dipolo-dipolo aumentando as forças intermoleculares o que aumenta a proximidade entre as cadeias, aumenta o fator de empacotamento gerando cristalinidade e aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m).

❖ *Rigidez da cadeia principal*

Cadeias rígidas facilitam o empacotamento por tender a manter ordem mesmo no estado fundido, e fundidos com certo grau de ordenação prévio apresentam maior fração cristalina. Quanto menos rígida a cadeia, maior a probabilidade de defeitos cristalinos.[2]

❖ *Copolimerização*

Um copolímero é aquele em que são utilizados dois ou mais meros em sua fabricação. Como para empacotamento regular de longo alcance necessitamos de regularidade, copolímeros usualmente são amorfos. Isso se deve ao fato de que cada um dos meros possui uma conformação ideal para cristalizar e estas podem ser diferentes. A exceção são os polímeros em bloco.

Fatores externos

❖ Impurezas ou aditivos

São todas as substâncias que podem se alojar dentro do polímero como impurezas, carga, plastificantes e outros aditivos que podem mudar o comportamento do polímero com a temperatura. Impurezas podem servir também como substrato para nucleação heterogênea.

❖ Segunda fase

A presença de uma segunda fase no fundido pode ou não interferir na cristalinidade da matriz, a não ser que haja afinidade entre os dois compostos e estes reajam entre si.

Condições de processamento

❖ Temperatura de cristalização

A temperatura em que o material é posto para cristalizar influenciará qual etapa da cristalização será favorecida. Caso a temperatura seja próxima à T_m , favoreceremos o

crescimento, pois o pequeno sub-resfriamento dá origem a poucos núcleos, que crescerão e demorarão a se tocar, produzindo esferulitos grandes, além disso, quanto mais alta a temperatura menor a viscosidade do fundido e maior a mobilidade das cadeias, o que resulta em maior cristalinidade.

Caso a temperatura seja mais próxima à T_g , favoreceremos a nucleação dado o grande sub-resfriamento e crescendo o número inicial de núcleos os esferulitos estarão mais próximos e logo se tocarão, dando origem a esferulitos mais populosos e menores.

❖ *Taxa de resfriamento*

A taxa de resfriamento influi no seguinte sentido, para que se forme ordem de longo alcance é necessária energia, tempo e mobilidade para que as cadeias se acomodem, se a taxa de resfriamento for muito alta, provavelmente o polímero será amorfo, pois com o decréscimo da temperatura haverá diminuição da energia de movimento das cadeias, elas poderão se mover por pouco tempo e com o aumento da viscosidade em baixas temperaturas as cadeias perderão toda a mobilidade. A taxa de resfriamento pode suprimir completamente a cristalização, isso é utilizado em estudos como este para se analisar a cinética de cristalização à cada temperatura. O polímero é rapidamente resfriado para inibir qualquer princípio de cristalização até um patamar onde fica por algum tempo para se observar a cristalização.

2.8 Importância tecnológica do PVDF

O PVDF é utilizado em aplicações offshore na forma de barreira de pressão em dutos flexíveis, para garantir a estanqueidade de dutos e proteger a estrutura metálica do contato com meios corrosivos. Para a função de barreira de pressão, o principal requisito do material é a temperatura de trabalho, pois tem que manter suas propriedades mesmo em altas temperaturas. O PA-11 é muito utilizado para esta função, mas para maiores profundidades em que as temperaturas chegam a 130° Celsius o PVDF surge como substituto, pois apresenta maior resistência química e suporta maiores temperaturas [1].

A exploração *off-shore* em grandes profundidades traz também outro problema, as altas pressões aumentam as taxas de absorção e permeabilidade, podendo ocorrer infiltração de algum composto que sirva como plastificante ou solvente diminuindo as propriedades mecânicas. Além disso, problemas ocorrem quando ocorre

descompressão rápida que pode ocorrer durante paradas na produção e gás aprisionado no interior da barreira de pressão irá expandir rapidamente podendo danificar a barreira. Já são fabricadas hoje barreiras de pressão reforçadas multicamada. Em que as múltiplas partes exercem diferentes funções, propiciando vedação do meio externo, preservando as propriedades mecânicas da barreira propriamente dita, mas a questão da permeação e aprisionamento de gases nas interfaces destas camadas é ainda uma limitação para o uso. O PVDF vem sendo utilizado também na fabricação de transdutores piezoelétricos, pois apresenta boas propriedades ferroelétricas e apresentam como vantagens em relação aos piezoelétricos cerâmicos a possibilidade de fabricação de filmes finos e flexíveis e o baixo custo [7].

2.9 Estrutura do PVDF

O PVDF é um polímero formado a partir do monômero difluoreto de vinilideno CH_2CF_2 ter funcionalidade dois forma cadeias lineares. Outro aspecto estrutural importante do PVDF é a polaridade presente na molécula devido à alta eletronegatividade do flúor, isto aumenta as forças intermoleculares devido às interações dipolo-dipolo o que junto com a geometria linear da cadeia garante ao PVDF alta cristalinidade, o que diminui a perda de propriedades mecânicas com o aumento da temperatura, possibilitando maiores temperaturas de trabalho.

O PVDF apresenta cristalização esferulítica em que as lamelas com ordenação cristalina são formadas a partir de um ponto, intercaladas com regiões amorfas, irradiando a partir daí em todas as direções o que dá origem a um esferulito de formato esférico.

O PVDF apresenta pelo menos 5 fases cristalinas distintas α , β , δ , γ e ϵ . As diferentes fases são obtidas sob diferentes condições como estiramento e recozimento de alta temperatura, as fases α e β se destacam e a fase α é mais facilmente obtida. A principal diferença entre as fases é a natureza polar de β obtida através do estiramento e exposição a campo elétrico da fase apolar α . Para aplicações piezoelétricas utilizam-se cristais de PVDF β . Os cristais de PVDF se apresentam com estrutura ortorrômbica na maioria das vezes. [8]

Sabe-se que a cristalização do PVDF a partir do fundido resulta predominantemente em fase α , e se apresenta na forma de esferulitos. Em temperaturas superiores a 155°C , pode-se esperar duas formas diferentes de

esferulitos. Alguns maiores e com alto grau de birrefringência que apresentam anéis concêntricos e outros menores, com a birrefringência um tanto quanto desordenada e sem a presença de anéis. Os esferulitos anelados contém predominantemente α , enquanto os não anelados contém predominantemente γ com algumas regiões de α . [8]

2.10 Propriedades do PVDF

O PVDF é atóxico, o que possibilita a utilização em contato com alimentos. Sua elevada resistência química o torna resistente a vários solventes, produtos químicos e corrosão. Sua alta resistência mecânica, ao impacto e abrasão, são propriedades importantes para a aplicação em barreiras de pressão, dado o atrito entre o tubo de PVDF com o fluido e com as outras camadas dos tubos [7]. Apresenta elevada resistência em situações de carregamento constante ou cíclico e o polímero apresenta elevada resistência à fluência e ao impacto. Nas tabelas 1 e 2 constam valores numéricos de várias das propriedades do PVDF, fornecidas pelo fabricante Solvay.

Tabela 1 Propriedades térmicas PVDF 60512 [9]

Ponto de fusão	ASTM D	173°C
Calor de fusão	3418	51 J/g
Temperatura de cristalização		140°C
Calor de cristalização		41 J/g
VICAT point (4mm espessura) Carga 1kg	ISO306	167°C
Temperatura de deflexão(4mm)	ASTM D 648	
Carga 0,46 MPa	Após	140°C
Carga 1,82MPa	recozimento	64°C
Transição Vítreia Tg	DMTA	-28°C
Temperatura de transição dúctil-frágil	ASTM D 746 A	-31°C

Tabela 2 Propriedades mecânicas do 60512 [9]

Tração	ASTM D 638 23°C	
Limite tensão de escoamento	50mm/min	35-40MPa
Tensão de ruptura		35-40MPa
Elongação na fratura	1mm/min	100-350%
Módulo		
Flexão	ASTM D 790 23°C	
Carga máxima	2mm/min	
Módulo		
Impacto IZOD (entalhado em V 10mm a 23°C e 4mm)	ASTM D 256	1000
Dureza Shore D (2mm)	ASTM D 2240	70
Resistência à abrasão	TABERCS10/1Kg	5-10
Coeficiente de fricção		
Dinâmico		0,2-0,4
Estático		0,2-0,3

A desordem inerente à conformação das macromoléculas poliméricas acaba criando volume livre por onde espécies químicas podem difundir e infiltrar no material, vários compostos químicos podem modificar as propriedades mecânicas dos polímeros agindo como plastificantes [10]. Grandes espessuras e criação de interfaces são fatores que dificultam a difusão destas espécies. A alta cristalinidade do PVDF garante baixa solubilidade de compostos abundantes no petróleo como o sulfeto de hidrogênio, metano e dióxido de carbono[11].

Outra função importante da alta cristalinidade do PVDF é garantir que as propriedades mecânicas se mantenham a altas temperaturas.[10] As forças intermoleculares dos arranjos cristalinos, devido principalmente ao alto fator de empacotamento atingido nessas estruturas, são as forças intermoleculares de maior magnitude nos polímeros, logo os arranjos cristalinos serão os nós físicos que garantirão as propriedades mecânicas mesmo depois das ligações intermoleculares da parte amorfa serem quebradas[12].

3. Materiais e métodos

3.1 Materiais utilizados

Para analisar a cinética de cristalização do PVDF, foram fabricados filmes a partir de 4 PVDF's diferentes, são eles:

- Kynar 400 HDC M800
- Solvay Solef TA 1015
- Solvay Solef 6010
- Solvay Solef 60512

A fabricação dos filmes foi a partir da dissolução de pellets de PVDF em Dimetil Formamida (DMF) (MERCK), a solubilização e posterior evaporação do solvente foram atingidas com 20% em massa de PVDF em uma estufa à 120°C por cerca de 1 hora e dez minutos.

Após a fabricação dos filmes utilizamos um microscópio ótico de luz polarizada equipado com um acessório que permite aquecer amostras de forma controlada. Os filmes foram aquecidos até a temperatura de 220°C para que fundissem. O tempo de permanência da amostra foi de dez minutos para garantir que toda a amostra fundisse. Após este patamar, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 20°C/min até diferentes temperaturas de cristalização, onde eram mantidas em um patamar por 5 minutos para que fosse observado o crescimento dos esferulitos.

A análise DSC (calorimetria diferencial de varredura) feita posteriormente foi utilizada para observar entalpia de fusão cristalina. Assim podemos avaliar o grau de cristalinidade dos polímeros após serem submetidos a cada rota de processamento. A análise foi feita pelo IMA (Instituto de Macromoléculas) no laboratório pelo técnico Bruno Passos, sob supervisão da chefe do laboratório Léia Lopes. O equipamento utilizado foi um TA Q1000.

3.2 Processamento dos filmes

Os filmes foram fabricados a partir de pellets de PVDF. Os pellets foram misturados à Dimetil Formamida (DMF), um solvente altamente polar, um dos poucos que podem ser utilizado para dissolver o PVDF. Esta mistura é feita em placas de petri. A proporção foi de 20% em peso de PVDF em DMF, após feita a mistura de cada um dos tipos de PVDF, as placas de petri foram levadas à estufa. A estufa é M.S. MISTURA e está na figura 9 abaixo.



Figura 9 Estufa MS Mistura utilizada na evaporação do solvente

O tempo de permanência na estufa foi de aproximadamente uma hora e dez minutos. Neste tempo as amostras ficaram expostas a 120°C. As amostras foram para a estufa, tampadas por discos de vidro para que não houvesse evaporação imediata do DMF, produto altamente volátil. Nos últimos 15 minutos as tampas eram retiradas

para que todo o DMF pudesse deixar o filme. Para não haver contaminação do ambiente, a estufa é equipada com exaustor de gases.

Durante a fabricação dos filmes várias coisas chamaram a atenção. Quando ainda resta DMF em seções do filme após a retirada da estufa, e a secagem acontece ao ar e a baixas temperaturas, o produto final é um filme esbranquiçado. Observações recentes de pesquisadores, através da microscopia eletrônica de varredura, detectaram a presença de poros na estrutura de filmes obtidos através de evaporação de solvente, foi observado também que o número e tamanho destes poros cresce com a diminuição da temperatura, o que pode explicar os filmes esbranquiçados obtidos quando houve evaporação, mesmo que parcial do DMF à temperatura ambiente [11]. Isto ocorre geralmente em regiões do filme mais espessas.

Recentemente, demonstrou-se que ao cristalizar o PVDF a partir de uma solução com DMF, podemos obter qualquer uma das fases α , β ou γ , ou uma mistura delas. As fases são determinadas pela temperatura e tempo de cristalização. Se a evaporação do solvente se dá em temperaturas menores que 70°C, a fase predominante é a fase β , se a temperatura for acima de 100°C, a fase predominante será α . Temperaturas entre 70°C e 100°C produzirão uma mistura de fases [11]. Temperaturas de cristalização acima de 155°C iniciarão a produção de fase γ . A quantidade desta aumenta com a temperatura.

3.3 Observação dos filmes em microscópio

Após o preparo dos filmes, os mesmos foram cortados em pequenos pedaços que foram posicionados acima da placa de aquecimento presente no acessório do microscópio. Para a observação no microscópio, o pedaço de filme é colocado entre duas lamínulas circulares de vidro. As lamínulas são previamente limpas com álcool etílico e um pedaço de papel para retirar qualquer gordura ou fragmento que possa dificultar a observação no microscópio.

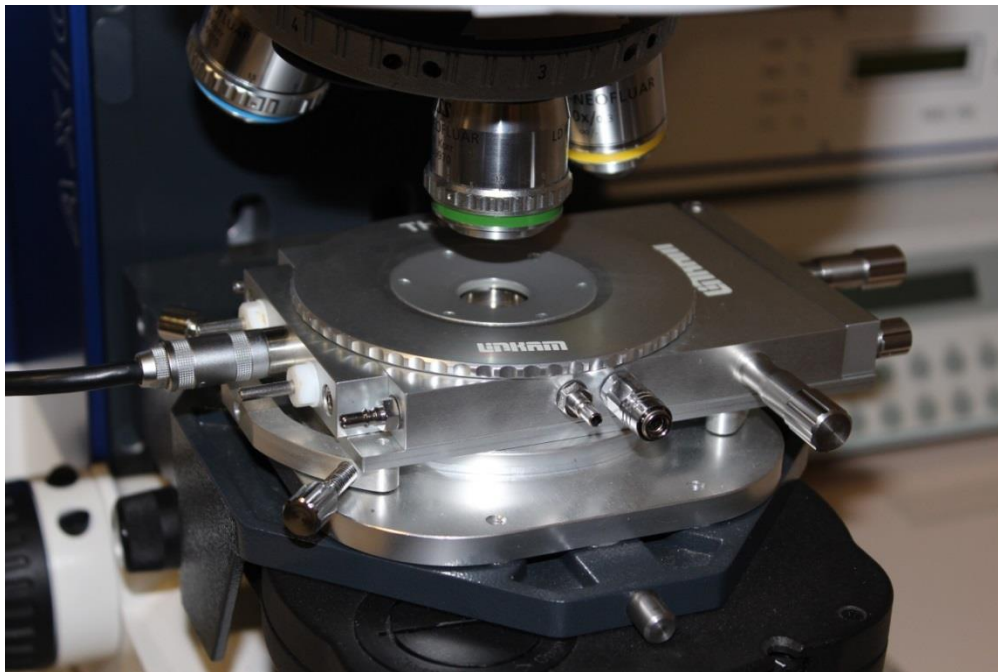


Figura 10 Acessório utilizado para ciclos térmicos

Os ciclos térmicos eram definidos no acessório acoplado no microscópio, vide Figura 10, e ocorriam da seguinte forma: os filmes são levados à fusão em um patamar a 220°C por 10 minutos, este tempo é para garantir fusão completa do material e apagar sua história térmica. Após o patamar de fusão, o material passa por um resfriamento rápido para inibir a sua cristalização. A taxa de resfriamento empregada foi a de 20°C/minuto. O resfriamento continua até o patamar de cristalização isotérmica, onde fica por mais 5 minutos para completar sua cristalização.

Os patamares foram definidos para cada material, pois cada um dos *grades* de PVDF tem sua própria temperatura de cristalização. Definimos para cada material três temperaturas para observarmos a cinética de cristalização em diferentes temperaturas. Para definir o primeiro patamar, fizemos um teste com cada um dos tipos de PVDF em que estes eram fundidos e depois resfriados rapidamente até vários

patamares próximos a suas temperaturas de cristalização tabeladas, cada um dos patamares distantes na escala de temperaturas 5°C entre si. Os patamares duravam cerca de um minuto, caso não houvesse cristalização descíamos mais 5°C, até que o sub-resfriamento fosse suficiente para desencadear a cristalização. Então a primeira temperatura em que era observada cristalização era adotada como temperatura de teste e então a partir daí definíamos os outros patamares em 5°C e 10°C abaixo do primeiro. Abaixo um esquemático:

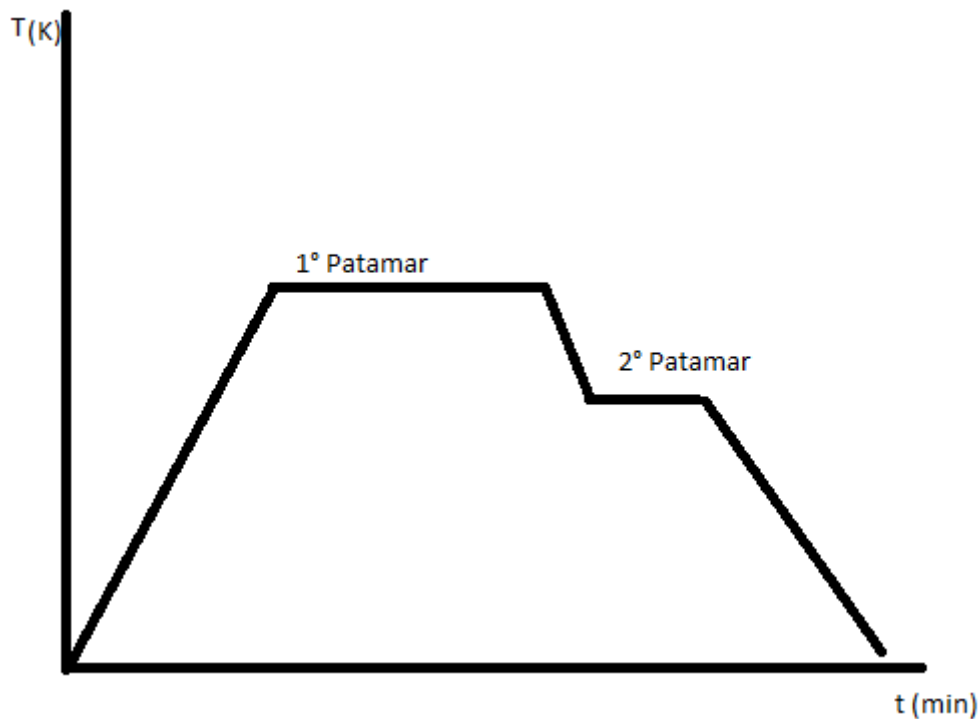


Figura 11 Ciclo térmico ao qual foram submetidos os polímeros

A natureza birrefringente dos cristais de PVDF faz com que ao observarmos a amostra sob um feixe de luz polarizada, entre dois polarizadores cruzados, vejamos um padrão de cruces de malta nos lugares onde surgem os esferulitos. E podemos observar os esferulitos nuclearem e crescerem por todo o filme[10].

Utilizou-se, então, a opção de experimento multidimensional em que o programa capta imagens em intervalos fixos de tempo, dando origem a fotos sequenciadas que depois podem ser medidas e avaliadas no tempo. As fotos foram espaçadas no tempo entre 0,5 e 2 segundos pois o tempo de cristalização variou muito entre as amostras.

3.4 Análise DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

A análise DSC consiste em aquecer uma amostra e uma referência que tem suas propriedades térmicas conhecidas. As duas amostras são submetidas ao mesmo fluxo de calor. Quando são observadas diferenças de temperatura estas são decorrentes da realização trabalhos endotérmicos ou exotérmicos, um indicativo de uma transição ocorrendo dentro do material. Estas transições são relacionadas às temperaturas de transição vítrea, fusão cristalina e cristalização. Para que sirva de referência, o material não pode apresentar transições na faixa de temperaturas escaneada. A partir da medição da temperatura da amostra e fluxo de calor aplicado pode-se calcular a entalpia destes processos de transição.

A temperatura de cada um dos componentes é medida e ambos são aquecidas por fontes elétricas para que controlando a corrente e a resistência, controlemos o fluxo de calor nas amostras. A temperatura e o fluxo de calor na referência vão se relacionar de forma constante, pois não há transições. Na amostra, quando a relação entre o fluxo de calor e a temperatura mudar, saberemos que o sistema está utilizando esta energia térmica em algum processo termodinâmico, o que geralmente significa mudança na configuração das cadeias dentro do polímero. Podemos ver na figura 12 como se manifestam no DSC as diferentes transições presentes nos polímeros.

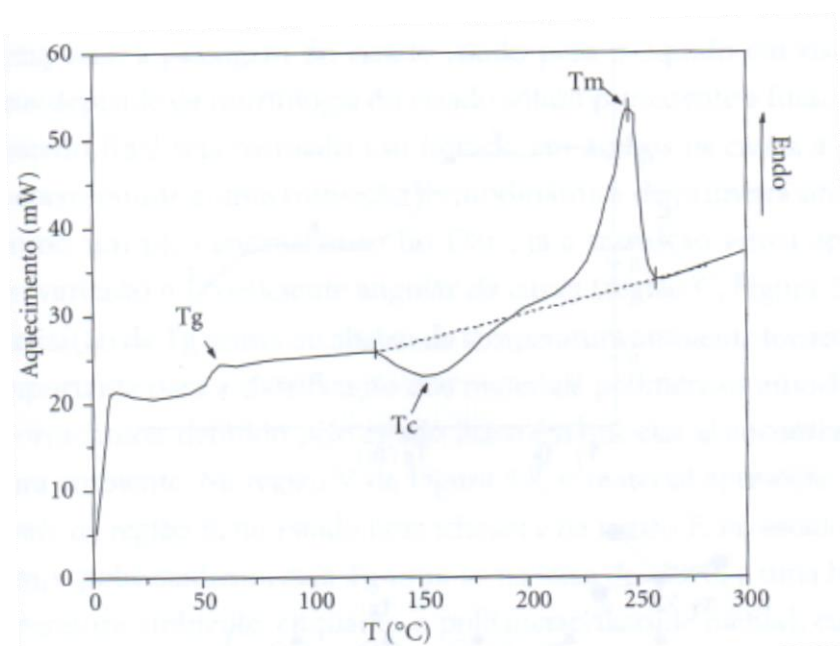


Figura 12 Uma análise DSC mostrando as principais transições observadas no PET [5]

Na análise DSC, foram feitas duas corridas para cada material. Na primeira corrida, o material era tratado termicamente da mesma maneira que no microscópio: primeiro um patamar de fusão e depois resfriamento rápido até o patamar de cristalização. Na segunda corrida, aqueceu-se o material até a fusão para ler a entalpia de fusão do material para cada temperatura de cristalização. A entalpia de fusão que foi utilizada para determinar a fração cristalina do material foi de 104,5°C [14].

3.5 Processamento e medição das imagens

O processamento das imagens foi feito no software utilizado na visualização no computador das imagens do microscópio Zeiss Imager. A1, Axiovision. Dentro do programa existe a possibilidade de se realizar medições das fotos e de se programar uma sequência de tratamentos de imagem como correção de brilho, contraste e ruído, e depois manualmente marcar as regiões a serem medidas. A primeira dificuldade que encontrei foi como isolar os esferulitos do fundo escuro. Pois geralmente a marcação das regiões é feita da seguinte forma, se escolhe uma cor ou tom de preto e cinza e todos os lugares com aquele tom ou cor são selecionados.

No caso do PVDF e outros polímeros, os esferulitos aparecem em padrões de birrefringência com partes claras e escuras, impossibilitando a diferenciação entre esferulitos e fundo. Além de ao tentar marcar toda a área do esferulito praticamente toda a imagem ser selecionada. Por isso, foram selecionadas automaticamente somente partes claras dos esferulitos, para que não houvesse toda a imagem selecionada, isso induz a um erro maior da área cristalizada do filme a cada momento. Foi utilizada a área normalizada apenas para entender o fenômeno de forma qualitativa.

Para avaliar o tamanho médio dos esferulitos foi utilizada a ferramenta manual do microscópio, foram selecionados vinte esferulitos em cada foto. Foram selecionadas cinco fotos espaçadas no tempo arbitrariamente. As fotos foram selecionadas de forma a fazer uma observação dos vários estágios de crescimento de esferulitos. Todas estas medições foram computadas pelo software que retorna na forma de planilhas com número de elementos e área de cada elemento, a partir disto foram calculadas as médias

Não foi possível a observação e medição do exato início da cristalização, pois quando o filme funde, a distância focal do filme muda, como o PVDF fundido é

transparente o ajuste focal só é possível com o surgimento dos primeiros esferulitos, impossibilitando a análise dos primeiros estágios da cristalização.

4. Resultados e discussão

4.1 Resultados das medições dos esferulitos

A partir do processamento das imagens obtive o tamanho médio de esferulito para cada um dos tipos de PVDF e para cada temperatura isotérmica de cristalização em cinco instantes diferentes, os momentos foram escolhidos de forma arbitrária de forma a cobrir a maior parte da cristalização. A evolução do tamanho dos esferulitos foi observada a partir da comparação do valor da média em diferentes momentos no tempo.

Kynar 400 HDC M800

No M800, não foi possível observar os esferulitos, somente a mudança de suas propriedades óticas no filme como um todo, como se pode observar na figura 13. A mudança nas propriedades óticas sugere uma transição da forma amorfa para uma forma ordenada. Sabemos que ele cristalizou, pois a análise DSC nos mostrou um pico de cristalinidade, provavelmente, seus esferulitos são muito pequenos para serem observados nos aumentos utilizados.

Uma causa possível é o fato de em análises termogravimétricas, o M800 apresenta, diferentemente de seus similares, uma perda de massa de aproximadamente 3% a aproximadamente 208°C. Esta perda de massa antes da degradação do polímero é geralmente atribuída à perda de plastificantes. Se esta perda for mesmo de plastificantes, a cristalização ficaria dificultada pelo aumento da viscosidade. Ao aumentarmos a viscosidade, diminuimos o transporte de massa e a mobilidade das cadeias, duas condições cruciais para o crescimento de ordem de longo alcance.

Outro fator a ser considerado é o fato de o M800 ter a ele adicionado, 2% de elastômeros, que servem como modificador de impacto. Este componente pode dificultar a formação de esferulitos grandes o suficiente para serem observados com os aumentos utilizados. Na figura 13 observa-se a evolução das propriedades óticas do M800 durante a cristalização.

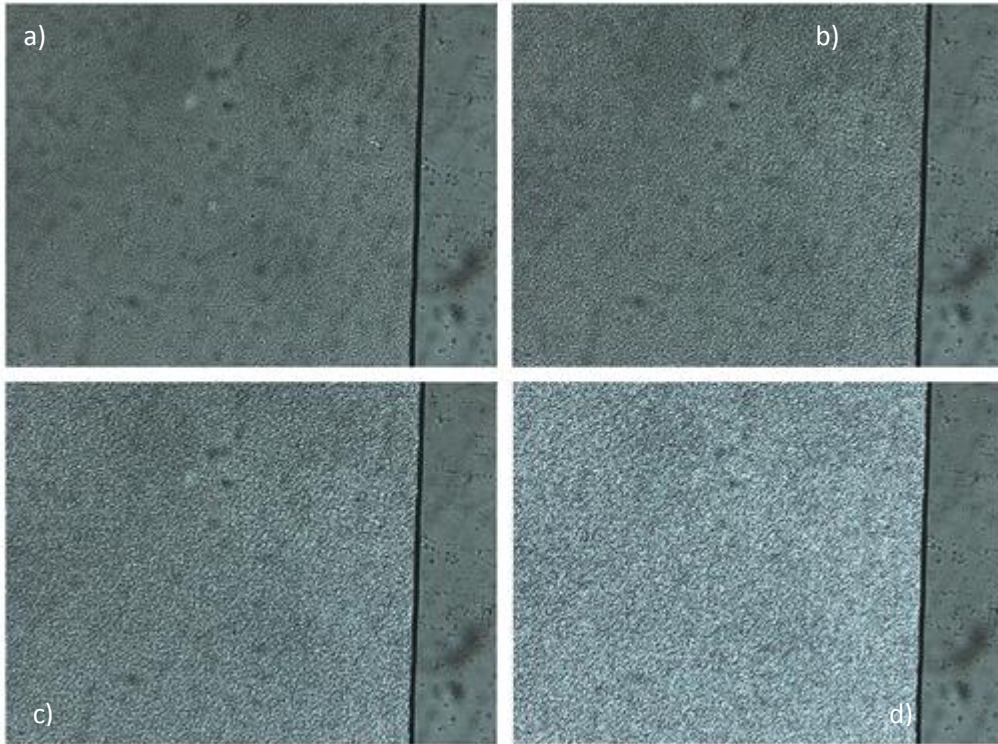


Figura 13 M800 em diferentes momentos da cristalização a 150°C, pode-se observar a mudança das propriedades óticas. a) 2s b)5s c)8s d)14s.

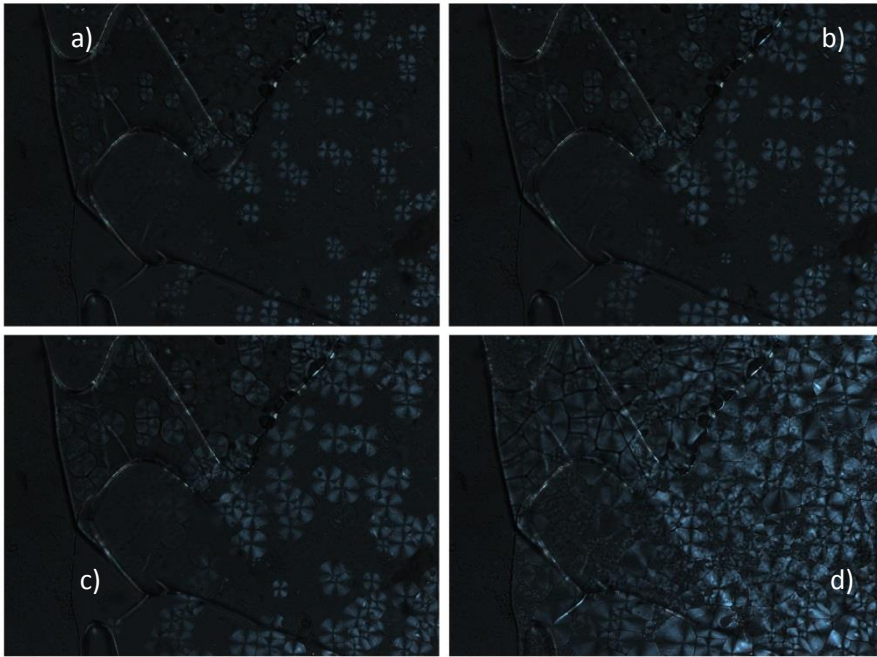


Figura 14 Momentos do crescimento dos esferulitos do TA 1015 a 155°C a)35s b)55s c)75s d)117s.

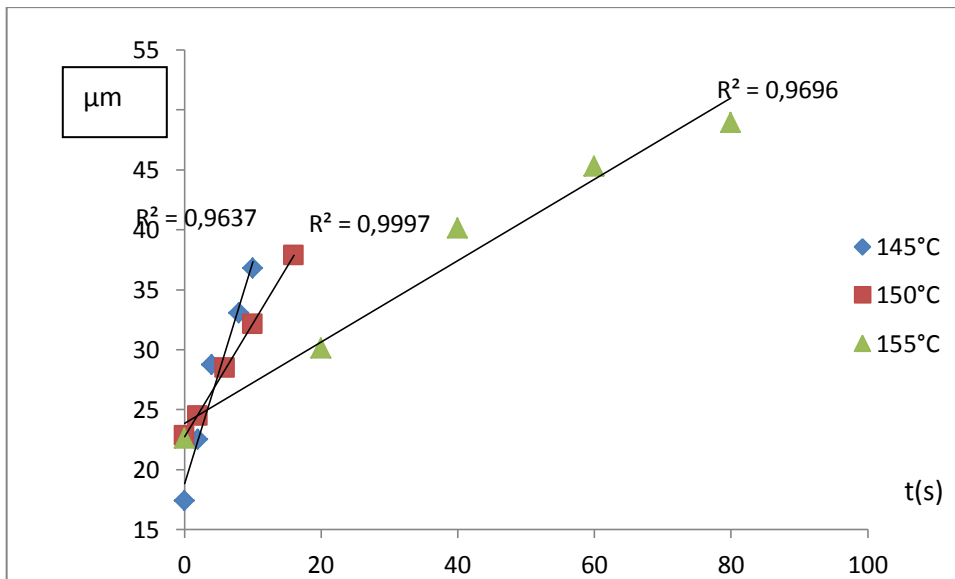


Figura 15 Média de tamanho dos esferulitos do TA 1015 no tempo

SOLEF 6010

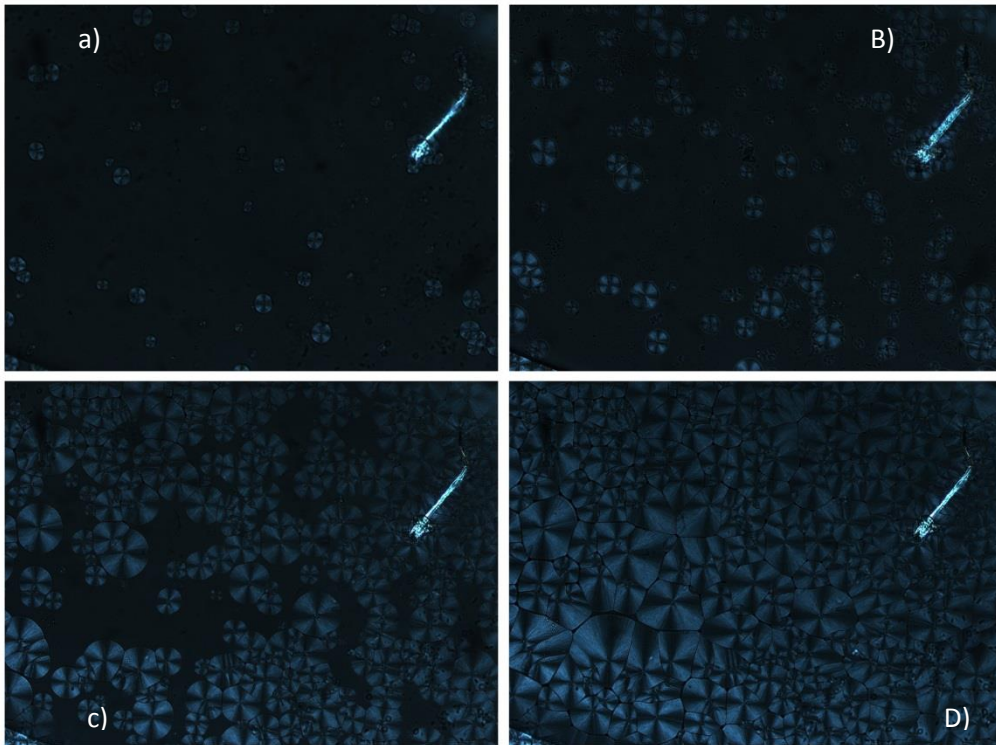


Figura 16 Momentos do crescimento dos esferulitos do 6010 a 150°C a)6s b)17s c)40s d)95s.

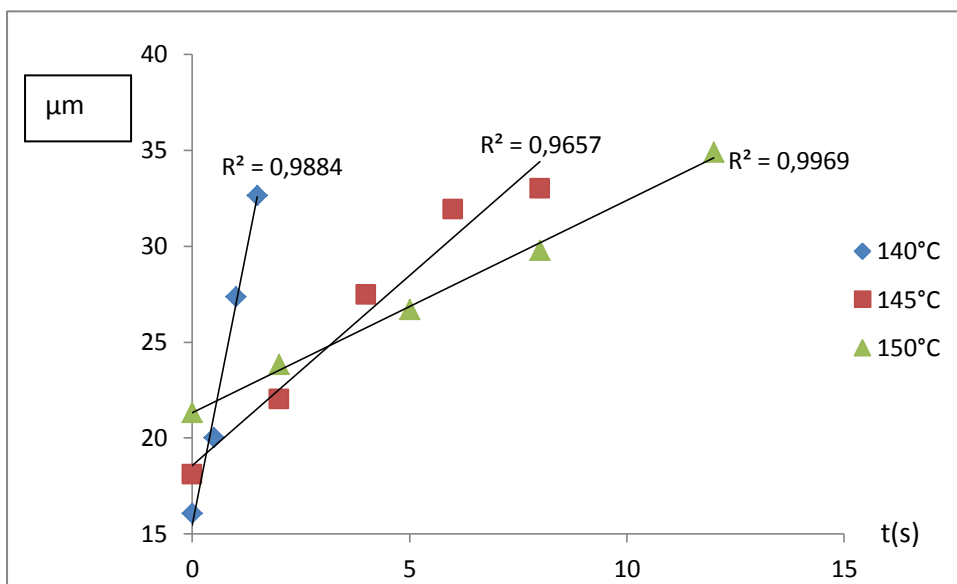


Figura 17 Média do tamanho dos esferulitos do 6010 no tempo

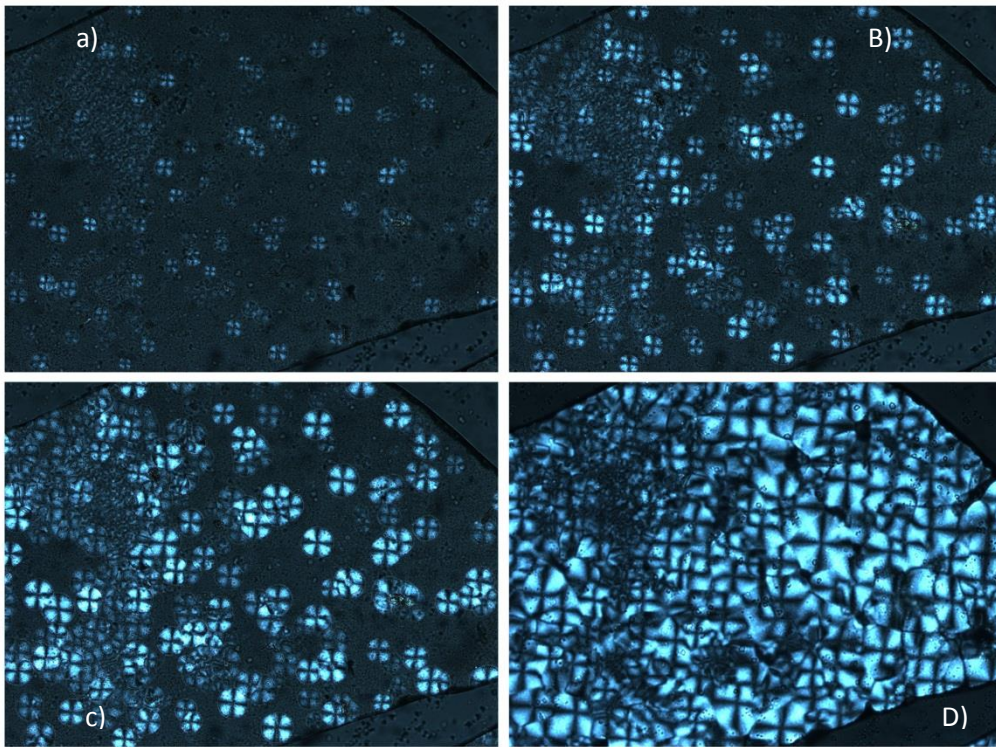


Figura 18 Momentos do crescimento dos esferulitos do 60512 a 150°C a)21s b)31s c)40s d)91s.

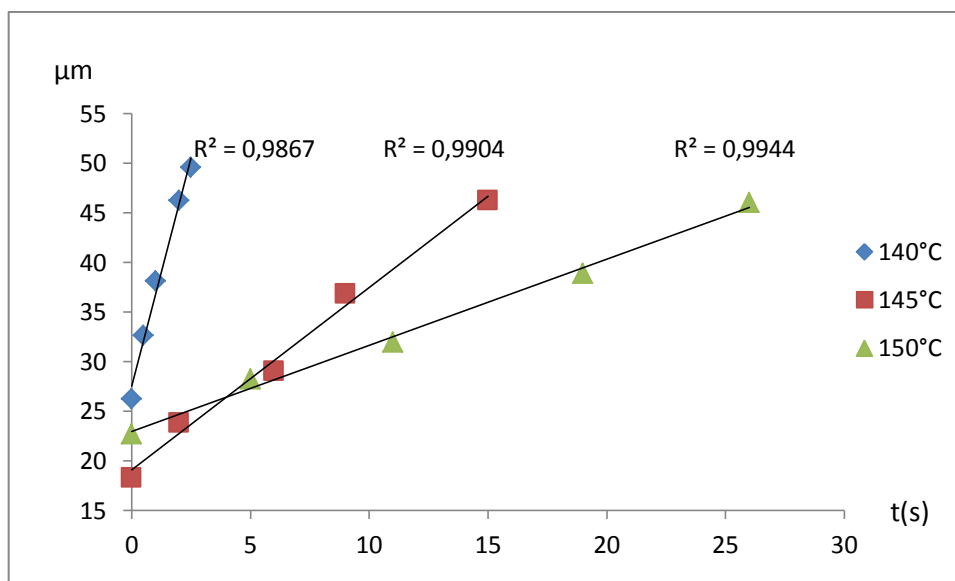


Figura19 Média do tamanho dos esferulitos do 60512 no tempo

Os gráficos das figuras 19, 17 e 15 mostram o crescimento dos esferulitos como função do sub-resfriamento do material. Nas figuras 14, 16 e 18 vemos o crescimento dos esferulitos em vários momentos no tempo. Pudemos observar em todos os três espécimes analisados a taxa de crescimento aumentando com o sub-resfriamento, este é o resultado teoricamente esperado. Quanto maior o sub-resfriamento, maior a força motriz para a cristalização, além de quanto menor a temperatura maior é a aproximação entre as cadeias.

A teoria cinética diz que a velocidade de crescimento também é dependente da temperatura, diversos estudos apontam que a velocidade de crescimento dos esferulitos é praticamente zero próximo à T_g e à T_m e passa por um máximo na região intermediária, a razão da velocidade máxima foi modelada a partir de uma temperatura de cristalização adimensional como:

$$\Theta = \frac{T - T_{\infty}}{T_m - T_{\infty}} \text{ onde } T_{\infty} \text{ é aproximadamente } (T_g - 50^{\circ}\text{C})$$

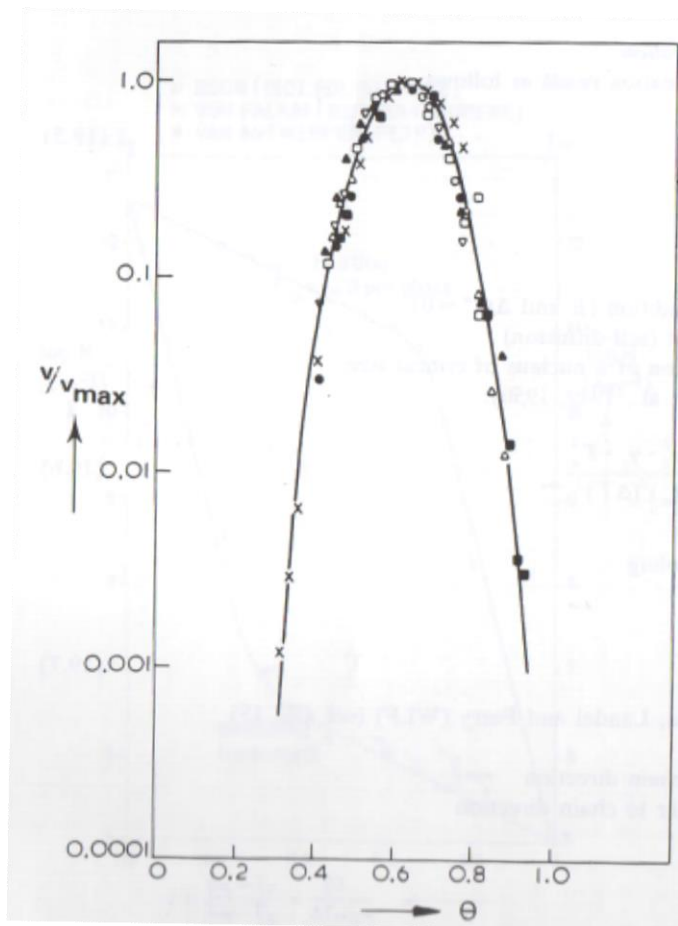


Figura 20 Curva mestra Gandica e Magill [4]

O ponto de máximo desta curva é na temperatura $T_k \sim 0,5 (T_g + T_m)$ e onde $\Theta = 0,635$.

Na figura 20, está ilustrada a curva mestra obtida por Gandica e Magill, foram calculados os valores de temperatura adimensional Θ para cada temperatura de cristalização utilizada em cada um dos PVDF's. Os valores estão na tabela 3. Na tabela 4 foram relacionadas as velocidades obtidas para cada condição de teste.

Tabela 3 Valores para cálculo da temperatura adimensional

Material	Tg (°C)	Tm (°C)	Θ	Tc (°C)	Tk (°C)
TA 1015	-30°C	173	0,889	145	71,5
TA 1015	-30°C	173	0,909	150	71,5
TA 1015	-30°C	173	0,928	155	71,5
6010	-40°C	172,5	0,876	140	66,25
6010	-40°C	172,5	0,895	145	66,25
6010	-40°C	172,5	0,914	150	66,25
60512	-28°C	173	0,868	140	72,5
60512	-28°C	173	0,888	145	72,5
60512	-28°C	173	0,908	150	72,5

A velocidade chega a um máximo em $\Theta = 0,635$ e depois começa a diminuir drasticamente, como os valores foram acima de 0,8, ao comparar com o gráfico da figura 20, é possível observar que estamos na parte de zona de baixa velocidade próxima à T_m .

Tabela 4 Velocidades radiais para cada temperatura

Material	Velocidade Radial (μ/s)	Tc (°C)
60512	9,1783	140
60512	1,8409	145
60512	0,8675	150
1015	1,8537	145
1015	0,9442	150
1015	0,3394	155
6010	11,4	140
6010	1,9821	145
6010	1,107	150

Em todos os gráficos foi possível linearizar os pontos, como os valores são relativos à evolução do raio dos esferulitos, através da linearização e extração do coeficiente angular, determinamos a velocidade radial de crescimento dos mesmos. Para julgar o quão adequada foi a linearização, foram dispostos os valores do R^2 para cada uma das retas. Para fazer uma comparação entre as velocidades em cada temperatura, foram plotados gráficos, um para relacionar a velocidade radial e a temperatura na figura 21.

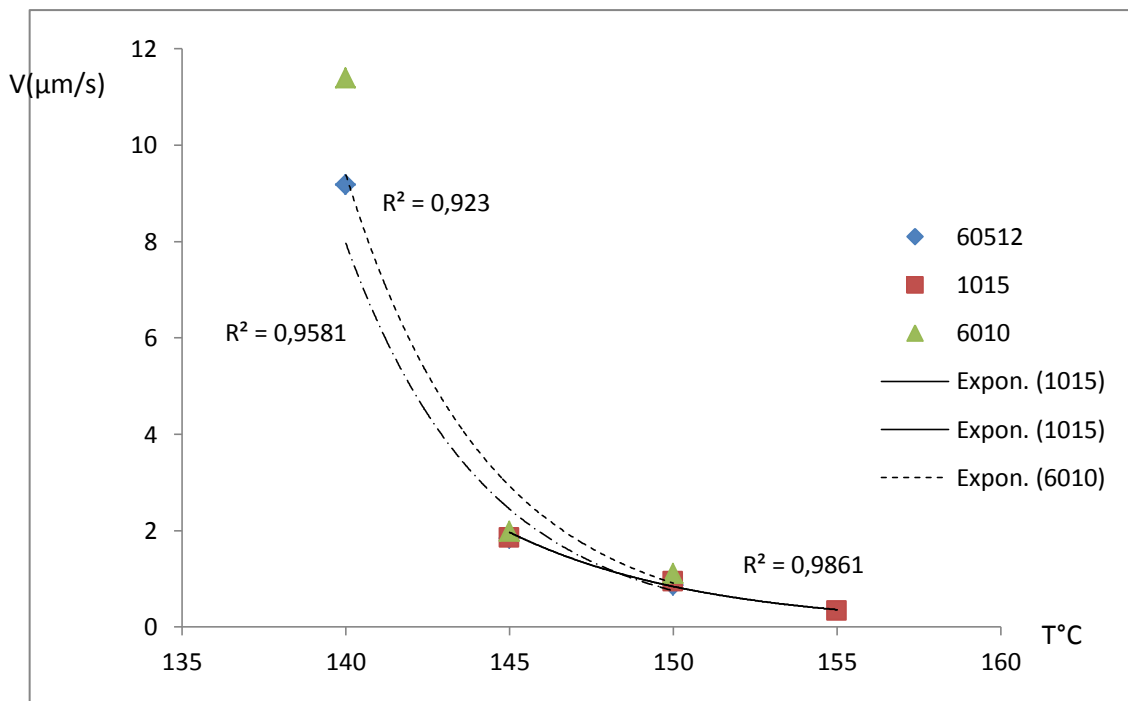


Figura 21 Variação da velocidade radial com a temperatura nos diferentes polímeros

O gráfico da figura 21 permite que comparemos as velocidades radiais dos esferulitos entre os polímeros, vemos que a velocidade de crescimento do esferulito diminui com o aumento da temperatura. As curvas de tendência exponencial mostram a forte dependência da velocidade com a temperatura, novamente o R^2 nos mostra o quão adequada é a aproximação. Como vimos a partir da curva mestra de Gandica e Magill (figura 20), o crescimento passa por um máximo e posteriormente diminui, ao calcularmos Θ para as diversas temperaturas de cristalização isotérmica e observamos que estaríamos na descendente à direita no gráfico, para poder fazer uma comparação entre as velocidades verificadas e a curva mestra, encontra-se na figura 22 o gráfico da velocidade em escala logarítmica e a temperatura adimensional Θ .

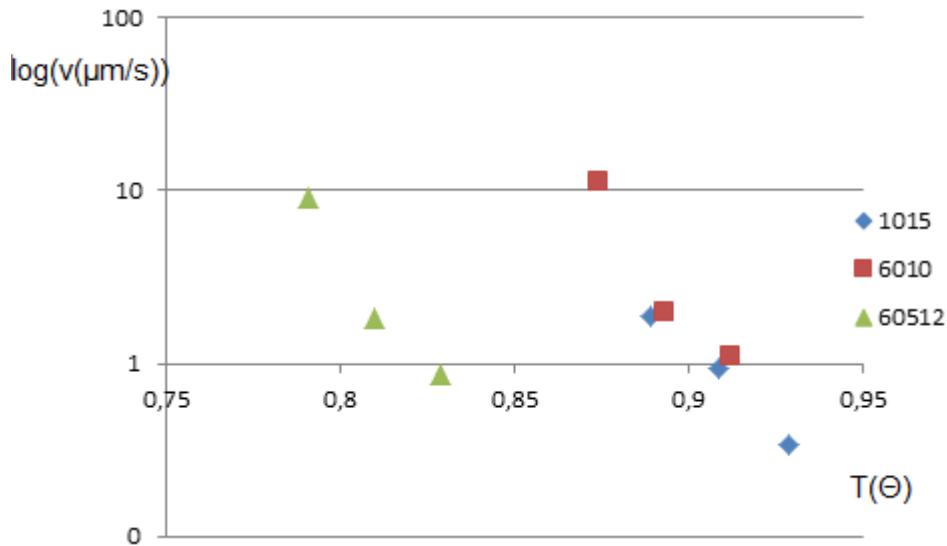


Figura 22 Velocidade radial em escala logarítmica e temperatura adimensional

As tendências seguidas parecem ser as mesmas embora não sejam os mesmos eixos, pois na curva mestra proposta o eixo y é na verdade a razão entre a velocidade em dada temperatura e a velocidade no tempo T_k , que se encontra fora da faixa de temperaturas testada.

Outra abordagem é a abordagem de Avrami, que prevê o desenvolvimento da fração cristalina no tempo como:

$x(t) = 1 - e^{(-Kt^n)}$, a tabela abaixo mostra como calcular as constantes K e n, de acordo com o tipo de nucleação e forma de crescimento.

Tabela 5 Constantes n e K em função do tipo de nucleação e forma de crescimento [4]

	Heterogênea		Homogênea	
	n	K	n	K
Esferulitos	3	$\frac{4}{3}\pi v^3 N \rho^*$	4	$\frac{\pi}{3} v^3 J \rho^*$
Disco	2	$\pi b v^2 N \rho^*$	3	$\frac{\pi}{3} b v^2 J \rho^*$
Fibrilas	1	$f v N \rho^*$	2	$\frac{f}{2} v J \rho^*$

Onde b é a espessura da lamela, f é a seção transversal da fibrila, ρ^* a densidade relativa, N o número de núcleos por unidade de volume, J a taxa de nucleação e v a velocidade do crescimento.

Para compararmos com esta teoria, foi necessária a utilização dos dados referentes à área total para cada instante de tempo, os gráficos encontram-se nas figuras 23, 24 e 25. Foram plotados gráficos das áreas normalizadas, considerando a área final igual à área total, versus o tempo para cada temperatura. Assim é possível ter uma idéia da evolução da área cristalizada.

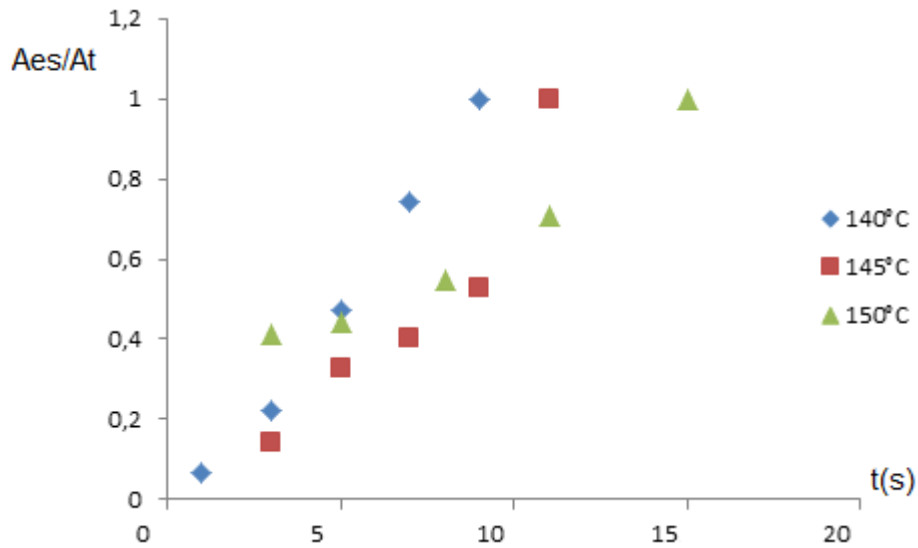


Figura 23 6010, área total dos esferulitos normalizada em função do tempo

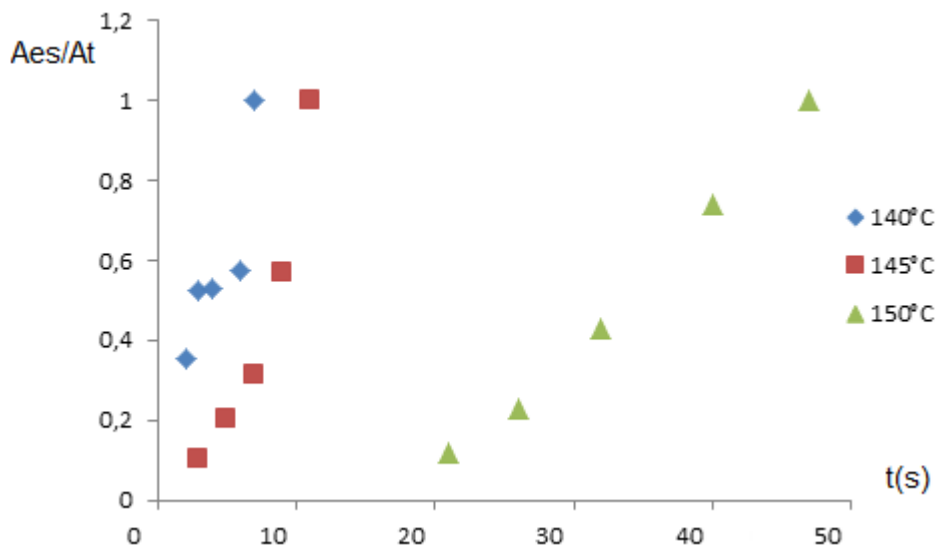


Figura 24 60512, área total dos esferulitos normalizada em função do tempo

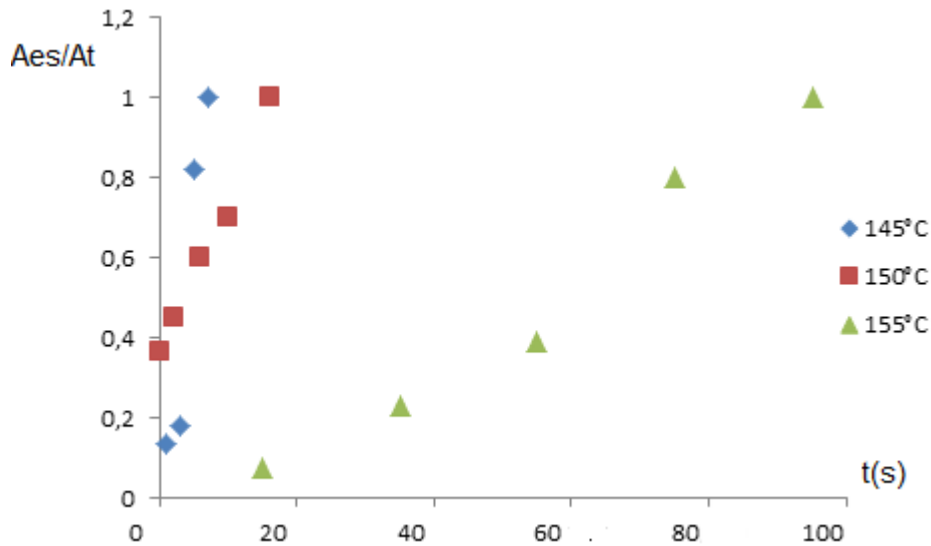


Figura 25 1015, área total dos esferulitos normalizada em função do tempo

Observa-se que a taxa de crescimento cresce com o tempo de forma não-linear para a maioria das curvas, mas não se observou o decréscimo da taxa quando nos aproximamos do final da cristalização, o que é esperado por Avrami. Isso fica visível somente no TA 1015 a 155°C em que parece haver uma inflexão em torno de 60 segundos. O fato de não observarmos o decréscimo da taxa pode ser devido ao fato de termos utilizado para a obtenção do gráfico poucos momentos no tempo, apenas cinco.

Para fazer uma comparação entre a previsão de Avrami e os resultados experimentais, foi utilizado o gráfico na figura 26. Para as constantes, foi utilizado no “n” o valor igual a 4 seguindo a tabela 5, por se tratar de uma cristalização esferulítica. E o valor de K foi estimado de modo que o modelo atingisse a cristalização total em um tempo parecido com o tempo que foi observado nos materiais testados, o valor utilizado foi de 0,0001 ou 10^{-4} . Todas as amostras a 150°C.

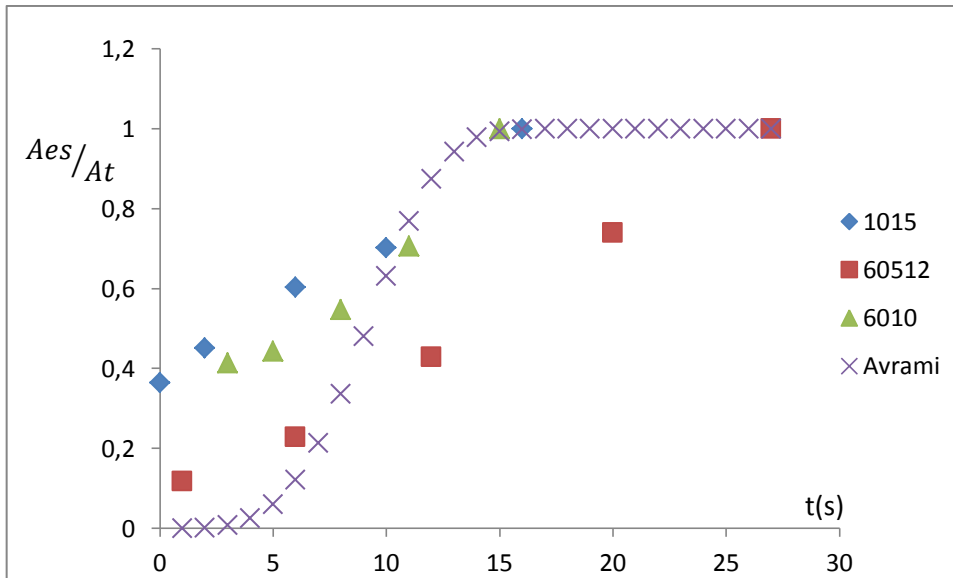


Figura 26 Comparação do comportamento dos polímeros a 150°C

Neste gráfico podemos observar a taxa de crescimento crescendo de forma claramente não linear no 6010. De forma geral os materiais pareceram se comportar de forma semelhante à proposta por Avrami, embora para que se possa fazer uma associação clara entre os dois seriam necessários mais pontos para observar com mais detalhe os pontos em que deveria haver inflexões.

Pode não ter sido possível a visualização da inflexão de Avrami pela falta de pontos suficientes, e períodos de análise relativamente curtos. A análise foi feita nos momentos anteriores ao fim da cristalização pela dificuldade de medir os esferulitos depois que estes se tocam.

4.2 Análise quantitativa dos resultados do DSC

Para a análise DSC foram encaminhados somente dois dos materiais utilizados, o 60512 e o M800 devido à dificuldades técnicas com o equipamento. Foram três amostras de cada um deles, cada amostra com temperatura de cristalização isotérmica diferente. Na análise DSC dois foram os dados importantes obtidos, a entalpia de fusão do material na figura 27 e a temperatura de fusão para cada fração cristalina na figura 28.

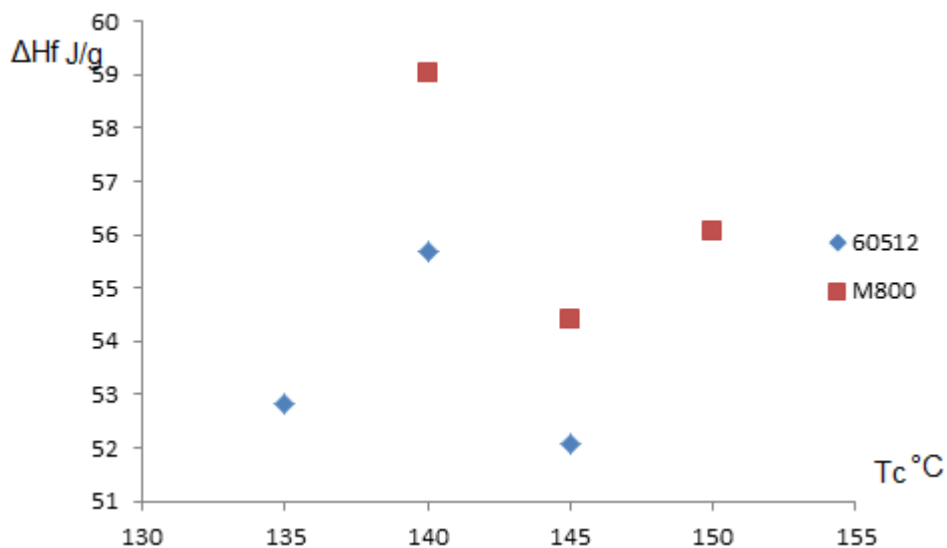


Figura 27 Entalpia de fusão em função da temperatura isotérmica de cristalização

Neste gráfico vemos dois comportamentos diametralmente opostos. No 60512 observamos a entalpia de fusão aumentando com a temperatura e passando por um máximo para depois cair, o que condiz com a literatura até agora observada. Porém o M800 teve o comportamento oposto, passando por um mínimo o que mostra uma maior cristalização mais próximo às temperaturas características T_c e T_g, o que vai contra o que é dito na literatura. Isto pode ser decorrente de erros de medição tanto do equipamento ou induzido pela amostra [13].

O fato das amostras serem pedaços de filme muito finos, pode influenciar o resultado. Devido à alta razão área volume das amostras cresce a influência da nucleação de superfície resultando em comportamentos muito diferentes da cristalização dentro do volume do material, fazendo com que análises DSC sejam

muito dependentes da espessura destes filmes. Não há como tirar conclusões pois foram utilizadas somente uma amostra para cada ciclo térmico.

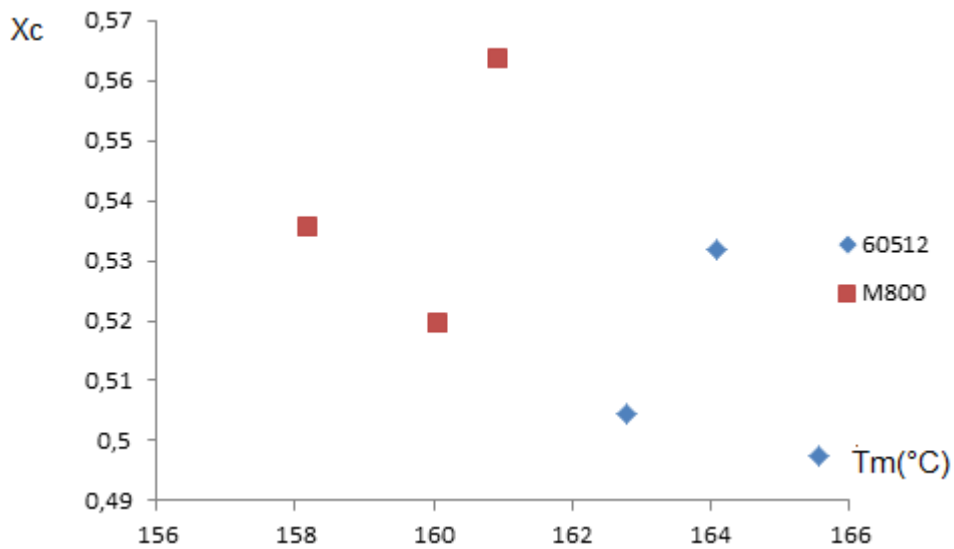


Figura 28 Relação entre fração cristalina e Tm

Esperava-se de acordo com a literatura que quanto maior a fração cristalina no material, maior sua temperatura de fusão, pois maior fração cristalina significaria maior parcela do material com maior força de ligação. Esta relação não foi observada nestes experimentos, as duas amostras novamente se comportam de forma oposta e nenhuma das duas indicou a tendência esperada. Na figura 29, um gráfico da fração cristalina em função da temperatura isotérmica de cristalização, como a entalpia é utilizada para calcular a fração cristalina através da fórmula abaixo, não há grandes mudanças em relação ao gráfico da entalpia apresentado anteriormente.

$$X_c = \frac{\Delta H_{amostra}}{\Delta H_{cristalino}}$$

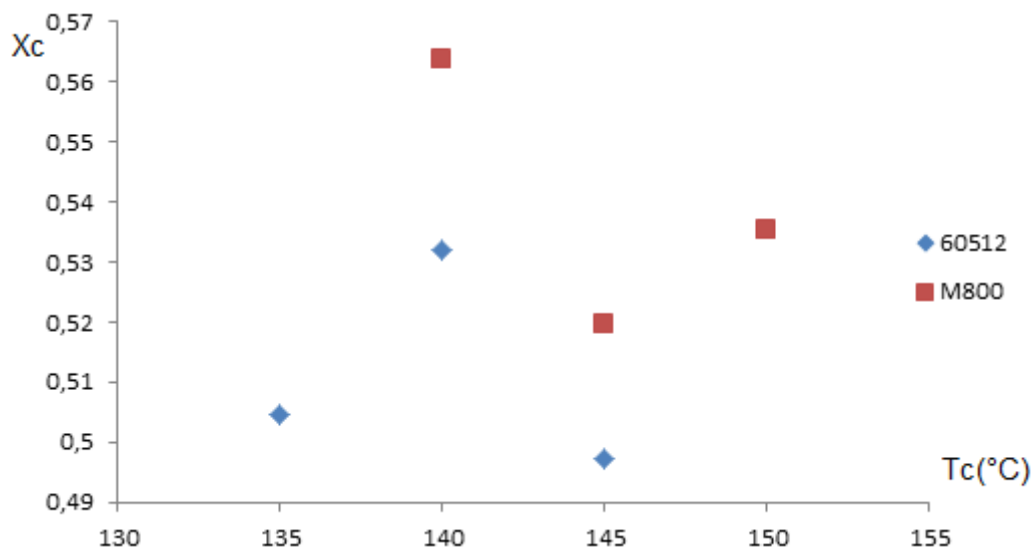


Figura 29 Gráfico da fração cristalina em função da temperatura de cristalização

4.3 Análise qualitativa dos resultados DSC

Para analisar qualitativamente os resultados DSC, serão utilizados dois dos gráficos obtidos por DSC, um de cada um dos polímeros analisados.

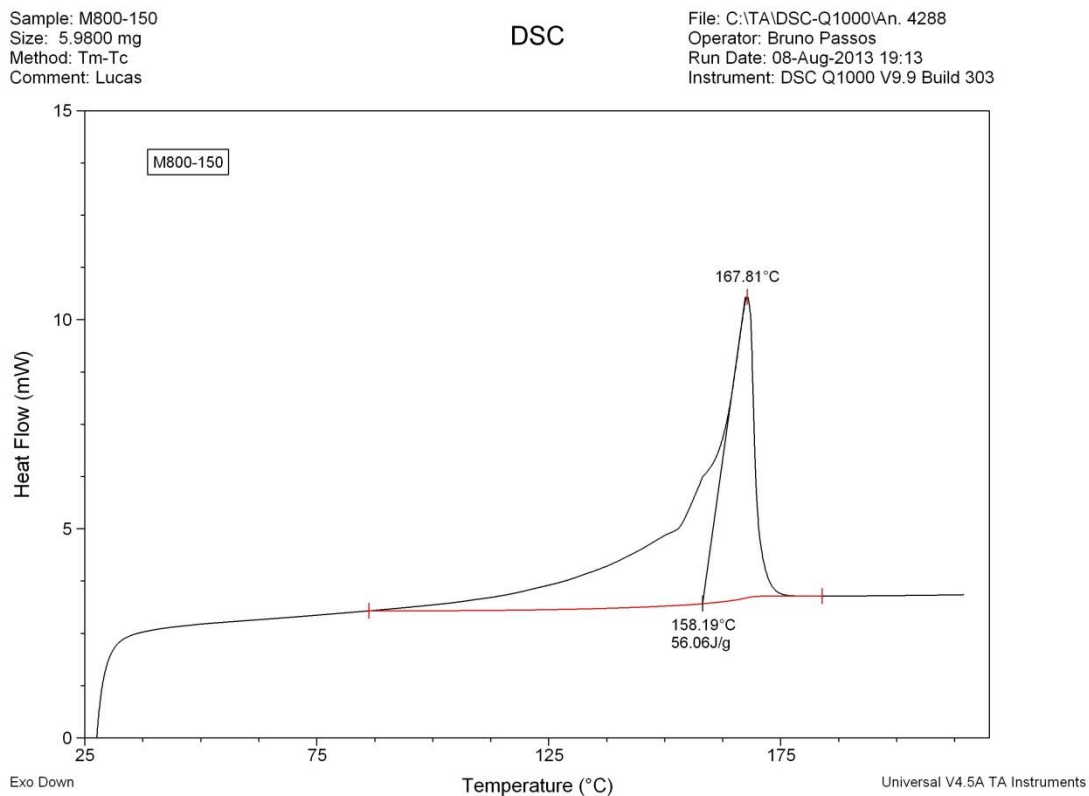


Figura 30 Gráfico proveniente da análise DSC do M800

No M800 vemos um único pico endotérmico razoavelmente bem definido. A rampa antes do pico de cristalização é característico de polímeros semi cristalinos em que parte da fase amorfa começa a ganhar mobilidade em temperaturas inferiores à temperatura de fusão cristalina. As duas inclinações presentes na rampa podem ser explicadas pela diferença do nível de emaranhamento dos nós físicos presentes na fase amorfa livre, entre os esferulitos, e na fase amorfa constricta, que está aprisionada entre as lamelas cristalinas do esferulito [4].

Isto ocorre por que as mesmas cadeias estão envolvidas em áreas cristalinas e áreas amorfas devido à seu grande comprimento. Assim as cadeias fora das regiões que contém esferulitos tem probabilisticamente menor parte envolvida em ligações de alta energia do que cadeias que estão situadas entre lamelas cristalinas que são alternadas entre regiões cristalinas e amorfas. Isso resulta em diferentes energias necessárias à relaxação das ligações intermoleculares e consequente mobilidade das cadeias [4].

Não foi possível observar os esferulitos no M800, mas como observamos o pico característico de cristalização e a rampa característica de materiais semi-cristalinos, conclui-se que o material cristalizou e a mudança das propriedades óticas sugere estrutura esferulítica. Provavelmente visível em aumentos diferentes dos utilizados.

Sample: 60512-140
Size: 6.1100 mg
Method: Tm-Tc
Comment: Lucas

DSC

File: C:\TA\DSC-Q1000\An. 4285
Operator: Bruno Passos
Run Date: 08-Aug-2013 17:31
Instrument: DSC Q1000 V9.9 Build 303

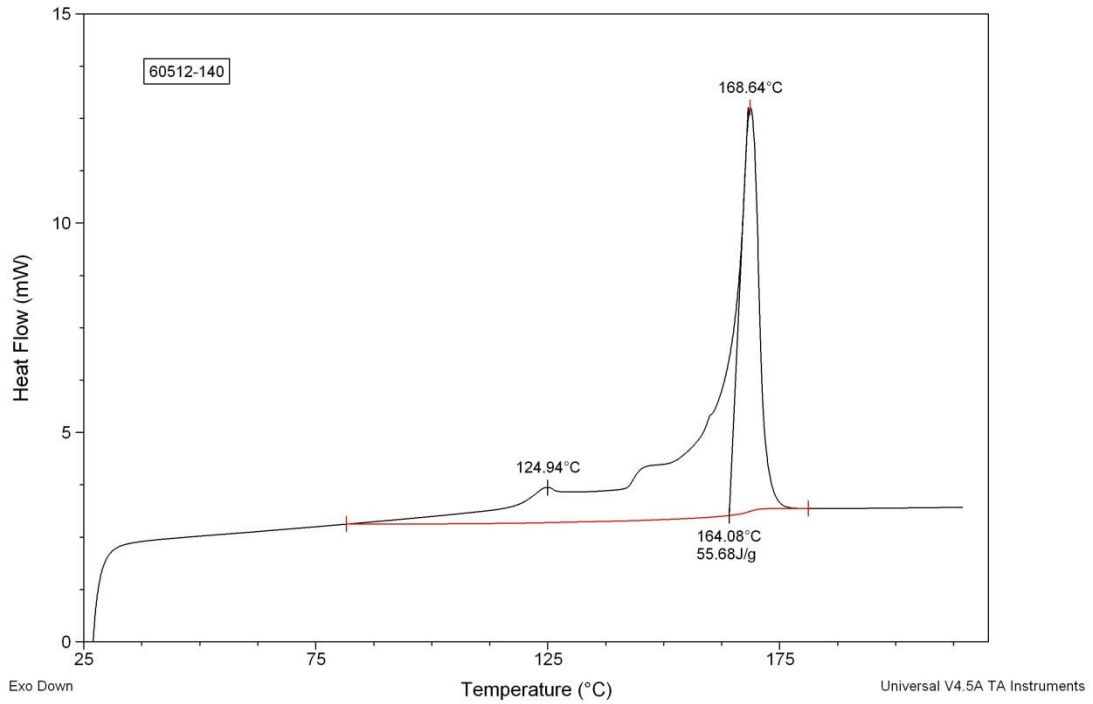


Figura 31 Gráfico proveniente da análise DSC do 60512

No 60512 vemos um pico bem definido da cristalização e além dele vemos um pequeno pico em 124,94°C que pode indicar alguma transição ou simplesmente ser o que é chamado na literatura de um artefato DSC, que pode ser um erro de leitura causado por uma trepidação no equipamento, descarga elétrica ou qualquer outra coisa inesperada na operação. Outra possibilidade é que este seja o pico do polietileno presente no 60512 que é um copolímero. Poderia também indicar alguma outra fase, pela observação das imagens não é possível dizer que há uma segunda fase formada, mas podemos ver que há áreas formada no final da cristalização que tem baixíssimo grau de perfeição, estas regiões poderiam vir a se fundir em temperaturas mais baixas.

5. Conclusões

A partir da análise da evolução da média do raio dos esferulitos no tempo, concluímos que o crescimento se dá em velocidade constante e é altamente dependente da temperatura de cristalização. A observação foi feita através da linearização dos pontos e medição do coeficiente angular das retas.

Observamos o aumento da velocidade de cristalização com o aumento do sub-resfriamento. Esta observação é compatível com a visão termodinâmica da cristalização, em que a distância da condição de equilíbrio é a força motriz para a ordenação das cadeias e consequente cristalização.

Quanto maior a velocidade de crescimento dos esferulitos, menores e menos perfeitos eles são. Mas mesmo com a imperfeição inerente às maiores velocidades não foi possível associar a menor perfeição dos cristais à mudanças na temperaturas de fusão.

Diferentes grades de PVDF cristalizaram com a mesma velocidade quando na mesma temperatura.

A velocidade de crescimento radial dos esferulitos decresce com o aumento de temperatura na faixa de temperaturas próximas à temperatura de fusão cristalina.

Observou-se que a área total cresce rapidamente no início da cristalização, de acordo com a previsão de Avrami. Não foi possível observar o decréscimo da taxa de crescimento dos esferulitos com a entrada no que Avrami chama de 2º estágio da cristalização.

Uma hipótese para a grande diferença de tamanho entre os esferulitos do M800 e o dos outros tipos de PVDF é o fato de, entre os polímeros testados, o M800 é o único que apresenta perda de massa antes da degradação, o que implica perda de plastificantes, e consequente aumento da viscosidade do polímero, o que dificultaria a movimentação de cadeias para a formação de ordenação de longo alcance. Além de apresentar 2% de adição de elastômero modificador de impacto, que pode servir de substrato para nucleação heterogênea.

As análises DSC foram quantitativamente inconclusivas.

A análise qualitativa do DSC, mostrou que o M800 desenvolveu cristalinidade assim como o 60512. Porém na análise do 60512, em todas as temperaturas testadas, encontram-se dois picos definidos, o que poderia indicar a formação de outra fase no PVDF, mas a análise das imagens não sugere a formação de uma segunda fase. O pico provavelmente é relativo à cristalização do polietileno presente no 60512.

Bibliografia

- [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] CANEVAROLO, Sebastião Vicente , **Ciência dos polímeros**. 1º edição. São Paulo. Artliber, 2002.
- [3] BILLMEYER, Fred W. **Textbook of polymer science**. 2º edição. New York. John Wiley and Sons, 1971.
- [4] VAN KREVELEN, D.W., **Properties of polymers**. 3º edição. Amsterdam. Elsevier Science, 1990
- [5] AKCELRUD, LENI. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1º edição. Barueri SP: Manole, 2007
- [6] CALLISTER, William D., **Materials Science and engineering an introduction**. 7º edição. New York. John Wiley an Sons, 2007
- [7] VALENTE, Gabriel Oliveira, **CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM MICROFONE TIPOAGULHA UTILIZANDO PVDF**. MSc.Dissertação. Centro federal de educação tecnológica-CEFET-RJ. Rio de Janeiro, 2006.
- [8] CAPITÃO, R.C.,2002, **Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)**.Dissertação de MSc., USP, São Paulo.
- [9] Disponível em
<http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/specialty_polymers/Pages/solvay-specialty-polymers.aspx> Acessado em: 3/08/13
- [10] GREGÓRIO JR, R.; CESTARI, M. Journal of polymer Science, v.32, p.859,1994.
- [11] GREGÓRIO JR,R.;Mendonça, J.A. **Influência da temperatura e razão de estiramento no processo de obtenção de filmes orientados de PVDF-β**. In:2º. Congresso Brasileiro de polímeros, 05-08/10/1993. Anais. P.535-538.
- [12] WILLIAMS, David J. **Polymer science and engineering**. 1º edição. New Jersey. Prentice-Hall, 1971.
- [13] Billon N, Esceleine JM, Haudin JM. Colloid Polym Sci 1989;267:668

[14] Nakagawa K, Ishida Y. J Polym Sci: Polym Phys Ed 1973;11:
2153 – 71.