

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE O TRABALHO ESSENCIAL DE
FRATURA (EWF) E O GRAU DE GELIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE
PVC RÍGIDO**

Rafael Vilela Laurini

São Carlos – SP
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA CORRELAÇÃO ENTRE O TRABALHO ESSENCIAL DE
FRATURA (EWF) E O GRAU DE GELIFICAÇÃO DE COMPOSTOS DE
PVC RÍGIDO**

Rafael Vilela Laurini

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

São Carlos – SP
2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L385ac

Laurini, Rafael Vilela.

Avaliação da correlação entre o trabalho essencial de fratura (EWF) e o grau de gelificação de compostos de PVC rígido / Rafael Vilela Laurini. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 110f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Propriedades mecânicas. 2. PVC. 3. Grau de gelificação. 4. EWF. I. Título.

CDD: 620.112 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Inácio e Nazaré, responsáveis pela minha formação através seus exemplos de ética e dedicação à família, e à minha amada esposa Eliana pelo amor e apoio incondicional, sempre.

VITAE DO CANDIDATO

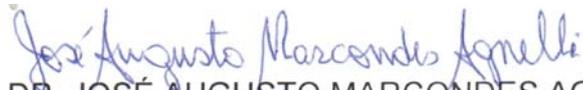
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2006)

MEMBROS DABANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
RAFAEL VILELA LAURINI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 14 DE JULHO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. ELIAS HAGE JÚNIOR
ORIENTADOR
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



DR. ANTONIO RODOLFO JÚNIOR
BRASKEM S.A.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre iluminou os momentos mais obscuros durante a condução do trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Elias Hage Jr. pela dedicação e paciência dispensadas, além do grande aprendizado.

À Universidade Federal de São Carlos, ao DEMa e ao PPG-CEM pela formação.

À Braskem S.A. pela estrutura laboratorial, materiais e equipe especializada.

Às empresas Baerlocher do Brasil, Imerys do Brasil Mineração e Dow Brasil S.A. pela disponibilização dos aditivos utilizados neste trabalho.

Aos colegas do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A pelo grande apoio nas análises laboratoriais.

Aos professores Dr. José Augusto M. Agnelli e Dr. Adhemar C. Ruvulo Filho pelas contribuições.

À professora Alzira Altenfelder Silva Mesquita pelo apoio e contribuições em minha formação escolar e profissional.

Ao amigo Henrique Finocchio, o Batata, pelo grande apoio e contribuições durante a condução do trabalho.

Ao amigo e colega Dr. Antonio Rodolfo pelas discussões e contribuições nas análises dos resultados.

À Malú, Fernando, Geraldo e Silmara pelo auxílio com as necessidades administrativas junto ao PPG-CEM.

Ao Júlio, da empresa Precisa, pela agilidade e flexibilidade na preparação do adaptador para o entalhador.

À minha família e minha esposa Eliana, pelo amor e apoio incondicional.

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) ou PVC está entre os termoplásticos mais consumidos em todo o mundo e possui uma grande versatilidade: Uma grande gama de produtos, desde tubos e esquadrias de janelas rígidas até espumas flexíveis, diversos tipos de materiais tais como couro sintético para roupas e chapas flexíveis podem ser produzidos a partir do PVC. O desempenho mecânico do produto final de PVC possui relação direta com as condições de processamento, que pode ser quantificada pelo grau de gelificação. Neste trabalho foi estudada a correlação entre o grau de gelificação de amostras de PVC rígido e o trabalho essencial de fratura específico (w_e), obtido através de técnicas de análise do trabalho essencial de fratura (EWF). Para esta avaliação, e de forma a controlar o nível de gelificação, compostos de PVC foram processados em reômetro de torque, e posteriormente moldados por compressão. Foram utilizadas diferentes temperaturas de processamento e dois níveis de dosagem na câmara de mistura para obtenção de amostras com grau de gelificação entre 2% e 74%, analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC). A avaliação dos resultados de EWF mostrou que amostras de PVC com baixo grau de gelificação apresentam fratura predominantemente frágil, enquanto que o aumento progressivo do grau de gelificação promove o aumento da contribuição da parcela dúctil no mecanismo de fratura das amostras. Entretanto, amostras com grau de gelificação excessivamente elevado ou excessivamente baixo apresentam valores de w_e menores quando comparados com amostras com grau de gelificação intermediários, corroborando tanto a experiência da indústria quanto resultados de outros pesquisadores, obtidos com a utilização de outras técnicas.

EVALUATION OF THE CORRELATION BETWEEN THE ESSENTIAL WORK OF FRACTURE (EWF) AND THE GELATION LEVEL OF RIGID PVC COMPOUNDS

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) or PVC is among the most consumed thermoplastics in the world and has great versatility: A wide range of products, from pipes and rigid window frames to flexible foams, various types of materials such as synthetic leather clothing and flexible sheet can be made from PVC. The mechanical performance of the final product of PVC has direct relationship with the severity of the processing conditions, which can be quantified by the gelation level. This work studied the correlation between the gelation level of rigid PVC samples and the specific essential work of fracture (w_e), obtained by techniques of analysis of the essential work of fracture (EWF). For this assessment, and in order to control the gelation level, PVC compounds were processed in a torque rheometer, and then molded by compression. Different processing temperatures and two dosage levels in the mixture chamber were used to obtain samples with gelation levels between 2% and 74%, assessed by differential scanning calorimetry (DSC). EWF results showed that in PVC samples with low gelation level occur predominantly brittle fracture, while the progressively increasing of gelation level leads to an increasing of ductile portion in the fracture mechanism of the samples. However, samples with excessively high or excessively low gelation levels showed lower w_e values, when compared to samples with intermediate gelation levels, supported by both industry experiences and results from other researchers, when other techniques were used.

PUBLICAÇÕES

- LAURINI, R. V.; HAGE JUNIOR, E.; RODOLFO JUNIOR, A. Evaluation of the correlation between essential work of fracture (EWF) and the gelation level of uPVC. In: PVC 2011 BRIGHTON CONFERENCE. **Annals...** Brighton, United Kingdom, 2011

- FINOCCHIO, H.; BERTOLDO, C.; LAURINI, R. V.; RODOLFO JUNIOR, A.; GONÇALVES, R.; HAGE JUNIOR, E. Análise do processo de gelificação de compostos de PVC rígido pelo método de ultrassom. In: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. **Anais...** Foz do Iguaçu, Brasil, 2009

- FINOCCHIO, H.; BERTOLDO, C.; LAURINI, R. V.; RODOLFO JUNIOR, A.; GONÇALVES, R.; HAGE JUNIOR, E. Gelation process analysis by ultrasound method of a rigid PVC compound. In: 10° INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS. **Annals...** Santiago, Chile, 2009

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Fundamentos sobre o PVC	7
2.1.1 Principais características e aplicações	7
2.1.2 Síntese do PVC	8
2.1.3 Morfologia da resina de PVC-S	11
2.1.4 Aditivos	16
2.1.5 Compostos de PVC (<i>dry blend</i>)	18
2.2 Gelificação e fusão do PVC	19
2.2.1 Processo de gelificação e fusão	19
2.2.2 Técnicas para avaliação do grau de gelificação	26
2.2.3 Avaliação do grau de gelificação por DSC	27
2.2.4 Influência do grau de gelificação nas propriedades mecânicas	29
2.3 Avaliação da tenacidade à fratura	31
2.3.1 Mecânica da fratura linear elástica	31
2.3.2 Mecânica da fratura não linear	32
2.3.3 Trabalho essencial de fratura (EWF)	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.2 Métodos	38

3.2.1	Preparação dos compostos de PVC.....	38
3.2.2	Processamento	39
3.2.3	Obtenção dos corpos de prova	40
3.2.4	Usinagem e confecção de corpos de prova tipo DENT	42
3.2.5	Ensaio de tração para determinação do EWF	45
3.2.6	Ensaio de tração uniaxial	45
3.2.7	Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1	Processo de gelificação dos compostos de PVC e obtenção das amostras.....	49
4.2	Análise do grau de gelificação das amostras através de DSC	53
4.3	Análise do trabalho essencial de fratura (EWF).....	58
4.4	Propriedades mecânicas sob tração uniaxial das amostras CR.....	69
5	CONCLUSÕES	73
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	APÊNDICE A – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	85
	APÊNDICE B – ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR PARA EWF.....	95
	APÊNDICE C – CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO OBTIDAS EM ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL (ASTM D 638-10).....	105
	APÊNDICE D – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL.....	109

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 Formulações CR e CRM do composto de PVC utilizado.	38
Tabela 3.2 Condições do reômetro de torque.	42
Tabela 3.3 Condições de ensaio de EWF para cada grau de gelificação.	44
Tabela 4.1 Temperatura nominal da câmara de mistura (T_N) e as temperaturas de processamento medidas por termopar (T_{TP}) e por análise térmica DSC (T_{DSC}).	52
Tabela 4.2 Resultados das análises de DSC. Temperatura T_{DSC} , entalpias de fusão H_A e H_B e grau de gelificação.	56
Tabela 4.3 Resultados de grau de gelificação, trabalho essencial de fratura específico, w_e , e parâmetro βw_p	63
Tabela 4.4 Resultados de módulo de rigidez, tensão de escoamento, alongamento na ruptura e tempo de processamento relativo.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 Os principais mercados de aplicações do PVC no Brasil em 2010 [2].	1
Figura 1.2 Consumo total de resina de PVC no Brasil e consumo para tubos [2].	2
Figura 2.1 Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila [11].	9
Figura 2.2 Reação de decomposição térmica do iniciador e na sequência a reação de transferência do radical livre ao MVC [11].	9
Figura 2.3 Reação de formação dos macrorradicais de PVC [11].	10
Figura 2.4 Reações de terminação por (a) desproporcionamento e por (b) combinação [11].	10
Figura 2.5 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão e sua estrutura interna [11].	12
Figura 2.6 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão [11].	13
Figura 2.7 Representação esquemática das (a) espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão e representação esquemática de (b) um cristalito de PVC [11].	14
Figura 2.8 Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical [11].	19
Figura 2.9 Esquema simplificado do processo de gelificação [8, 28]. Adaptado de Fillot e colaboradores [25].	22
Figura 2.10 Curva típica de reometria de torque para PVC rígido: (A) pico de carregamento, (B) torque mínimo, (C) ponto de inflexão, (D) torque máximo e (E) torque de equilíbrio.	23
Figura 2.11 MEV de amostras de PVC processada em reômetro de torque até o ponto de torque mínimo 160°C obtida por (a) Tomaszewska e colaboradores [30] e obtida por Alves e Rodolfo [31].	24

Figura 2.12 (a) Desenvolvimento morfológico durante ensaio em Reometria de Torque de composto de PVC e (b) desenvolvimento morfológico durante processo de extrusão de composto de PVC [27].....	25
Figura 2.13 Padrão típico de DSC para (a) PVC não processado (largo pico endotérmico referente aos cristalitos formados durante a polimerização) e (b) PVC processado, sendo que T_{DSC} representa a temperatura real de processamento. Adaptado de Fillot e colaboradores [10, 25].....	28
Figura 2.14 Resistência ao impacto em função do grau de gelificação [12].	30
Figura 2.15 Tensão de escoamento em função do grau de gelificação [12]. ...	30
Figura 2.16 Correlação entre (a) JIC e (b) FT value (KIC) e o grau de gelificação [40].....	31
Figura 2.17 Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), com a zona de processo de fratura e a zona plástica. Adaptado de Wu e Mai [46].....	33
Figura 2.18 Gráficos esquemáticos da (a) relação entre w_f e l e (b) a região de transição entre o estado plano de tensão e o estado plano de deformação [46].	35
Figura 2.19 Corpos de prova do tipo (a) DENT – duplo entalhe para tração, (b) SEM-3PB – entalhe simples para flexão de 3 pontos e (c) CT- tração compacto [46].	36
Figura 3.1 Curva reológica obtida por reômetro de torque do composto CR processado a 190°C e 50 RPM. Dosagem de 160% do volume máximo da câmara de mistura.....	39
Figura 3.2 a) Prensa Marconi Modelo MA098/AR2020 e (b) placas para conformação de placas 130 x 130 x 2mm.	41
Figura 3.3 Temperatura máxima atingida pela massa polimérica em reômetro de torque, T_{TP} , e a temperatura utilizada para prensagem. Valores para o composto CR.....	41
Figura 3.4 (a) Fresa automática Roland Modelo MDX-540 e (b) esquema de usinagem para obtenção dos corpos de prova de EWF.....	43
Figura 3.5 (a) porta-amostra do entalhador com adaptador para corpos de prova 26x62mm e (b) detalhe do adaptador.....	44

Figura 3.6 (a) corpo de prova para tração tipo V de acordo com a norma ASTM D638 [54] e (b) suas dimensões.	46
Figura 4.1 Tempos de plastificação dos compostos CR em diferentes condições de processamento em reômetro de torque. Prefixo corresponde à temperatura nominal T_N e sufixo corresponde à razão de preenchimento da câmara de mistura (%). Velocidade dos misturadores fixada em 50 RPM.	50
Figura 4.2 Tempos de plastificação dos compostos CRM em diferentes condições de processamento em reômetro de torque. Prefixo corresponde à temperatura nominal T_N e sufixo corresponde à razão de preenchimento da câmara de mistura (%). Velocidade dos misturadores fixada em 50 RPM.	51
Figura 4.3 Comportamento da temperatura T_N e as temperaturas de processamento medidas por termopar (T_{TP}) e por análise térmica DSC (T_{DSC}).	53
Figura 4.4 Padrões de DSC das amostras CR.....	54
Figura 4.5 Padrões de DSC das amostras CRM.....	55
Figura 4.6 Evolução do grau de gelificação e da entalpia H_A das amostras CR em função da temperatura real de processamento T_{DSC}	57
Figura 4.7 Evolução do grau de gelificação e da entalpia H_A das amostras CRM em função da temperatura real de processamento T_{DSC}	57
Figura 4.8 Regressão linear para a correlação entre w_f e o comprimento de ligamento l para a amostra CR180/160.....	59
Figura 4.9 Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 4 mm/min para amostra CR190/160.	60
Figura 4.10 Corpos de prova fraturados para análise de EWF das amostras CR.	60
Figura 4.11 Corpos de prova fraturados para análise de EWF das amostras CRM.....	61
Figura 4.12 Análise de intervalo de confiança, com 95% de certeza, para a amostra CR180/160.....	61
Figura 4.13 Correlação entre o grau de gelificação e o parâmetro βw_p para as amostras CR.	63

Figura 4.14 Correlação entre o grau de gelificação e o trabalho essencial de fratura específico (w_e) para as amostras CR.	64
Figura 4.15 Correlação entre o grau de gelificação, o trabalho essencial de fratura específico (w_e) e o parâmetro βw_p para as amostras CRM.	64
Figura 4.16 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR160/160 e (b) CR160/165. Ampliação de 600x.	66
Figura 4.17 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR170/160 e (b) CR170/165. Ampliação de 600x.	66
Figura 4.18 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CRM160/160 e (b) CRM170/165. Ampliação de 600x.	67
Figura 4.19 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR180/160 e (b) CR180/165. Ampliação de 600x.	67
Figura 4.20 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR190/160 e (b) CRM190/160. Ampliação de 600x.	67
Figura 4.21 Curvas de tensão-deformação para as amostras (a) CR160/160 e (b) CR190/160.	70
Figura 4.22 Gráficos da tensão de escoamento (MPa) e alongamento na ruptura (%) em função do grau de gelificação (%) e do tempo de processamento relativo (min).	71
Figura 4.23 Gráficos do módulo de rigidez (GPa) em função do grau de gelificação (%) e do tempo de processamento relativo (min).	72

SÍMBOLOS E ABREVIações

a	Tamanho da pré-trinca
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CPE	Polietileno clorado
CR	Composto rígido
CRM	Composto rígido modificado
CT	Corpo de prova para EWF de tração compacto
DENT	Corpo de prova para EWF com duplo entalhe para tração
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
E_T	Módulo de rigidez na tração
EDC	1,2-dicloroetano
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
EWF	<i>Essential Work to Fracture</i> (Trabalho essencial de fratura)
F	Força aplicada ao corpo de prova
G	Taxa de liberação de energia crítica de deformação
H_A	Entalpias de fusão dos cristais secundários
H_B	Entalpias de fusão dos cristais secundários
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
J_{IC}	Valor crítico para falha (<i>J-integral</i>)
K	Fator de intensidade de tensão
$K_{c,}$	Valor crítico de intensidade de tensão
l	Comprimento do ligamento
LEFM	Mecânica da fratura linear elástica
MBS	Terpolímero metacrilato de metila-butadienoestireno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_n	Peso molecular médio

MVC	Monômero cloreto de vinila
P	Probabilidade de não existir correlação entre duas variáveis.
P _P	Tempo para composto atingir o pico de plastificação
SALS	<i>Small angle light scattering</i> (espalhamento de luz de baixo ângulo)
SAXS	<i>Small angle X-ray scattering</i> (espalhamento de raio-X de baixo ângulo)
SEM-3PB	Corpo de prova com entalhe simples para flexão de 3 pontos
t	Espessura do corpo de prova para análise de EWF
T ₁	Temperatura de início do pico endotérmico HA
T ₂	Temperatura final do pico endotérmico HB
T _{DSC}	Temperatura real de processamento medida por DSC
T _N	Temperatura nominal da câmara de mistura
TRP _P	Tempo de processamento relativo ao pico de plastificação
T _{TP}	Temperatura da massa polimérica medida por termopar
w	Largura do corpo de prova para análise de EWF
WAXD	<i>Wide angle X-ray scattering</i> (difração de raio-X de alto ângulo)
W _e	Trabalho essencial de fratura
w _e	Trabalho essencial de fratura específico
W _f	Trabalho total de fratura
w _f	Trabalho total de fratura específico
W _p	Trabalho não essencial de fratura
w _p	Trabalho não essencial de fratura específico
β	Fator de forma da zona plástica
σ _e	Tensão de escoamento na tração
σ _m	Tensão de escoamento média

1 INTRODUÇÃO

O poli(cloreto de vinila) ou PVC está entre os termoplásticos mais consumidos em todo o mundo, sendo que em 2010 representou 18% do volume global total de resinas plásticas, com uma demanda mundial de 34,8 milhões de toneladas [1]. No Brasil, o consumo de resina de PVC foi de 1,04 milhões de toneladas em 2010, sendo registrado um crescimento de 43% nos últimos 5 anos, entre 2006 e 2010 [2]. Uma das razões do sucesso do PVC é sua versatilidade: Uma grande gama de produtos, desde tubos e esquadrias de janelas rígidas até espumas flexíveis, e outros tipos de materiais tais como couro sintético e chapas flexíveis são produzidos a partir do PVC. A Figura 1.1 mostra os principais mercados de aplicações do PVC no Brasil em 2010. Desde que corretamente formulado, as principais vantagens do PVC são: Baixo custo, boa resistência à propagação de chamas, excelente resistência às intempéries, ótima resistência química a hidrocarbonetos, alta rigidez e tenacidade [3].

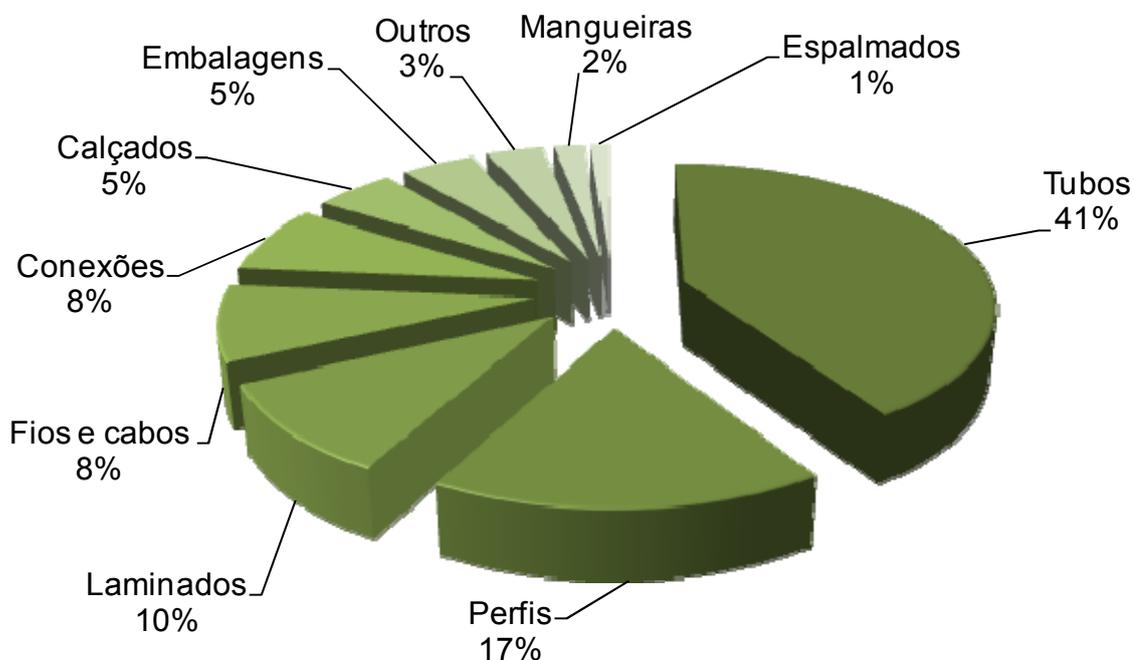


Figura 1.1 Os principais mercados de aplicações do PVC no Brasil em 2010 [2].

Tubos para sistemas de adução de água e esgoto correspondem ao segmento de mercado que mais demanda resina de PVC. Em 2010, esse segmento demandou 426 mil toneladas no Brasil (Figura 1.2), que correspondem a aproximadamente 41% em volume de resina de PVC [2]. O primeiro tubo de resina termoplástica foi produzido na Alemanha durante a década de 30, a partir de um copolímero de PVC. Entretanto, o primeiro tubo de resina termoplástica produzido comercialmente nos EUA em 1940 foi obtido a partir de acetato butirato de celulose, CAB (cellulose acetate butyrate) e foi utilizado pela Southern California Gas Company, para a distribuição de gás natural. Em 1950 foi produzido o primeiro tubo de PVC rígido para fins comerciais [4].

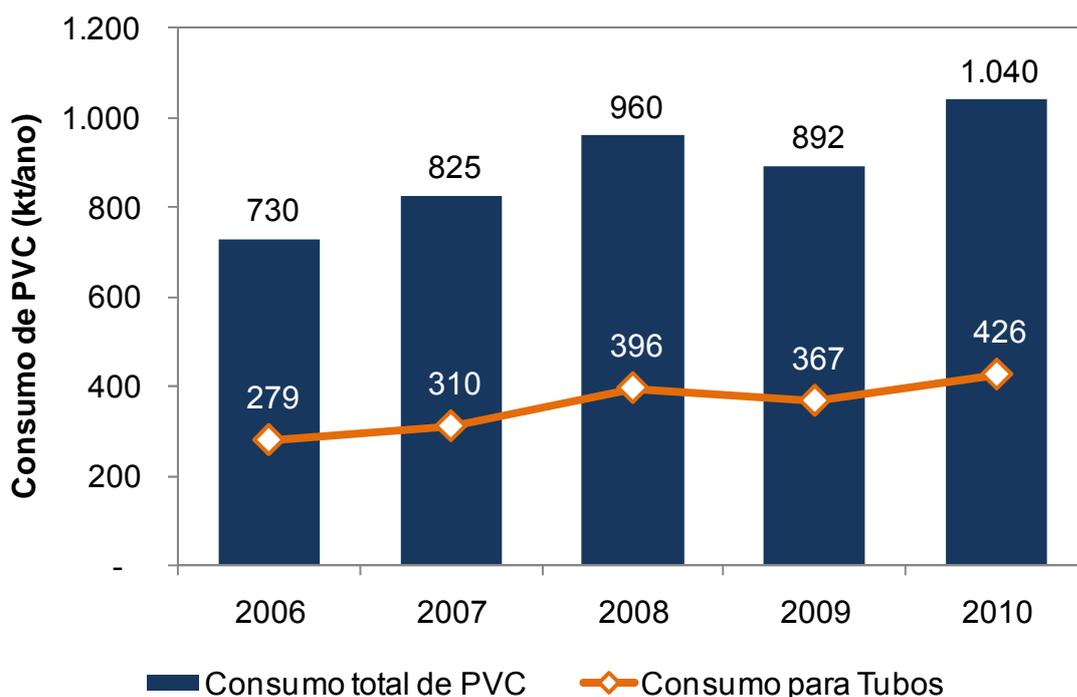


Figura 1.2 Consumo total de resina de PVC no Brasil e consumo para tubos [2].

A aceitação dos tubos de PVC rígido para importantes aplicações e a sua crescente utilização, fez com que houvesse um crescimento geral na demanda de resina de PVC. As principais áreas de aplicação de tubos de PVC rígido são: adução de água potável, sistemas de irrigação, transporte de água

fria, distribuição de gás, sistema sanitário de construções civis, tubos permeáveis para drenagem de solos e rodovias, entre outras aplicações.

Como outros tubos poliméricos, os tubos de PVC rígido possuem considerada flexibilidade estrutural, ou seja, podem resistir a uma substancial distorção axial sem fraturar ou apresentar grandes deformações permanentes. A superfície interna do tubo de PVC possui baixa rugosidade comparada com tubos produzidos com outros materiais não poliméricos (ex. ferro fundido e aço), minimizando o acúmulo de detritos e a restrição ao fluxo, mesmo após anos de operação. Do ponto de vista de transporte, do manuseio e instalação e da baixa densidade, os tubos de PVC possuem grandes vantagens em relação a outros materiais não poliméricos [5].

Essas características representam importantes vantagens do PVC rígido sobre outros materiais competitivos, tais como tubos de concreto e argila utilizados em sistemas de drenagem de água e esgoto. Para transporte de água potável, os tubos de PVC rígido representam uma alternativa aos tubos de metal, com resistência a corrosão e facilidade de fluxo.

Os tubos de PVC rígido são produzidos pelo processo de extrusão, utilizando resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização via suspensão. Com a resina de PVC ainda na forma de pó, são incorporados aditivos, tais como estabilizantes térmicos, cargas inorgânicas, pigmentos, auxiliares de processamento, etc. Esse composto de resina de PVC e aditivos, na forma de pó e de fluxo livre, é denominado *dry blend*, sendo que as extrusoras são alimentadas diretamente por esse composto em um processo típico de produção de tubos.

A conversão de compostos de PVC, tanto rígidos quanto flexíveis, em produtos finais moldados através de um processo de transformação depende de um fenômeno conhecido como gelificação da resina de PVC. O processo de gelificação do composto de PVC é realizado através da aplicação de cisalhamento e temperatura, promovendo tanto fluxo de partículas quanto fluxo molecular deformacional durante o processo de transformação. O processo de gelificação da resina de PVC pode ser descrito pela destruição progressiva dos grãos ou dos aglomerados das partículas primárias da resina, seguido pela

interdifusão das macromoléculas e fusão dos cristalitos e finalmente a formação de uma estrutura tridimensional de cadeias emaranhadas e com regiões ordenadas, que após o resfriamento confere resistência mecânica ao produto transformado. O nível de fusão dos cristalitos do PVC durante o processo de gelificação é denominado grau de gelificação e é influenciado principalmente pelos parâmetros do processo: temperatura e taxa de cisalhamento [6-8].

O grau de gelificação pode ser determinado através de diversas técnicas, tanto qualitativamente quanto quantitativamente. Entre as técnicas qualitativas, destaca-se o método de imersão do produto de PVC em solventes (ex. cloreto de metileno) [9]. Entre as técnicas quantitativas destacam-se os métodos reológicos e os de calorimetria exploratória diferencial (DSC) [10]. O desempenho mecânico do produto final de PVC possui relação direta com o grau de gelificação, mais especificamente com o processo de fratura do polímero, pois a presença de partículas primárias e vazios estruturais na matriz participam do processo de cavitação e dissipação de energia de fratura [11].

Moghri e colaboradores [12] correlacionaram o grau de gelificação de tubos de PVC e as propriedades de resistência ao impacto. O grau de gelificação ótimo de aproximadamente 60%, para a formulação utilizada, proporcionou melhores propriedades de resistência ao impacto Charpy e queda de dardo.

Os métodos convencionais utilizados para avaliar a tenacidade de materiais poliméricos, tais como resistência ao impacto Izod, Charpy e queda de dardo não são suficientes para caracterizar o comportamento mecânico de polímeros dúcteis ou de sistemas tenacificados. Outras técnicas aplicadas em mecânica de fratura tais como os métodos J-Integral e EWF (Trabalho Essencial de Fratura) podem ser utilizados para avaliar a tenacidade dos polímeros dúcteis ou tenacificados [13].

A análise teórica do método J-Integral é bem estabelecida e o procedimento experimental é padronizado pela ASTM E813. Entretanto, ainda existem controvérsias sobre alguns aspectos do método, além de ser complexo e possuir algumas limitações. Para contornar esses inconvenientes, foi

concebido um novo método baseado no “trabalho essencial de fratura”, que propõe a separação do trabalho essencial para a fratura (criação de nova superfície de fratura) e a deformação plástica [14].

O principal objetivo deste trabalho foi correlacionar o grau de gelificação de compostos de PVC para tubos de alta pressão e seu desempenho mecânico utilizando a técnica de “Trabalho Essencial de Fratura” ou EWF. Para isso foram produzidas amostras com diferentes graus de gelificação, analisadas pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação do grau de gelificação e ensaiadas pelo método EWF para determinação das propriedades mecânicas.

Com isso procura-se gerar conhecimento para aprimorar as condições de processamento, obtendo-se os níveis ótimos de gelificação do PVC e melhorando as características do produto final. O aprimoramento de métodos quantitativos de avaliação mecânica de tubos pode evitar o descarte desnecessário de tubos bons que não passarão em testes qualitativos, como por exemplo, o método de imersão em cloreto de metileno [15] por absoluta falta de sensibilidade à real microestrutura do material.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos sobre o PVC

2.1.1 Principais características e aplicações

O PVC é considerado um polímero muito versátil, pois devido à necessidade de ser formulado com a incorporação de aditivos, pode ter suas características totalmente modificadas. Essa versatilidade permite a obtenção de uma grande gama de propriedades finais e consequentemente o PVC é utilizado nas mais diversas aplicações, obtendo-se desde tubos rígidos até laminados extremamente flexíveis. Dessa forma, os produtos produzidos a partir do PVC são tradicionalmente classificados em rígidos ou flexíveis.

A resina de PVC é originalmente rígida, entretanto existe uma classe de aditivos denominada plastificantes que possibilitam a flexibilização do PVC. As interações intermoleculares secundárias das cadeias do PVC são extremamente fortes, mas com a incorporação desses plastificantes elas diminuem, reduzindo a temperatura de transição vítrea e o módulo elástico [11]. De forma prática, a incorporação de plastificantes ao PVC, reduz sua dureza e aumenta sua flexibilidade.

De uma forma geral, o PVC possui as seguintes vantagens [3]:

- Baixo custo;
- Boa resistência a propagação de chama, podendo ser melhorada com a seleção de aditivos apropriados;
- Excelente resistência às intempéries (desde que corretamente formulado);
- Boa transparência (desde que corretamente formulado);
- Muito boa resistência química, particularmente a hidrocarbonetos;
- Rigidez e tenacidade (produtos rígidos, sem plastificantes);

A resina de PVC também possui característica atóxica e inerte, podendo ser utilizadas em aplicações médico-hospitalares e alimentícias, desde que formuladas com aditivos também apropriados para tais aplicações e com resinas de PVC com baixo teor de monômero residual. O PVC é utilizado

na fabricação de bolsas para acondicionamento de soro fisiológico e sangue, mangueiras para sorologia a cateteres, filmes e vedantes para embalagem alimentícias e brinquedos em geral.

Devido as suas excelentes propriedades, principalmente as de desempenho mecânico, característica antichama e resistência química, o PVC é largamente utilizado em aplicações ligadas diretamente a construção civil, com uma ótima relação custo-benefício. No ano de 2009, a soma dos segmentos de mercado ligados a construção civil (tubos e conexões, perfis, fios e cabos) representaram 69,6% do consumo total de PVC no Brasil [2].

O PVC também é utilizados na fabricação de laminados e espalmados flexíveis, reforçados ou não. São utilizados como geomembranas para proteção de solos, lonas para fins diversos, couro sintético para vestuário, pisos, entre outras aplicações mais específicas.

A grande versatilidade do PVC também se dá pela sua adequação aos diversos processos de transformação. Dependendo da sua formulação, basicamente, o PVC pode ser transformado pelos processos de extrusão, injeção, calandragem, espalmagem, moldagem rotacional, entre outros.

2.1.2 Síntese do PVC

O PVC é obtido a partir da polimerização do monômero cloreto de vinila ou MVC. Resumidamente, o processo para obtenção do MVC caracteriza-se pela cloração direta e/ou oxicloração do eteno para a obtenção do produto intermediário 1,2-dicloroetano ou simplesmente EDC. Posteriormente, o EDC sofre o craqueamento, quando perde um átomo de cloro e um hidrogênio (HCl) e se forma o MVC, em um sistema balanceado. A Figura 2.1 mostra a representação esquemática resumida do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila.

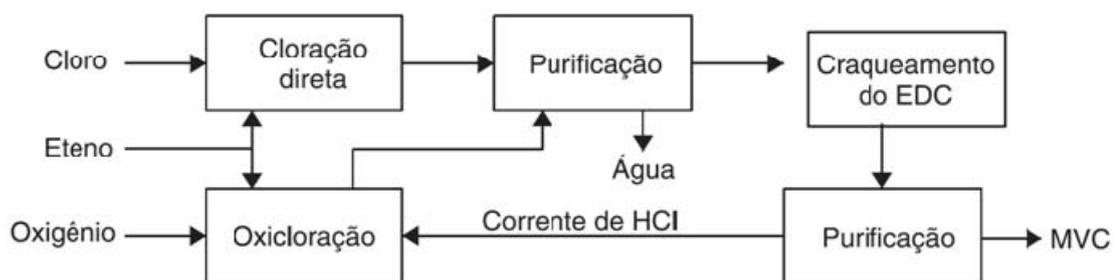


Figura 2.1 Representação esquemática do processo balanceado de obtenção do monômero cloreto de vinila [11].

O processo de síntese do PVC utiliza a polimerização em cadeia, com o mecanismo via radicais livres. Esse mecanismo envolve três estágios distintos para a formação de cada uma das cadeias moleculares no meio reacional [11]:

a) Iniciação: neste estágio o iniciador sofre decomposição térmica, gerando espécies altamente energéticas, capazes de interagir com a dupla ligação do MVC. A Figura 2.2 mostra a reação de decomposição do iniciador e na sequência a reação de transferência do radical ao MVC.

b) Propagação: neste estágio o radical monomérico formado na reação de iniciação, transfere o radical para outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, formando macrorradicais (Figura 2.3).

c) Terminação: neste estágio ocorre a estabilização dos macrorradicais, que pode ocorrer pelo processo de desproporcionamento ou por combinação. No processo de desproporcionamento dois macrorradicais formam duas macromoléculas, enquanto que no processo de combinação, dois macrorradicais culminam em uma única macromolécula. A Figura 2.4 mostra os dois tipos de terminação.



Figura 2.2 Reação de decomposição térmica do iniciador e na sequência a reação de transferência do radical livre ao MVC [11].

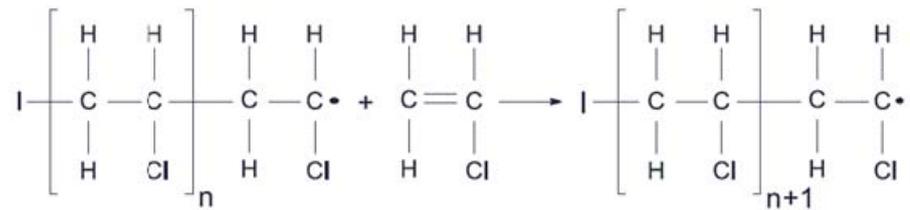


Figura 2.3 Reação de formação dos macrorradicais de PVC [11].

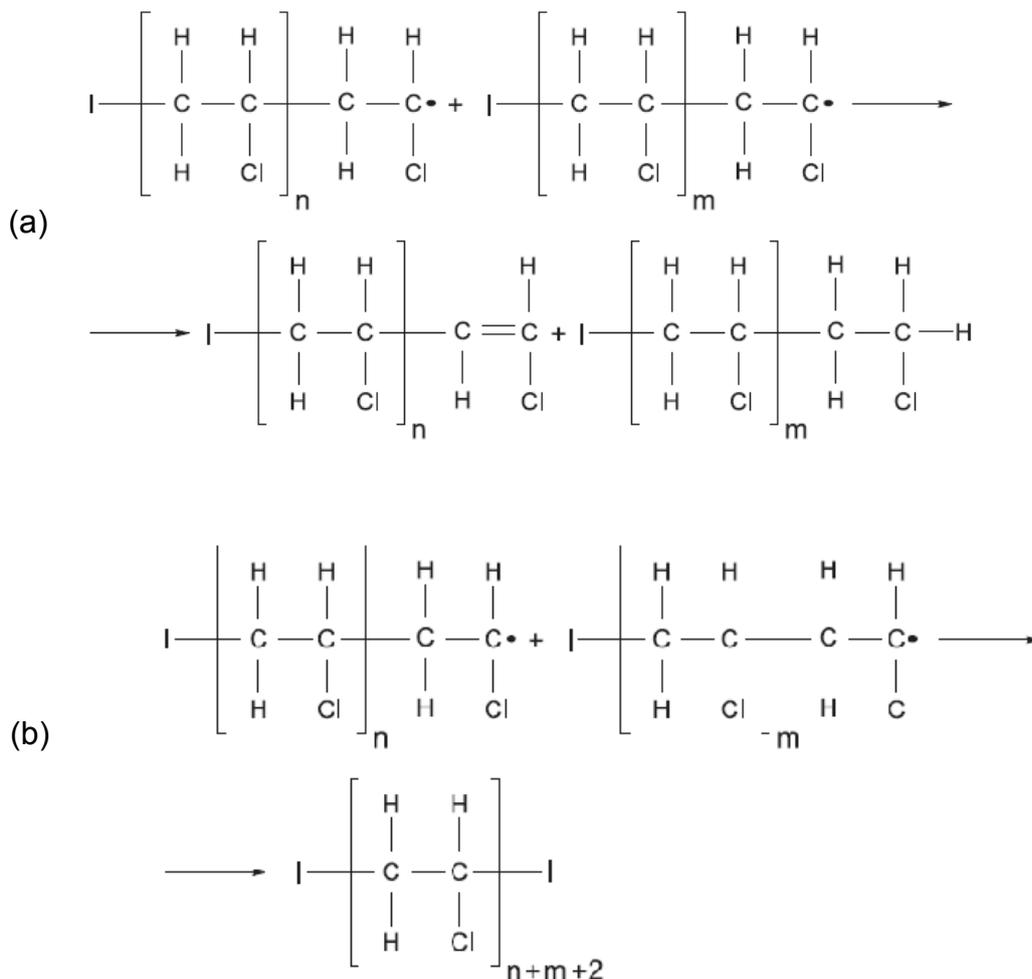


Figura 2.4 Reações de terminação por (a) desproporcionamento e por (b) combinação [11].

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo são produzidos pelo processo de polimerização em suspensão, enquanto 10 a 15% são produzidas pelo processo em emulsão ou micro-suspensão. Os processos de polimerização em solução e em massa também são possíveis, mas possuem

pouca representatividade no consumo total do PVC. Os processos de transformação convencionais para fabricação de tubos de PVC rígidos utilizam resinas polimerizadas em suspensão, portanto esta revisão bibliográfica detalhará somente este tipo de resina de PVC.

No processo de polimerização via suspensão, o monômero MVC pressurizado é disperso na forma de gotas em uma fase aquosa contínua. As gotas dispersas possuem diâmetro entre 30 e 150 μ m e são mantidas sob agitação vigorosa, na presença de um dispersante para estabilizar a suspensão, geralmente um poli(vinil álcool). Neste processo, o iniciador é solúvel somente no monômero e a reação de polimerização ocorre dentro das gotas em suspensão [11].

A reação ocorre por bateladas em reatores de 50 a 200 m³, com sistemas de aquecimento e de resfriamento. Primeiramente, o reator é aquecido para iniciar a reação, mas posteriormente é resfriado devido à reação de polimerização ser extremamente exotérmica.

As variáveis mais importantes no processo de polimerização via suspensão são: a temperatura – uma das variáveis que determina peso molecular médio do PVC – o sistema de dispersão primário e secundário – que controlam a distribuição de tamanho e porosidade das partículas de PVC – e o sistema de agitação – importante para a estabilização da suspensão [5, 11].

2.1.3 Morfologia da resina de PVC-S

A partícula de PVC, também denominado “grão”, é formada por agregados de partículas primárias muito menores. As partículas primárias aderidas mutuamente formam agregados, com vazios entre eles: estes vazios na verdade formam a porosidade interna do grão de PVC. A Figura 2.5 mostra a micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através de microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observam-se a

membrana pericelular (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina [11].

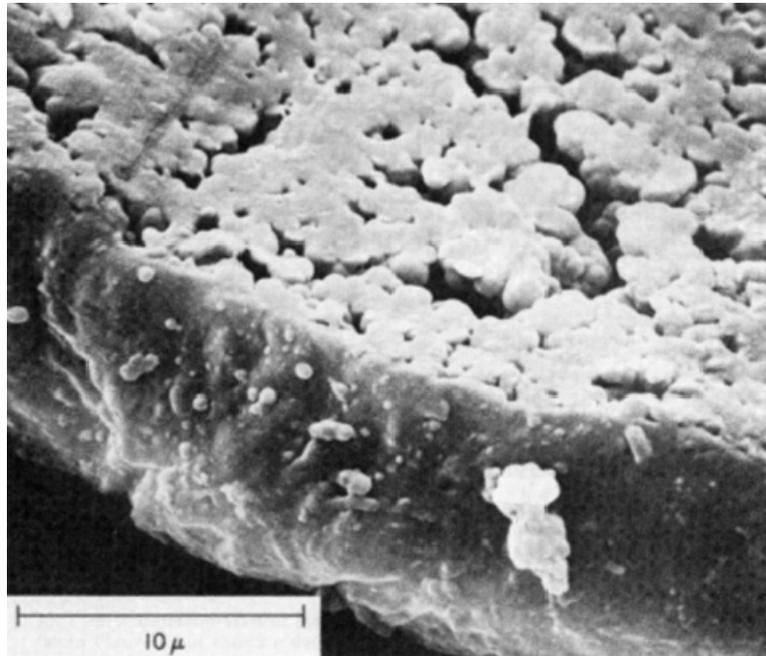


Figura 2.5 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão e sua estrutura interna [11].

O grão de PVC possui uma membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm , formada por um copolímero enxertado de cloreto de vinila no poli(álcool vinílico). Nos estágios iniciais do processo de polimerização, partículas de PVC são depositadas sobre essa membrana tanto a partir do lado da fase aquosa quanto do lado do monômero, formando uma membrana de espessura da ordem de 0,5 a 5 μm . A Figura 2.6 mostra a micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através de MEV, na qual a membrana apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da mesma. Observam-se facilmente os agregados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade [11].

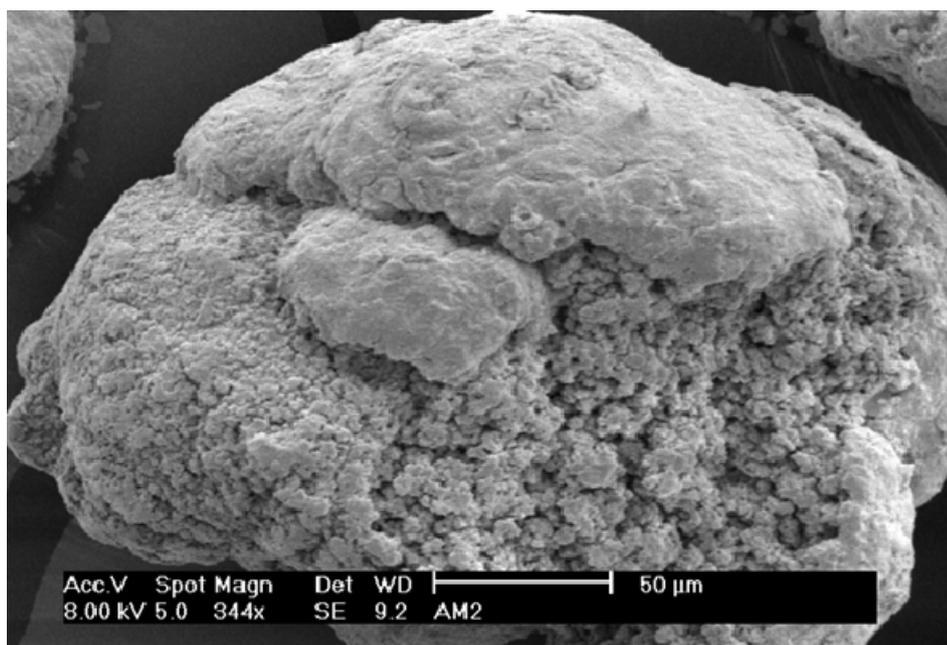


Figura 2.6 Micrografia de uma partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão [11].

As partículas primárias, consideradas unidades estruturais primárias do grão, possuem dimensões entre 0,2 e 2 μm , sendo que a maioria é abaixo de 1 μm . O tamanho médio dos grãos é tipicamente em torno de 150 μm , mas a distribuição do tamanho de partícula para a resina de suspensão é muito larga: aproximadamente 95% das partículas estão entre 50 e 250 μm [5]. A Figura 2.7a mostra de forma esquemática a estrutura do grão de PVC obtido por polimerização via suspensão.

O PVC é considerado em termos práticos um polímero essencialmente amorfo. Entretanto, possui baixa cristalinidade, sendo que as resinas comerciais apresentam cristalinidade entre 8 e 10%, permitindo que o PVC seja processável: PVC sintetizado em condições especiais e obtido com cristalinidade na ordem de 65% mostrou-se insolúvel em todos os solventes disponíveis, incluindo a ciclohexanona, além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C [11].

A maioria dos autores considera que a cristalinidade presente no PVC deve-se à sindiotaticidade de curtos trechos presentes na cadeia, sendo que a variação dos tamanhos desses trechos pode explicar a larga faixa de

temperatura de fusão desses cristalitos observada para o PVC. Além disso, tem sido sugerido que a formação da fase cristalina ocorre no início da polimerização, uma vez que a viscosidade e o nível de enrosco entre as cadeias são menores [6].

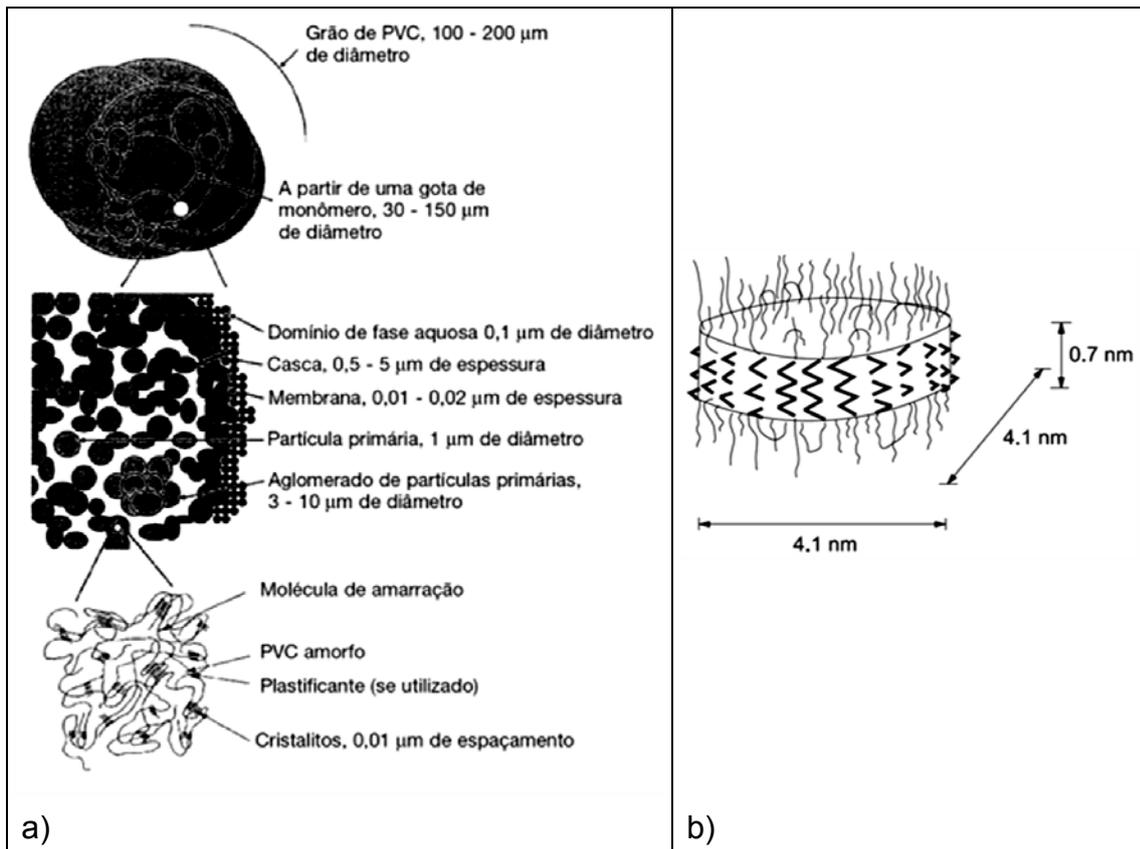


Figura 2.7 Representação esquemática das (a) espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão e representação esquemática de (b) um cristalito de PVC [11].

Robinson e colaboradores [16] examinaram amostras de PVC obtidas em diversos estágios de conversão na polimerização, entre 2 a 49%, por espectroscopia de Raman. Verificou-se que somente a amostra com 2% de conversão apresentou um pico que poderia ser atribuído a dobra de cadeia, sendo que a tendência de dobramento foi reduzida nos estágios seguintes. Eles propuseram que cadeias paralelas estavam presentes essencialmente nos centros dos microdomínios. Crescimentos adicionais da cadeia polimérica poderiam ocorrer no núcleo existente, mas sem necessariamente com o

dobramento de cadeia. Quanto mais defeitos foram acomodados no cristal, mais irregular se tornou a estrutura e conseqüentemente a cristalinidade foi reduzida.

A célula unitária do PVC foi investigada por Natta e Corradini [17] em 1956, tendo sido bem estabelecida. A célula é ortorrômbica, com os parâmetros de rede a , b e c medindo 1,06, 0,54 e 0,51nm respectivamente. Cada célula contém duas cadeias arranjadas em configuração planar sindiotática. Wenig [18] conduziu um estudo detalhado de amostras de PVC comercial através de técnicas de espalhamento de raio-X de baixo ângulo (SAXS), difração de raio-X de alto ângulo (WAXD) e espalhamento de luz de baixo ângulo (SALS) e concluiu que a maioria dos cristalitos tinha forma lamelar, mas algumas entidades com forma de bastões também estavam presentes. Observou-se que os cristalitos lamelares eram de duas a três vezes menores na direção da cadeia polimérica e que empacotados apresentavam uma estrutura de microdomínios.

Gray e Gilbert [19] compararam medidas de cristalinidade e sindiotaticidade para amostras de PVC comercial e amostras polimerizadas a 3°C negativos (alto grau de sindiotacidez) e sugeriram que para ambas as amostras os cristalitos eram formados por não mais que 5 ou 6 unidades repetitivas na direção c da célula unitária. Esses resultados foram consistentes com o trabalho de Summers [7], que postulou uma estrutura consistindo de cristalitos medindo em média 4,1nm nas direções a e b , mas somente 0,7nm na direção c , em relação aos parâmetros de rede da célula unitária, conectados por moléculas de amarração e separados um dos outros por um espaço de aproximadamente 10nm (Figura 2.7b).

Desde 1973 tem sido assumido que a baixa cristalinidade do PVC está relacionada com a existência de cristalitos formados por seqüências pequenas de cadeia e cristalização adicional de segmentos atáticos não é observada [6]. Entretanto, em estudos posteriores, Hobson e Windle [20] utilizaram moderno método de modelagem e identificaram uma particular configuração isotática que pode se encaixar na estrutura dos cristalitos sindiotáticos, reabrindo a discussão sobre a natureza da cristalinidade do PVC.

2.1.4 Aditivos

Como pode ocorrer com outros polímeros, o PVC necessita obrigatoriamente da incorporação de aditivos para garantir a processabilidade e as propriedades finais dos produtos. Entre os aditivos mais importantes para o processamento da resina de PVC de suspensão, destacam-se os estabilizantes térmicos, os plastificantes (para produtos flexíveis), os lubrificantes internos e externos, os auxiliares de processamento, as cargas de reforço e de enchimento e os modificadores de impacto.

Estabilizantes Térmicos: Durante o processamento ou mesmo em serviço, o PVC é susceptível a reações de degradação quando exposto ao calor, agentes oxidantes ou até mesmo às intempéries (radiação ultravioleta ou infravermelha). O mecanismo de degradação envolve a reação de desidrocloração, com a liberação de HCl e a formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia [11]. A presença do HCl torna a reação de degradação auto-catalítica.

Os estabilizantes térmicos são adicionados à formulação do composto de PVC com o intuito de capturar e estabilizar os íons cloreto formados, impedindo a propagação da reação e a consequente autocatálise do processo de degradação. Na verdade, o estabilizante térmico não impede a degradação do PVC, mas captura e controla a formação de HCl, evitando a auto-catálise da desidrocloração e consequente degradação total do PVC.

Lubrificantes: Existem basicamente duas categorias de lubrificantes: internos e os externos. Também existem associações de lubrificantes internos e externos em um mesmo produto. Os lubrificantes internos possuem alta miscibilidade com o PVC e tem a função de reduzir o atrito entre as cadeias, facilitando o fluxo do polímero. Nessa categoria destacam-se os ésteres de ácidos graxos de alcoóis polivalentes, os alcoóis graxos e os ésteres de alcoóis graxos, em que predominam grupos polares bastante compatíveis com o PVC.

Os lubrificantes externos, ao contrário dos internos, não possuem miscibilidade com o PVC e consequentemente migram para a superfície da massa polimérica durante o processamento. Dessa forma, o lubrificante reduz

o atrito do polímero contra as paredes metálicas do equipamento de transformação (matriz, rosca/barril). Os lubrificantes externos retardam o processo de gelificação, mas melhoram o acabamento do produto final.

Auxiliares de Processamento: Embora o nome auxiliares de processamento, também conhecidos como modificadores de fluxo, induza a idéia errônea de melhorar a fluidez do fundido, na verdade tem função de alterar as características do composto de PVC durante o processamento. Os auxiliares de processamento aumentam a viscosidade do fundido, aumentando a transferência de energia do equipamento de transformação para o composto e acelerando a gelificação e fusão do PVC. Adicionalmente, aumentam a resistência do fundido e facilitam o processo de termoformagem, por exemplo. Os principais tipos de auxiliares de processamento são os copolímeros acrílicos (acrilatos e metacrilatos).

Cargas e Reforços: As cargas e reforços, geralmente inorgânicos, são utilizadas em compostos de PVC para simples enchimento e redução de custo e/ou para fins de reforço e ganhos no desempenho mecânico. Um exemplo de reforço que pode ser utilizado no PVC é a fibra de vidro que confere aumento no módulo elástico e resistência a tração.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é uma das cargas mais utilizadas nas formulações de PVC, sendo que em teores limitados, podem ser definidos como cargas funcionais, enquanto em altos teores atuam como carga de enchimento [11].

Modificadores de Impacto: A resistência ao impacto do PVC está diretamente ligada às condições de processamento. O grau de gelificação e plastificação, as tensões internas e o grau de dispersão dos aditivos influenciam fortemente o desempenho mecânico e a tenacidade do PVC.

Para melhorar o desempenho mecânico em aplicações mais críticas do PVC, tais como tubos para alta pressão e laminados rígidos para embalagens, utiliza-se frequentemente modificadores de impacto. São utilizados os MBS (terpolímero metacrilato de metila-butadieno-estireno) em aplicações onde se deseja transparência do produto final e o ABS (terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno) em aplicações gerais onde a transparência não é requisito.

Para aplicações externas são recomendados os CPE (polietileno clorado), alguns copolímeros acrílicos e o EVA (copolímero de etileno-acetato de vinila), uma vez que o ABS e o MBS não possuem boa resistência às intempéries.

2.1.5 Compostos de PVC (*dry blend*)

Como foi visto no item 2.1.4 existe a necessidade da incorporação de uma série de aditivos ao PVC em função do tipo de aplicação, do processo de transformação e propriedades do produto final. Portanto, é uma prática constante a formulação e a preparação de composto de PVC aditivado, utilizando-se de métodos específicos de mistura. Para compostos com resina de PVC de suspensão, o método tradicionalmente utilizado é o de mistura “seca” ou *dry blend*.

São utilizados misturadores intensivos que compreendem em um recipiente cilíndrico dotado de pás de mistura que giram com velocidades entre 2.000 a 3.000 RPM para efetiva mistura e homogeneização dos aditivos (Figura 2.8). A alta energia cinética das pás é convertida em calor pelo choque entre as partículas presentes no composto, promovendo seu aquecimento. O aquecimento, que para compostos de PVC rígido deve ser na faixa de 120 a 130°C, funde a maioria dos estabilizantes térmicos e lubrificantes, além de promover a dilatação dos poros presentes nas partículas de PVC. Essa dilatação facilita a absorção dos aditivos líquidos ou fundidos durante a mistura.

Após o ciclo de mistura no misturador intensivo, o composto é descarregado em um resfriador, que também compreende em um recipiente cilíndrico, com camisa para circulação de fluido resfriado e uma pá de baixa rotação para homogeneização. Resfriado até a temperatura ambiente, o composto de PVC aditivado apresenta a característica de pó, com boa fluidez, podendo ser processado em uma extrusora, por exemplo.

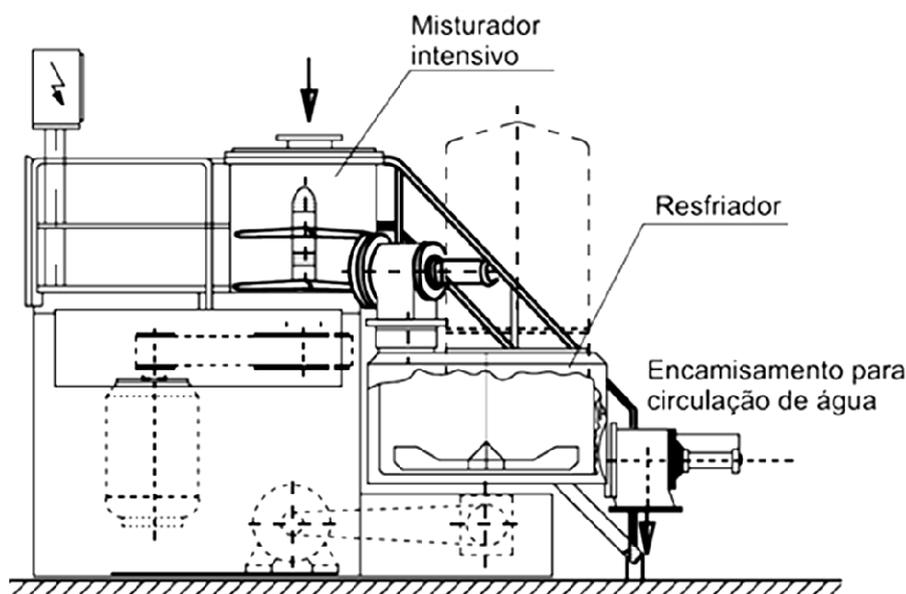


Figura 2.8 Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical [11].

2.2 Gelificação e fusão do PVC

2.2.1 Processo de gelificação e fusão

Uma das primeiras referências que correlacionou a cristalinidade do PVC e o seu processamento foi um artigo de revisão escrito por Pezzin [21] em 1971, com particular referência à reologia. O autor apontou que muitos estudos reológicos haviam sido conduzidos abaixo da temperatura suficiente para fusão total dos cristalitos do PVC.

Posteriormente, Lyngaae-Jørgensen [22] identificou três estados que o PVC pode apresentar em condições acima da temperatura de transição vítrea: C, um estado sólido borrachoso; B, um estado líquido contendo agregados cristalinos; e A, um estado líquido fundido sem a presença de cristalinidade. A transição entre esses estados foi previsto teoricamente e comparado com dados de reometria capilar. A transição do estado B para A é a temperatura de fusão dos cristalitos, até certo ponto dependente da taxa de cisalhamento. A temperatura de gel, na transição do estado C para o estado B, é definida como

a temperatura onde uma quantidade suficiente de cristalitos é fundida, conferindo um estado de gel. Abaixo desta temperatura a estrutura original de partículas primárias não pode ser destruída, uma observação consistente com muitos outros trabalhos. Müunstedt [23] atribuiu o comportamento reológico peculiar do PVC à rede estrutural formada pelos cristalitos presentes no fundido e propôs que somente acima de 200°C essa estrutura deixa de ser efetiva, devido à fusão da fase cristalina.

Rabinovitch e Summers [24] reconheceram a importância da cristalinidade no processamento do PVC e estudaram amostras processadas em reômetro de torque em diversas temperaturas (162 a 215°C) e submetidas à análise de microscopia e absorção de acetona. A análise de absorção de acetona mostrou que as amostras de PVC incharam rapidamente até um valor de equilíbrio, mas não dissolveram, sugerindo que os cristalitos agiram como ligações cruzadas virtuais. As micrografias mostraram mudanças na morfologia das amostras de PVC, que gradualmente se tornaram mais tenazes à medida que a temperatura de processamento aumentou, até que a estrutura particulada desapareceu e um fundido contínuo foi formado a 215°C. Essas observações foram explicadas em termos da mudança de cristalinidade: a baixas temperaturas de processamento os cristalitos ficam confinados dentro das partículas primárias. Com o aumento da temperatura, alguns cristalitos começam a fundir, permitindo a difusão das cadeias e a interação entre as partículas primárias. Os cristalitos recém formados mantêm as partículas primárias juntas e uma estrutura tridimensional pode ser produzida. As amostras processadas a 215°C foram consideradas totalmente fundidas, embora trabalho posterior [25] tenha mostrado que isto somente ocorre em temperaturas mais altas.

Covas e colaboradores [26] também investigaram as mudanças de cristalinidade durante o processamento do PVC em uma extrusora dupla rosca a partir de medidas de densidade. O equipamento utilizado no trabalho permitia a abrupta interrupção da extrusão e acesso ao PVC processado ao longo de todo o comprimento das roscas, permitindo a análise do polímero em vários estágios de processamento. A densidade inicialmente aumentou

substancialmente devido à compactação, atingindo um platô, e então começou a decrescer na ponta da rosca. Comparação com resultados de análises térmicas mostraram que esse decréscimo foi devido à perda da cristalinidade primária (original).

Análises de DSC do PVC não processado mostram um pico endotérmico extremamente largo, correspondente à fusão da cristalinidade primária, somente obtida na polimerização do PVC ou supostamente em condições específicas de precipitação a partir de soluções. Aquecendo o PVC até temperaturas dentro deste intervalo de fusão, uma fração de cristalitos se fundirá enquanto outros serão “recozidos” e subseqüentemente fundidos a temperaturas mais altas. Se suficientes cristalitos são fundidos, pode ocorrer recristalização na forma de cristalitos com menor perfeição ou ordenação. Essa recristalização é frequentemente referida como cristalinidade secundária [6].

Portanto, pode-se descrever a gelificação do PVC como um processo complexo que se desenvolve progressivamente devido aos efeitos combinados de temperatura, pressão e tensões localizadas. Neste processo ocorre a destruição da estrutura hierárquica das partículas de PVC e o desenvolvimento de um fundido mais ou menos homogêneo. A identidade dos grãos, das partículas primárias e das regiões relativamente ordenadas são parcialmente destruídas e os domínios cristalinos são progressivamente fundidos com o aumento da temperatura. Durante o resfriamento uma estrutura tridimensional de moléculas emaranhadas é formada e uma nova região cristalina ou ordenada é criada, referenciada como cristalinidade secundária, sendo que é menos perfeita que a cristalinidade inicial (ou primária). A extensão da destruição da hierarquia das partículas e fusão da cristalinidade primária, com a formação da nova região cristalina ou estrutura ordenada, representa o grau de gelificação [27]. A Figura 2.9 mostra de forma esquemática o processo descrito acima.

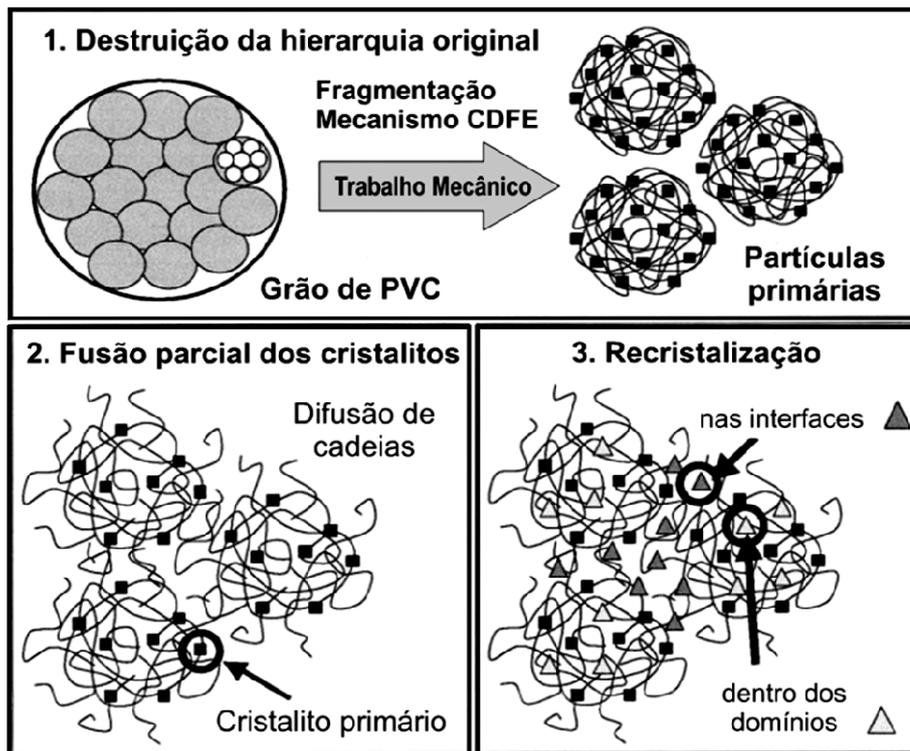


Figura 2.9 Esquema simplificado do processo de gelificação [8, 28]. Adaptado de Fillot e colaboradores [25].

A maneira mais usual de avaliar o perfil de gelificação e fusão de uma determinada formulação de PVC é através da reometria de torque. O ensaio consiste no processamento controlado do material em uma câmara aquecida dotada de rotores de geometria adequada, girando de forma contra-rotacional. O equipamento monitora continuamente, ao longo do ensaio de processamento, parâmetros tais como o torque necessário para a movimentação dos rotores a uma velocidade fixa, a temperatura da massa polimérica no interior da câmara, medida por um termopar independente, e a energia consumida [11]. Ao final do ensaio, obtém-se uma curva do torque em função do tempo e adicionalmente informações da temperatura da massa e da energia consumida também em função do tempo.

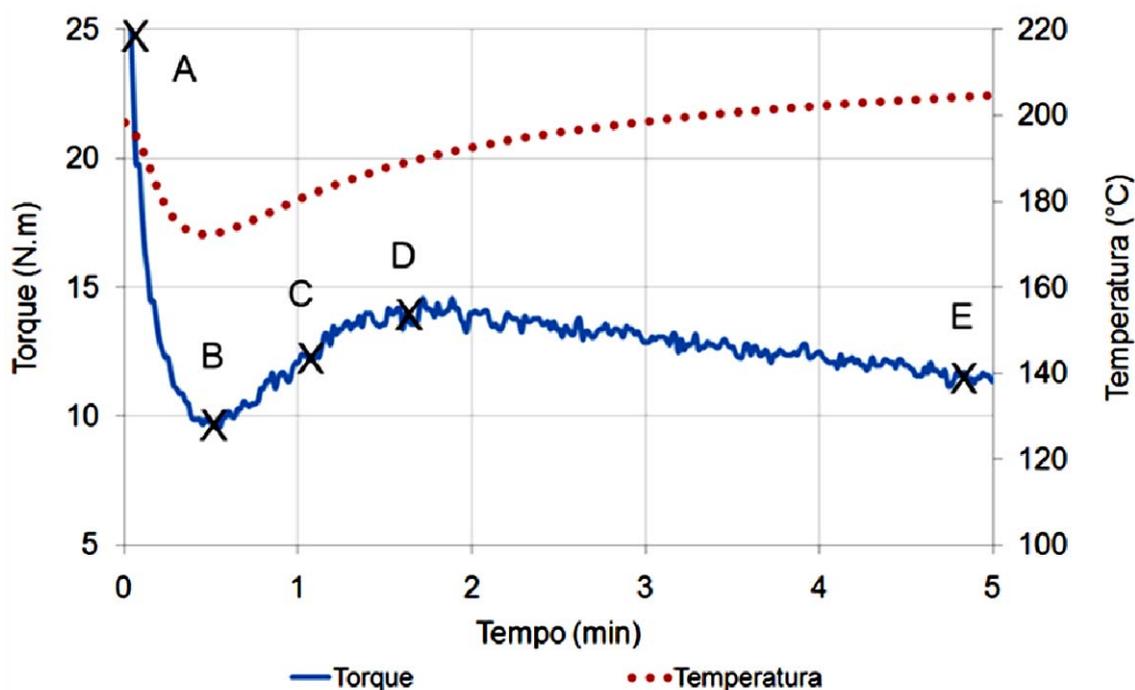


Figura 2.10 Curva típica de reometria de torque para PVC rígido: (A) pico de carregamento, (B) torque mínimo, (C) ponto de inflexão, (D) torque máximo e (E) torque de equilíbrio.

Como mostrado na Figura 2.10, após a carga do composto de PVC na câmara de mistura do reômetro verifica-se um aumento significativo do torque, conhecido como pico de carregamento (A), seguido pelo seu decréscimo até um ponto mínimo (B). Pedersen [29] sugeriu que no ponto de torque mínimo subgrãos e aglomerados deslizam-se uns sobre os outros. De acordo com a mesma hipótese, todos os subgrãos e agregados possuem dimensões similares, e o polímero processado é largamente homogêneo. Entretanto, Tomaszewska e colaboradores [30] analisaram por MEV e DSC amostras de PVC processadas em reômetro de torque até o ponto de torque mínimo e concluíram que os agregados não eram homogêneos como sugeriu Pedersen. Além disso, concluíram que o ponto de torque mínimo pode ser tratado como um estado de equilíbrio transitório de deslizamento de grãos quebrados e aumento do grau de gelificação do PVC, sendo que o tempo necessário para se atingir esse estado depende da temperatura e da taxa de cisalhamento.

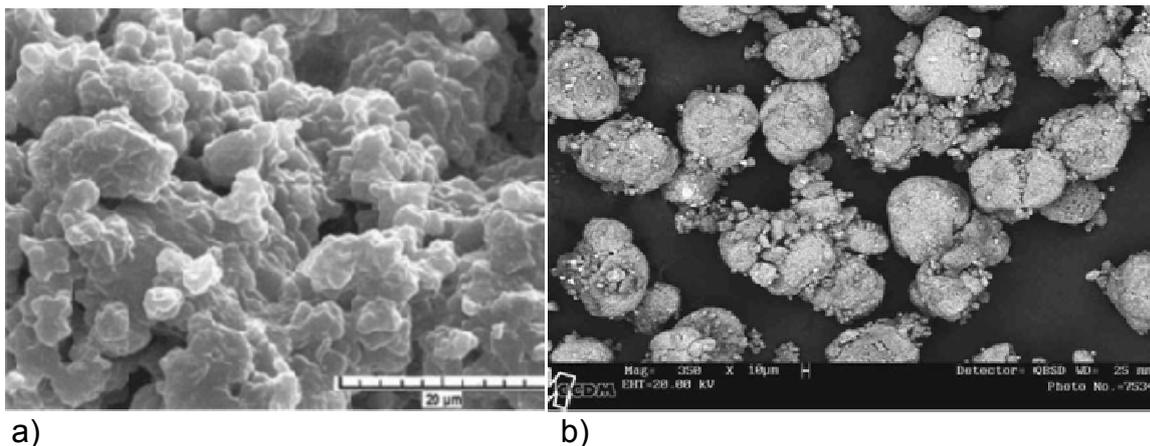


Figura 2.11 MEV de amostras de PVC processada em reômetro de torque até o ponto de torque mínimo 160°C obtida por (a) Tomaszewska e colaboradores [30] e obtida por Alves e Rodolfo [31].

O perfil de gelificação mostrado na Figura 2.10 também mostra o ponto de inflexão (C) e o ponto de torque máximo (D). Tomaszewska e colaboradores [32, 33] também analisaram amostras processadas até os pontos de inflexão e de torque máximo. As estruturas das amostras no ponto C foram similarmente heterogêneas às amostras processadas até o ponto B, entretanto a dinâmica para essa transformação foi significativamente dependente da taxa de cisalhamento. As observações mais relevantes na análise das amostras processadas até o ponto D mostraram que, independente da taxa de cisalhamento ($2,18$ a $17,38\text{s}^{-1}$) e da temperatura da câmara de mistura (160 a 200°C), a temperatura do PVC neste ponto foi dentro de uma faixa estreita, entre 175 e 180°C . Embora as estruturas das amostras nesse ponto tenham apresentado maior homogeneidade, observou-se um sistema de duas fases, composto por uma fase contínua e amorfa e uma composta por elementos de grãos quebrados. A dinâmica para se atingir o ponto D foi significativamente dependente da temperatura e da taxa de cisalhamento.

Alves e Rodolfo [31] também avaliaram a morfologia e o grau de gelificação de amostras de PVC processada em reômetro de torque em pontos mostrados na Figura 2.10 e observaram a progressiva destruição da estrutura hierárquica dos grãos de PVC até a formação de uma estrutura de gel homogêneo.

Allsopp [28] sugeriu que a destruição dos grãos de PVC somente pode ocorrer no nível dos agregados e das partículas primárias quando o material é submetido a altas tensões de cisalhamento, como ocorre em reômetros de torque. Para equipamentos industriais de transformação (ex. extrusora), o mecanismo de gelificação envolve a compactação, a densificação, a fusão e a alongação dos grãos de PVC, com pequena ou nenhuma destruição dos grãos. Esse mecanismo é conhecido como modelo CDFE (compactação, densificação, fusão e alongação).

No modelo CDFE, os grãos de PVC são compactados e densificados devido à eliminação da sua porosidade com o aumento da temperatura e da pressão. Com a compactação e densificação, aumenta-se a transferência de calor entre os grãos e a taxa de fusão intra-granular também aumenta. Portanto, os mecanismos de gelificação e o desenvolvimento da morfologia final do PVC em um reômetro de torque e em uma extrusora são significativamente diferentes [27]. A Figura 2.12 mostra de forma esquemática a diferença entre os dois processos de gelificação.

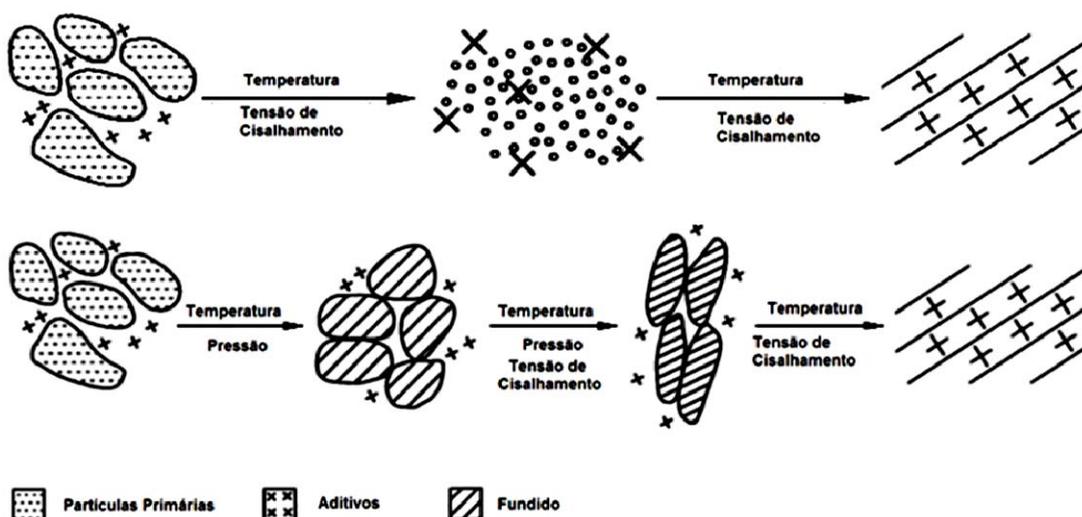


Figura 2.12 (a) Desenvolvimento morfológico durante ensaio em Reometria de Torque de composto de PVC e (b) desenvolvimento morfológico durante processo de extrusão de composto de PVC [27].

2.2.2 Técnicas para avaliação do grau de gelificação

Diversas técnicas de avaliação do grau de gelificação têm sido aplicadas em amostras submetidas a várias histórias termomecânicas, tais como técnicas de raio-X, absorção de solventes, análises de comportamento reológico, análises térmicas (DSC) e técnicas de ultrassom [6, 10, 34].

Os primeiros trabalhos reportando o uso de difração de raio-X para caracterização do PVC foram publicados em 1963 por Mammi e Nardi [35] e desde então verifica-se diversas tentativas para utilizar técnicas de raio-X para avaliar a cristalinidade do PVC, procedimento utilizado com sucesso para outros polímeros [6]. Embora as técnicas de raio-X tenham sido utilizadas para caracterizar a cristalinidade do PVC, não têm mostrado serem aplicáveis para quantificar o grau de gelificação, devido à baixa sensibilidade, mesmo para amostras com grau de gelificação extremamente distintos [10].

A utilização de solventes, como por exemplo, a acetona e o cloreto de metileno têm sido amplamente reportados em avaliações do grau de gelificação do PVC [6, 9, 10]. O ensaio de resistência ao cloreto de metileno em tubos de PVC para aplicações de alta pressão é corriqueiro e seu procedimento está padronizado na norma ABNT NBR 7665/07 [15]. Embora seja um ensaio relativamente simples e de baixo custo, é uma técnica limitada e seus resultados devem ser considerados qualitativos e complementares aos ensaios quantitativos. Adicionalmente, deve-se considerar a toxicidade dos solventes utilizados.

A quantificação do grau de gelificação por reometria capilar apresenta resultados compatíveis com os obtidos pelas técnicas de DSC e a técnica reflete muito bem o desenvolvimento da rede tridimensional, comportamento característico no processo de gelificação do PVC. Entretanto, o método necessita da obtenção de uma curva de referência para cada formulação avaliada e a dificuldade de se determinar o valor do platô mínimo torna a técnica muito complexa [10].

Além das técnicas para avaliação do grau de gelificação bem conhecidas citadas acima, recentemente Finocchio [34] reportou o uso de

técnicas utilizando ultrassom para avaliar o grau de gelificação de amostras de PVC. A técnica mostrou ser aplicável e promissora, principalmente em sistemas on-line de medição, pois é uma técnica não destrutiva. Entretanto maior aprofundamento na técnica se faz necessário.

Neste trabalho foi utilizada técnica de análise térmica para avaliação do grau de gelificação, como o uso de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Portanto, somente esta técnica será aprofundada neste texto.

2.2.3 Avaliação do grau de gelificação por DSC

Como mencionado nos itens 2.1.3 e 2.2.1, a especificidade dos cristalitos do PVC é exibir uma larga distribuição de graus de perfeição, sendo que quando o PVC é caracterizado por calorimetria exploratória diferencial, um largo pico endotérmico, de 140 a 230°C, é observado [36]. Conseqüentemente, em temperaturas padrão de processamento do PVC, entre 185 a 205°C, a fusão será parcial. A cristalinidade fundida, parcialmente ou totalmente, se recristalizará durante o resfriamento e uma nova região de alta ordenação se formará, denominada cristalinidade secundária. Na verdade, o PVC processado possui dois tipos de cristais, e a proporção desses cristais primários e secundários depende do processamento, principalmente da temperatura [25].

Gilbert e Vyvoda [36] foram os primeiros a identificar os dois picos endotérmicos nas curvas de DSC do PVC processado e sugeriram que a técnica de análise térmica (DSC) seria aplicável para quantificar o grau de gelificação do PVC (Figura 2.13). O pico B foi identificado como a fusão dos cristais primários e o pico A como a fusão dos cristais secundários. Os limites de integração para o pico A são facilmente identificados, sendo que a temperatura T_1 é geralmente próxima a 115°C e T_{DSC} corresponde ao início do pico B. A temperatura correspondente ao inter-pico T_{DSC} pode ser considerada como uma medida direta da máxima e real temperatura atingida pelo polímero durante o processamento. O limite inicial de integração para o pico B é claramente identificado em T_{DSC} , mas o limite final não é tão óbvio. Fillot e

colaboradores [10] analisaram diversos termogramas e concluíram que amostras processadas a 230°C (temperatura real de processamento, T_{DSC}) não apresentavam mais o pico B, sugerindo que toda a cristalinidade primária havia sido fundida no processamento. Portanto, a utilização da temperatura 230°C, T2, como limite de integração final do pico B é aplicável.

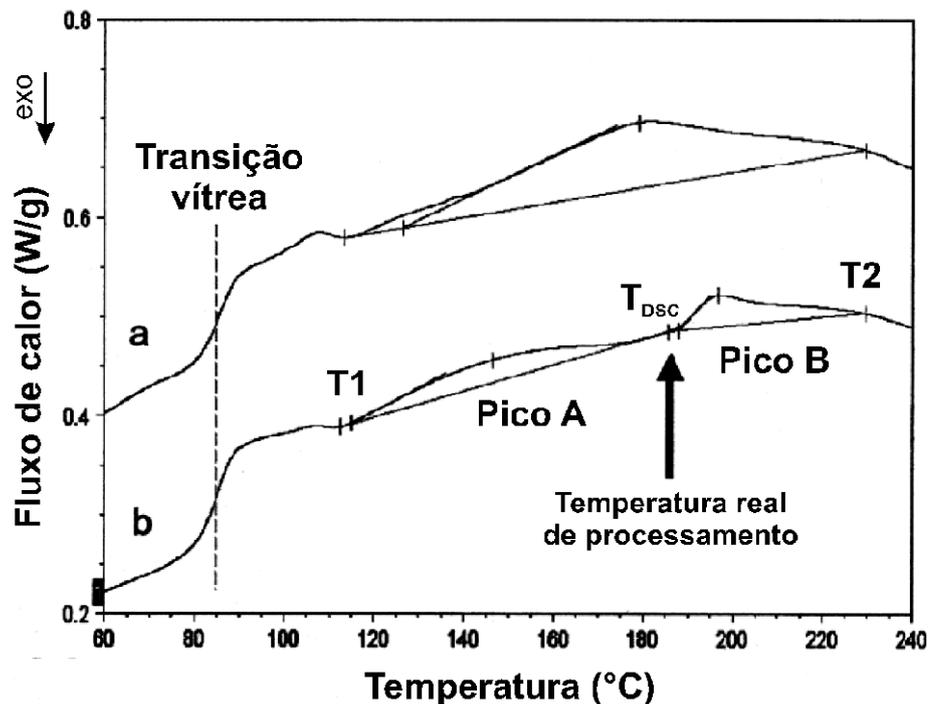


Figura 2.13 Padrão típico de DSC para (a) PVC não processado (largo pico endotérmico referente aos cristalitos formados durante a polimerização) e (b) PVC processado, sendo que T_{DSC} representa a temperatura real de processamento. Adaptado de Fillot e colaboradores [10, 25].

Potente e colaboradores [37] propuseram utilizar a razão envolvendo as entalpias H_A (fusão dos cristais secundários) e H_B (fusão dos cristais primários) como uma medida do grau de gelificação (Equação 2.1):

$$G(\%) = \left(\frac{H_A}{H_A + H_B} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Fillot e colaboradores [10, 25] publicaram dois artigos sobre avaliação do grau de gelificação do PVC: no primeiro compararam os métodos disponíveis levando em consideração a aplicabilidade, a complexidade da análise e sua sensibilidade, concluindo que o método por DSC é o mais adequado. No segundo estudaram otimizações no método de análise por DSC e propuseram a padronização dos limites de integração dos picos endotérmicos de fusão, taxa de aquecimento, tipo de “panela”, equação para cálculo do grau de gelificação, entre outros. Consequentemente, as proposições feitas por Fillot e colaboradores foram utilizadas como uma das referências para a primeira norma que padroniza o procedimento para quantificação do grau de gelificação (ISO 18373-1 e ISO 18373-2) [38, 39].

2.2.4 Influência do grau de gelificação nas propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos produtos finais de PVC são fortemente influenciadas pelo grau de gelificação do composto. Essa é uma característica exclusiva do PVC, pois a presença de partículas primárias não destruídas no processo de gelificação e micro-vazios estruturais aliviam as tensões e participam do processo de cavitação da matriz [11, 40].

Moghri e colaboradores [12] correlacionaram o grau de gelificação de tubos de PVC e as propriedades de resistência ao impacto e a resistência à tração. Foram produzidos tubos em extrusora dupla-rosca, obtendo-se graus de gelificação de 35 a 100%. Notou-se que o grau de gelificação ótimo para a formulação avaliada é de 60%, apresentando a melhor resistência ao impacto (Figura 2.14) enquanto que para a tensão de escoamento, o grau de gelificação não teve influência significativa (Figura 2.15).

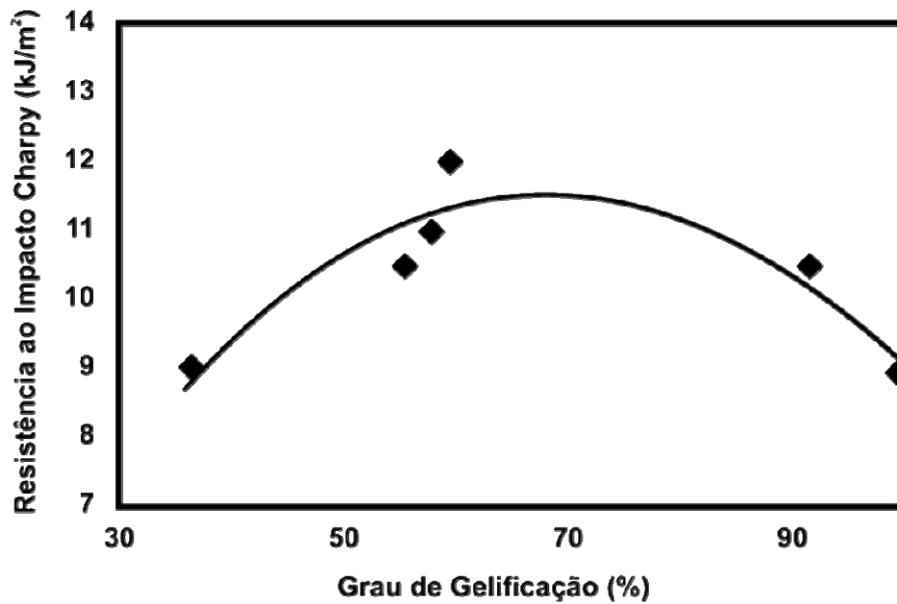


Figura 2.14 Resistência ao impacto em função do grau de gelificação [12].

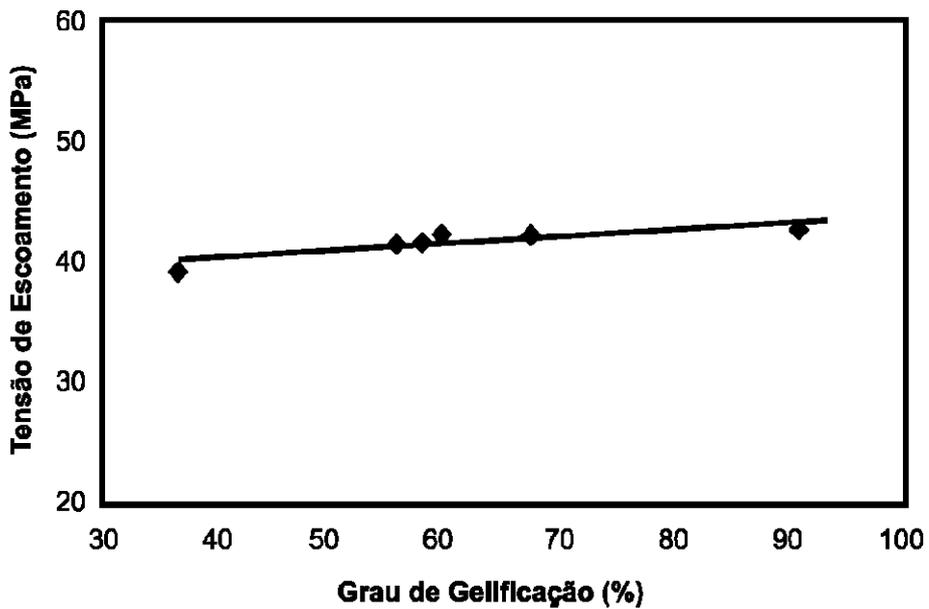


Figura 2.15 Tensão de escoamento em função do grau de gelificação [12].

Kuriyama e colaboradores [40] avaliaram a tenacidade de tubos de PVC pelo método da *J-integral*, para graus de gelificação de 32 a 63%. Adicionalmente avaliou-se a resistência a tração e abertura de anel-C (BS 3505) para medição da tenacidade à fratura (*FT value – fracture toughness values*). Não foram notadas diferenças significativas para a tensão de

escoamento nos diferentes graus de gelificação. Entretanto, tanto os resultados de J_{IC} na avaliação da *J-Integral* quanto os resultados de *FT value* na abertura do anel-C mostraram total dependência pelo grau de gelificação do composto de PVC (Figura 2.16).

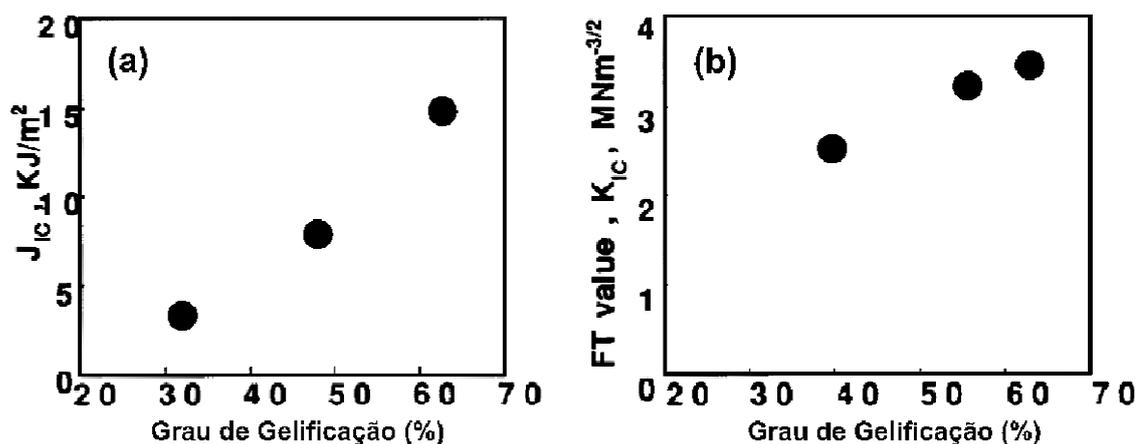


Figura 2.16 Correlação entre (a) J_{IC} e (b) FT value (K_{IC}) e o grau de gelificação [40].

2.3 Avaliação da tenacidade à fratura

2.3.1 Mecânica da fratura linear elástica

Existem diversos métodos para avaliar a resistência à fratura de materiais rígidos, todos baseados na definição de quantidades adequadas cujo valor progressivamente aumenta, de acordo com o aumento da severidade das condições da carga externa. Valores críticos para estes parâmetros (que dependem de uma série de variáveis como temperatura, taxa de deformação ou interações ambientais) são postulados, de modo que a propagação da trinca pode ocorrer quando a solicitação mecânica aplicada exceder os correspondentes valores críticos [41].

A mecânica da fratura linear elástica (LEFM – *Linear Elastic Fracture Mechanics*) é um dos métodos mais utilizados para caracterizar a fratura em polímeros [42]. A tenacidade à fratura no método LEFM pode ser representado

em termos do fator de intensidade de tensão, K , ou pela taxa de liberação de energia crítica de deformação, G . O fator de intensidade de tensão é baseado nas tensões ao redor da ponta da trinca e, de acordo com a teoria da LEFM, quando K atinge um valor crítico, K_c , a falha ocorre. A taxa de liberação de energia crítica de deformação é a medida da energia disponível para estender a trinca por unidade de área [43].

2.3.2 Mecânica da fratura não linear

A caracterização da tenacidade à fratura utilizando a teoria da LEFM torna-se de difícil aplicação para polímeros dúcteis, especialmente para blendas poliméricas com alta tenacidade à fratura e altas taxas de deformação. A formação de grandes zonas de deformação plástica antes da iniciação da trinca viola o limite de pequena escala de deformação, que garante a validade a LEFM. Para superar essa dificuldade, tem sido adotada a análise *J-integral* e empregada largamente como uma alternativa à LEFM e tem tido notável sucesso com muitos polímeros dúcteis.

Embora a análise teórica da *J-integral* seja bem estabelecida e o procedimento experimental padronizado em 1981 pela norma ASTM E813 [44], somente em 1996 foi publicada a ASTM D6068 [45] específica para materiais poliméricos, mas ainda sem um procedimento para o cálculo do J_{IC} , importante parâmetro para mensuração da tenacidade à fratura.

Adicionalmente, diversos aspectos relacionados ao método ainda são controversos: 1) a natureza do procedimento experimental normatizado na ASTM D6068 restringe a aplicação da *J-integral* somente para cargas estáticas; 2) O método *J-integral* é de difícil aplicação e dispendioso para a avaliação da tenacidade de polímeros; 3) Os requisitos de dimensões dos corpos de prova, que garantem que a análise de *J-integral* seja obtida no estado plano de deformação, fazem que a aplicação do método seja impossível para filmes poliméricos finos [46].

2.3.3 Trabalho essencial de fratura (EWF)

O método de determinação do Trabalho Essencial de Fratura (EWF) foi concebido e sugerido originalmente por Broberg [47], mas Wu e Mai [46] propuseram sua aplicação em polímeros. Como uma alternativa a análise de *J-Integral*, o método de determinação do EWF foi utilizado com sucesso para determinar a tenacidade à fratura de muitos materiais dúcteis, incluindo polímeros tenacificados. Neste método é proposto que quando um sólido dúctil é solicitado mecanicamente, como uma blenda tenacificada, o processo de fratura e a deformação plástica ocorrem em regiões distintas, chamadas zona do processo de fratura e zona plástica externa. As regiões da zona de processo de fratura e da zona plástica estão representadas na Figura 2.17.

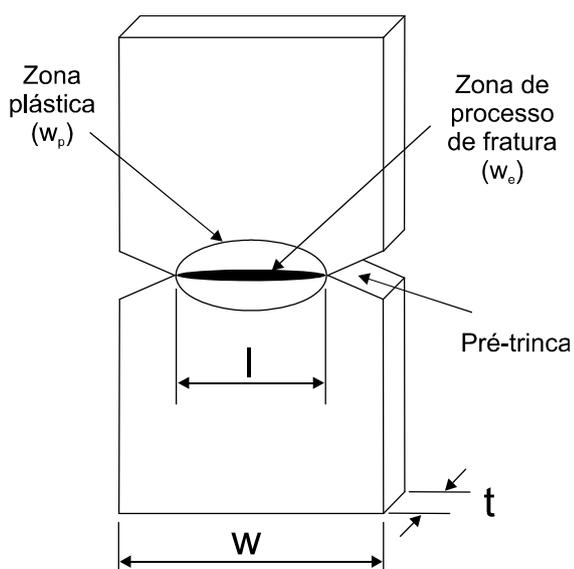


Figura 2.17 Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), com a zona de processo de fratura e a zona plástica. Adaptado de Wu e Mai [46].

Durante a propagação da trinca, grande parte do trabalho dissipado na zona plástica não é diretamente associada ao processo de fratura. Somente o trabalho dissipado na zona do processo de fratura é uma constante do material. Portanto, o trabalho total de fratura (W_f) pode ser separado em duas partes: o trabalho essencial de fratura e o trabalho não essencial de fratura. O trabalho essencial de fratura é a energia dissipada na zona do processo de fratura,

enquanto o trabalho não essencial de fratura é a energia dissipada na zona plástica. O trabalho essencial de fratura é dado por [46]:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.2)$$

Fisicamente, W_e é o trabalho requerido para criar duas novas superfícies de fratura e é consumido no processo de fratura envolvido. W_e é essencialmente a energia superficial, e para uma dada espessura, ela é proporcional ao comprimento do ligamento, l ($l=w-2.a$). W_p é a energia volumétrica e proporcional a l^2 . O trabalho total de fratura é dado por:

$$W_f = W_e \cdot t \cdot l + \beta \cdot W_p \cdot t \cdot l^2 \quad (2.3)$$

E o trabalho total de fratura específico, w_f é dado por:

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t \cdot l} \right) = w_e + \beta \cdot w_p \cdot l \quad (2.4)$$

w_e = trabalho essencial específico

w_p = trabalho não essencial específico

β = fator de forma da zona plástica

t = espessura

w = largura

a = tamanho da pré-trinca

l = comprimento do ligamento

A equação 2.4 é uma função de primeiro grau, sendo que w_e é o coeficiente linear (constante do material) e o conjunto βw_p é o coeficiente angular. Construindo-se o gráfico de w_f em função do comprimento do ligamento l e utilizando-se da região linear, extrapola-se para $l = 0$ para obter w_e (Figura 2.18a).

O w_e pode ser obtido se a razão l/t for grande o suficiente para assegurar a condição de estado plano de tensão (plane-stress) na área de ligamento, e isto foi provado ser uma constante do material para uma dada espessura do corpo de prova. Com a redução da razão l/t a absorção plástica aumenta e a transição entre o estado plano de tensão e o estado plano de deformação (plane-strain) (Figura 2.18b) pode ocorrer em uma certa razão l/t . Previamente, foi proposto que a transição geralmente ocorre em uma razão l/t entre 3 e 5 para muitos materiais dúcteis [46]. O método EWF permite o emprego de corpos de prova com entalhe duplo ou simples, para ensaios de tração ou flexão (Figura 2.19).

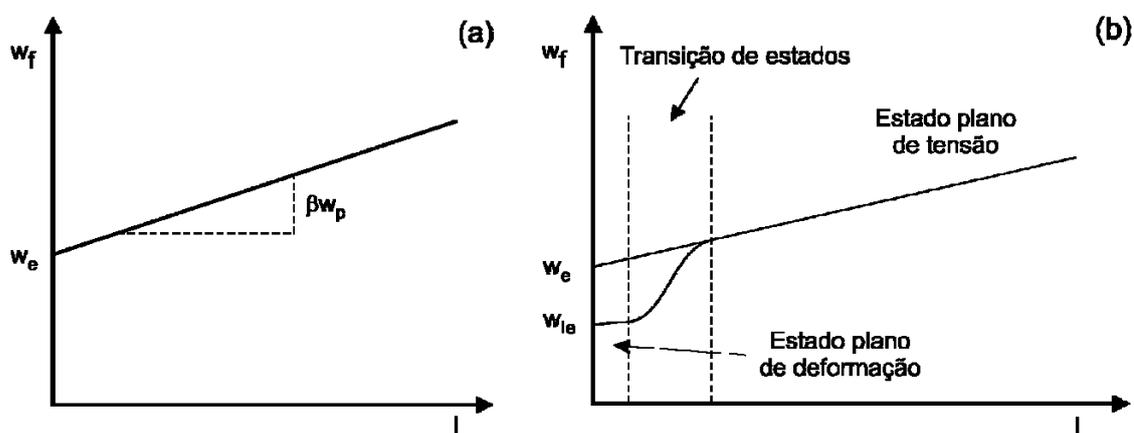


Figura 2.18 Gráficos esquemáticos da (a) relação entre w_f e l e (b) a região de transição entre o estado plano de tensão e o estado plano de deformação [46].

Levita e colaboradores [48] avaliaram o efeito da espessura sobre o método EWF em placas de PVC rígido. Foram encontrados os valores de EWF específico para o estado plano de tensão e para o estado plano de deformação, dependendo se o comprimento do ligamento l era grande ou pequeno. Notou-se que w_e depende da espessura, mas w_{ie} não depende. Também utilizou a análise *J-Integral*, sendo que a espessura não influenciou os resultados, mas estes apresentaram valores próximos ao de w_{ie} .

Lau e Truss [49] avaliaram o EWF de tubos de PVC rígido de grande espessura e o w_e foi medido ao longo da parede do tubo. O w_e foi maior na superfície e sofreu decaimento até o centro da parede do tubo. Não foi avaliado

o grau de gelificação, mas através de DSC obteve-se a temperatura de processamento real (T_{DSC}) ao longo da parede: quanto maior T_{DSC} , maior w_e .

Liu e colaboradores [50] utilizaram o método de EWF para avaliar blendas de PVC/EVA com diferentes teores de EVA. Os resultados mostraram que w_e aumentou com o refinamento da microestrutura (melhor dispersão da fase borrachosa).

Maspoch e colaboradores [51] avaliaram o efeito da espessura, de 0,25 a 0,5mm, e da taxa de deformação (< 100 mm/min) no método de EWF para filmes de PVC rígido. Os resultados mostraram que estas variáveis não influenciaram o w_e .

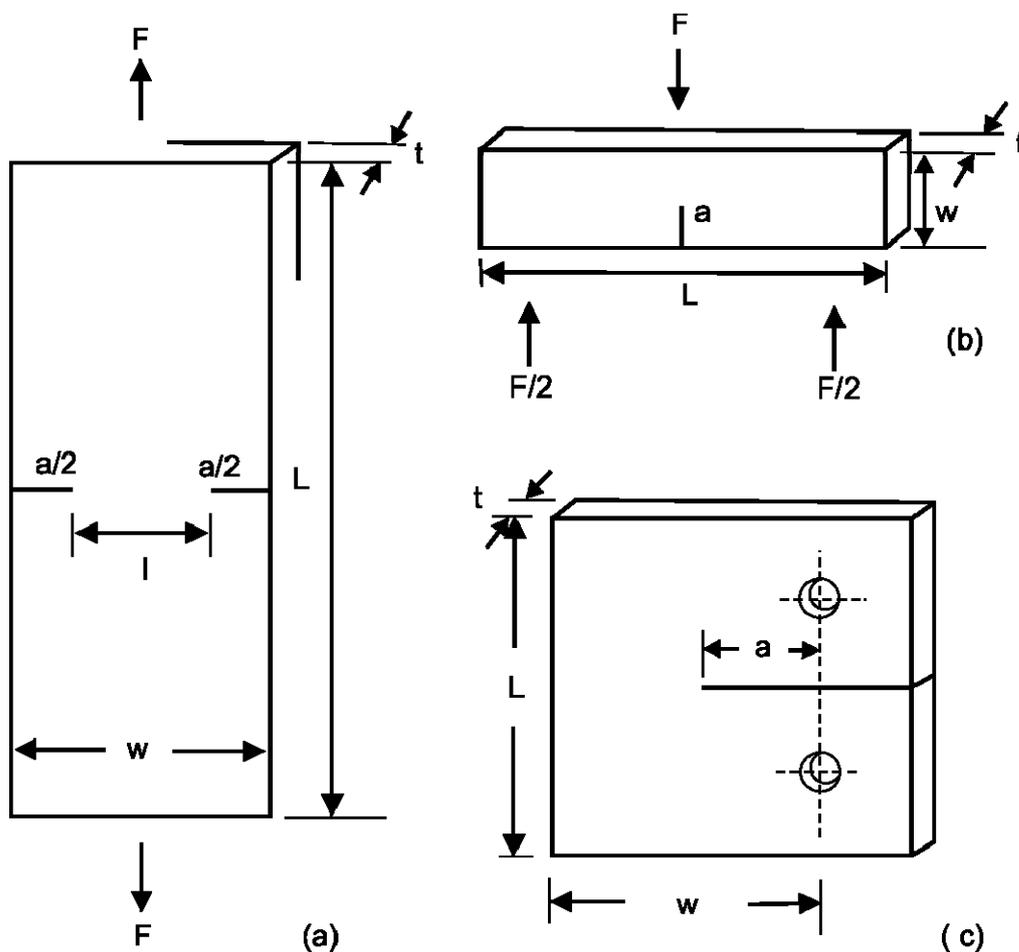


Figura 2.19 Corpos de prova do tipo (a) DENT – duplo entalhe para tração, (b) SEM-3PB – entalhe simples para flexão de 3 pontos e (c) CT- tração compacto [46].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os estudos de correlação entre o grau de gelificação e as propriedades mecânicas foram conduzidos utilizando-se uma formulação base, constituída de resina de PVC, estabilizantes térmicos, carbonato de cálcio precipitado e lubrificante externo, denominada de formulação CR (composto rígido para extrusão). Uma segunda formulação constituída dos mesmos componentes da formulação CR mais a adição de um modificador de impacto, denominada CRM (composto rígido para extrusão aditivado com modificador de impacto), foi utilizada para avaliar a influência deste aditivo.

Foi utilizada a resina de PVC Norvic[®] SP 767RA, obtida pelo processo de polimerização por suspensão, com valor $K = 67$ e que corresponde a um peso molecular numérico médio (M_n) de aproximadamente 59.000 g/mol, obtido por correlação. A resina Norvic[®] SP 767RA é tipicamente utilizada para a extrusão de tubos de PVC, produzida pela Braskem S/A. Para a estabilização térmica do PVC foi utilizado Baropan[®] SMS 2310, um co-precipitado de estearato de cálcio e estearato de zinco e como lubrificante externo foi utilizado Barolub L-KOT, uma cera de polietileno, ambos produzidos pela Baerlocher do Brasil. Foi utilizado o carbonato de cálcio precipitado Barralev[®] C como carga funcional e de enchimento, com D50 igual a $3,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ e fornecido pela Imerys do Brasil Mineração Ltda. O modificador de impacto utilizado na formulação CRM é o Tyrin[®] 6000, tipo polietileno clorado e fornecido pela Dow Brasil S.A. As formulações CR e CRM estão sumarizadas na Tabela 3.1.

A formulação base CR não foi aditivada com qualquer tipo de modificador de impacto para que este não interferisse nas avaliações de EWF. As variáveis de processamento no reômetro de torque podem interferir na dispersão do modificador de impacto, gerando uma nova variável indesejada para o presente trabalho. Foi a partir desta formulação que se pretendeu correlacionar o grau de gelificação ótimo, correspondente ao EWF máximo.

Tabela 3.1 Formulações CR e CRM do composto de PVC utilizado.

Formulação	CR	CRM	Função na formulação
Componente	Teor (pcr)	Teor (pcr)	
NORVIC® SP 767RA	100	100	Resina de PVC (tipo suspensão)
Baropan® 2310	4,0	4,0	Estabilizante térmico base Ca/Zn
Tyrin® 6000	-	4,0	Modificador de Impacto (CPE)
Barralev® C	2,0	2,0	Carga (CaCO ₃ precipitado)
Barolub® L-KOT	0,2	0,2	Lubrificante externo (Cera de PE)

A formulação CR foi processada em sete condições diferentes de processamento em reômetro de torque, variando-se a temperatura e a dosagem, a fim de se obter amostras de PVC rígido com diferentes graus de gelificação. Já a formulação CRM foi processada em três condições diferentes para avaliação de EWF e posterior comparação entre as formulações CR e CRM.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos compostos de PVC

Os compostos na forma de *dry-blend* foram preparados em um misturador intensivo com resfriador vertical (MECANOPLAST modelo ML-9) para a incorporação e homogeneização dos aditivos na resina de PVC. Os componentes da formulação (Tabela 3.1) foram adicionados, em uma única etapa, na câmara cilíndrica do misturador e misturados a rotação de 2.800 RPM até a temperatura da mistura atingir 120°C. Posteriormente o composto foi descarregado para o resfriador vertical, a baixa rotação e com circulação de água de resfriamento, para atingir rapidamente a temperatura ambiente.

3.2.2 Processamento

Os compostos de PVC foram processados em reômetro de torque Thermo Haake Rheocord, com câmara de mistura Rheomix e misturadores tipo Roller Rotors 600, com velocidade fixada em 50 RPM e as temperaturas nominais (T_N) da câmara variaram entre 160, 170, 180 e 190°C. As densidades aparente dos compostos CR e CRM foram avaliadas em 0,62 g/cm³ e 0,60 g/cm³ respectivamente, seguindo a norma ASTM D 1895 [52]. As massas de dosagem dos compostos na câmara de mistura foram calculadas a partir das densidades aparente e variaram de forma a corresponderem a 160 e 165% do volume máximo de preenchimento da câmara de mistura.

A partir de cada curva reológica, para cada condição de ensaio, foi determinado o tempo necessário para o pico de torque que corresponde ao pico de plastificação (Figura 3.1) e a temperatura da massa polimérica durante todo o processamento. Além da temperatura da câmara de mistura, um termopar em seu interior monitorou a temperatura da massa polimérica (T_{TP}).

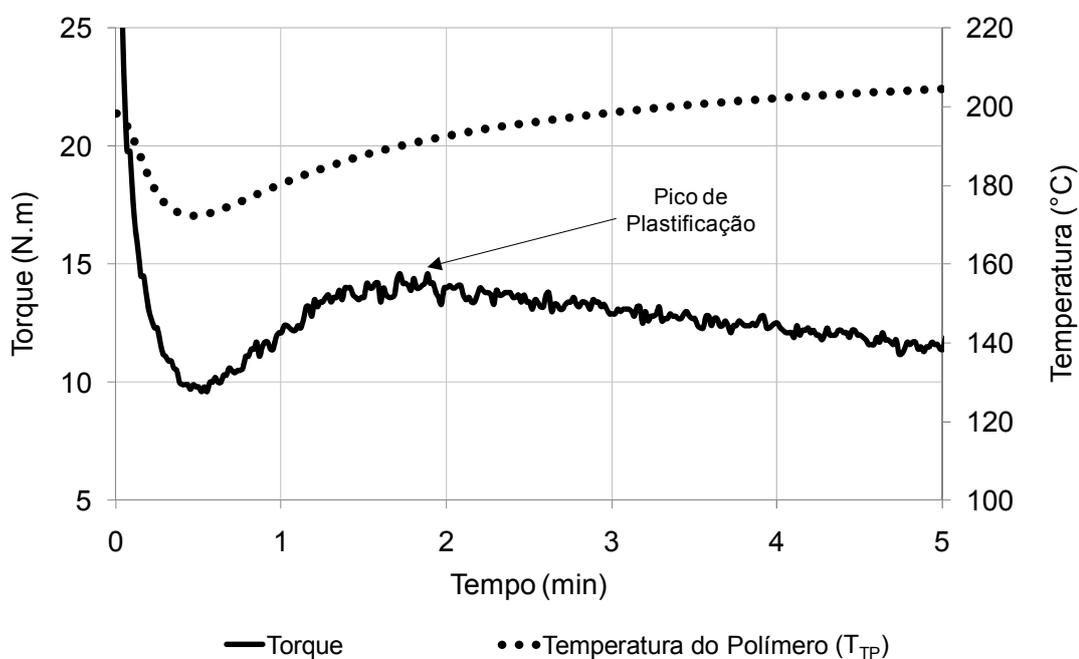


Figura 3.1 Curva reológica obtida por reômetro de torque do composto CR processado a 190°C e 50 RPM. Dosagem de 160% do volume máximo da câmara de mistura.

Os tempos necessários para plastificação do composto CR foram de 1,6 minutos a 11 minutos entre as sete condições de processamento, sendo que o tempo de processamento foi fixado em 5 min para todas as amostras. Dessa forma as amostras apresentaram diferentes graus de gelificação para as diferentes condições de processamento, sendo que as amostras processadas a 160°C sequer atingiram o pico de plastificação. A amostra processada a 190°C e dosagem de 165% apresentou degradação térmica e, portanto não foi considerada nas avaliações deste trabalho.

O composto CRM foi processado em somente três condições diferentes e necessitou de tempos menores para plastificação, sendo que o tempo de processamento foi fixado em apenas 2 min.

3.2.3 Obtenção dos corpos de prova

Imediatamente após o processamento em reômetro de torque as amostras foram conformadas por compressão em placas nas dimensões 130 x 130 mm e espessura de $2,5 \pm 0,3$ mm para a obtenção de corpos de prova. As amostras processadas foram colocadas entre duas placas de aço inox e uma coroa vazada de 2mm de espessura e na sequência comprimidas em uma prensa hidráulica semi-automática (Marconi, Modelo MA098/AR2020) com sistema de aquecimento e resfriamento (Figura 3.2).

A temperatura que a massa polimérica atinge durante o processamento tem forte influência sobre o grau de gelificação do PVC. Verifica-se que quanto maior a temperatura de processamento, maior o grau de gelificação [6, 22-27]. Portanto, a temperatura de prensagem foi 2°C abaixo da temperatura máxima atingida pela massa polimérica, T_{TP} , ao final do processamento para não induzir incremento do grau de gelificação durante a prensagem, além do obtido no reômetro de torque (Figura 3.3). O ciclo de prensagem compreendeu em dois (2) minutos de pré-carga com 60 kgf/cm^2 , seguido por um minuto de carga total com 100 kgf/cm^2 . Mantida a pressão, em seguida iniciou-se o resfriamento, que apresentou uma taxa média de 15°C/min até a temperatura ambiente.

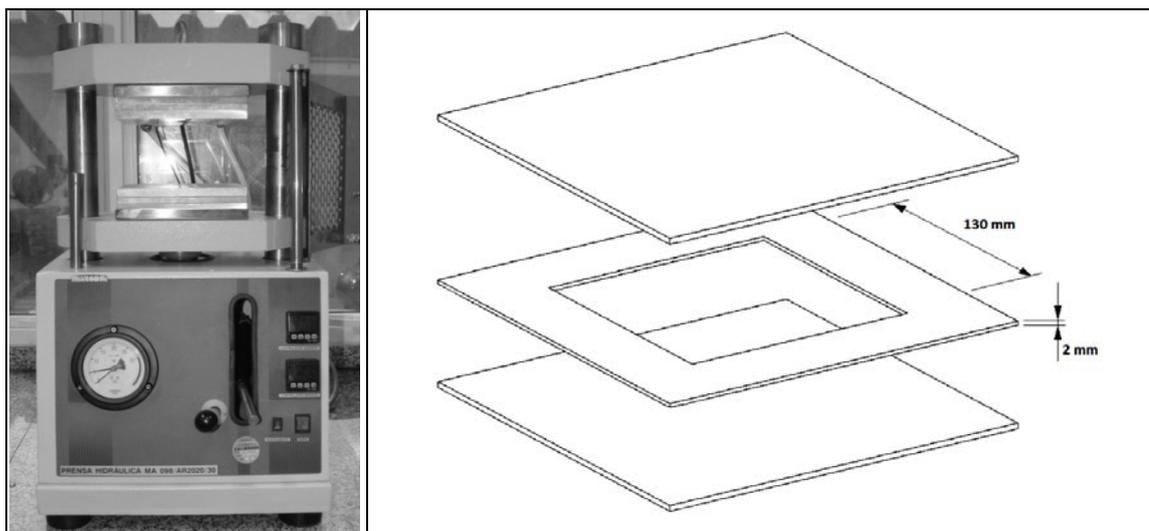


Figura 3.2 a) Prensa Marconi Modelo MA098/AR2020 e (b) placas para conformação de placas 130 x 130 x 2mm.

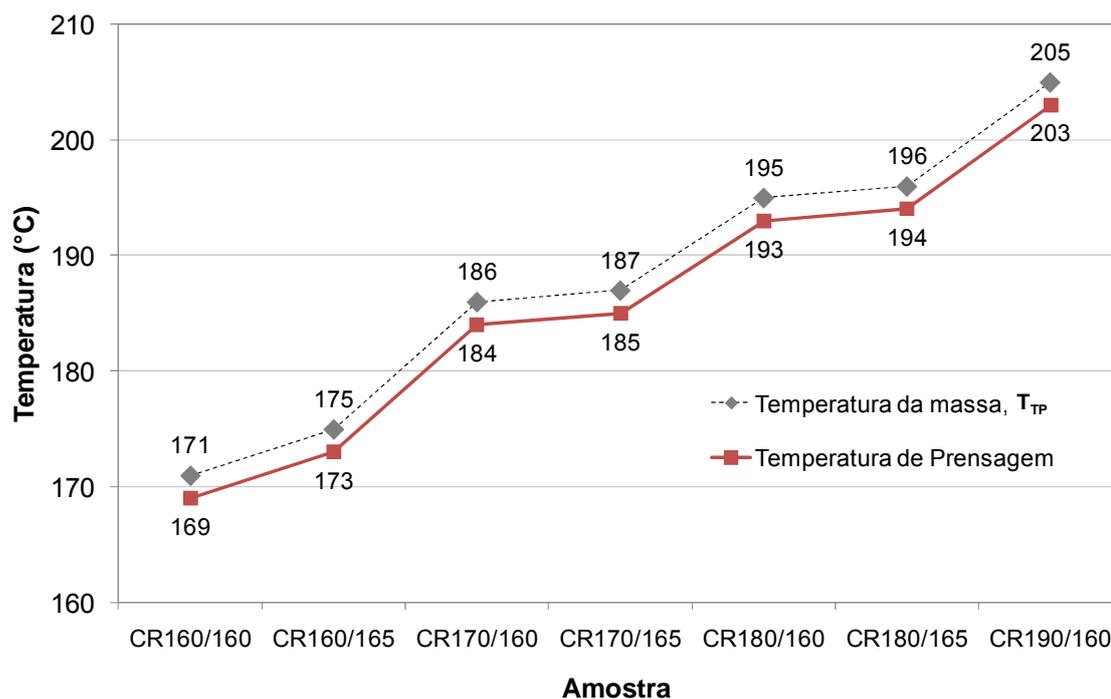


Figura 3.3 Temperatura máxima atingida pela massa polimérica em reômetro de torque, T_{TP} , e a temperatura utilizada para prensagem. Valores para o composto CR.

As condições de processamento das amostras e as respectivas denominações para a formulação CR e CRM estão sumarizadas na Tabela 3.2.

Para cada condição e formulação, foram executadas seis repetições para a obtenção de corpos de provas suficientes para as avaliações de EWF e ensaios de tração.

Tabela 3.2 Condições do reômetro de torque.

Amostra	Temperatura da Câmara de mistura, T_N (°C)	Dosagem (%)	Pico de Plastificação, P_P (min)	Temperatura da massa, T_{TP} (°C)
CR160/160	160	160	10,4 ± 0,3	171,4 ± 1,1
CR160/165	160	165	6,5 ± 0,2	175,3 ± 1,1
CR170/160	170	160	4,0 ± 0,2	185,8 ± 0,3
CR170/165	170	165	3,1 ± 0,2	187,0 ± 0,3
CR180/160	180	160	2,5 ± 0,1	195,4 ± 0,5
CR180/165	180	165	2,0 ± 0,2	196,0 ± 0,4
CR190/160	190	160	1,6 ± 0,2	205,1 ± 0,3
CRM160/160	160	160	4,5 ± 0,2	165,3 ± 0,4
CRM170/165	170	165	2,0 ± 0,1	176,5 ± 0,9
CRM190/160	190	160	1,3 ± 0,1	193,4 ± 0,6

3.2.4 Usinagem e confecção de corpos de prova tipo DENT

A partir das placas conformadas por compressão, foram usinados corpos de prova retangulares 26 x 62 mm em fresa automática Roland Modelo MDX-540, conforme Figura 3.4. Posteriormente os corpos de prova do tipo DENT (tração com duplo entalhe) foram entalhados em equipamento fabricado pela empresa Precisa de forma a se obter oito (8) comprimentos de ligamento

diferentes (Tabela 3.3). O raio de curvatura da pré-trinca foi de $60\mu\text{m}$. Foi confeccionado e utilizado um adaptador para fixação dos corpos de prova $26 \times 62 \text{ mm}$ no entalhador Precisa, conforme a Figura 3.5, uma vez que o porta-amostra do equipamento foi projetado para corpos de prova de dimensões maiores.

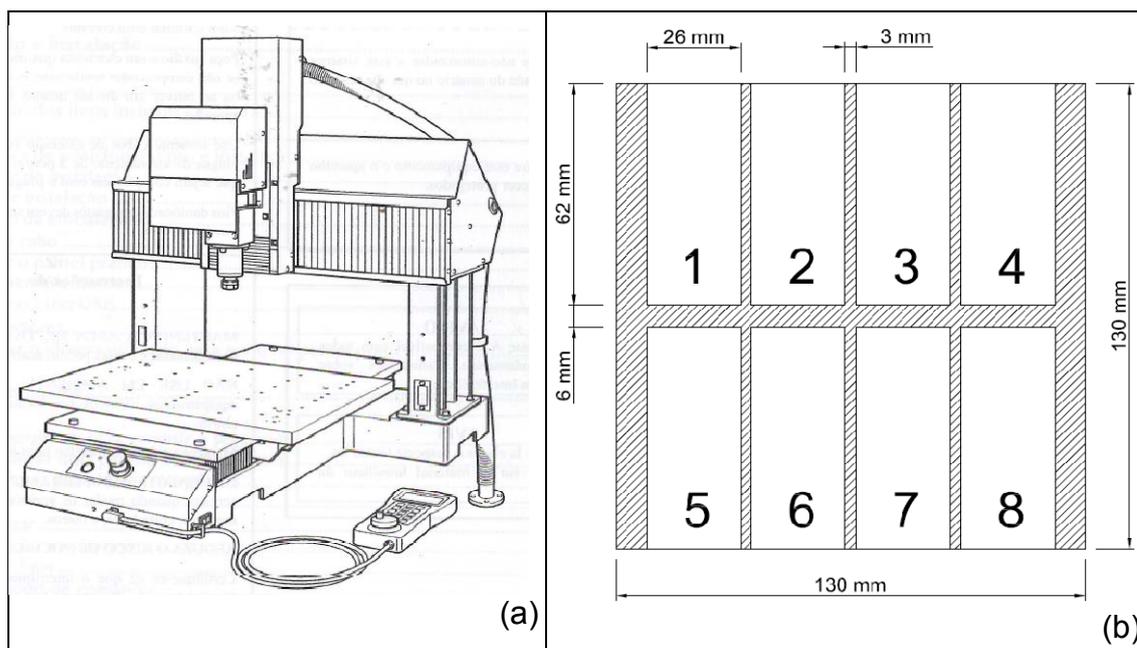


Figura 3.4 (a) Fresa automática Roland Modelo MDX-540 e (b) esquema de usinagem para obtenção dos corpos de prova de EWF.

A espessura dos corpos de prova foi de $2,5 \pm 0,3 \text{ mm}$ e a razão entre o comprimento de ligação e a espessura do corpo de prova (l/t) foi mantido entre 5,2 e 8,0 para garantir que o ensaio de EWF ocorresse no estado plano de tensão. O comprimento de ligação variou entre 13 e 20 mm para cada grau de gelificação (Tabela 3.3).

Os comprimentos de ligação de cada corpo de prova foram medidos através de microscopia óptica (Leica Microsystems, modelo MZ16A / IC3D), com câmera acoplada e software analisador de imagens (LAS - Leica Application Suite).

Tabela 3.3 Condições de ensaio de EWF para cada grau de gelificação.

Condição	Comprimento do ligamento "l" (mm)	Espessura do corpo de prova (mm)	Razão "l/t"
1	20	2,5	8,0
2	19	2,5	7,6
3	18	2,5	7,2
4	17	2,5	6,8
5	16	2,5	6,4
6	15	2,5	6,0
7	14	2,5	5,6
8	13	2,5	5,2

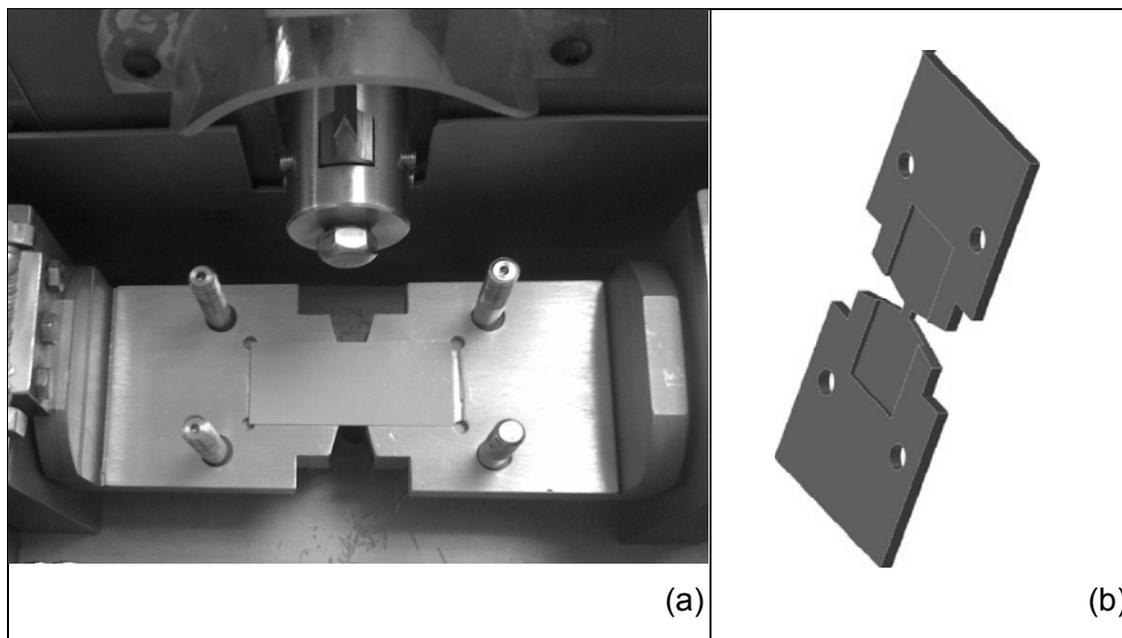


Figura 3.5 (a) porta-amostra do entalhador com adaptador para corpos de prova 26x62mm e (b) detalhe do adaptador.

3.2.5 Ensaio de tração para determinação do EWF

Todos os corpos de prova foram ensaiados, com tensão uniaxial até a fratura, em uma máquina universal de ensaio (ITW Inc., Instron 5581) com velocidade de deslocamento de 4 mm/min e temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$). A velocidade de ensaio foi suficientemente rápida para garantir viabilidade prática e suficientemente lenta para promover o escoamento total dos ligamentos antes da propagação da trinca. Empiricamente, uma taxa de deformação de $0,2 \text{ min}^{-1}$ é considerada adequada e foi utilizada neste trabalho [53].

As curvas de Força-Deslocamento (Figura 4.9) foram integradas para cada corpo de prova pelo próprio software do equipamento de ensaio (ITW Inc., Bluehill 3) para o cálculo do trabalho total de fratura (W_f). As superfícies de fratura dos corpos de prova tracionados para ensaio de EWF foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento Hitachi High-Technologies, modelo TM-1000, de 5kV.

3.2.6 Ensaio de tração uniaxial

As amostras foram ensaiadas de acordo com a norma ASTM D638 [54] em uma máquina universal de ensaio (ITW Inc., Instron 5581 e software Bluehill 3) para determinação do módulo de elasticidade em tração, tensão de escoamento e alongação na ruptura. Utilizou-se velocidade de deslocamento de 4 mm/min e temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$). Devido às pequenas dimensões dos corpos de prova (tipo V), não foi possível utilizar extensômetro.

Devido à limitação de material para confecção de corpos de prova, uma vez que as amostras também foram processadas em reômetro de torque e conformadas em placas de 130 x 130 x 2,5 mm por compressão, ensaiou-se cinco corpos de prova tipo V para cada amostra, usinados em fresa automática Roland Modelo MDX-540, como mostra a Figura 3.6.

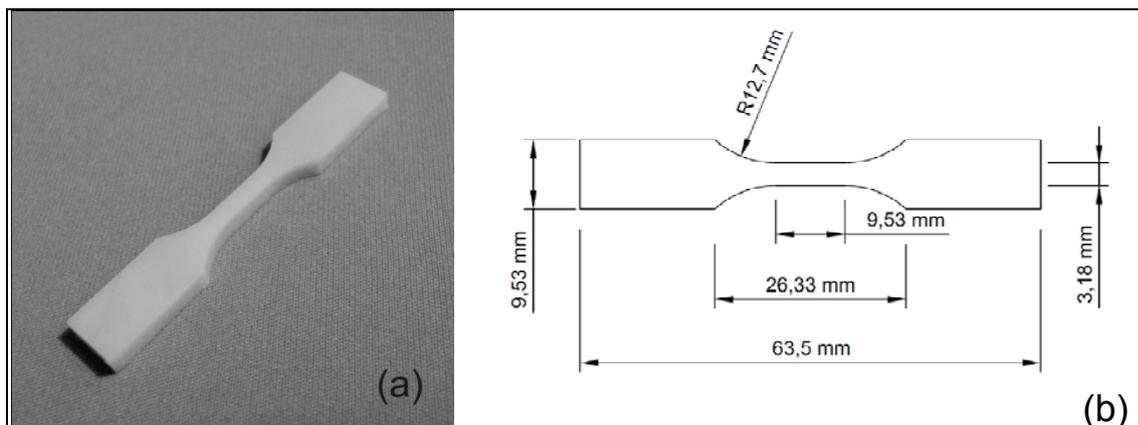


Figura 3.6 (a) corpo de prova para tração tipo V de acordo com a norma ASTM D638 [54] e (b) suas dimensões.

3.2.7 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O grau de gelificação para as amostras de PVC processadas nas diferentes condições e moldadas por compressão foi analisado pelo método de calorimetria exploratória diferencial (TA Instruments, modelo DSC TA2010). Amostras entre 17 e 20mg foram retiradas do interior das placas conformadas e ensaiadas conforme condições discutidas por Fillot e colaboradores [25] e padronizadas pela norma ISO 18373, partes 1 e 2 [38, 39]. O local de amostragem foi mantido constante, ao longo da espessura da placa e retirado com o auxílio de uma broca de pequeno diâmetro.

Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min, dentro de um intervalo entre 50 e 245°C e purga contínua de 50ml/min de gás nitrogênio. O fluxo elevado de purga e a taxa de aquecimento relativamente alta foram adotadas para evitar danos no equipamento gerado pela liberação de ácido clorídrico (HCl) oriunda da degradação térmica do PVC. Também foram adotados cuidados com a preparação das amostras, garantindo que o polímero estivesse em efetivo contato com a panela e a utilização de tampas furadas, para evitar indesejáveis inchaços com a liberação de gás, que causam grandes desvios nas medições.

As análises de DSC para cada condição de processamento foram executadas em duplicata, com a condição de que o limite máximo da diferença

entre as duas medidas de temperatura T_{DSC} fosse de 3°C [38]. Em casos quando a diferença extrapolava o limite máximo, um novo ensaio foi executado para confirmar se o desvio foi causado pelo procedimento experimental ou se foi intrínseco à amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da correlação entre o grau de gelificação e do trabalho essencial de fratura, principal objetivo deste trabalho, mas também permeará o processo utilizado para a obtenção das amostras, que resultou em diferentes graus de gelificação. As análises da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura e os resultados de tração uniaxial para determinação do módulo de rigidez e tensão de escoamento são complementares e também serão discutidos neste capítulo.

4.1 Processo de gelificação dos compostos de PVC e obtenção das amostras

Conforme foi descrito no item 3.2.2, todas as amostras foram obtidas através do processamento dos compostos de PVC, identificados como CR e CRM, em reômetro de torque e posterior moldagem por compressão. Nesta etapa, a temperatura nominal da câmara de mistura, T_N , e a dosagem de composto de PVC foram variadas controladamente. O tempo de processamento foi de 5 min para o composto CR e de 2 min para o composto CRM. A rotação dos misturadores foi controlada e mantida constante.

Analizando a Figura 4.1 e a Figura 4.2, que mostram os perfis de gelificação dos compostos em cada condição de temperatura e dosagem, verifica-se que tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da dosagem reduzem o tempo necessário para o composto atingir o pico de plastificação. O efeito da temperatura na cinética do processo de gelificação em reômetro de torque foi aderente aos resultados obtidos por Tomaszewska e colaboradores [32, 33], pois o aumento da temperatura proporciona maior difusão das moléculas e fusão dos cristalitos, facilitando o processo de transição entre o estado de fluxo particulado para o estado de fluxo viscoso. O efeito da dosagem proposto por Rodolfo e colaboradores [11] considera que a ocupação plena da câmara de mistura faz com que a elevada taxa de preenchimento do

volume disponível promova um nível de transferência de tensões de cisalhamento para o composto de PVC bastante eficiente, resultando em um processo de gelificação acelerado.

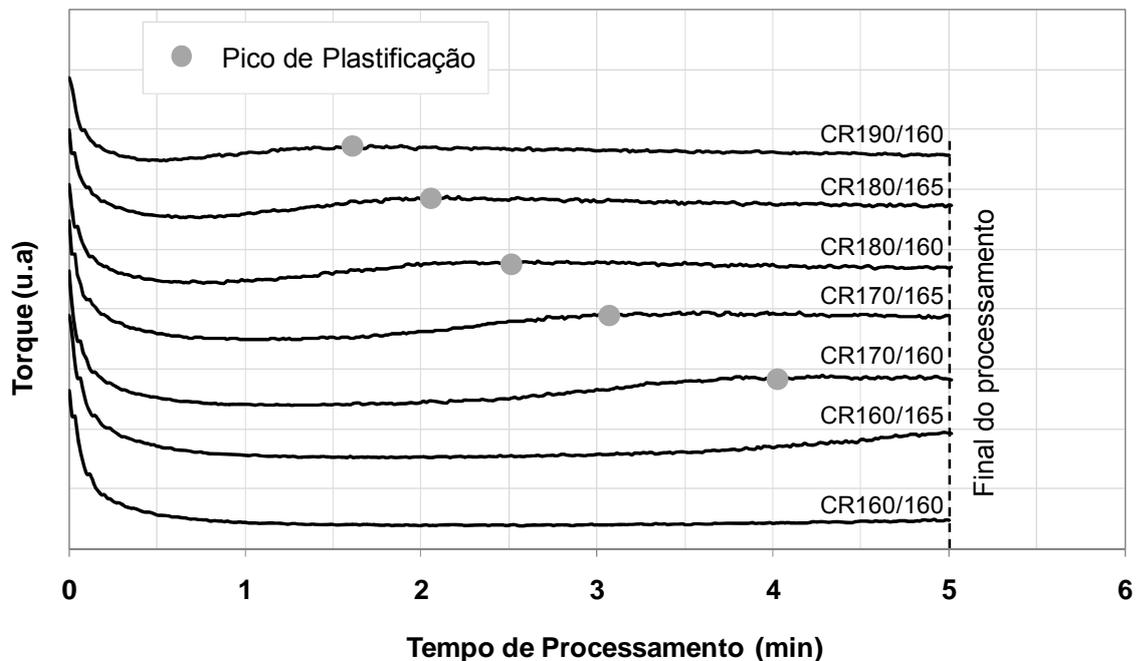


Figura 4.1 Tempos de plastificação dos compostos CR em diferentes condições de processamento em reômetro de torque. Prefixo corresponde à temperatura nominal T_N e sufixo corresponde à razão de preenchimento da câmara de mistura (%). Velocidade dos misturadores fixada em 50 RPM.

Além dos efeitos da temperatura e da dosagem, nota-se que a presença do polietileno clorado (CPE) na formulação CRM causou uma leve aceleração na cinética de gelificação e fusão dos compostos de PVC. Devido a sua natureza elastomérica, o CPE pode ter aumentando a eficiência da transferência de tensões de cisalhamento para as partículas de PVC. Por este motivo, fazem com que o composto de PVC como um todo gelifique mais rapidamente [11].

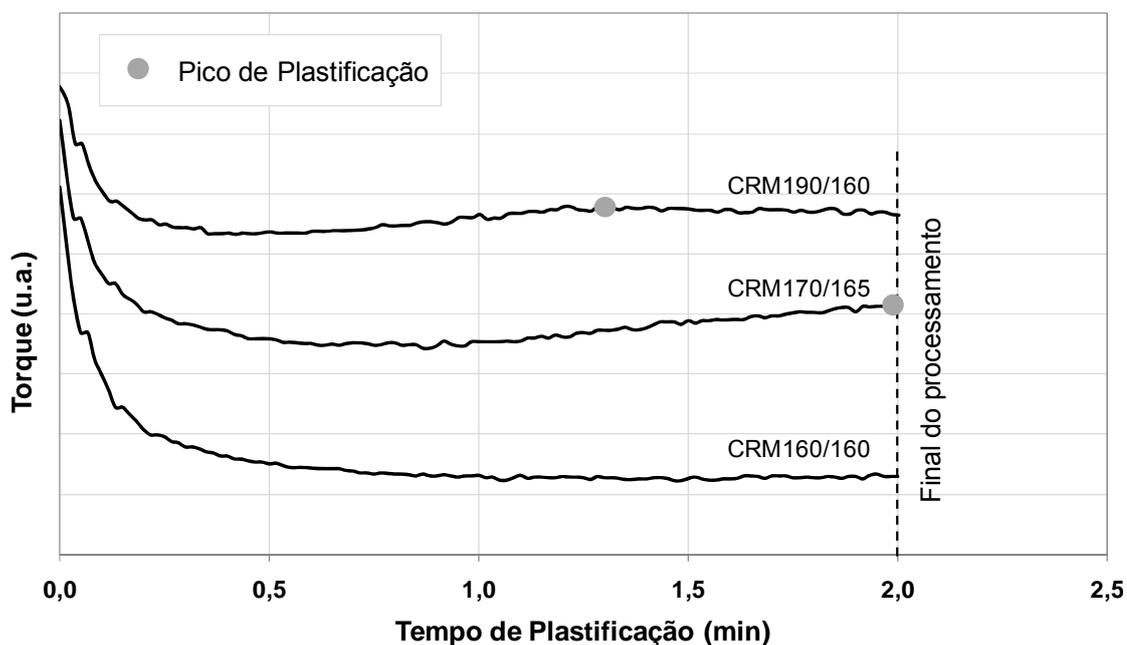


Figura 4.2 Tempos de plastificação dos compostos CRM em diferentes condições de processamento em reômetro de torque. Prefixo corresponde à temperatura nominal T_N e sufixo corresponde à razão de preenchimento da câmara de mistura (%). Velocidade dos misturadores fixada em 50 RPM.

O principal objetivo desta etapa de processamento foi a obtenção de amostras com graus de gelificação diversificados, dentro de um largo intervalo. A temperatura de processamento tem forte influência sobre o grau de gelificação do PVC, portanto a temperatura nominal da câmara, T_N , foi controlada e a temperatura da massa polimérica, T_{TP} , monitorada. A temperatura real de processamento foi obtida pela análise dos padrões de DSC utilizados para a determinação do grau de gelificação. A temperatura correspondente a região entre picos, ou seja, entre os picos endotérmicos H_A e H_B pode ser considerada como uma medida direta da temperatura máxima atingida pelo polímero no processamento, T_{DSC} . As temperaturas T_N , T_{TP} e T_{DSC} para as amostras CR e CRM estão listadas na Tabela 4.1.

A temperatura nominal T_N é facilmente configurada e controlada, mas a temperatura da massa polimérica, tanto a medida pelo termopar (T_{TP}) quanto à determinada pelos padrões de DSC (T_{DSC}), é normalmente superior a T_N

durante o processo de gelificação. Fenômeno conhecido como “aquecimento viscoso”, quando um material viscoelástico é deformado, uma parte do trabalho de deformação é convertida em energia térmica interna, resultando no aumento da temperatura [55]. À medida que a temperatura da câmara de mistura aumentou, a viscosidade do polímero reduziu e conseqüentemente o aquecimento viscoso também foi reduzido, explicando a convergência entre as temperaturas T_{DSC} e T_N . A Figura 4.3 mostra o comportamento da temperatura nominal da câmara de mistura T_N e as temperaturas de processamento medidas por termopar (T_{TP}) e por análise térmica DSC (T_{DSC}) para as amostras CR e dosagem de 160% na câmara de mistura.

Tabela 4.1 Temperatura nominal da câmara de mistura (T_N) e as temperaturas de processamento medidas por termopar (T_{TP}) e por análise térmica DSC (T_{DSC}).

Amostra	Temperatura nominal, T_N (°C)	Temperatura no termopar, T_{TP} (°C)	Temperatura real média, T_{DSC} (°C)
CR160/160	160	171,4 ± 1,1	174,8 ± 1,1
CR160/165	160	175,3 ± 1,1	172,9 ± 0,7
CR170/160	170	185,8 ± 0,3	179,1 ± 1,3
CR170/165	170	187,0 ± 0,3	171,5 ± 1,1
CR180/160	180	195,4 ± 0,5	189,8 ± 1,2
CR180/165	180	196,0 ± 0,4	187,5 ± 0,1
CR190/160	190	205,1 ± 0,3	193,3 ± 1,8
CRM160/160	160	165,3 ± 0,4	169,4 ± 0,6
CRM170/165	170	176,5 ± 0,9	175,8 ± 0,4
CRM190/160	190	193,4 ± 0,6	185,4 ± 0,8

A temperatura T_{TP} é ligeiramente superior a T_{DSC} e o efeito pode ser explicado devido ao fato do termopar estar acoplado a superfície da câmara de mistura. Tomaszewska e colaboradores [30] analisaram compostos de PVC processado em reômetro de torque e observaram que amostras retiradas da

superfície e do interior da massa processada possuíam graus de gelificação distintos, com a superfície mais gelificada devido à maior temperatura atingida.

Durante o processo de moldagem por compressão para conformar o composto de PVC processado em placas, descrito no item 3.2.2, utilizaram-se temperaturas 2°C abaixo da temperatura T_{TP} para se manter a temperatura constante durante todo o processamento e evitar gelificação adicional durante a prensagem. Entretanto, como a temperatura real T_{DSC} do composto foi ligeiramente menor que a temperatura T_{TP} , pode ter ocorrido gelificação adicional durante o processo de prensagem.

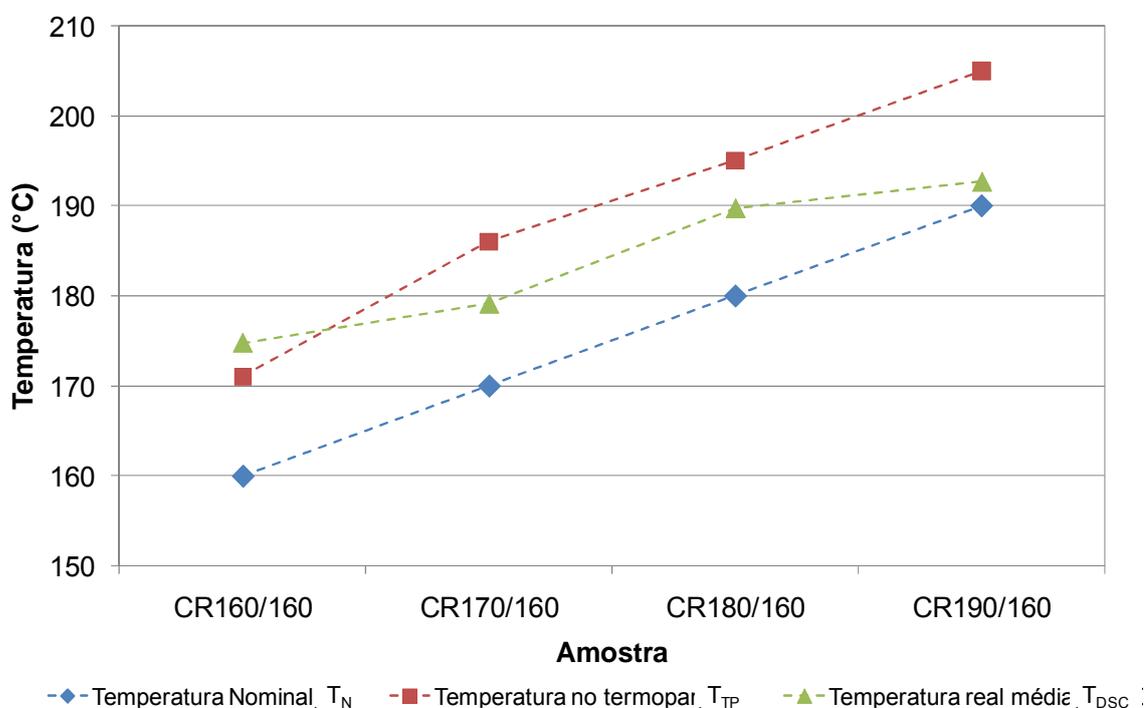


Figura 4.3 Comportamento da temperatura T_N e as temperaturas de processamento medidas por termopar (T_{TP}) e por análise térmica DSC (T_{DSC}).

4.2 Análise do grau de gelificação das amostras através de DSC

Após o processo de conformação por compressão, as placas do composto de PVC foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial para avaliar o grau de gelificação atingido no processamento. A partir da

integração dos picos endotérmicos correspondentes à fusão das cristalinidades secundária e primária, obtiveram-se as entalpias de fusão H_A e H_B respectivamente. Os limites de integração foram definidos a partir das conclusões de Fillot e colaboradores [25]: para entalpia H_A a integração limitou-se ao início do pico A, em torno de 110°C , e início do pico B. Para a entalpia H_B a integração limitou-se ao início do pico B e ao ponto correspondente a 230°C .

Como recomendado pela norma ISO 18373-2 [39], as entalpias H_A e H_B foram ajustadas em função das proporções de PVC presentes nos compostos CR e CRM. A Figura 4.4 e a Figura 4.5 mostram os padrões de DSC para as amostras CR e CRM respectivamente e os padrões individuais podem ser consultados no apêndice A.

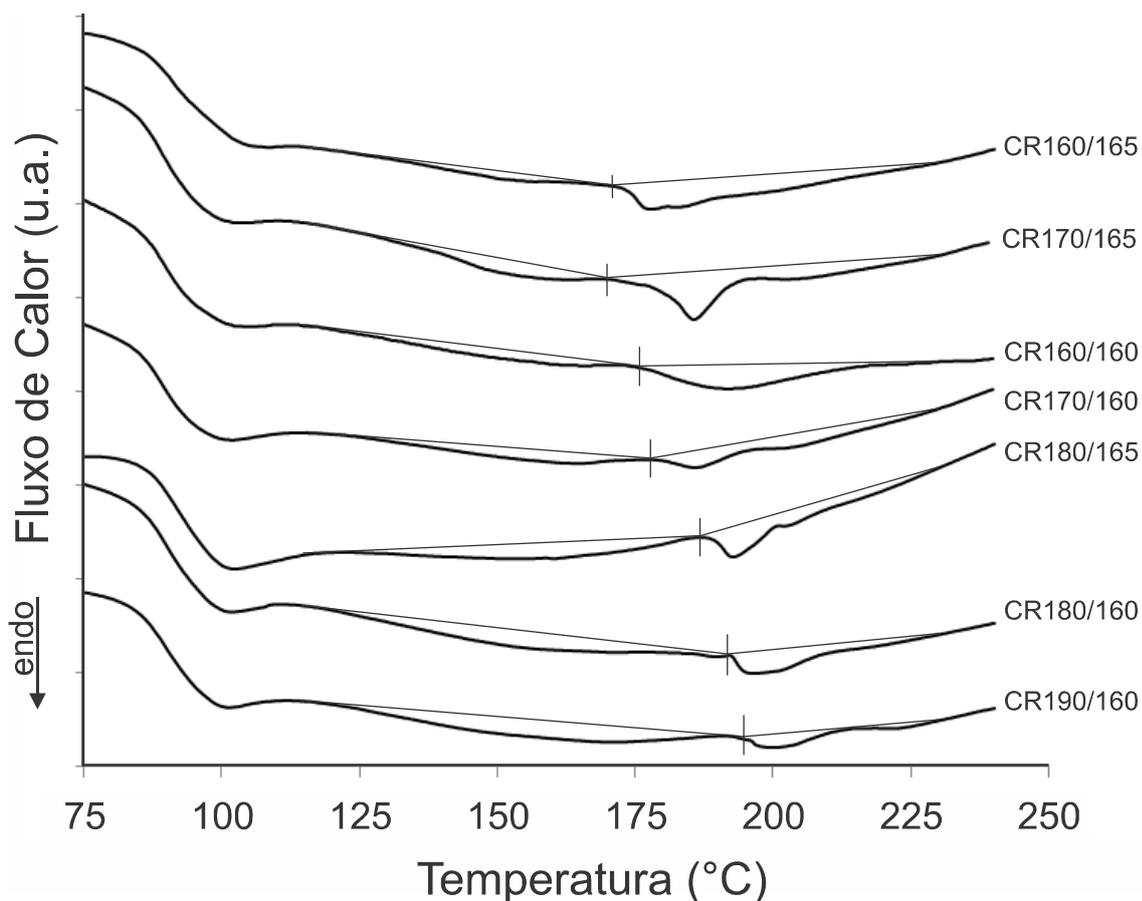


Figura 4.4 Padrões de DSC das amostras CR.

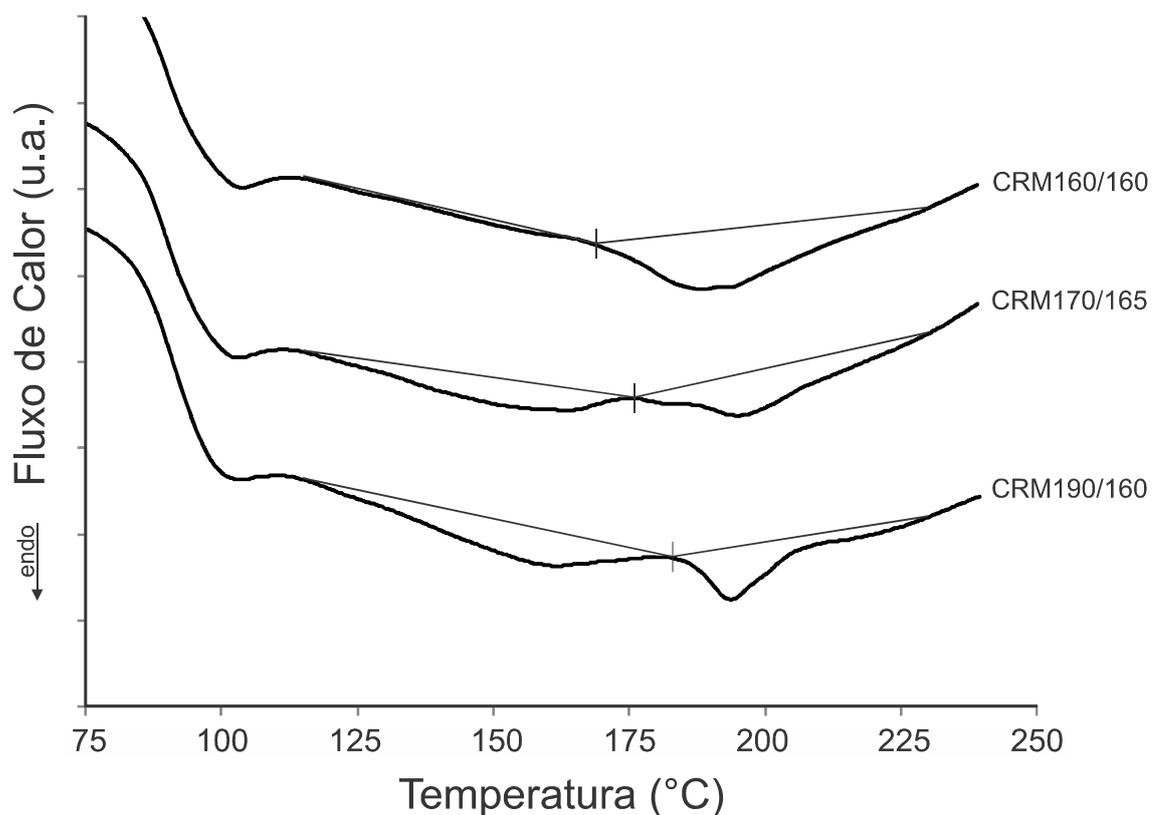


Figura 4.5 Padrões de DSC das amostras CRM.

O grau de gelificação para cada condição de processamento foi obtido a partir da equação 2.1, proposta por Potente e colaboradores [37], e que considera as entalpias de fusão H_A e H_B no cálculo. Os resultados das análises de DSC estão listados na Tabela 4.2.

Embora o aumento da dosagem na câmara de mistura tenha reduzido o tempo para atingir o pico de plastificação (Tabela 3.2), os compostos de PVC processados nessas condições apresentaram graus de gelificação inferiores àquelas processadas com dosagem menor. As temperaturas reais T_{DSC} atingidas durante o processamento têm influência direta na gelificação e também atingiram valores menores para condições de alta dosagem, explicando a redução no grau de gelificação. O tempo de processamento foi fixado em cinco 5 min e 2 min para as amostras CR e CRM, respectivamente. Comparando-se duas condições de processamento onde somente a massa de composto de PVC variou, as maiores massas tiveram o mesmo tempo para receberem energia termomecânica do reômetro de torque que as amostras

com menores massas, o que pode ter ocasionado a redução da temperatura real de processamento T_{DSC} .

A reorganização da cristalinidade primária, fundida durante o processamento, e conhecida como cristalinidade secundária é diretamente proporcional a entalpia de fusão H_A . Com o aumento da temperatura de processamento, a entalpia H_A também aumentou, confirmando o aumento da cristalinidade secundária [25, 36]. A Figura 4.6 e a Figura 4.7 mostram a evolução do grau de gelificação e da entalpia da cristalinidade secundária H_A das amostras CR e CRM em função da temperatura real de processamento T_{DSC} .

Tabela 4.2 Resultados das análises de DSC. Temperatura T_{DSC} , entalpias de fusão H_A e H_B e grau de gelificação.

Amostra	Temperatura real média, T_{DSC} (°C)	Entalpia de fusão média, H_A (J/g)	Entalpia de fusão média, H_B (J/g)	Grau de gelificação médio (%)
CR160/160	174,8 ± 1,1	0,88 ± 0,16	2,51 ± 0,67	27 ± 1,4
CR160/165	172,9 ± 0,7	0,41 ± 0,07	2,29 ± 0,45	16 ± 0,0
CR170/160	179,1 ± 1,3	1,45 ± 0,67	2,28 ± 1,17	41 ± 1,4
CR170/165	171,5 ± 1,1	0,61 ± 0,11	2,26 ± 0,54	22 ± 0,7
CR180/160	189,8 ± 1,2	2,18 ± 0,57	1,18 ± 0,05	66 ± 4,0
CR180/165	187,5 ± 0,1	1,33 ± 0,27	1,51 ± 0,24	49 ± 0,7
CR190/160	193,3 ± 1,8	1,85 ± 0,61	0,70 ± 0,13	74 ± 2,1
CRM160/160	169,4 ± 0,6	0,05 ± 0,03	3,59 ± 0,40	2 ± 0,7
CRM170/165	175,8 ± 0,4	1,27 ± 0,10	1,92 ± 0,13	42 ± 0,0
CRM190/160	185,4 ± 0,8	1,64 ± 0,08	1,49 ± 0,07	55 ± 0,0

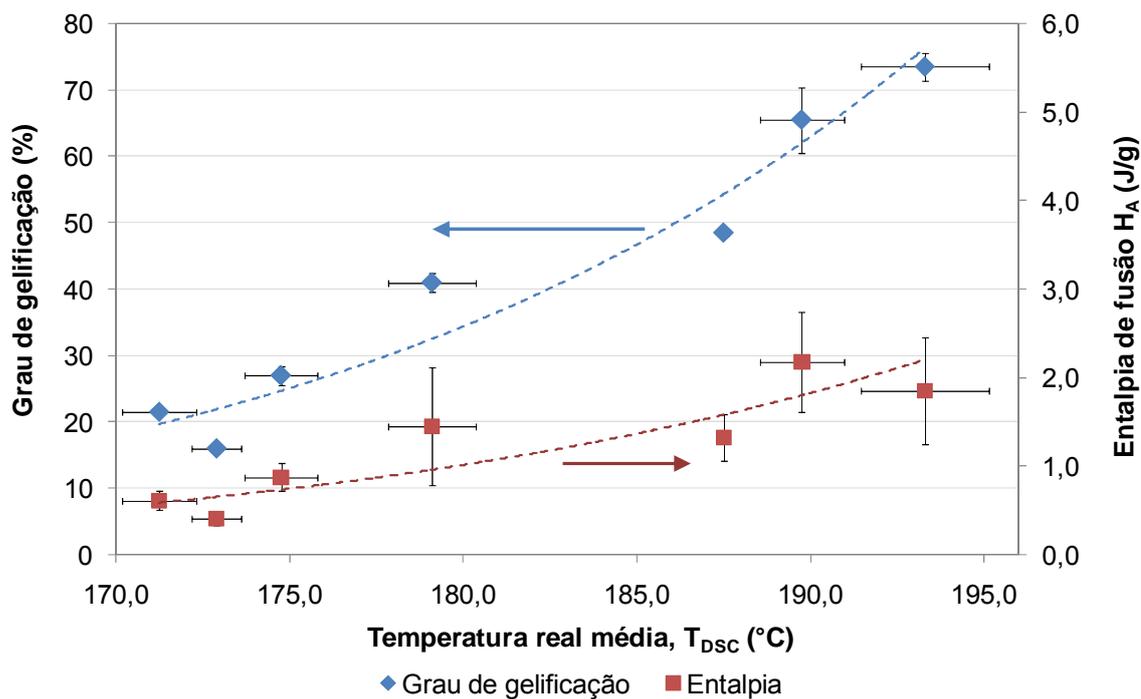


Figura 4.6 Evolução do grau de gelificação e da entalpia H_A das amostras CR em função da temperatura real de processamento T_{DSC} .

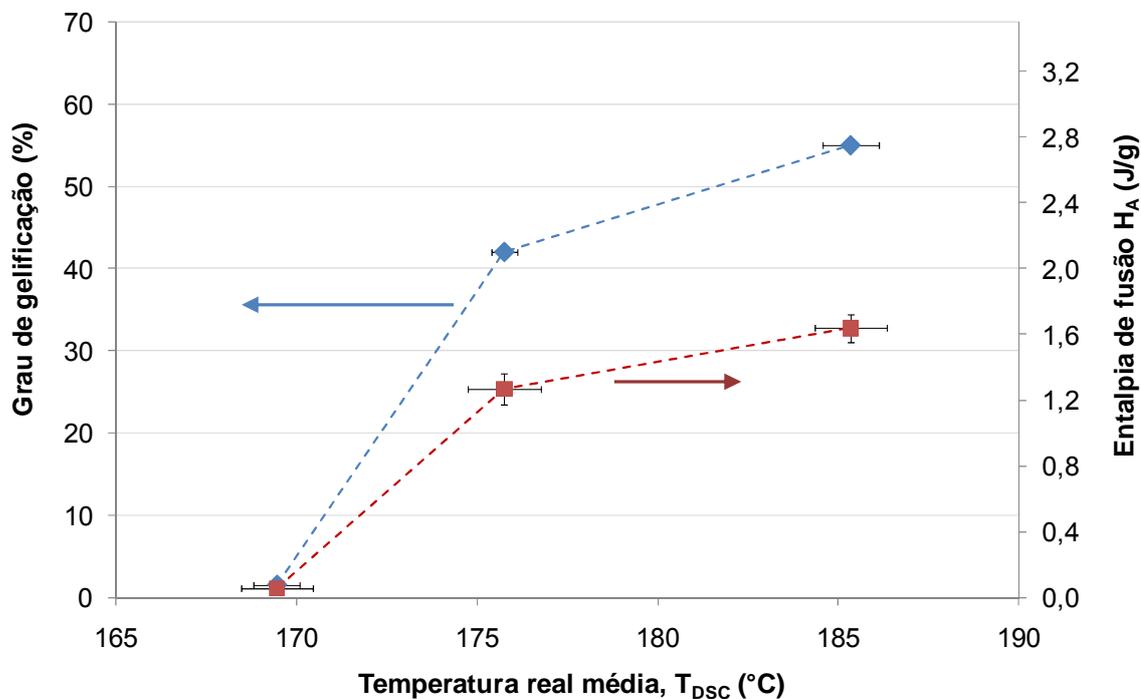


Figura 4.7 Evolução do grau de gelificação e da entalpia H_A das amostras CRM em função da temperatura real de processamento T_{DSC} .

O principal objetivo desta etapa foi atingido para as amostras preparadas a partir do composto CR, uma vez que se obtiveram placas com grau de gelificação entre 16 e 74%. De acordo com a literatura [12, 40] o grau de gelificação ótimo, que confere melhores propriedades mecânicas ao PVC rígido, está dentro desta faixa. Para as amostras preparadas a partir do composto CRM se obtiveram placas com grau de gelificação entre 2 e 55%, o que impossibilitou a determinação do grau ótimo de gelificação.

4.3 Análise do trabalho essencial de fratura (EWF)

O trabalho total de fratura, W_f , foi obtido a partir da integração das curvas de força-deslocamento para cada corpo de prova tracionado, como mostra a Figura 4.9. A partir de W_f , o trabalho total de fratura específico, w_f , foi facilmente calculado utilizando a espessura, t , e o comprimento de ligamento, l ($w_f = W_f / l.t$). De acordo com a equação 2.4, foi calculada para cada amostra a regressão linear de w_f em função do comprimento de ligamento para obtenção do trabalho essencial de fratura específico, w_e , e o parâmetro βw_p , correspondentes ao coeficiente linear e ao coeficiente angular da equação, respectivamente. Adicionalmente, foi calculado o coeficiente de determinação, R^2 , que quantifica e qualifica o ajuste da regressão linear aos pontos. A Figura 4.8 exemplifica a obtenção da regressão linear $w_f = 11,83 + 7,272 \cdot l$, bem ajustada aos pontos ($R^2 = 96,1\%$), para a amostra CR180/160, sendo que $w_e = 11,83 \text{ kJ/m}^2$ e o parâmetro $\beta w_p = 7,272 \text{ MJ/m}^3$.

Para cada amostra foram ensaiados aproximadamente 48 corpos de prova, considerado um universo amostral suficientemente representativo para a análise de regressão linear. Para reduzir os desvios inerentes ao procedimento de ensaio de EWF e à própria obtenção das amostras, foram utilizados alguns critérios para a exclusão de corpos de prova que possam ter apresentado valores incoerentes de w_f .

Inicialmente foi utilizado o critério das tensões máximas para garantir que os ensaios de EWF tenham ocorrido no estado plano de tensão, mesmo

para os comprimentos de ligamento menores. As tensões de escoamento registradas durante o ensaio aumentaram com a redução dos ligamentos, que reflete a mudança do estado de tensão. Como método prático [53], foi calculada a tensão de escoamento média de todos os corpos de prova, σ_m , e todos aqueles que apresentaram uma tensão de escoamento, σ_e , maior que $1,1\sigma_m$ foram desconsiderados na análise de EWF.

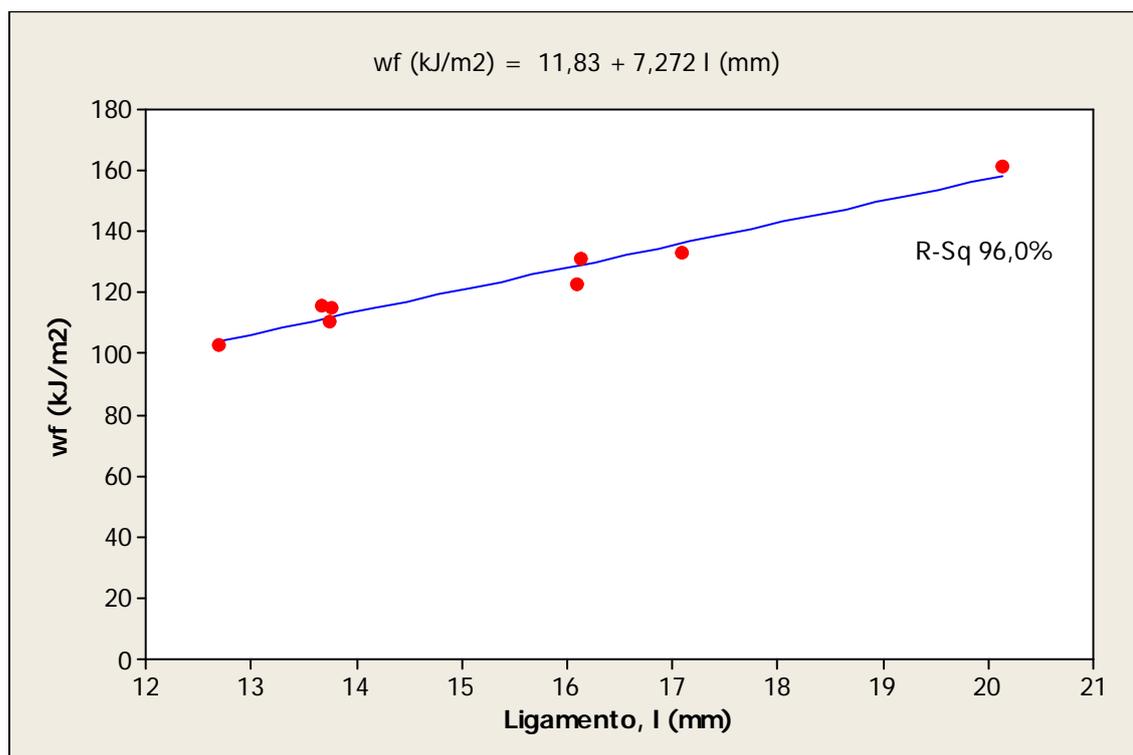


Figura 4.8 Regressão linear para a correlação entre w_f e o comprimento de ligamento l para a amostra CR180/160.

O segundo critério utilizado foi a análise das curvas de força-deformação para a inclusão ou exclusão dos corpos de prova na análise de EWF. As amostras que apresentaram escoamento na região do ligamento antes da propagação da trinca apresentam curvas de força-deformação com formato típico, como mostrado na Figura 4.9. As amostras CR180/165, CR180/160, CR190/160 e CRM190/160 apresentaram alto escoamento antes da propagação da trinca, portanto corpos de prova que não obtiveram curvas com o formato típico também foram desconsiderados na análise de EWF. Este

critério não foi utilizado para as amostras CR160/160, CR160/165, CR170/160, CR170/165, CRM160/160 e CRM170/165, pois não apresentaram escoamento na região do ligamento e romperam de forma essencialmente frágil. A Figura 4.10 e a Figura 4.11 ilustram as regiões de fratura para as amostras CR e CRM.

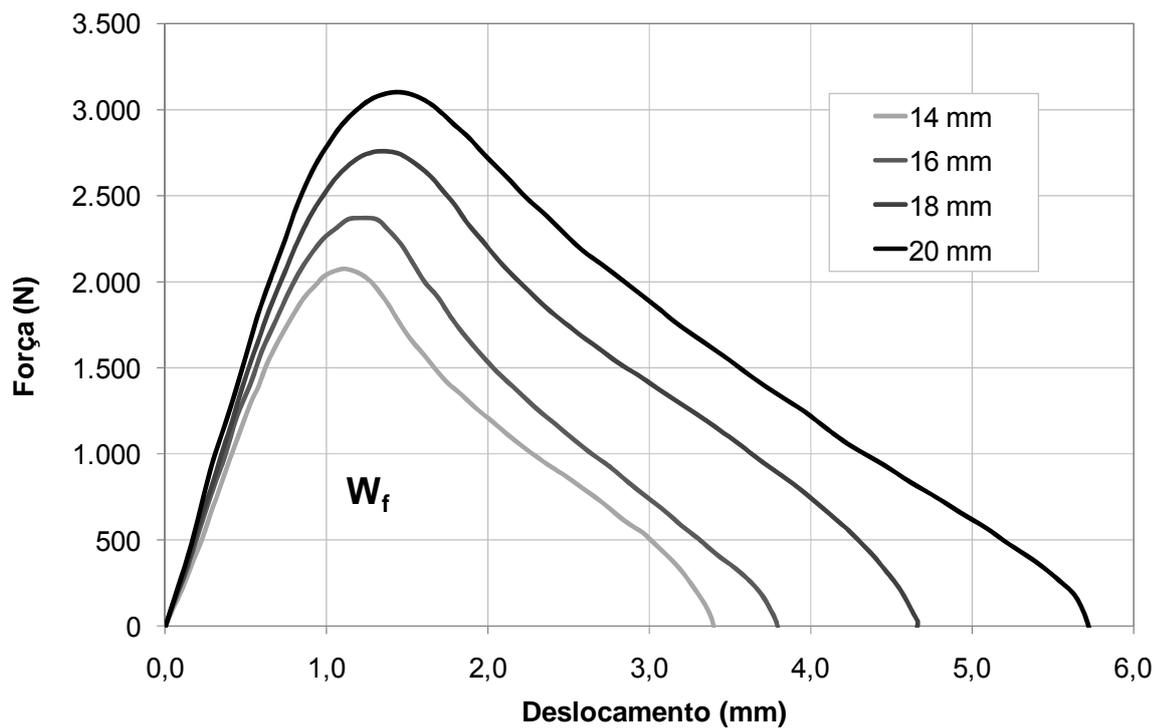


Figura 4.9 Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 4 mm/min para amostra CR190/160.

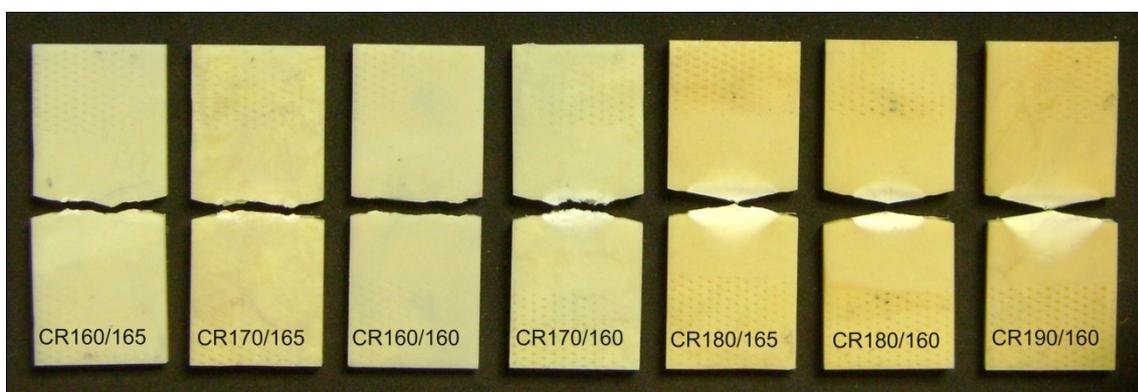


Figura 4.10 Corpos de prova fraturados para análise de EWF das amostras CR.

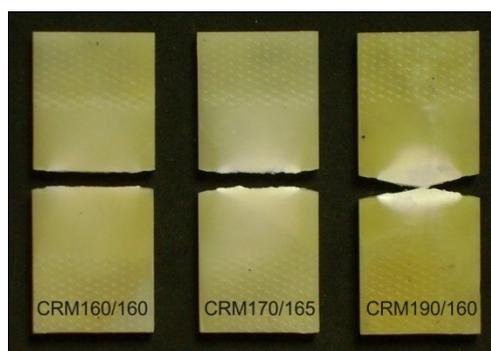


Figura 4.11 Corpos de prova fraturados para análise de EWF das amostras CRM.

O último critério utilizado para a análise de regressão linear foi determinar o intervalo de confiança, com 95% de certeza, para os pontos que passaram nos critérios de tensão máxima e análise da curva força-deformação, com a utilização de software estatístico (Minitab versão 16, Minitab Inc.). A Figura 4.12 exemplifica o tratamento estatístico para a amostra CR180/160.

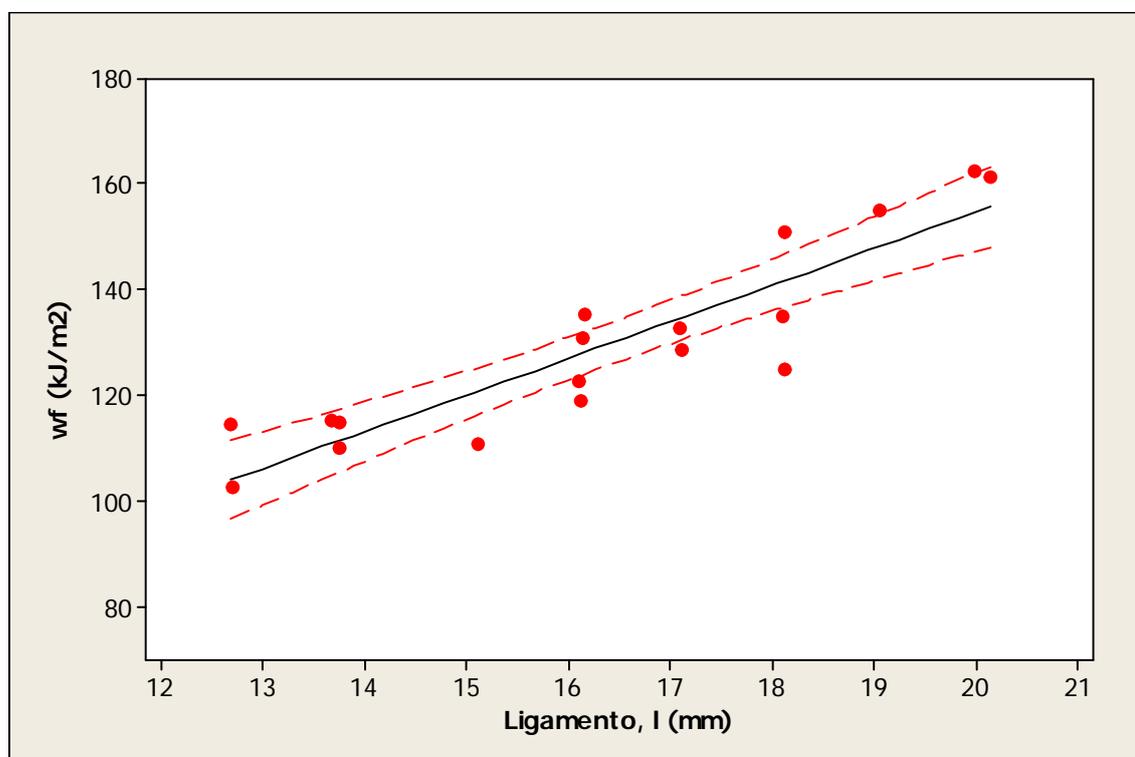


Figura 4.12 Análise de intervalo de confiança, com 95% de certeza, para a amostra CR180/160.

As duas bandas adjacentes à regressão linear, representada pela linha contínua, e delimitadas pelas linhas tracejadas representam o intervalo de confiança, com 95% de certeza. Todos os pontos fora desse intervalo foram desconsiderados em uma segunda análise de regressão linear, que resultou na equação mostrada na Figura 4.8. As análises de intervalo de confiança e de regressão linear para as demais amostras são apresentadas no apêndice B.

As análises de regressão linear apresentaram ajustes aos pontos, calculados pelo R^2 , melhores para amostras que apresentaram modo de fratura dúctil, com exceção da amostra CR180/165 que apresentou valores abaixo de 90%. As amostras que apresentaram modo de fratura frágil apresentaram valores de R^2 menores e a variabilidade pode ser inerente ao próprio modo de falha. É esperado que para amostras com modo de fratura puramente frágil, a energia essencial específica, w_e , seja independente do comprimento do ligamento. Portanto é razoável sugerir que amostras que apresentem modo de fratura misto, mas essencialmente frágil, reflitam em baixa correlação entre w_e e o comprimento de ligamento, l .

Os resultados de trabalho essencial de fratura específico, w_e , e o parâmetro βw_p para todas as amostras estão sumarizados na Tabela 4.3. A partir destes resultados e dos resultados de grau de gelificação, é possível avaliar a correlação entre as condições de processamento do composto CR e suas propriedades mecânicas. O parâmetro βw_p , que é relacionado à deformação plástica do material é fortemente dependente do grau de gelificação das amostras, como mostra a Figura 4.13. Também é evidente a forte correlação entre o trabalho essencial de fratura e o grau de gelificação das amostras CR, como mostram a Figura 4.14.

Embora uma avaliação mais aprofundada tenha sido comprometida devido a pouca amostragem, com somente 3 níveis de gelificação, ainda foi possível verificar uma significativa correlação entre o trabalho essencial de fratura, o parâmetro βw_p e o grau de gelificação das amostras CRM, como mostra a Figura 4.15.

Tabela 4.3 Resultados de grau de gelificação, trabalho essencial de fratura específico, w_e , e parâmetro βw_p .

Amostra	Grau de gelificação (%)	w_e (kJ/m ²)	βw_p (MJ/m ³)
CR160/160	27 ± 1,4	6,2	0,05
CR160/165	16 ± 0,0	2,0	1,36
CR170/160	41 ± 1,4	18,2	1,46
CR170/165	22 ± 0,7	1,6	2,50
CR180/160	66 ± 4,0	11,8	7,27
CR180/165	49 ± 0,7	20,4	6,39
CR190/160	74 ± 2,1	5,7	7,49
CRM160/160	2 ± 0,7	4,8	0,23
CRM170/165	42 ± 0,0	19,9	0,63
CRM190/160	55 ± 0,0	8,1	7,70

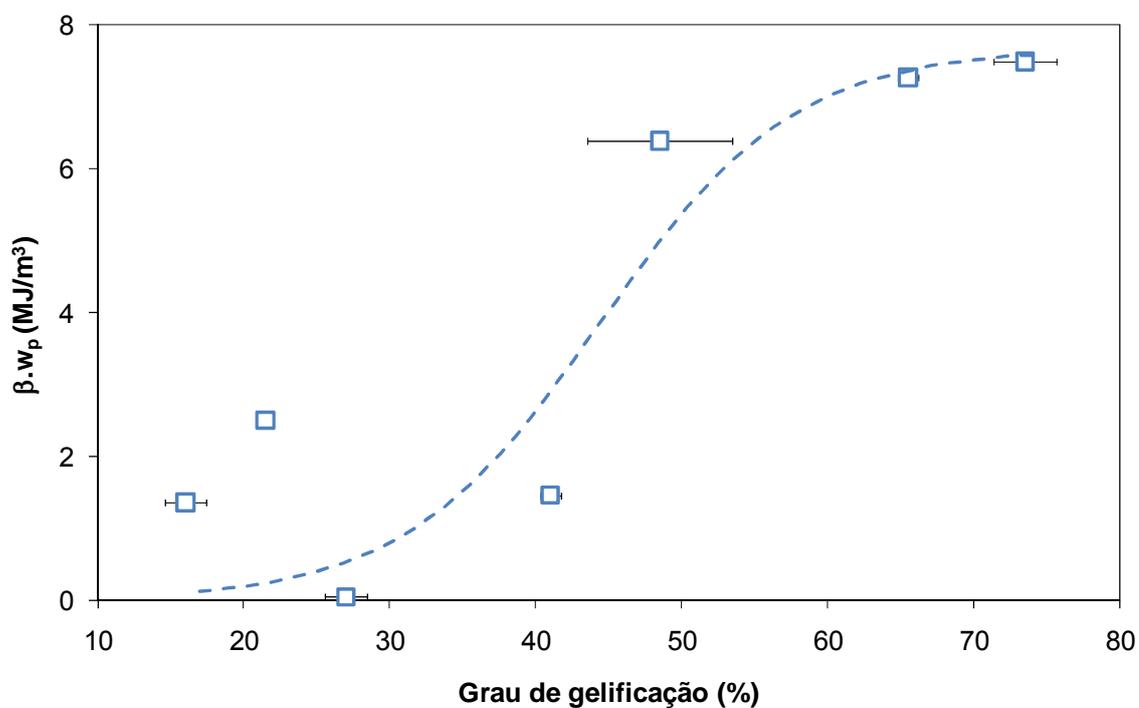


Figura 4.13 Correlação entre o grau de gelificação e o parâmetro βw_p para as amostras CR.

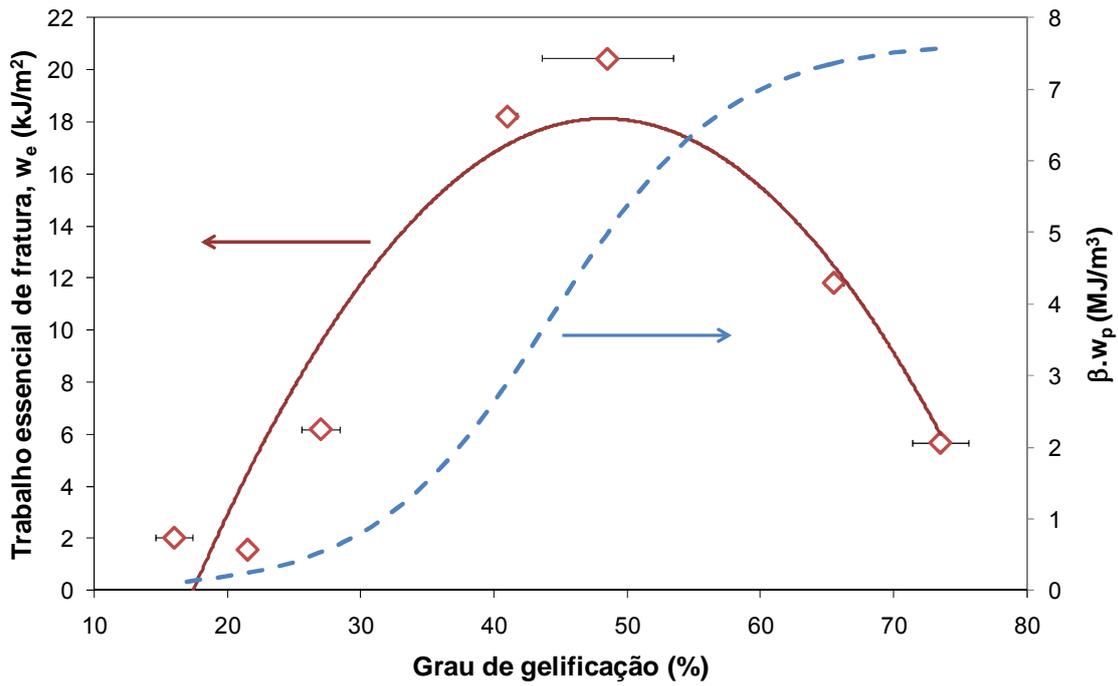


Figura 4.14 Correlação entre o grau de gelificação e o trabalho essencial de fratura específico (w_e) para as amostras CR.

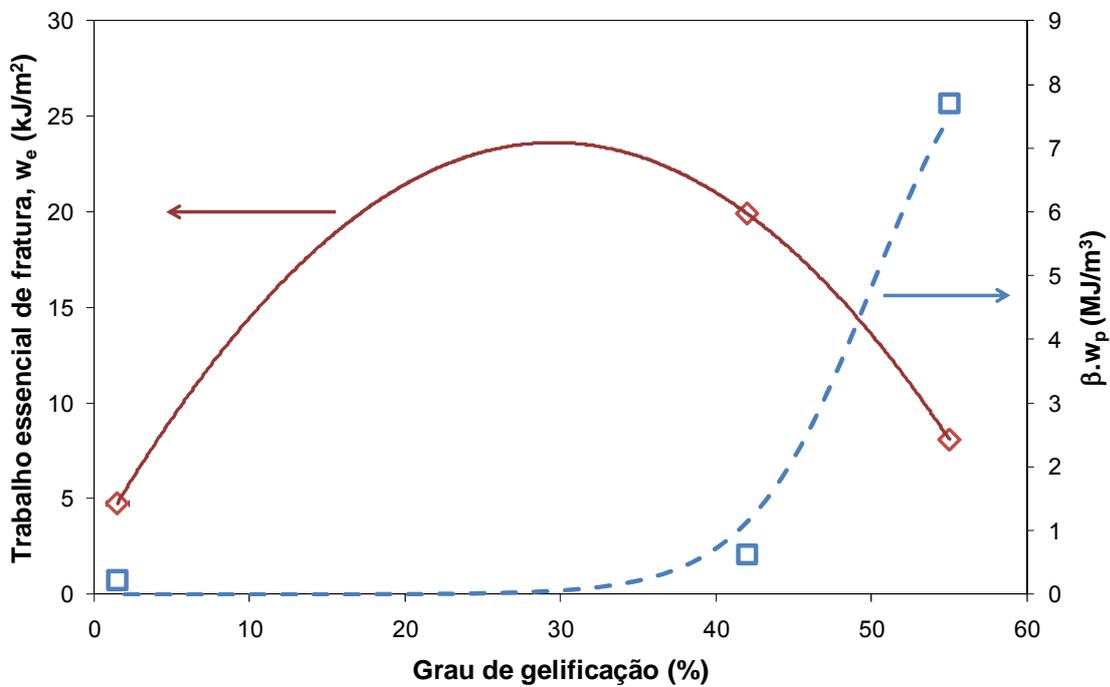


Figura 4.15 Correlação entre o grau de gelificação, o trabalho essencial de fratura específico (w_e) e o parâmetro βw_p para as amostras CRM.

As amostras CR180/160, CR180/165, CR190/160 e CRM190/160 mostraram valores de parâmetro β_{wp} relativamente altos, entre 6,39 e 7,70 MJ/m³. O parâmetro β_{wp} é dependente da deformação plástica e da geometria do corpo de prova [46] e de acordo com os valores obtidos para essas amostras, com a Figura 4.10 e a Figura 4.11, elas apresentaram modo de fratura dúctil durante o processo de ruptura, com alta deformação plástica ao redor da fratura.

As amostras CR160/160, CR160/165, CR170/160, CR170/165, CRM160/160 e CRM170/165 mostraram valores do parâmetro β_{wp} relativamente baixo, entre 0,50 e 2,50 MJ/m³, pois o modo de fratura dúctil não prevaleceu durante o ensaio de tração. Na verdade, pode-se verificar que essas amostras apresentaram fratura essencialmente frágil ou com pouca deformação, como mostra a Figura 4.10 e a Figura 4.11. A análise das superfícies de fratura por MEV também evidenciaram o modo de fratura frágil dessas amostras, sem a presença de delaminações (Figura 4.16 e Figura 4.18).

Ingham [56] analisou o trabalho essencial de fratura para amostras de tubos de PVC tenacificado com modificador de impacto MBS. Amostra com baixo teor de MBS apresentou fratura essencialmente frágil, claramente identificada pela análise de EWF e refletindo em baixo valor de β_{wp} . Ingham sugeriu que o método de análise de EWF aparenta distinguir melhor os materiais que exibem um modo de fratura misto, dúctil e frágil, que as análises baseadas na LEFM.

Portanto, é possível afirmar que o modo de fratura do composto CR possui uma transição de frágil para dúctil ao atingir um grau de gelificação entre 40 e 50%, nas condições de ensaio utilizadas. A amostra CR170/160, gelificada a 41%, apresenta um modo de fratura misto. Analisando a Figura 4.17a, nota-se que a superfície de fratura já apresenta regiões com alta delaminação mas ainda com uma baixa deformação plástica, refletindo em um baixo β_{wp} de 1,46 MJ/m³. Para amostras CR com grau de gelificação em torno de 50% nota-se um aumento expressivo do parâmetro β_{wp} devido à alta deformação plástica ao redor da fratura. A Figura 4.19 e a Figura 4.20 mostram

as matrizes com alto grau de delaminação das amostras CR180/160, CR180/165 e CR190/160.

Verifica-se que a transição do modo de fratura frágil-dúctil para as amostras CRM também ocorre no intervalo de grau de gelificação entre 40 e 50%. Embora nenhum efeito significativo do modificador de impacto CPE na capacidade de deformação plástica da matriz e consequentemente no parâmetro β_{w_p} tenha sido observado, se faz necessário um estudo mais aprofundado.

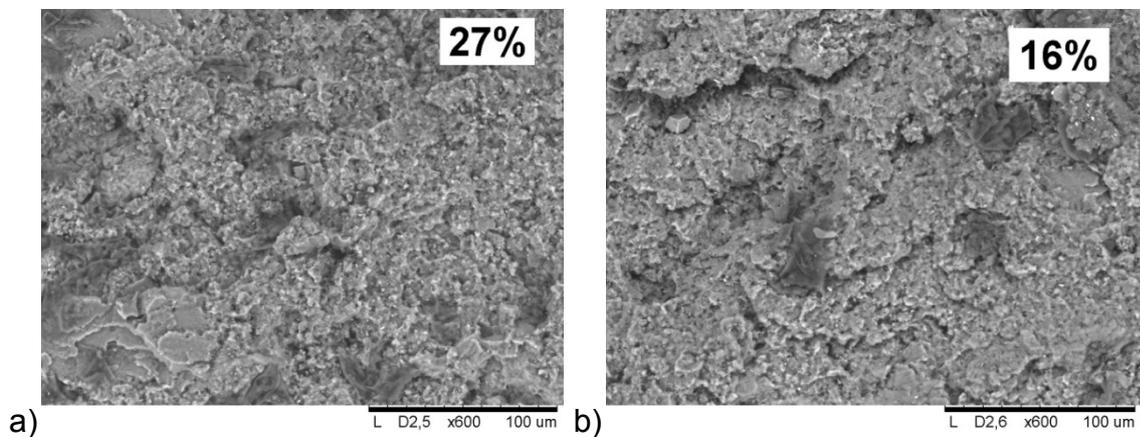


Figura 4.16 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR160/160 e (b) CR160/165. Ampliação de 600x.

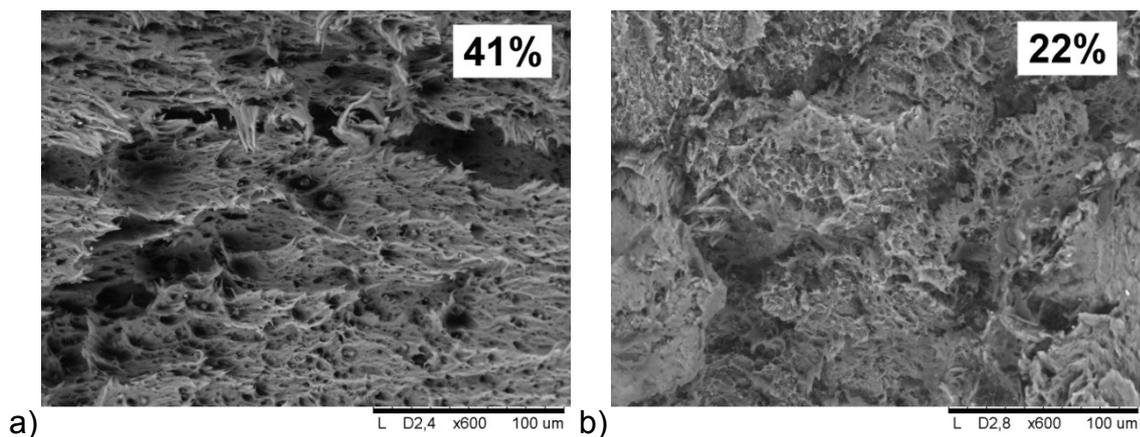


Figura 4.17 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR170/160 e (b) CR170/165. Ampliação de 600x.

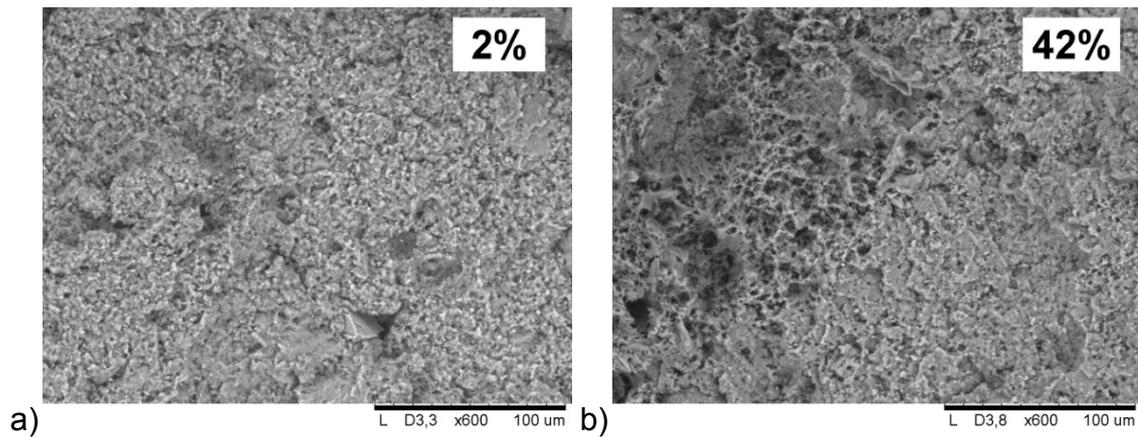


Figura 4.18 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CRM160/160 e (b) CRM170/165. Ampliação de 600x.

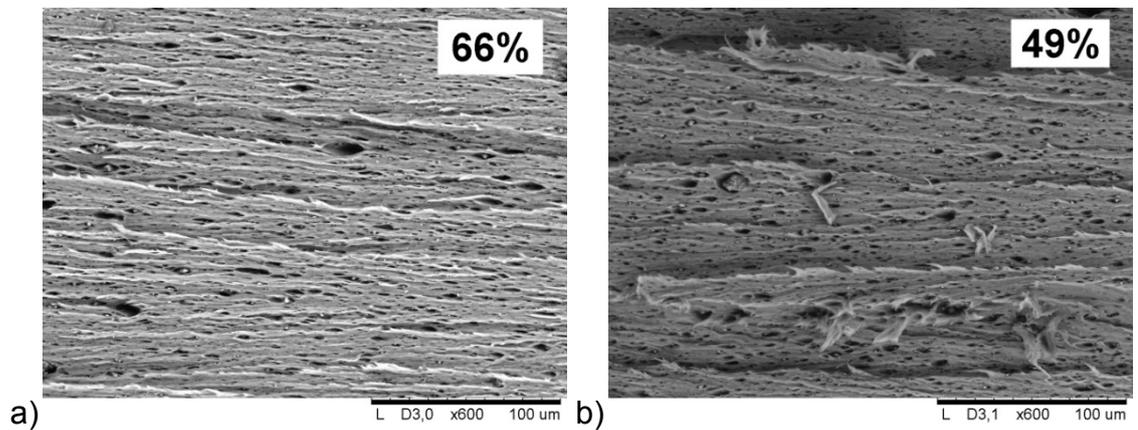


Figura 4.19 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR180/160 e (b) CR180/165. Ampliação de 600x.

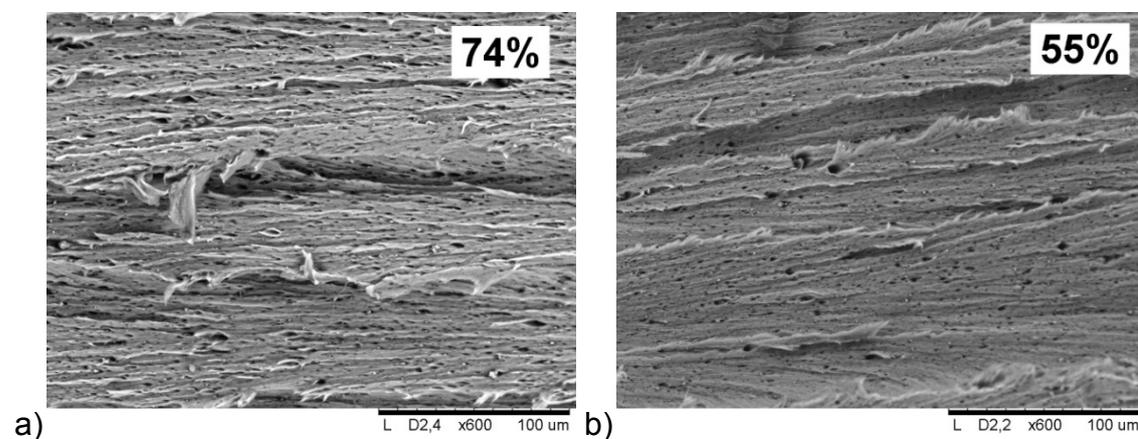


Figura 4.20 MEV das superfícies de fratura das amostras (a) CR190/160 e (b) CRM190/160. Ampliação de 600x.

As amostras CR com grau de gelificação excessivamente elevado ou excessivamente baixo apresentam valores de w_e menores quando comparados com amostras com grau de gelificação intermediários. A partir da Figura 4.14 é possível prever que o composto CR apresenta um pico ótimo de trabalho essencial de fratura específico w_e em torno de 50% e aderente à literatura, que tem reportado que a tenacidade máxima para compostos de PVC rígido corresponde a uma faixa de gelificação entre 50 e 60% utilizando outras técnicas de medição, tais como resistência ao impacto Charpy e impacto de dardo [12, 40, 57].

Os valores de w_e sofreram uma queda brusca para as amostras CR180/160 e CR190/160, com grau de gelificação 66 e 74%. De acordo com Kuriyama e colaboradores [40], o PVC rígido com grau de gelificação excessivo não possui partículas primárias remanescentes dispersas na matriz polimérica e a propagação da trinca consome menos energia que PVC com grau de gelificação intermediário. Benjamin [57] também reportou que amostras de tubos de PVC excessivamente gelificados, acima de 90%, apresentaram modo de fratura totalmente frágil e análises de MEV mostraram superfícies fraturadas sem qualquer vestígio de delaminação ou cavitação. Entretanto, a Figura 4.19a e a Figura 4.20 mostram que as superfícies de fratura das amostras CR180/160 e CR190/160 apresentaram alto nível de cavitação e delaminação, uma vez que não atingiram um nível de gelificação extremo, ao ponto da matriz apresentar fratura frágil.

Os valores de w_e para as amostras CR160/160, CR160/165 e CR170/165 foram muito baixos e de acordo com o grau de gelificação também muito baixo, a densidade de enroscos intermoleculares é deficiente [58] e a propagação da trinca consome pouca energia. Embora a amostra CR170/160 tenha mostrado fratura essencialmente frágil sem deformação plástica significativa, o valor de w_e foi de 18,2 kJ/m² é relativamente alto. Este resultado indica que a densidade de enroscos e a estrutura tridimensional formada durante o processo de gelificação é significativa para conferir resistência mecânica.

As amostras CRM, com modificador de impacto CPE, apresentaram uma correlação entre grau de gelificação e trabalho essencial de fratura ligeiramente diferente da observada para as amostras CR. Nota-se que ocorreu um deslocamento para a esquerda da curva do trabalho essencial de fratura, w_e , em relação à curva do parâmetro βw_p . Outro fator importante que deve ser levado em consideração é a dispersão da fase borrachosa na matriz, que tem forte influência sobre a tenacidade da blenda, entanto, sua avaliação não estava no escopo deste trabalho. Além disso, devido às poucas condições de grau de gelificação, não foi possível uma análise mais aprofundada.

4.4 Propriedades mecânicas sob tração uniaxial das amostras CR

Os ensaios de tração uniaxial, baseados na norma ASTM D638 [54], mostraram um aumento na alongação até a ruptura com o aumento do grau de gelificação, confirmando os resultados de βw_p . Aderente à literatura [12, 57], o aumento do grau de gelificação até 74% aumentou a capacidade do polímero em deformar-se plasticamente e, embora sugira uma deformação máxima com 60-70% de gelificação, resultados de alongação até a ruptura para amostras com graus de gelificação além de 80% são necessários para uma afirmação mais contundente. A Figura 4.21 mostra as curvas tensão-deformação para as amostras CR160/160 e CR190/160 e a Figura 4.22a mostra a correlação entre a alongação na ruptura e o grau de gelificação. Os resultados de tensão de escoamento também foram aderentes à literatura [12, 57], apresentando um ligeiro aumento para amostras mais gelificadas, como mostra a Figura 4.22c. Embora também sugira um pico máximo de tensão de escoamento para amostras com 45-60% de gelificação, são necessárias amostras com grau de gelificação além de 80% para tal afirmação.

As dependências, tanto da alongação na ruptura quanto da tensão de escoamento, e o grau de gelificação foram confirmadas através de análise de variância (ANOVA – *analysis of variance*), com intervalo de confiança de 95% [59]. As probabilidades (P) das duas propriedades serem independentes do

grau de gelificação é muito próxima de zero, confirmando as dependências. As análises de variância calculadas através de software estatístico (Minitab versão 16, Minitab Inc.) podem ser consultadas no apêndice D.

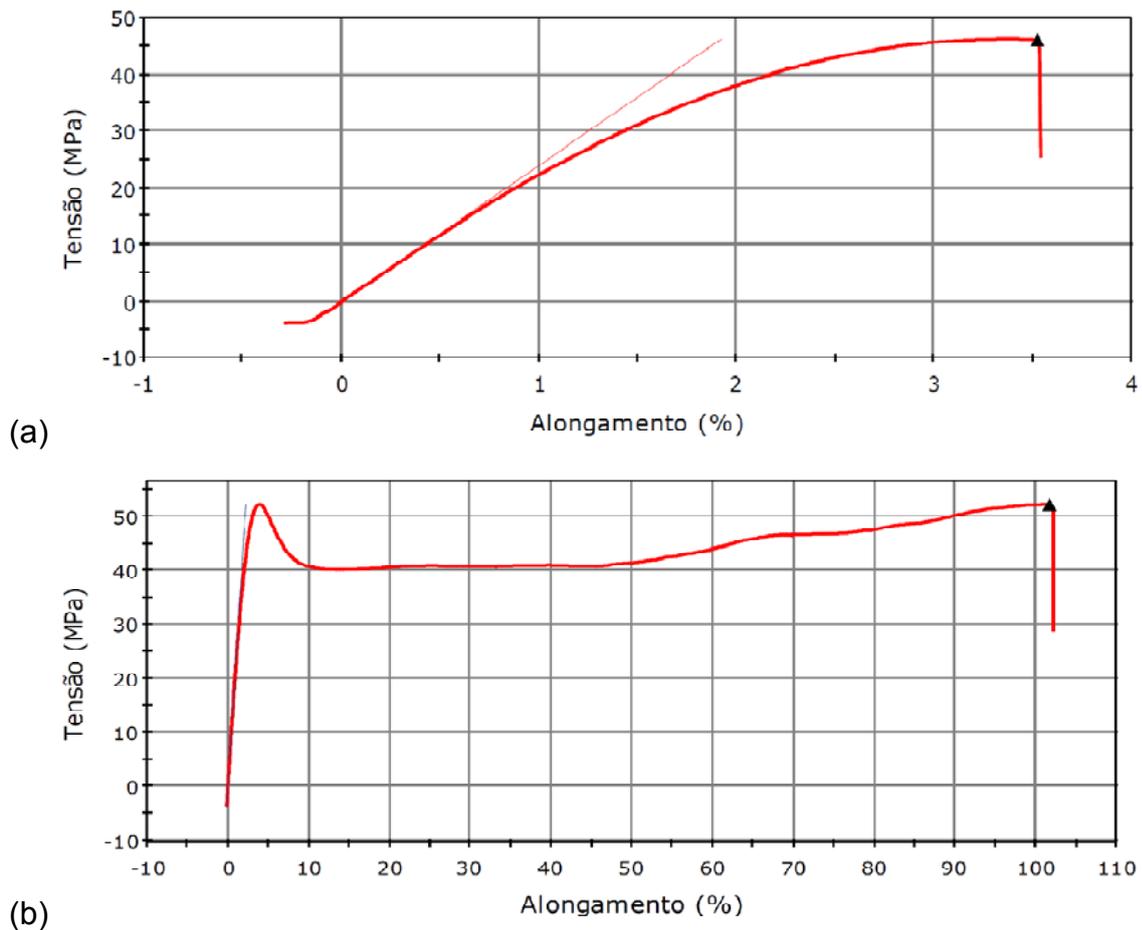


Figura 4.21 Curvas de tensão-deformação para as amostras (a) CR160/160 e (b) CR190/160.

As propriedades de alongação na ruptura e tensão de escoamento obtiveram uma melhor correlação com o tempo de processamento em reômetro de torque. Considerando o pico de plastificação, P_P , e a parada dos rotores que foi fixado em 5 min para as amostras CR, podemos obter o tempo de processamento relativo ao pico de plastificação, TRP_P :

$$TRP_P \text{ (min)} = 5 - P_P \quad (4.1)$$

Construindo-se os gráficos das propriedades de alongamento na ruptura e tensão de escoamento em função de TRP_P obteve-se uma melhor correlação, como mostram a Figura 4.22b e a Figura 4.22d. Portanto, ficou evidente a forte influência da condição de processamento em reômetro de torque nas propriedades mecânicas das amostras, além do grau de gelificação.

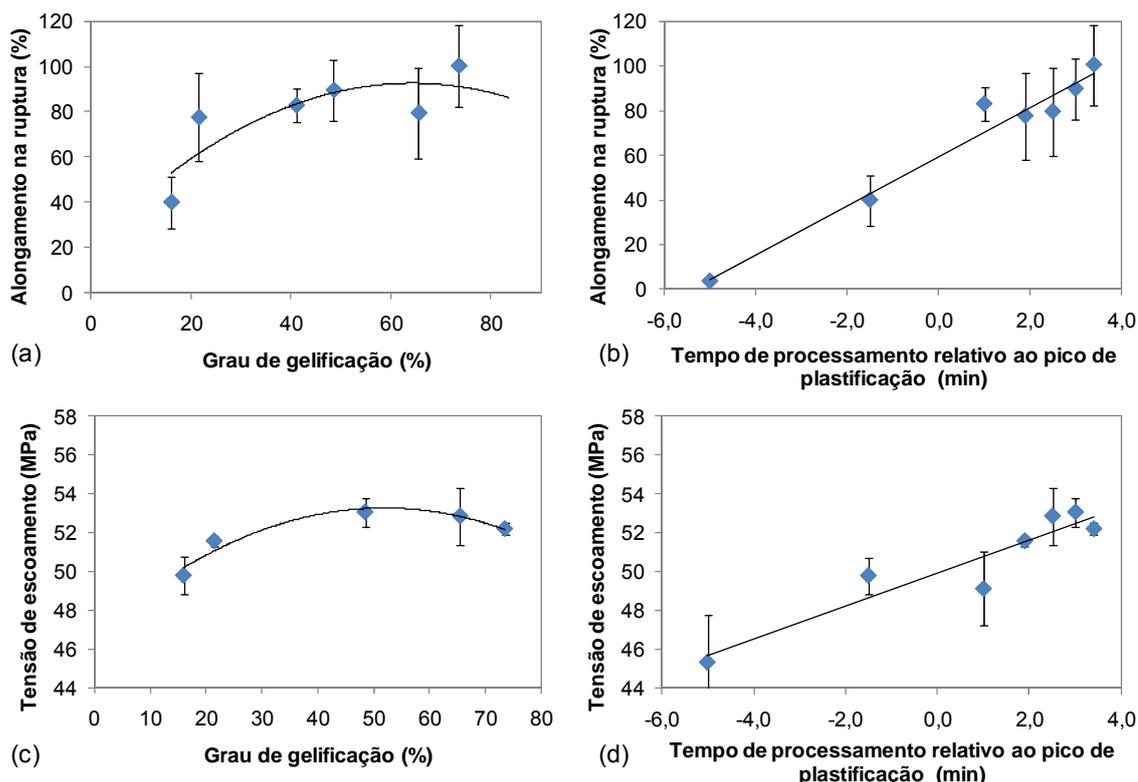


Figura 4.22 Gráficos da tensão de escoamento (MPa) e alongamento na ruptura (%) em função do grau de gelificação (%) e do tempo de processamento relativo (min).

Embora técnicas de ultrassom tenham mostrado uma dependência entre o módulo de rigidez ultrassônico e o grau de gelificação em amostras acima de 65% de gelificação [34], as amostras analisadas neste trabalho por tração uniaxial não apresentaram correlação entre o módulo de rigidez e o grau de gelificação. A Figura 4.23 mostra a dispersão de resultados de módulo de rigidez e grau de gelificação.

A independência entre o módulo de rigidez e o grau de gelificação para as amostras CR, com grau de gelificação máximo de 74%, também foi

confirmada através de análise de variância, com intervalo de confiança de 95%. A probabilidade (P) do módulo de rigidez ser independente do grau de gelificação é de 41,7%, muito alta para afirmar a existência de dependência [59]. A análise de variância pode ser consultada no apêndice D.

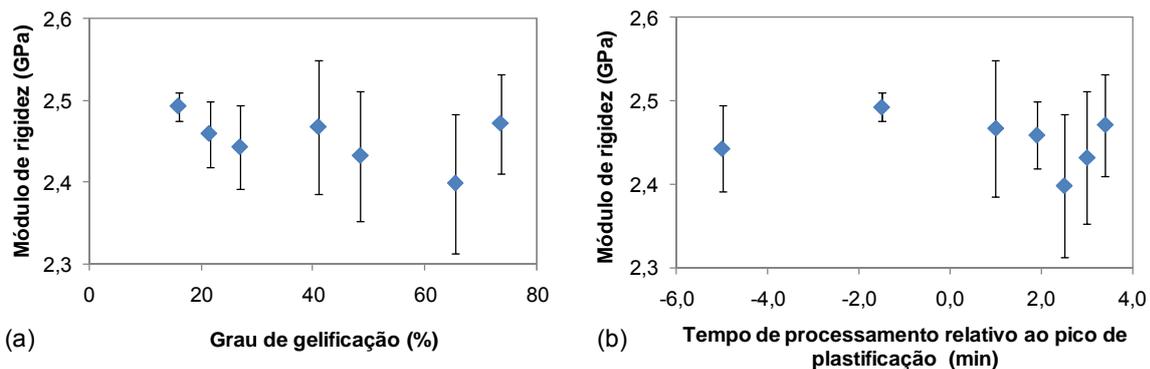


Figura 4.23 Gráficos do módulo de rigidez (GPa) em função do grau de gelificação (%) e do tempo de processamento relativo (min).

Tabela 4.4 Resultados de módulo de rigidez, tensão de escoamento, alongamento na ruptura e tempo de processamento relativo.

AMOSTRA	Tempo de processamento relativo, TRP _P (min)	Módulo de rigidez, E _T (GPa)	Tensão de escoamento, σ_e (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
CR160/160	-5,0	2,44 ± 0,05	45,4 ± 2,39	4 ± 1,07
CR160/165	-1,5	2,49 ± 0,02	49,8 ± 0,94	40 ± 11,39
CR170/160	1,0	2,47 ± 0,08	49,1 ± 1,92	83 ± 7,61
CR170/165	1,9	2,46 ± 0,04	51,6 ± 0,26	78 ± 19,42
CR180/160	2,5	2,40 ± 0,09	52,9 ± 1,47	79 ± 19,96
CR180/165	3,0	2,43 ± 0,08	53,1 ± 0,75	90 ± 13,54
CR190/160	3,4	2,47 ± 0,06	52,2 ± 0,28	100 ± 18,15

5 CONCLUSÕES

Foi possível a obtenção de amostras de compostos de PVC rígido dentro de um grande intervalo de graus de gelificação através de processamento em reômetro de torque. Entretanto, o processamento por reometria de torque não possibilitou a obtenção de amostras com alto nível de homogeneidade, evidenciado pela considerável variabilidade dos resultados de EWF para uma mesma amostra.

A avaliação do grau de gelificação das amostras por calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram padrões aderentes com os encontrados na literatura, possuindo dois picos endotérmicos característicos e resultantes das fusões das cristalinidades primária e secundária. A partir das entalpias de fusão foi possível calcular o grau de gelificação de cada amostra, que variaram entre 1 a 74%.

O ensaio de EWF mostrou ser aplicável aos compostos de PVC rígido utilizados na pesquisa e a partir dos resultados de trabalho essencial de fratura específico w_e e do parâmetro βw_p foi possível correlacionar o grau de gelificação e o comportamento mecânico do PVC rígido. Aderente à literatura, observou-se que amostras dentro do intervalo de 45-55% de gelificação apresentaram valores máximos de w_e , sugerindo um grau ótimo de gelificação para maximização das propriedades de tenacidade.

O parâmetro βw_p , relativo à capacidade de deformação plástica do material, mostrou ser uma informação extremamente relevante para a caracterização do PVC. Amostras que tiveram modo de fratura essencialmente frágil apresentaram valores de βw_p baixos contra valores altos para amostras que tiveram modo de fratura dúctil. Além disso, a correlação entre βw_p e o grau de gelificação permitiu prever a transição frágil-dúctil dos compostos de PVC rígido estudados.

Os ensaios de tração evidenciaram a suspeita de que as condições de processamento em reômetro de torque tem forte influência nas propriedades mecânicas das amostras e no grau de gelificação. Os resultados e análises sugeriram que o perfil de gelificação obtido em reômetro de torque reflete muito

bem a destruição da estrutura hierárquica dos grãos e partículas primárias do PVC. Entretanto, a fusão dos cristalitos primários e conseqüentemente o grau de gelificação é fortemente influenciada pela temperatura máxima atingida durante o processamento.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar outra rota para obtenção de amostras, que possibilite um controle satisfatório do grau de gelificação e com bom nível de homogeneidade da matriz polimérica, refletindo em menor variabilidade dos resultados de EWF para uma mesma amostra. A extrusão de chapas largas ($>150\text{mm}$) e de pequena espessura ($\leq 2\text{mm}$) possibilitaria um bom controle do grau de gelificação, uma boa homogeneidade e análises de EWF longitudinalmente e transversalmente à direção da extrusão.
- É sugerido a confecção de corpos de prova para avaliação de EWF com espessura máxima de 2mm. Pequenas espessuras possibilitam a utilização de comprimentos de ligamentos menores, ainda no estado plano de tensões.
- É sugerida uma avaliação para aplicação direta do método de EWF em amostras de tubos, como a abertura do anel C ou flexão com 3 pontos de apoio em segmentos de tubo, com tamanhos de entalhe diferentes. Entretanto, as condições de ensaio possibilitariam a obtenção do EWF no estado plano de deformação. Também é sugerida para a avaliação da correlação, além dos fatores grau de gelificação e EWF, a inclusão de um terceiro fator que quantifique o comportamento mecânico a longo prazo. Esse terceiro fator poderia ser baseado, por exemplo, na norma ISO 9080 [60] para determinação da resistência hidrostática a longo prazo de materiais termoplásticos em forma de tubo, por extrapolação.
- É necessário um aprofundamento nas análises de EWF para formulações de PVC aditivadas com modificador de impacto. A presença de uma fase borrachosa implica em uma variável complexa, pois as condições de processamento não só refletem no grau de gelificação, mas também na dispersão da borracha na matriz polimérica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SMITH, M.D. PVC 2011: Regional Polymer in a Global Market? in: World Petrochemical Conference, 2011, Houston. Annals... Houston: CMAI - Chemical Market Associates, Inc., 2011.
- 2 - BRASKEM S.A. **Resinas de PVC: Segmentação do Mercado Brasileiro**. São Paulo: Braskem S.A., 2011
- 3 - BRYDSON, J.A. **Plastics materials**. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 920p.
- 4 - NAYYAR, M.L. **Piping handbook**. 7th ed. McGraw-Hill, 2000. 2256p.
- 5 - TITOW, W.V. **PVC technology**. 4th ed. London: Elsevier Applied Science, 1984.
- 6 - GILBERT, M. Crystallinity in poly (vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C34, n. 1, p. 77-135, 1994.
- 7 - SUMMERS, J.W. The nature of poly (vinyl chloride) crystallinity—the microdomain structure. **Journal of Vinyl Technology**, v. 3, n. 2, p. 107-110, 1981.
- 8 - TEH, J.W., ET AL. Estimation of the degree of fusion of rigid PVC from thermal analysis measurements. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 29, n. 1, p. 123-132, 1989.
- 9 - OBANDE, O.P.; GILBERT, M. Crystallinity changes during PVC processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, n. 6, p. 1713-1726, 1989.
- 10 - FILLOT, L.A., ET AL. U-PVC gelation level assessment, Part 1: Comparison of different techniques. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 12, n. 3, p. 98-107, 2006.
- 11 - RODOLFO JÚNIOR, A.; NUNES, L.R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2^a ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 2006. 448p.

- 12 - MOGHRI, M.; GARMABI, H.; AKBARIAN, M. Effect of processing parameters on fusion and mechanical properties of a twin-screw extruded rigid PVC pipe. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 2, p. 81-89, 2003.
- 13 - RAZZINO, C.A. **Estudo da tenacidade à fratura através do método do trabalho essencial de fratura (EWF) da blenda PBT/ABS, reforçada com fibra de vidro**. 2008. Tese (Doutorado). PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008
- 14 - UTRACKI, L.A., ed. **Polymer blends handbook**. Vol. 1. Kluwer Academic Publishers, 2002. 1442p.
- 15 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7665:2007**: Sistemas para adução e distribuição de água: Tubos de PVC 12 DEFOFO com junta elástica – Requisitos, Anexo C, Rio de Janeiro, 2007.
- 16 - ROBINSON, M.E.R., ET AL. Raman spectroscopic study of poly(vinyl chloride) particles. **Polymer**, v. 19, n. 10, p. 1225-1229, 1978.
- 17 - NATTA, G.; CORRADINI, P. The structure of crystalline 1,2-polybutadiene and of other “syndiotactic polymers”. **Journal of Polymer Science**, v. 20, n. 95, p. 251-266, 1956.
- 18 - WENIG, W. Microstructure of poly(vinyl chloride) as revealed by X-Ray and light scattering. **J Polym Sci Polym Phys Ed**, v. 16, n. 9, p. 1635-1649, 1978.
- 19 - GRAY, A.; GILBERT, M. Structural order in heat treated vinyl chloride polymers. **Polymer**, v. 17, n. 1, p. 44-50, 1976.
- 20 - HOBSON, R.J.; WINDLE, A.H. Diffraction modeling of poly(vinyl chloride) - an approach to the crystallinity enigma. **Makromolekulare Chemie-Theory and Simulations**, v. 2, n. 2, p. 257-262, 1993.
- 21 - PEZZIN, G. Rheology and plasticization of polyvinyl chloride. **Pure and Applied Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 241-256, 1971.

- 22 - LYNGBAE-JØRGENSEN, J. Structure and rheological properties of PVC melts. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 29, n. 1, p. 109-122, 1989.
- 23 - MÜNSTEDT, H. Relationship between rheological properties and structure of poly(vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 14, n. 2, p. 195-212, 1977.
- 24 - RABINOVITCH, E.B.; SUMMERS, J.W. Poly (vinyl chloride) processing morphology. **Journal of Vinyl Technology**, v. 2, n. 3, p. 165-168, 1980.
- 25 - FILLOT, L.A.; HAJJI, P.; GAUTHIER, C. U-PVC gelation level assessment, Part 2: Optimization of the differential scanning calorimetry technique. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 12, n. 3, p. 108-114, 2006.
- 26 - COVAS, J.A.; GILBERT, M.; MARSHALL, D.E. Twin screw extrusion of a rigid PVC compound - effect on fusion and properties. **Plastics and Rubber Processing and Applications**, v. 9, n. 2, p. 107-116, 1988.
- 27 - MARQUES, P.R.; COVAS, J.A. **Processing characteristics of U-PVC compounds**. Companhia. Ind. de Resinas Sintéticas Cires S/A, 2003. Disponível em: <<http://www.cires.pt/members/grupocires/home.nsf>>. Acesso em: 20/04/2011.
- 28 - ALLSOPP, M.W. **Mechanism of Gelation of Rigid PVC during Processing**. Imperial Chemical Industries Limited, 1982.
- 29 - PEDERSEN, T.C. Three-dimensional torque rheometry mapping of rigid PVC compounds. **Journal of Vinyl Technology**, v. 14, n. 2, p. 54-61, 1992.
- 30 - TOMASZEWSKA, J.; STERZYŃSKI, T.; PISZCZEK, K. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. I. Equilibrium state between sliding, breaking, and gelation of PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 2, p. 966-971, 2004.

- 31 - ALVES, J.P.D.; RODOLFO JR, A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 165-173, 2006.
- 32 - TOMASZEWSKA, J.; STERZYŃSKI, T.; PISZCZEK, K. Rigid Poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. II. Description of PVC gelation in the torque inflection point. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 6, p. 3688-3693, 2007.
- 33 - TOMASZEWSKA, J.; STERZYŃSKI, T.; PISZCZEK, K. Rigid polyvinyl chloride gelation in a brabender measuring mixer. III. Transformation in the torque maximum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 5, p. 3157-3164, 2007.
- 34 - FINOCCHIO, H. **Avaliação do grau de gelificação de formulações de PVC rígido utilizando o método de ultrassom**. 2009. Dissertação (Mestrado). PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009
- 35 - MAMMI, M.; NARDI, V. Mesomorphic and crystalline states in polyvinyl chloride by X-ray diffraction. **Nature**, v. 199, n. 4890, p. 247-249, 1963.
- 36 - GILBERT, M.; VYVODA, J.C. Thermal analysis technique for investigating gelation of rigid PVC compounds. **Polymer**, v. 22, n. 8, p. 1134-1136, 1981.
- 37 - POTENTE, H.; SCHULTHEIS, S.M.; GOELLNER, M. Determination of the degree of mixing of rigid PVC by DSC. **Kunststoffe, German plastics**, v. 78, n. 7, p. 35-36, 1988.
- 38 - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18373-1:2007**: PVC pipes — Differential scanning calorimetry (DSC) method, Part 1: Measurement of the processing temperature, Geneva, 2007.
- 39 - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18373-2:2007**: Rigid PVC pipes — Differential scanning calorimetry (DSC) method, Part 2: Measurement of the enthalpy of fusion of crystallites, Geneva, 2007.

- 40 - KURIYAMA, T., ET AL. Effects of Morphology on the Fracture Toughness of PVC-U Pipe. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 4, n. 3, p. 164-168, 1998.
- 41 - LEVITA, G.; PARISI, L.; MARCHETTI, A. The work of fracture in semiductile polymers. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 17, p. 4545-4553, 1994.
- 42 - WILLIAMS, J.G. **Fracture mechanics of polymers**. E. Horwood, 1984. 302pp.
- 43 - FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**. 2ª ed. São Carlos: EdUFSCar, 2002. 286p.
- 44 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 813-81**: Standard Test Method for J_{IC} , a Measure of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1981.
- 45 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6068-96**: Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastics Materials, Philadelphia, PA, 1996.
- 46 - WU, J.; MAI, Y.W. The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 18, p. 2275-2288, 1996.
- 47 - BROBERG, K.B. Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 19, n. 6, p. 407-418, 1971.
- 48 - LEVITA, G., ET AL. Effects of thickness on the specific essential work of fracture of rigid PVC. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 20, p. 2534-2541, 1996.
- 49 - LAU, S.W.; TRUSS, R.W. The essential work of fracture through the wall of a uPVC pipe. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 6, p. 1115-1119, 2002.

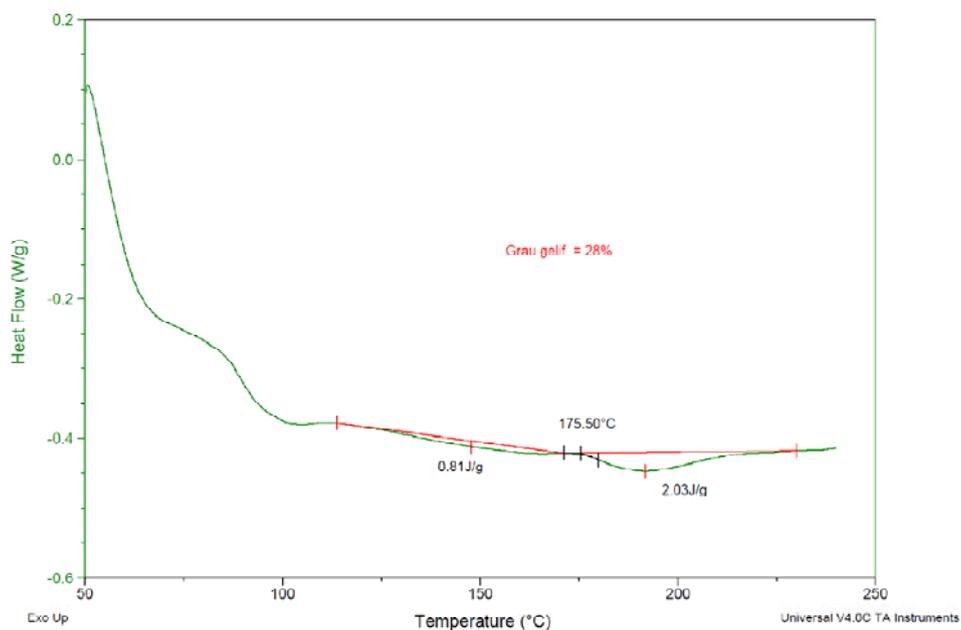
- 50 - LIU, Y., ET AL. Morphology and fracture behaviour of poly(vinyl chloride)/ethylene-vinyl acetate copolymer blends. **Polymer Testing**, v. 26, n. 3, p. 388-395, 2007.
- 51 - MASPOCH, M.L.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; KARGER-KOCSIS, J. Effects of thickness, deformation rate and energy partitioning on the work of fracture parameters of uPVC films. **Polymer Bulletin**, v. 50, n. 4, p. 279-286, 2003.
- 52 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1895 - 96(2010)e1**: Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials, Philadelphia, PA, 2010.
- 53 - MOORE, D.R., ed. **The application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites**. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2004. 288p.
- 54 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Philadelphia, PA, 2010.
- 55 - DEALY, J.M.; WISSBRUN, K.F. **Melt rheology and its role in plastics processing – Theory and Applications**. London: Chapman & Hall, 1995.
- 56 - INGHAM, E.J. **The development of impact toughness and resistance to slow crack growth in modified polyvinyl chloride and polyethylene pipe grade polymers**. 2003. Thesis (Doctor of Philosophy). Department of Chemistry and Materials Technology, Manchester Metropolitan University, Manchester, 2003
- 57 - BENJAMIN, P. Quality and quality control of unplasticised polyvinylchloride (uPVC) pressure pipes. **Plastics and rubber. Materials and applications**, v. 5, n. 4, p. 151-160, 1980.
- 58 - SMITH, D.L.; HOOKANSON, S.H.; IRVINE, J.L. Rheology of flexible PVC compounds. Part I: The influence of resin crystallinity. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 8, n. 1, p. 7-10, 1986.

- 59 - WALPOLE, R.E., ET AL. **Probabilidade & Estatística para engenharia e ciências**. 8ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. 491p.
- 60 - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9080:2003(E)**: Plastics piping and ducting systems - Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation, Geneva, 2003.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Sample: 160-68 # NOTA 14608
Size: 18.8000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

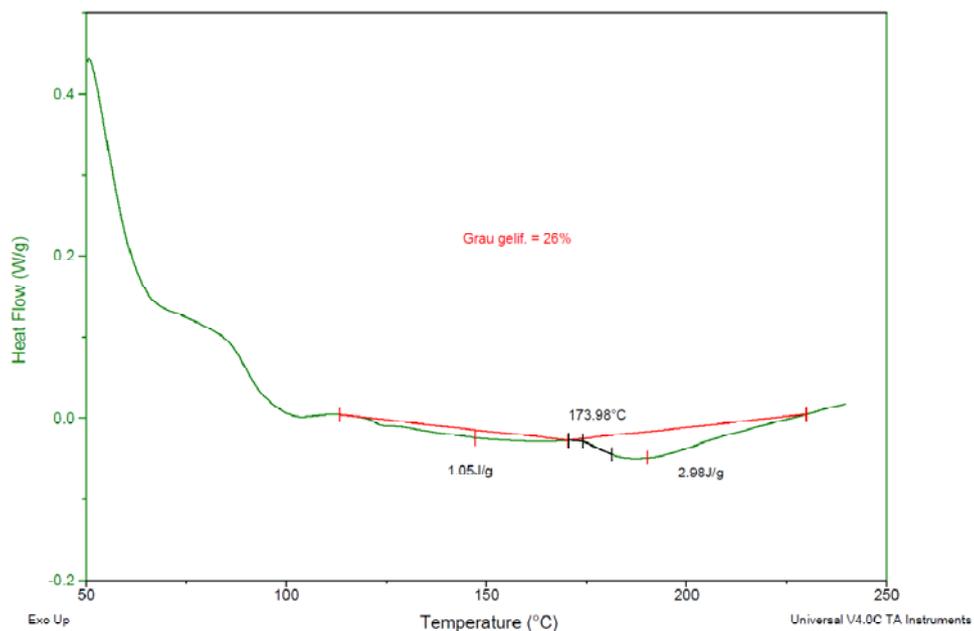
File: 160-68(2).dat
Operator: Sandro/Priscila
Run Date: 19-Jan-2011 14:04
Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 160-68 # NOTA 14608
Size: 19.9000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 160-68(3).dat
Operator: Sandro/Priscila
Run Date: 19-Jan-2011 17:48
Instrument: 2010 DSC V4.4E

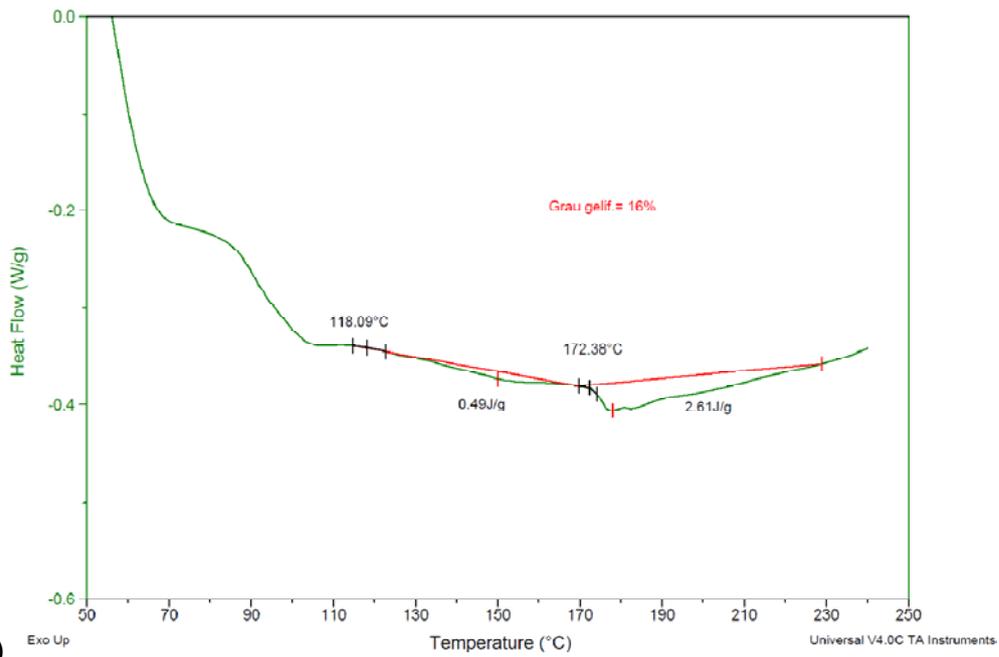


b)

Figura A1 Padrão de DSC para amostra CR160/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 160 - 70 # 14989
Size: 18.5000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

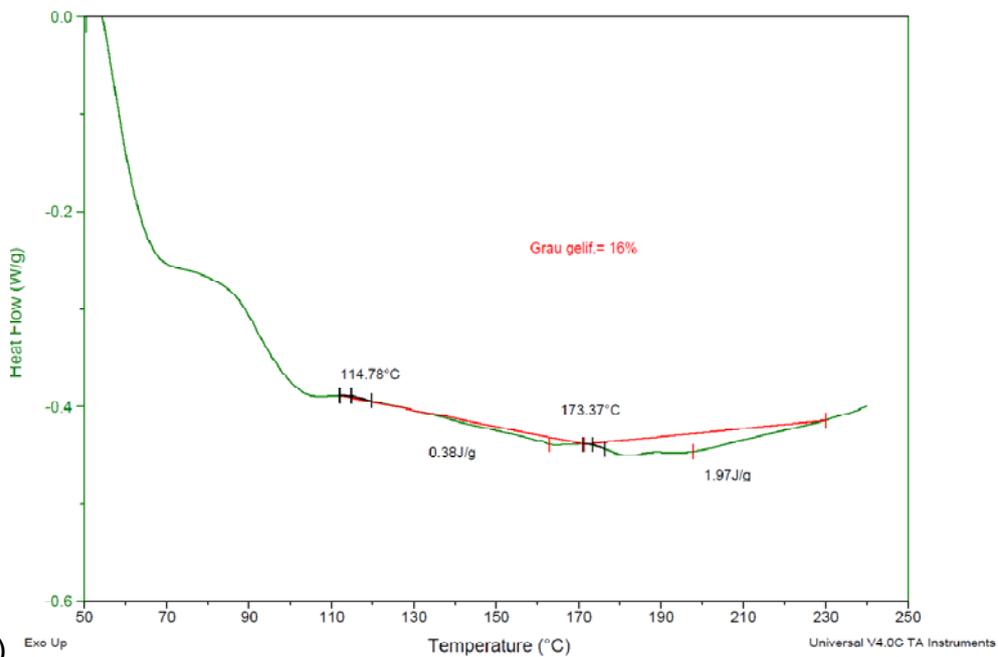
File: 160 - 70 (1).dat
Run Date: 08-Apr-2011 14:40
Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 160 - 70 # 14989
Size: 19.2000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 160 - 70 (2).dat
Run Date: 08-Apr-2011 15:18
Instrument: 2010 DSC V4.4E

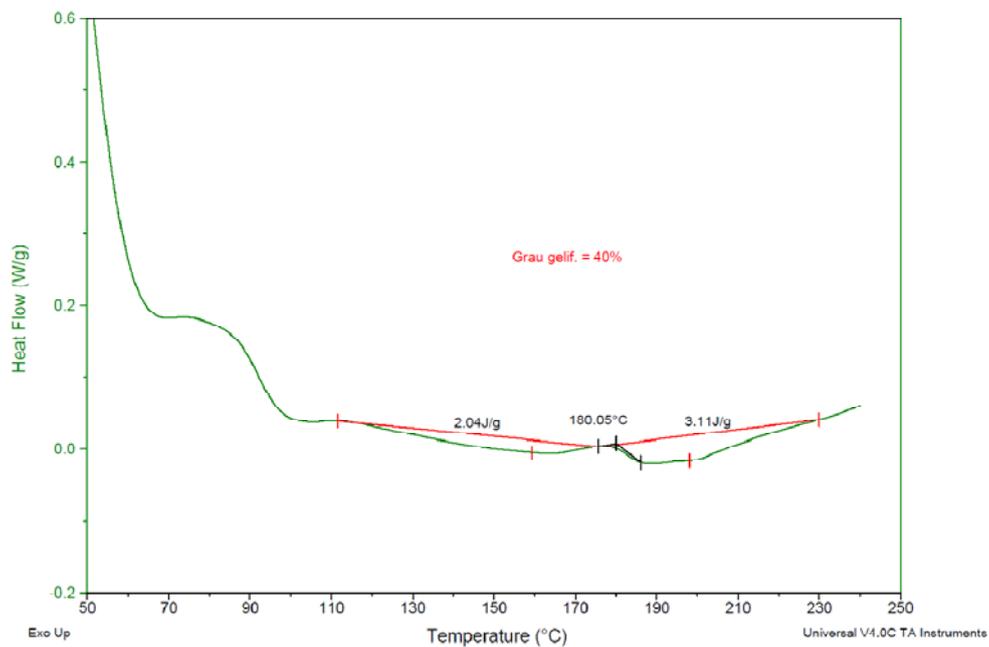


b)

Figura A2 Padrão de DSC para amostra CR160/165. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 170-68 # 14608
 Size: 16.8000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min
 Comment: Pan herm_tica.com furo

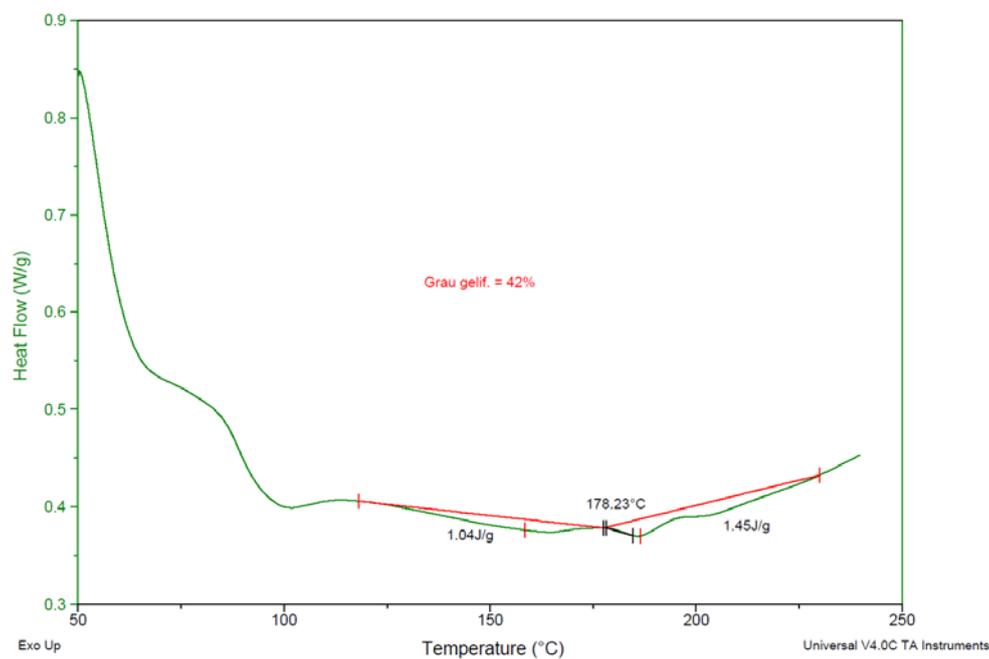
File: 170-68(2).dat
 Operator: Sandro
 Run Date: 18-Jan-2011 08:11
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 170-68 # NOTA 14608
 Size: 19.4000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 170-68(4)(fural).dat
 Operator: Sandro/Priscila
 Run Date: 20-Jan-2011 18:49
 Instrument: 2010 DSC V4.4E

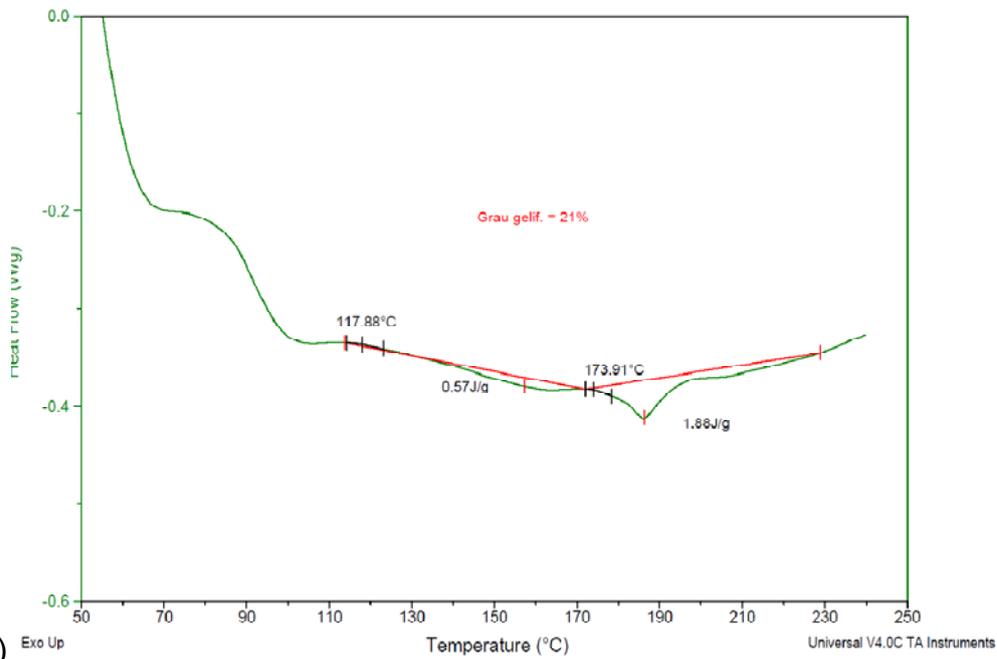


b)

Figura A3 Padrão de DSC para amostra de CR170/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 170 - 70 # 14989
Size: 19.2000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

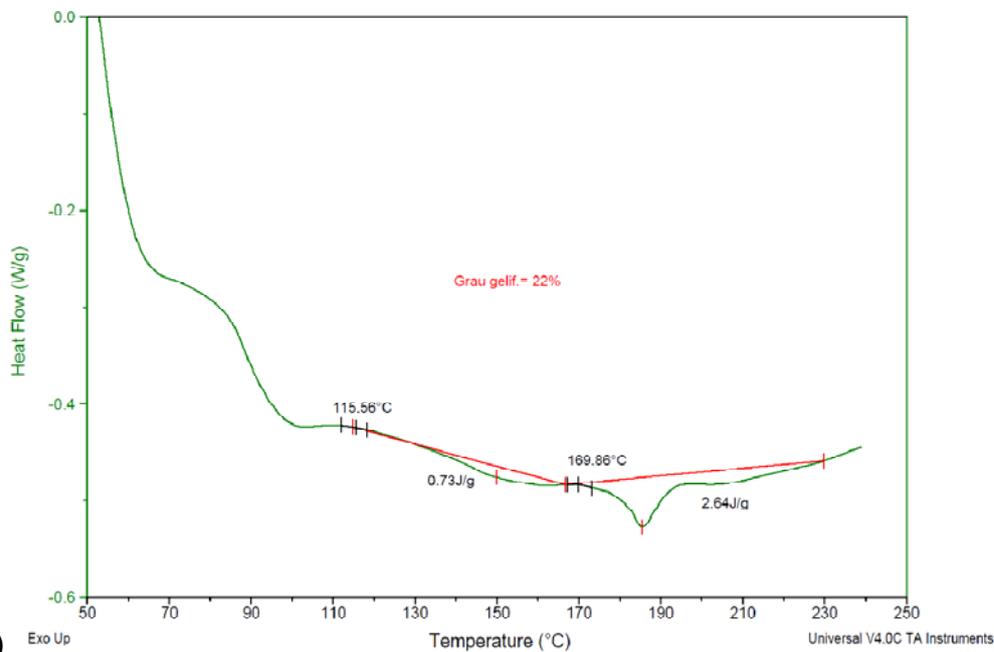
File: 170 - 70 (1).dat
Run Date: 06-Apr-2011 12:25
Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 170 - 070 # NOTA 14989
Size: 17.2000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 170 - 70 (6).dat
Operator: Priscila
Run Date: 11-Apr-2011 13:19
Instrument: 2010 DSC V4.4E



b)

Figura A4 Padrão de DSC para amostra CR170/165. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

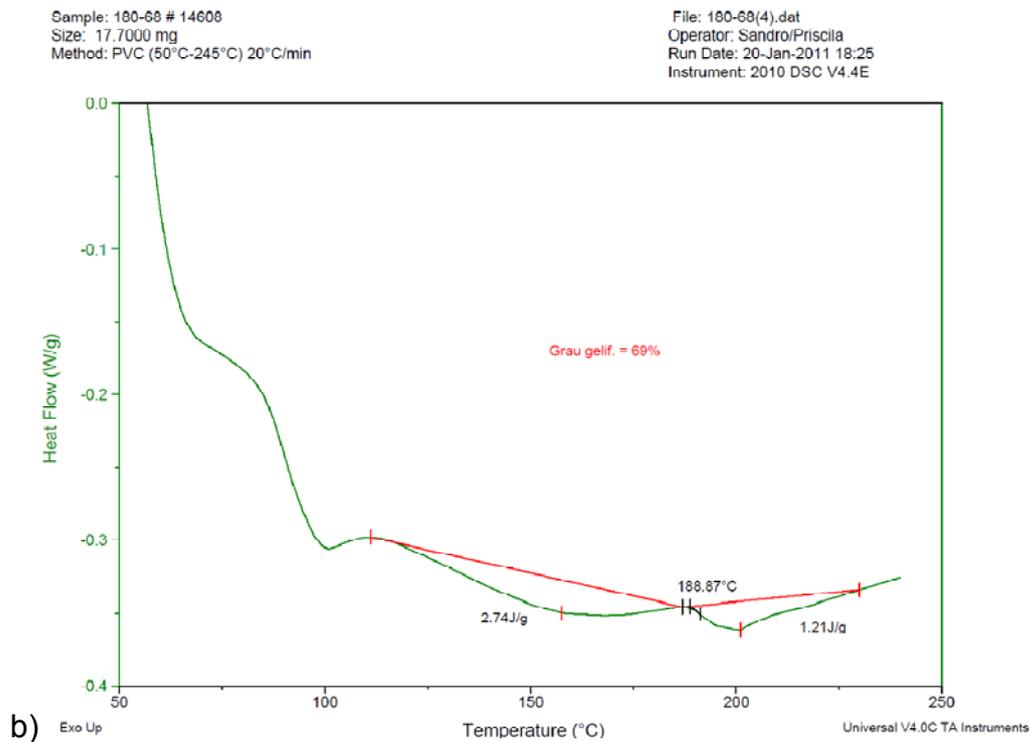
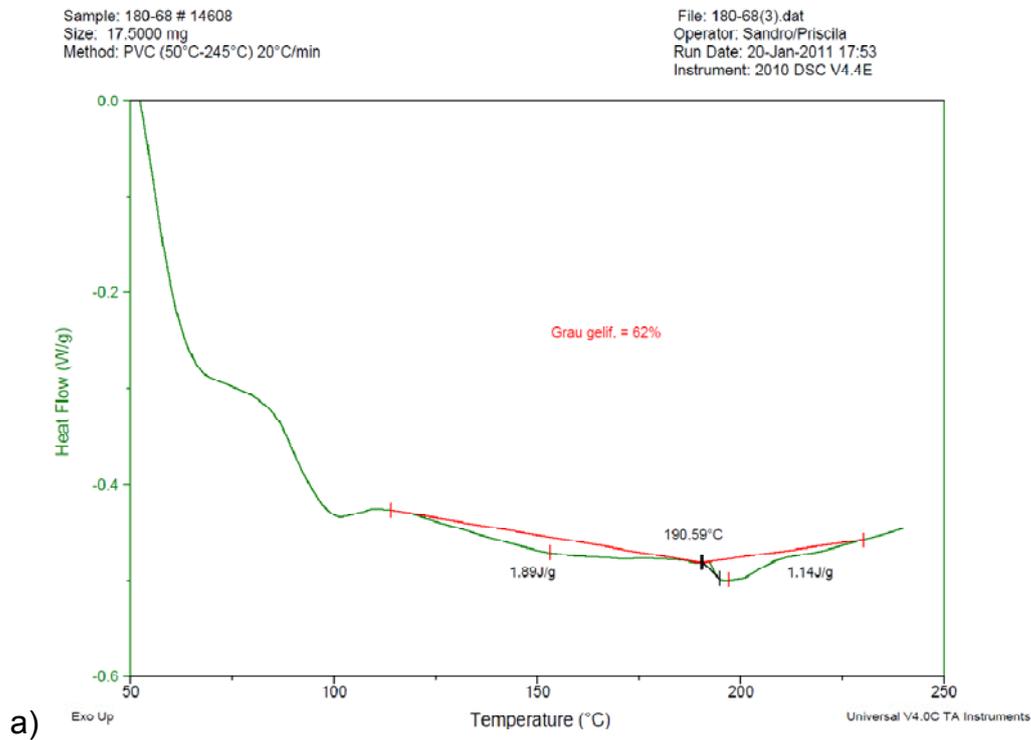
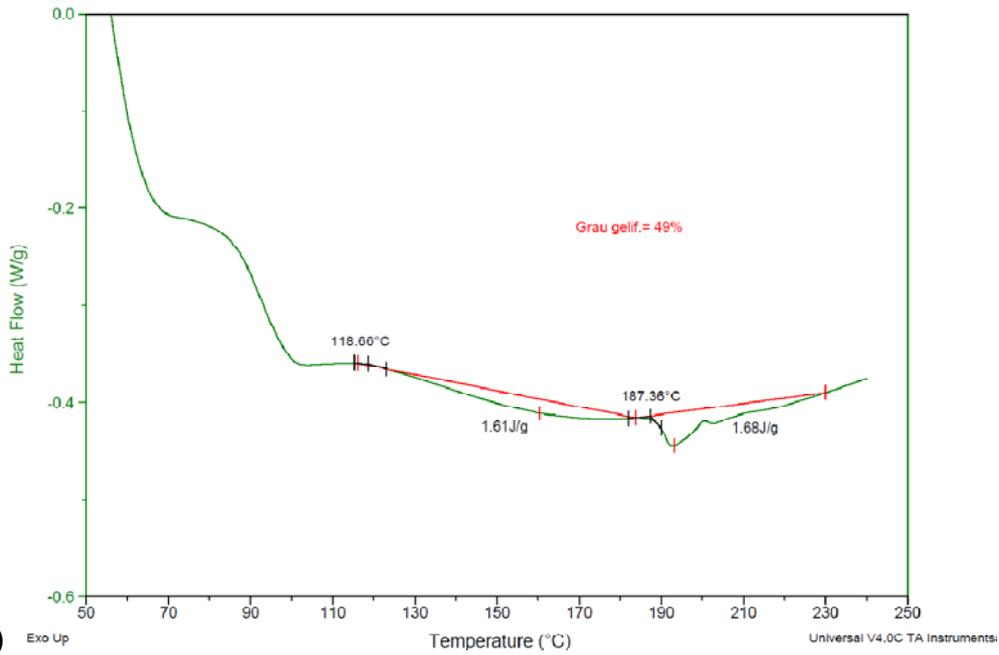


Figura A5 Padrão de DSC para amostra de CR180/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 180 - 70 # 14989
 Size: 18.5000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

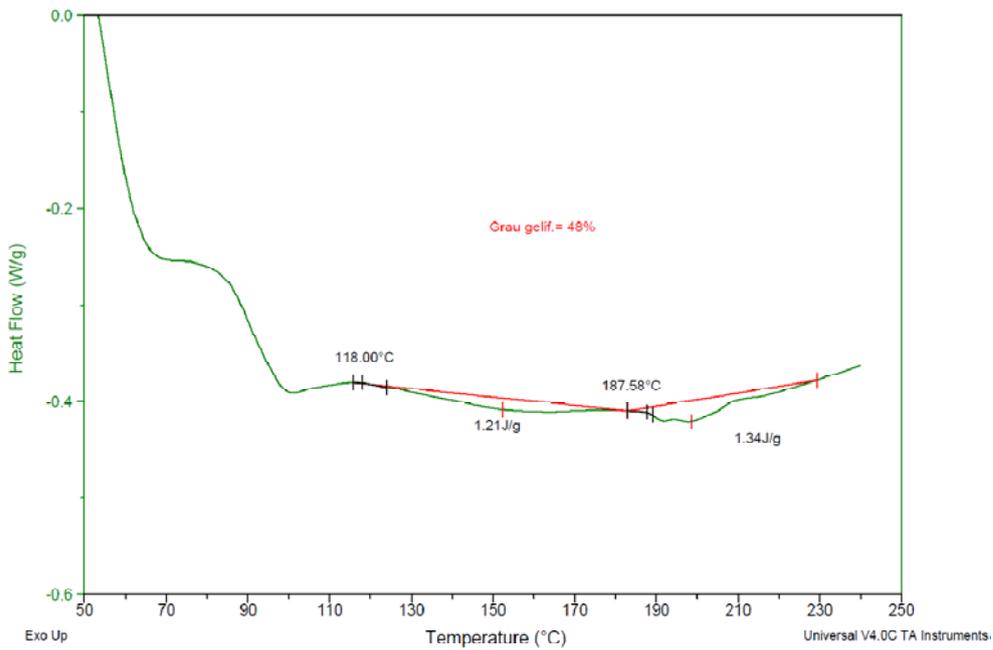
File: 180 - 70 (1).dat
 Run Date: 08-Apr-2011 11:08
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 180 - 70 # 14989
 Size: 17.6000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 180 - 70 (2).dat
 Run Date: 08-Apr-2011 11:40
 Instrument: 2010 DSC V4.4E

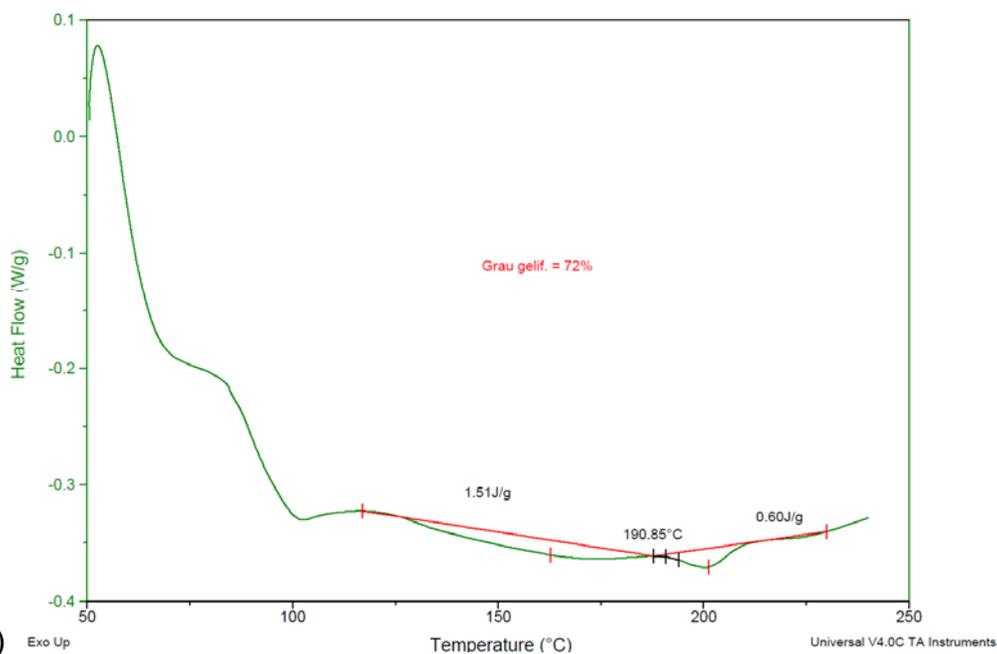


b)

Figura A6 Padrão de DSC para amostra de CR180/165. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 190-68 # NOTA 14608
 Size: 18.7000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 190-68(1)(furad).dat
 Operator: Sandro/Priscila
 Run Date: 20-Jan-2011 12:41
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: 190-68 # NOTA 14608
 Size: 17.4000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 190-68(2)(furad).dat
 Operator: Sandro/Priscila
 Run Date: 20-Jan-2011 13:15
 Instrument: 2010 DSC V4.4E

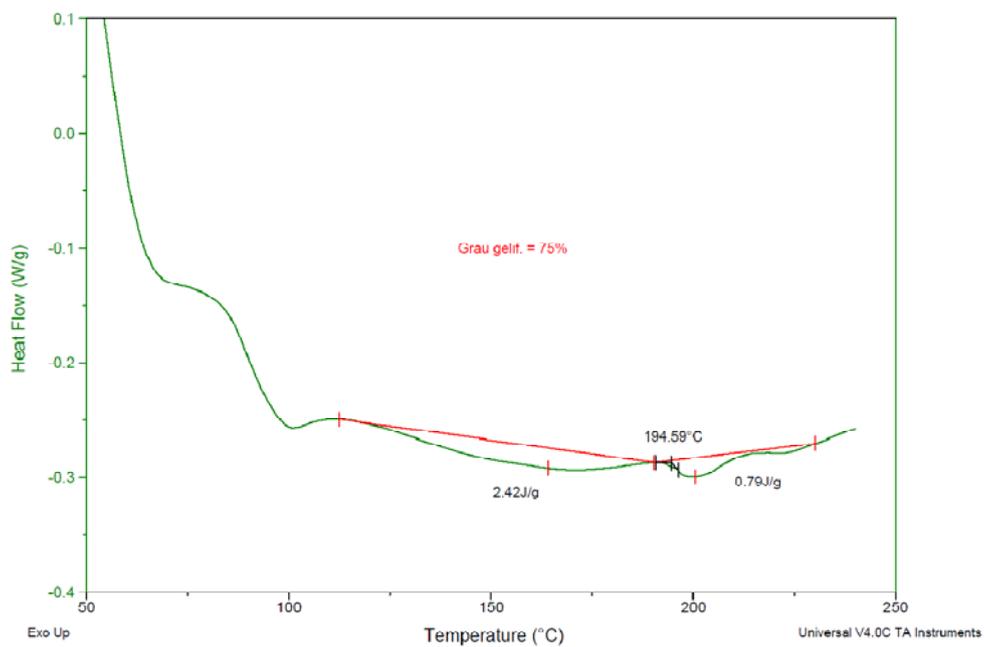
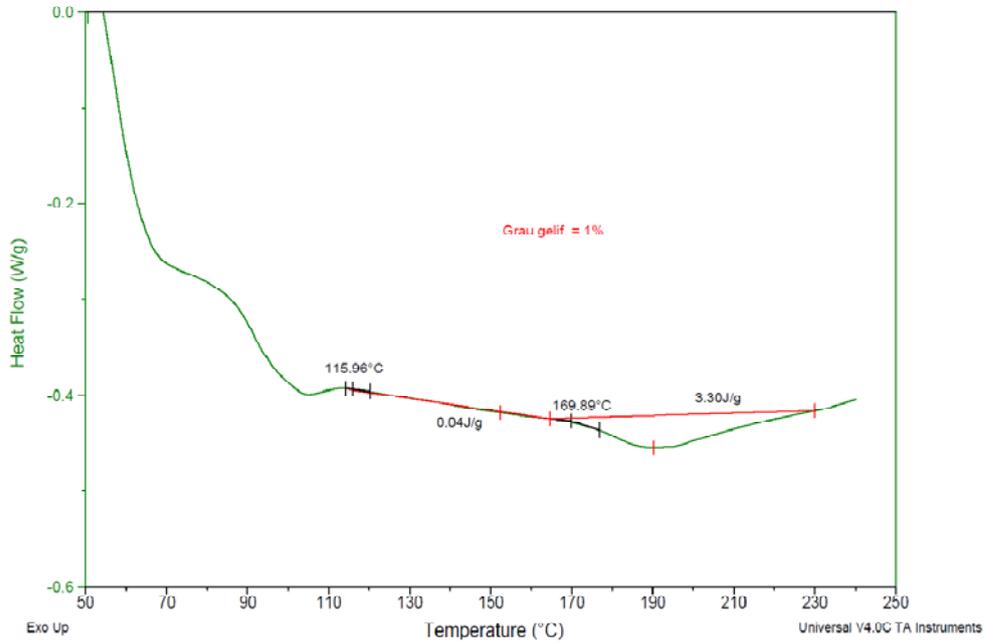


Figura A7 Padrão de DSC para amostra de CR190/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 160-68 CRM # 14989
Size: 17.6000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

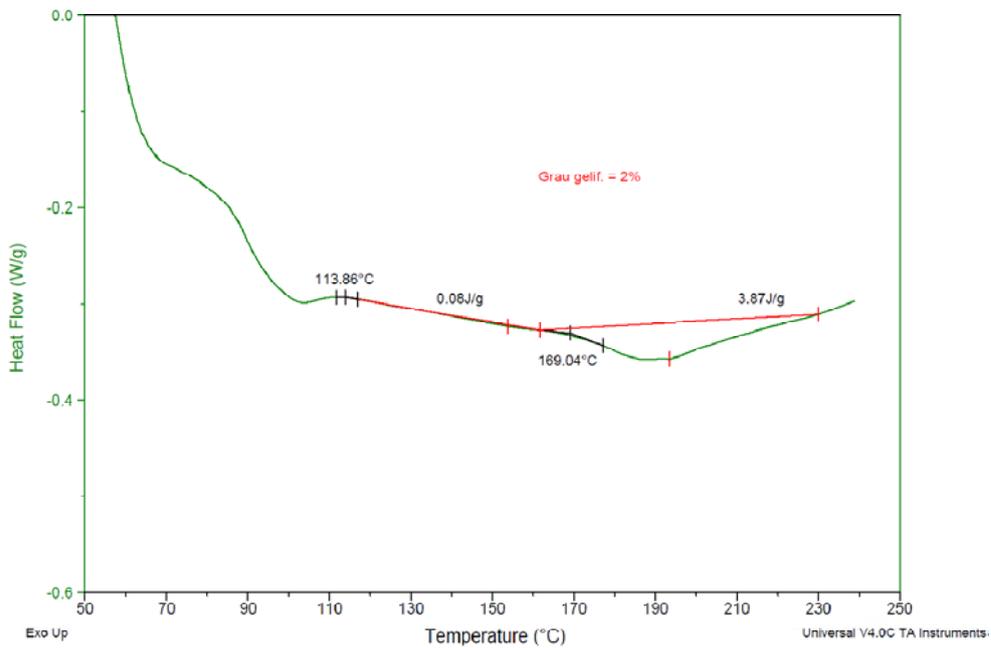
File: 160-68 CRM (1).dat
Run Date: 08-Apr-2011 10:39
Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 160-68 CRM # 14989
Size: 17.6000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 160-68 CRM (2).dat
Operator: Sandro/Priscila
Run Date: 07-Apr-2011 16:25
Instrument: 2010 DSC V4.4E

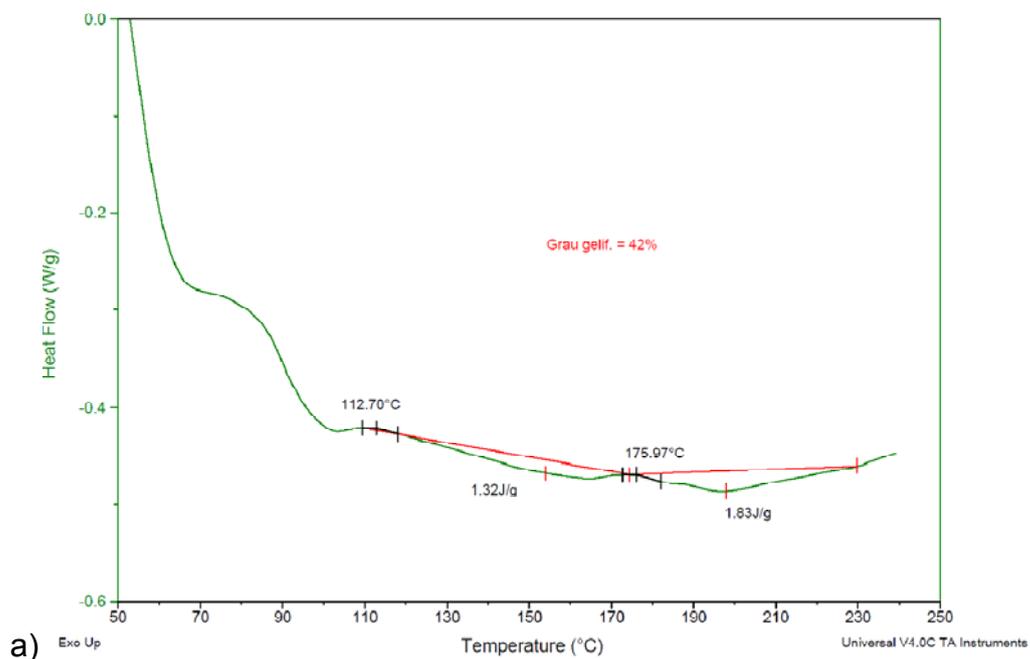


b)

Figura A8 Padrão de DSC para amostra de CRM160/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 170-70 CRM # 14989
 Size: 17.4000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 170-70-CRM (1).dat
 Operator: Sandro/Priscila
 Run Date: 07-Apr-2011 14:33
 Instrument: 2010 DSC V4.4E



Sample: 170-70 CRM # 14989
 Size: 18.3000 mg
 Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 170-70-CRM (2).dat
 Operator: Sandro/Priscila
 Run Date: 07-Apr-2011 15:31
 Instrument: 2010 DSC V4.4E

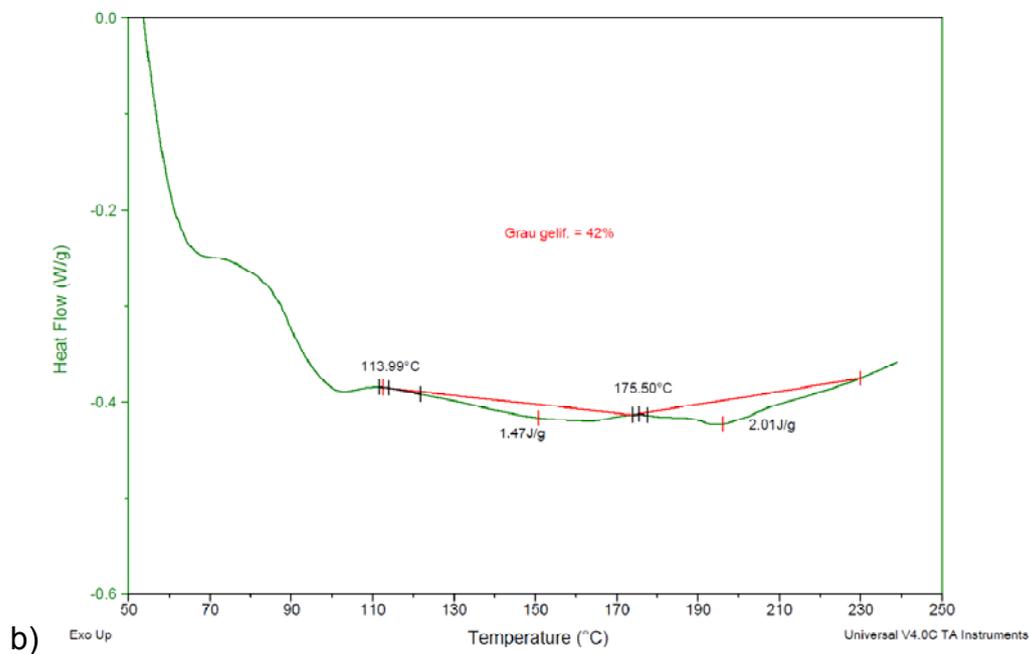
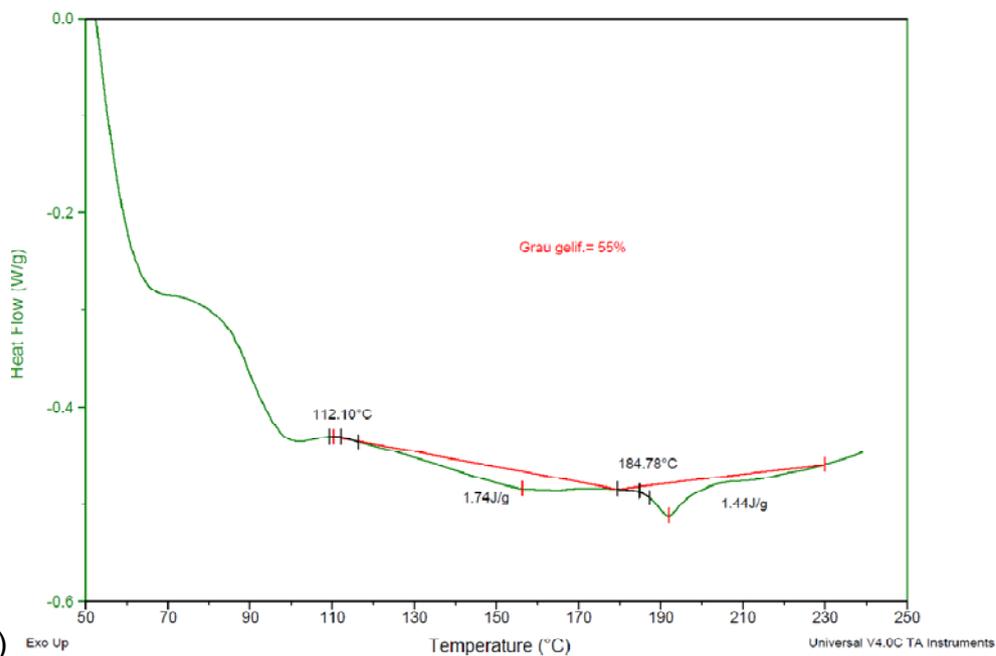


Figura A9 Padrão de DSC para amostra CRM170/165. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

Sample: 190-68-CRM # 14989
Size: 17.3000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

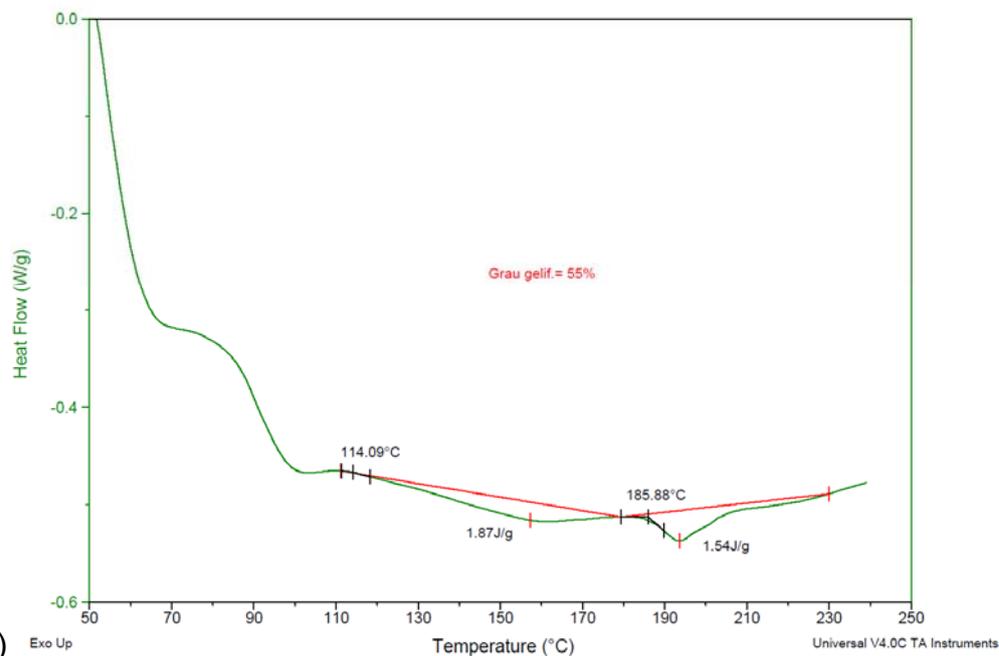
File: 190-68-CRM (1).dat
Operator: Sandro/Priscila
Run Date: 07-Apr-2011 09:12
Instrument: 2010 DSC V4.4E



a)

Sample: 190-68-CRM # 14989
Size: 18.9000 mg
Method: PVC (50°C-245°C) 20°C/min

File: 190-68-CRM (2).dat
Operator: Sandro/Priscila
Run Date: 07-Apr-2011 09:57
Instrument: 2010 DSC V4.4E



b)

Figura A10 Padrão de DSC para amostra de CRM190/160. Primeiro (a) e segundo (b) ensaio.

APÊNDICE B – ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR PARA EWF

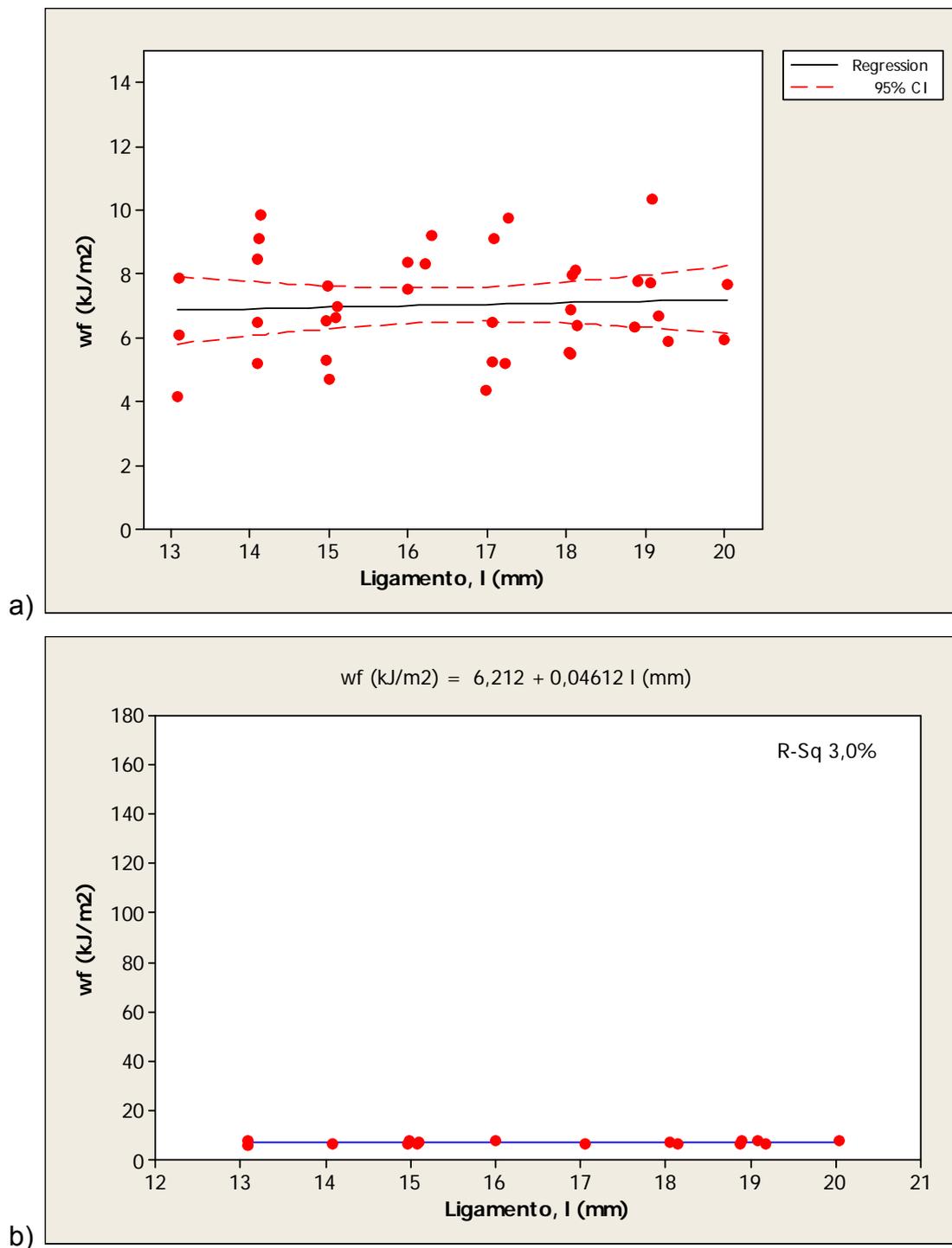


Figura B1 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra CR160/160.

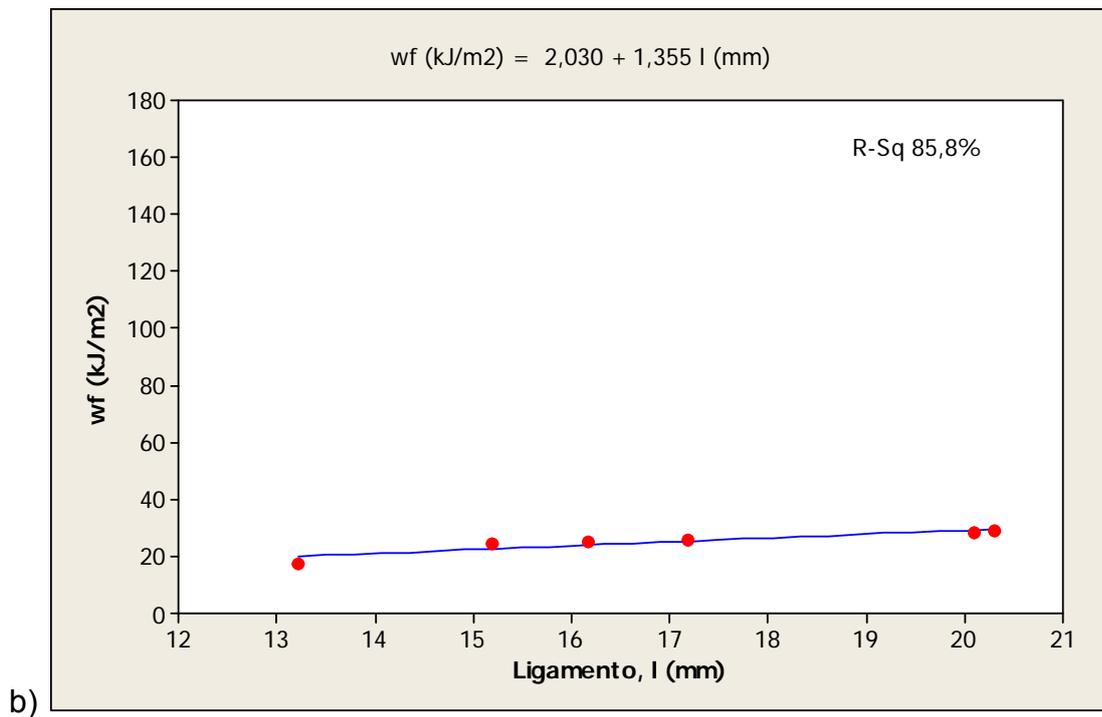
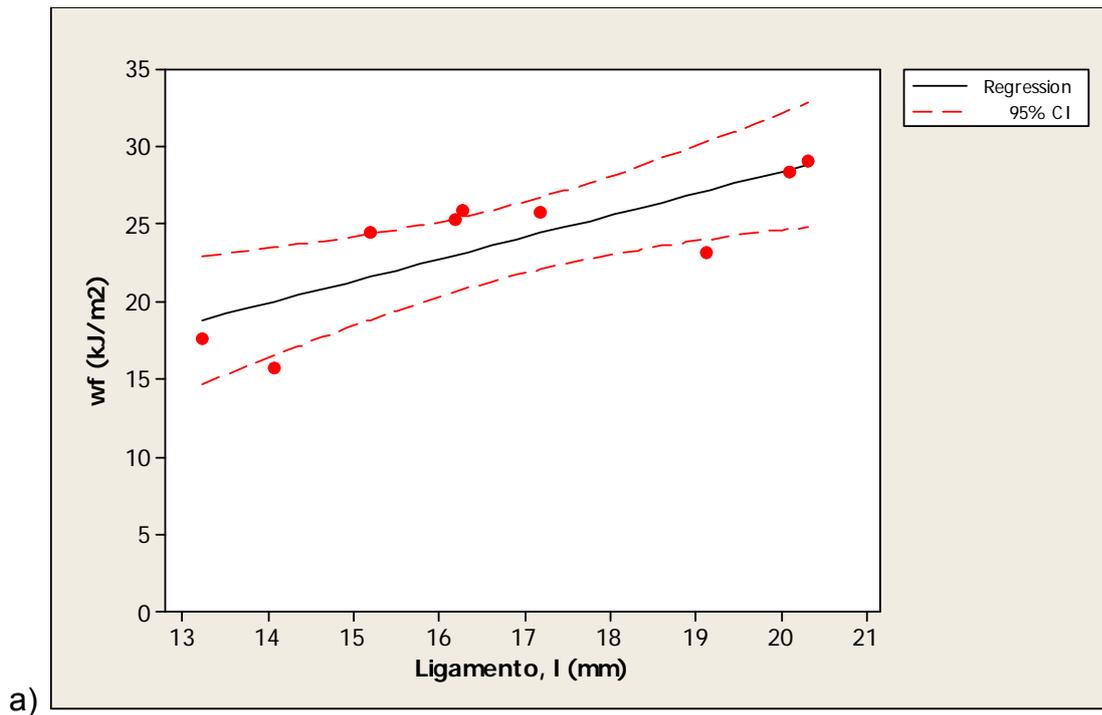


Figura B2 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear para amostra CR160/165.

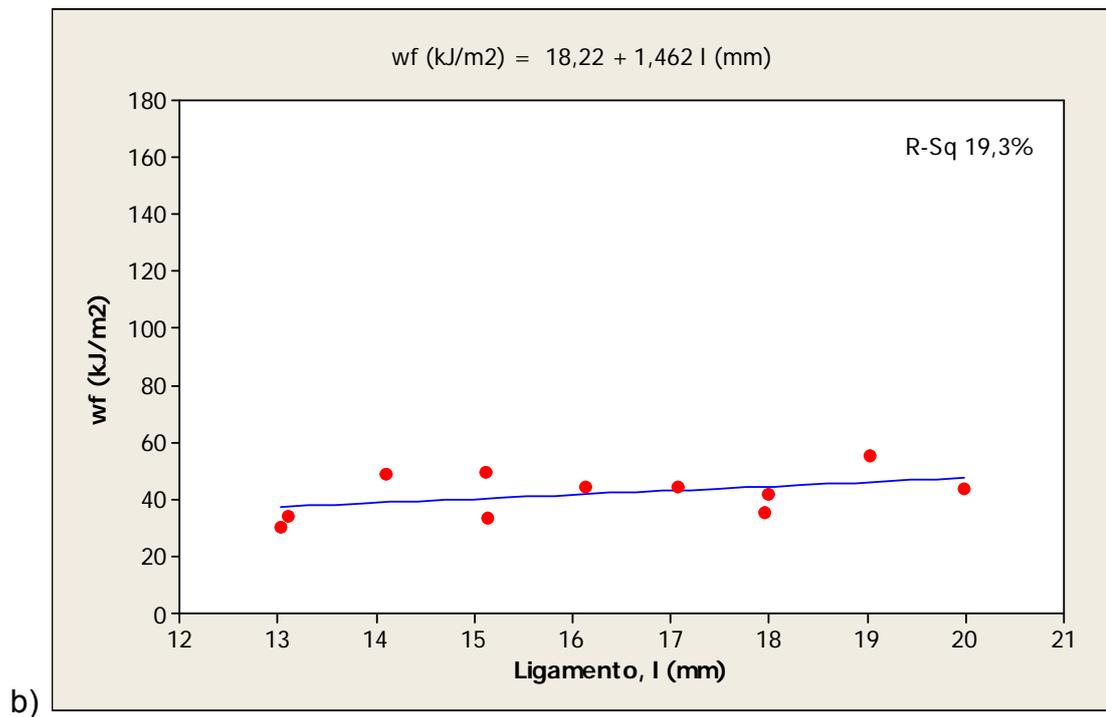
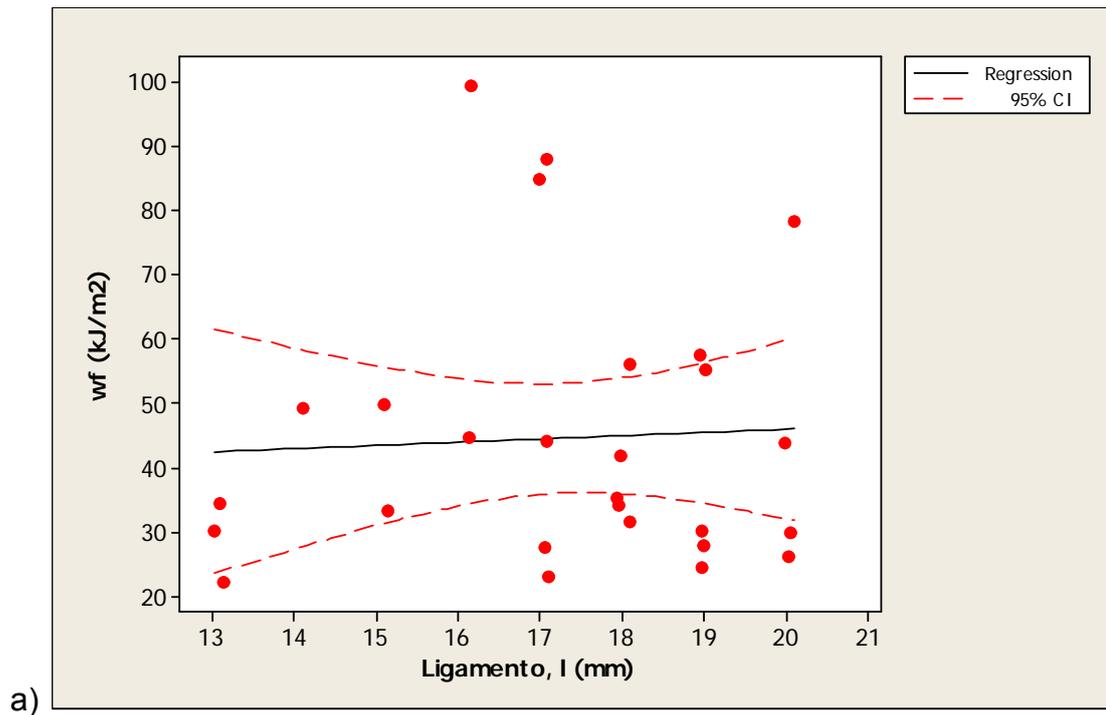


Figura B3 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CR170/160.

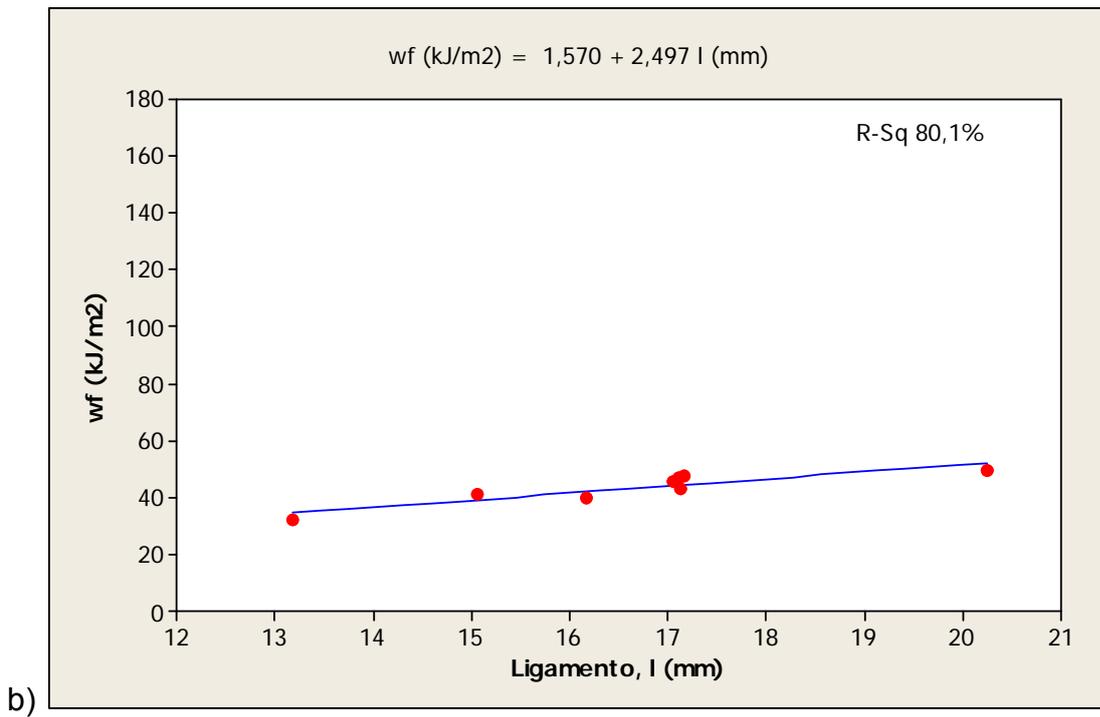
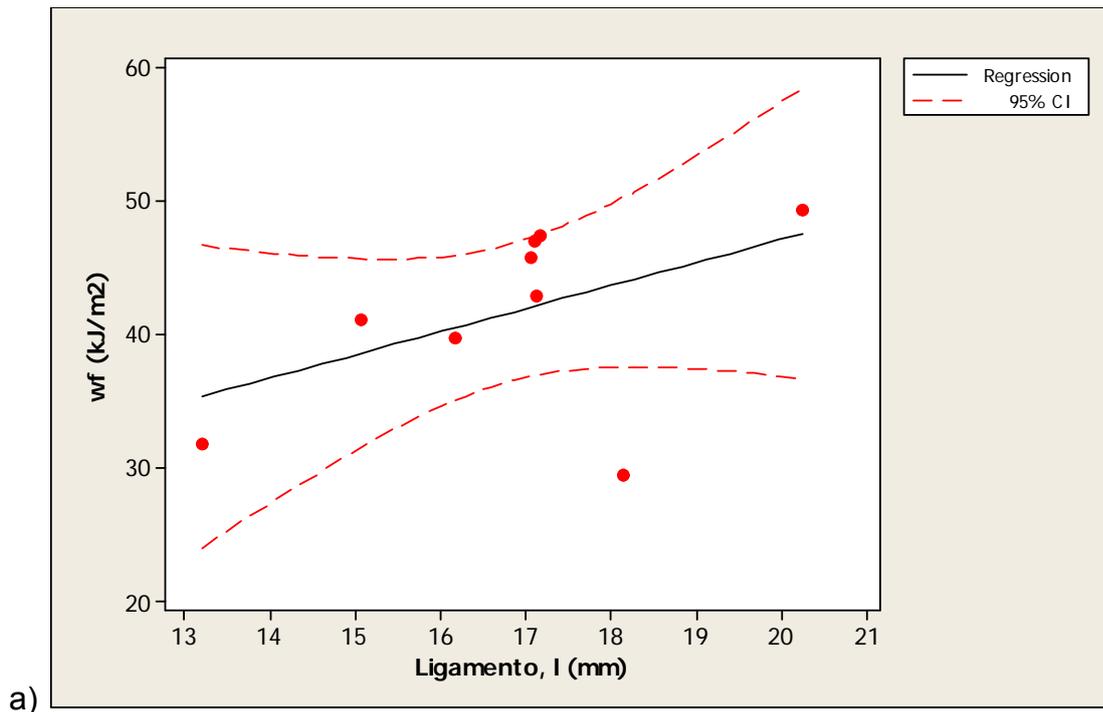


Figura B4 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra CR170/165.

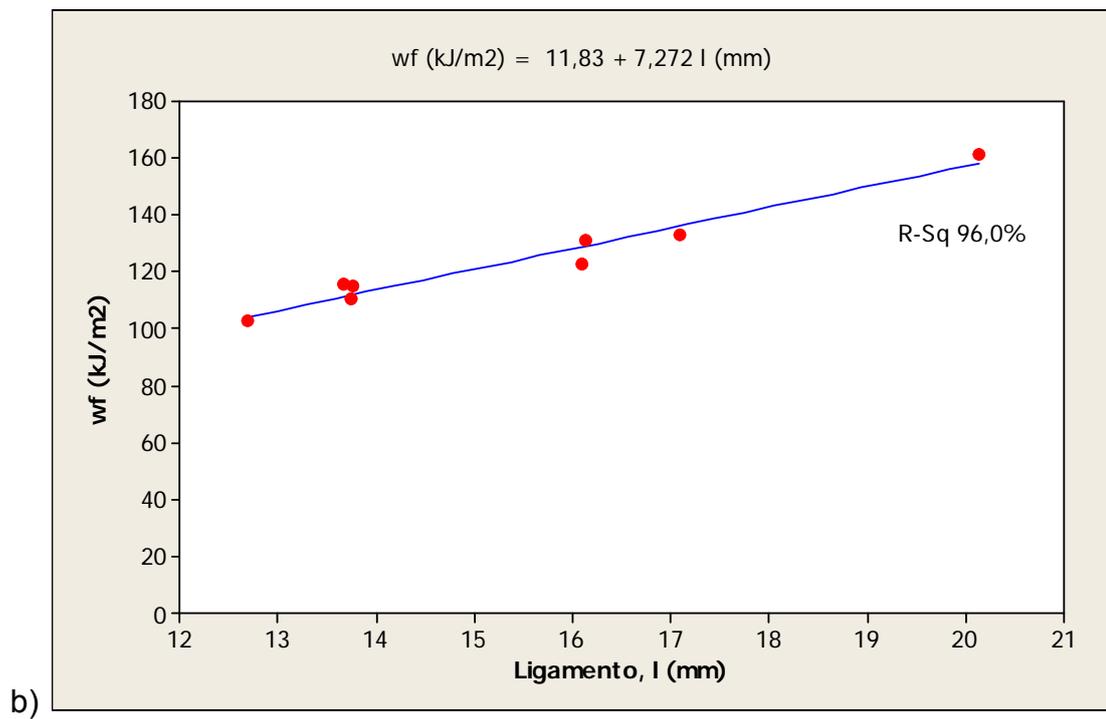
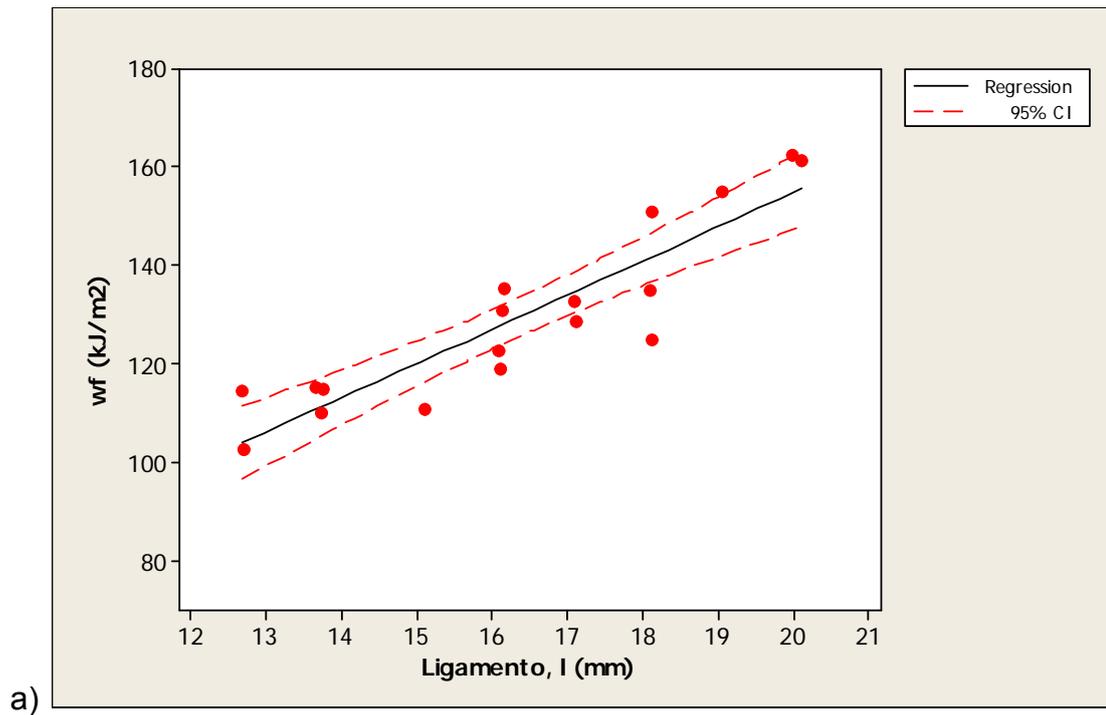


Figura B5 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CR180/160.

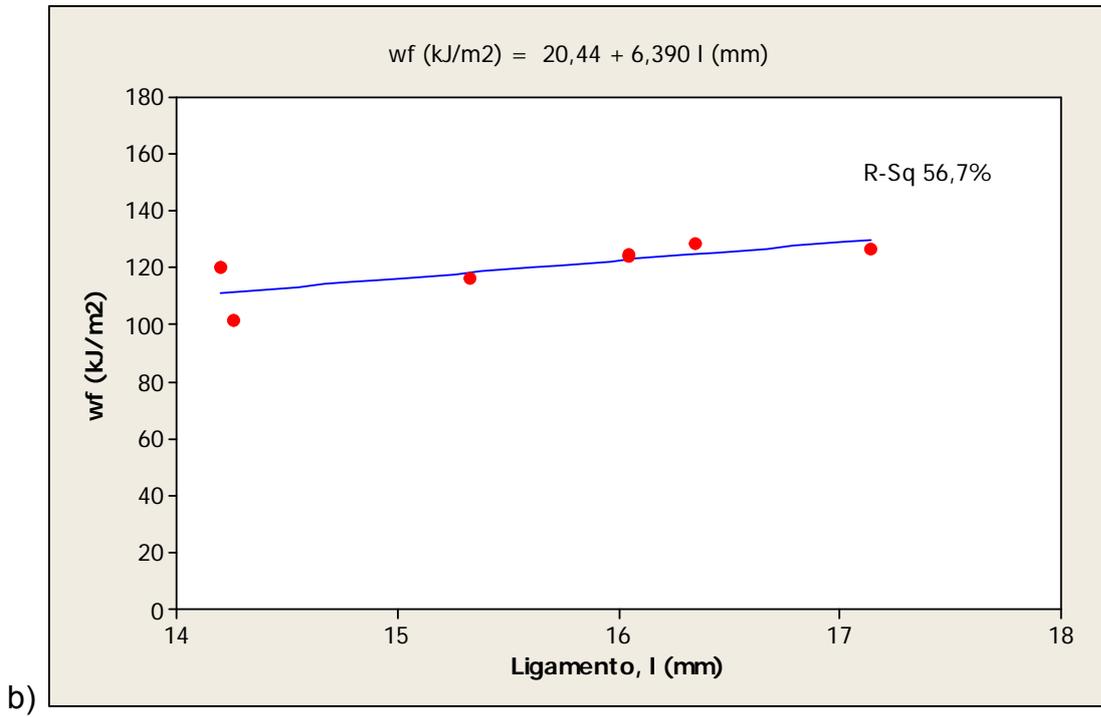
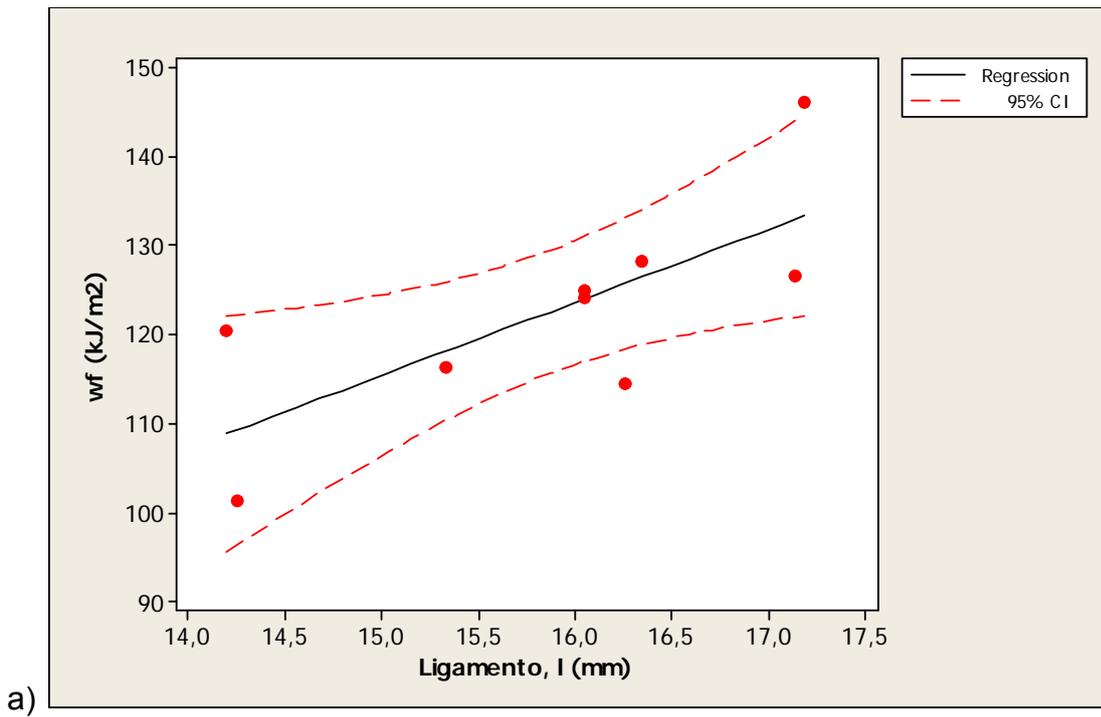


Figura B6 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CR180/165.

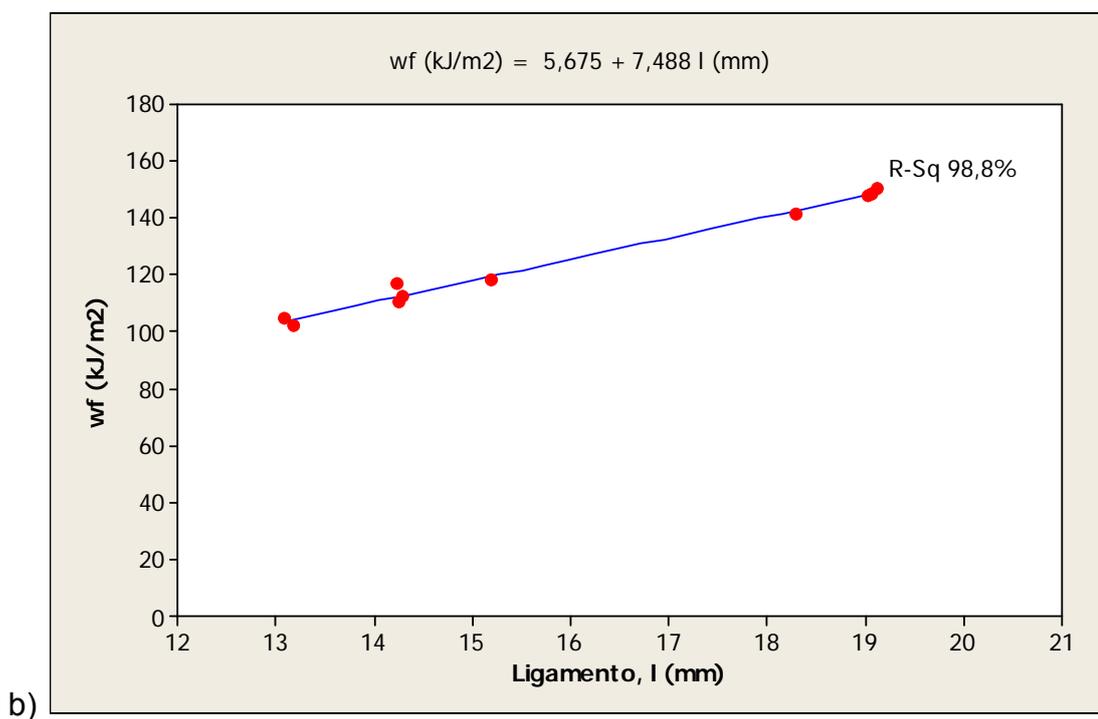
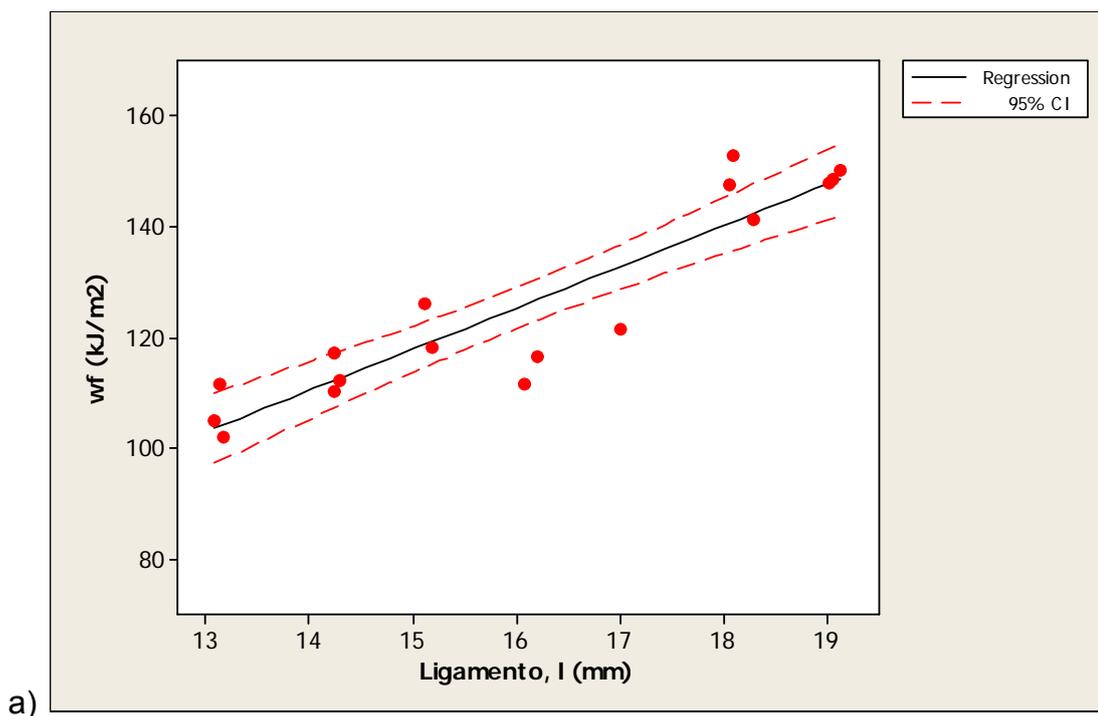


Figura B7 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CR190/160.

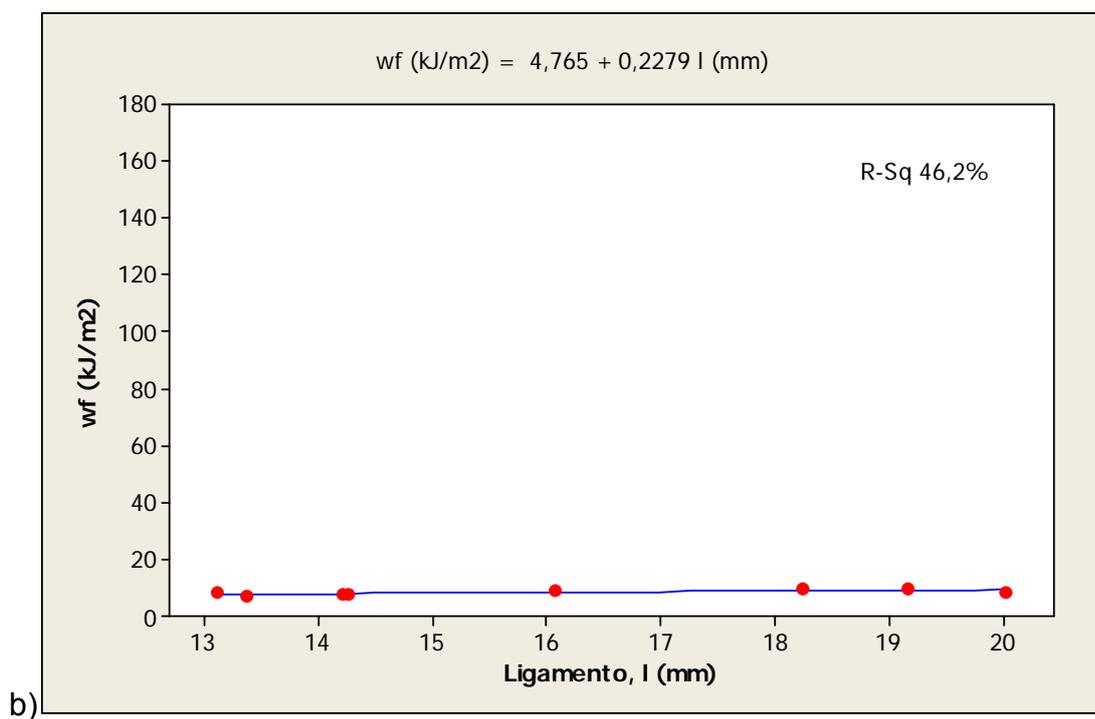
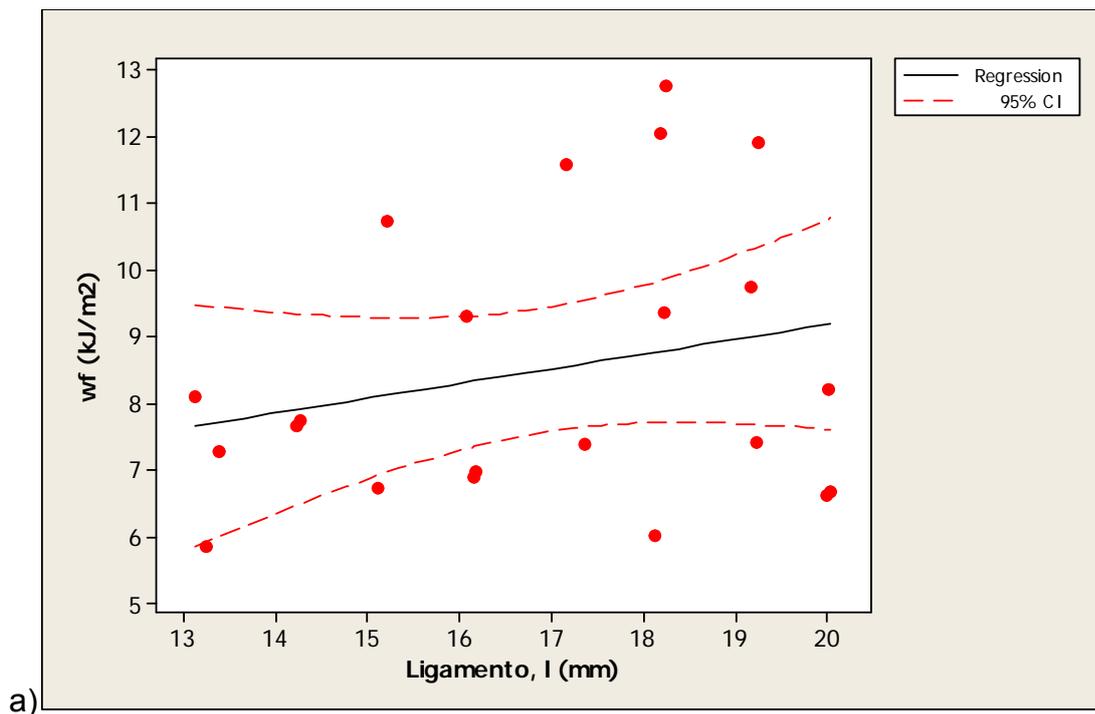


Figura B8 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CRM160/160.

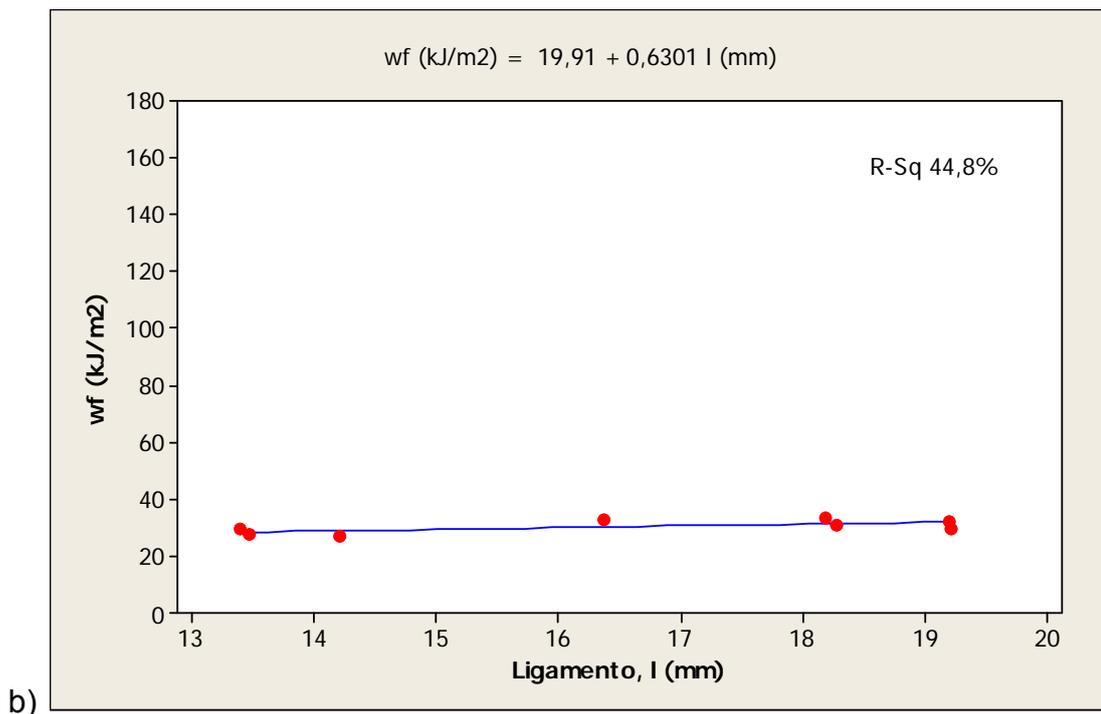
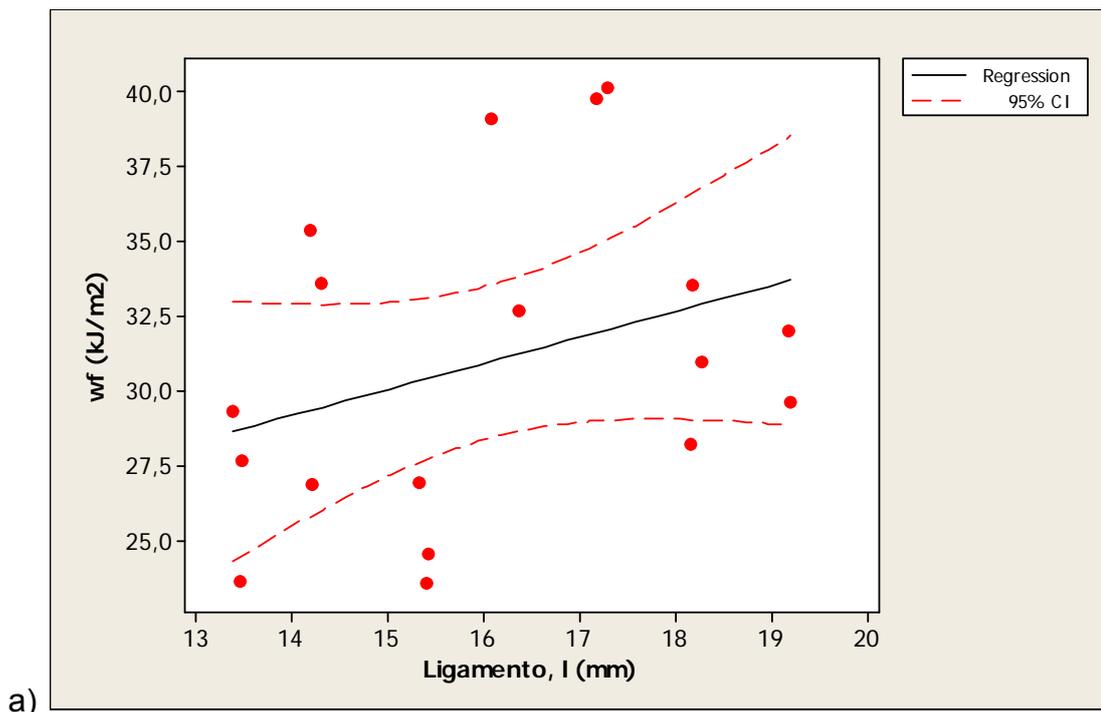


Figura B9 Análise de intervalo de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra CRM170/165.

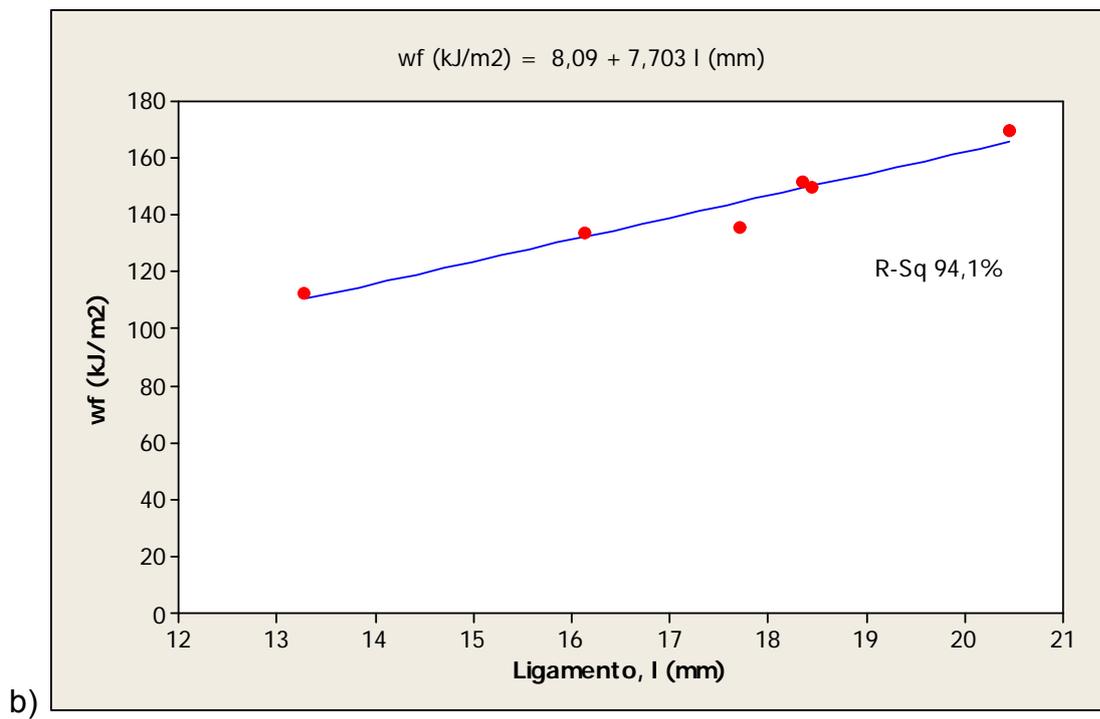
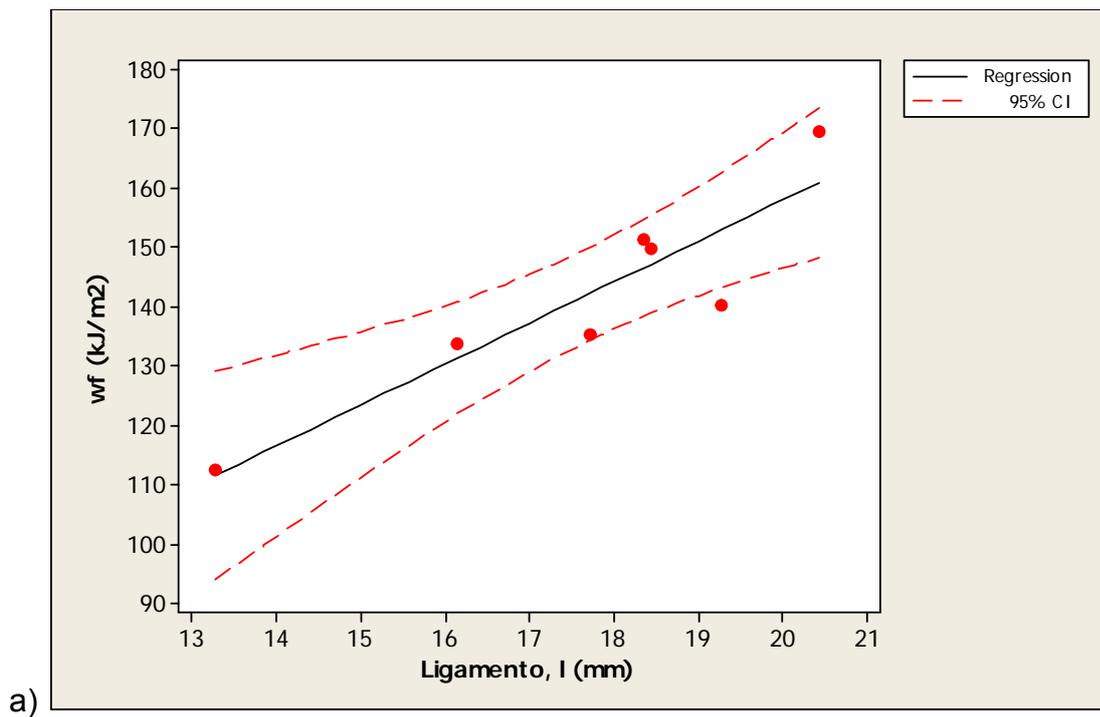


Figura B10 Análise de confiança com 95% de certeza (a) e análise de regressão linear (b) para amostra de CRM190/160.

**APÊNDICE C – CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO OBTIDAS EM
ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL (ASTM D 638-10)**

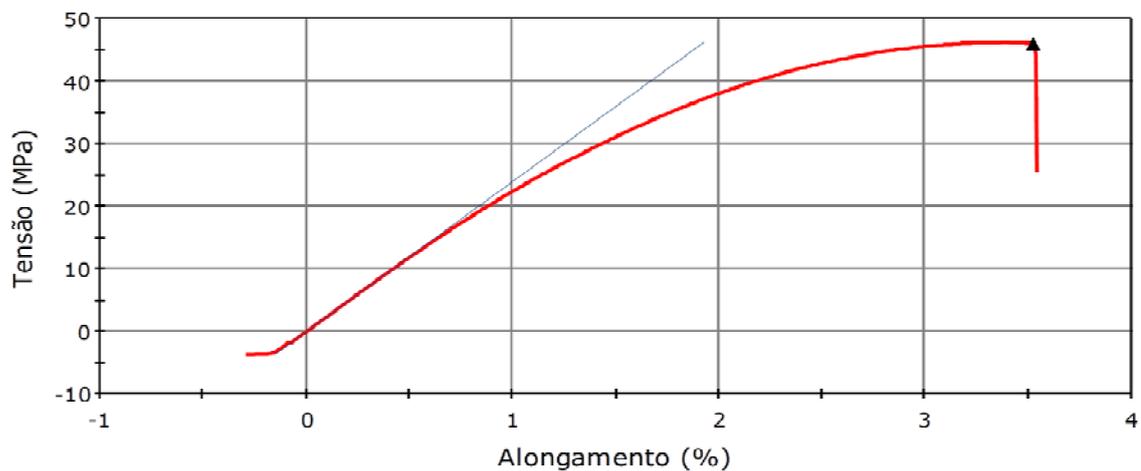


Figura C1 Curva tensão deformação da amostra CR160/160

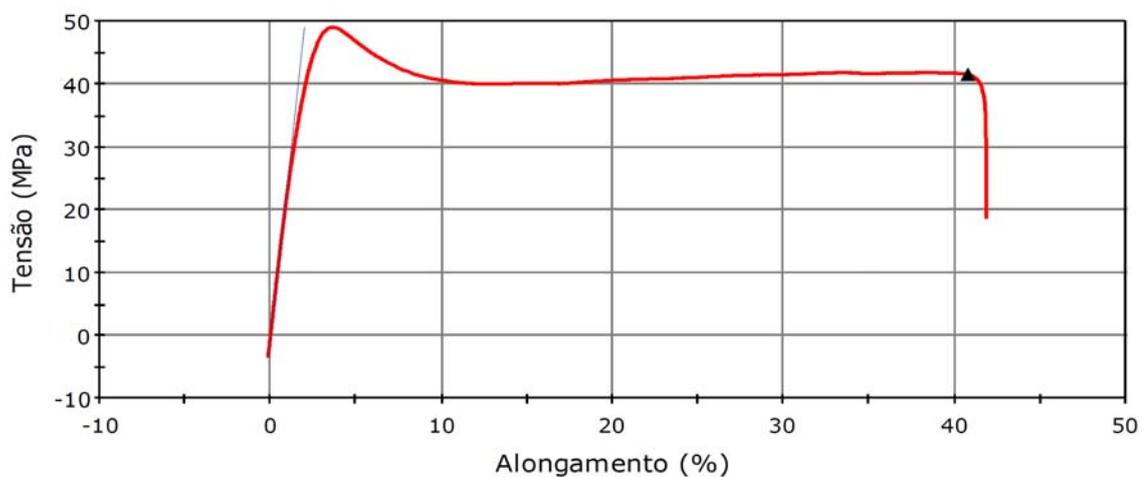


Figura C2 Curva tensão deformação da amostra CR160/165

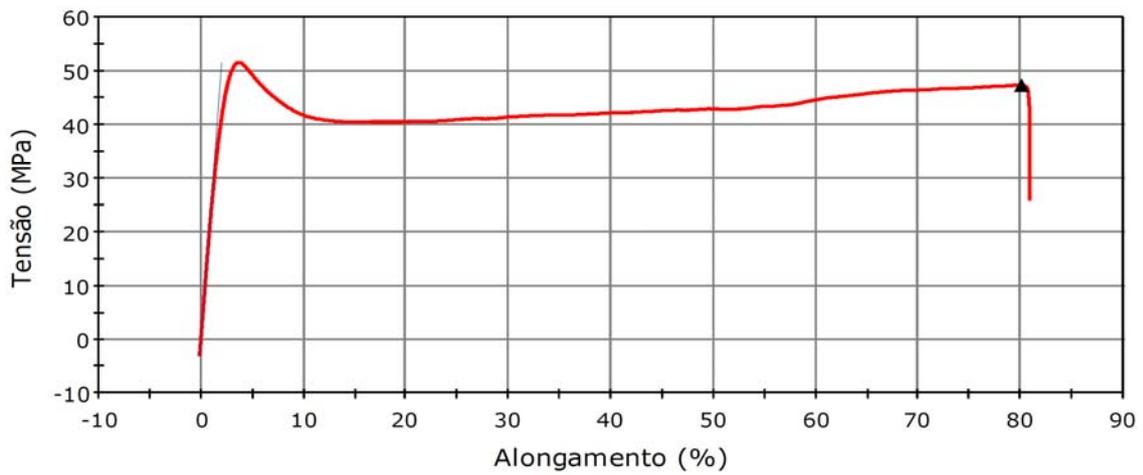


Figura C3 Curva tensão deformação da amostra CR170/160

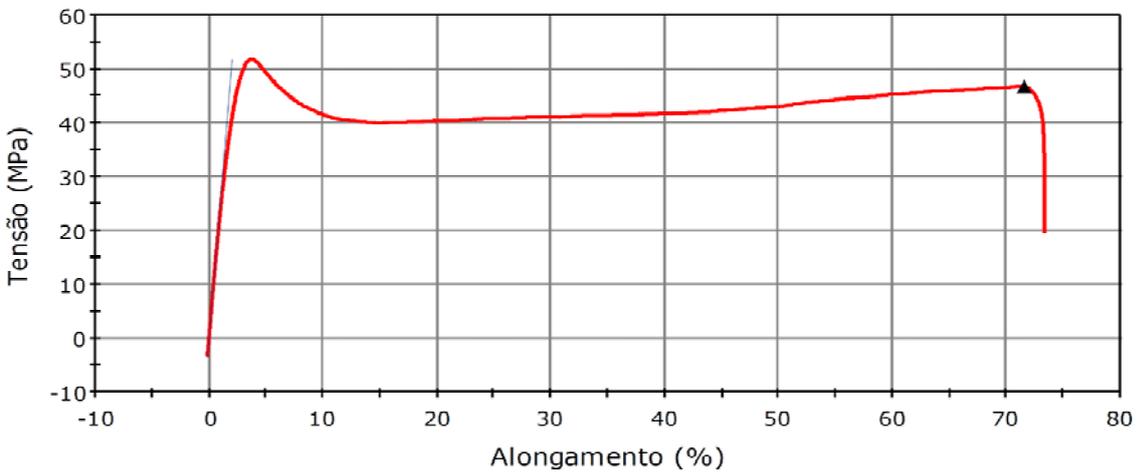


Figura C4 Curva tensão deformação da amostra CR170/165

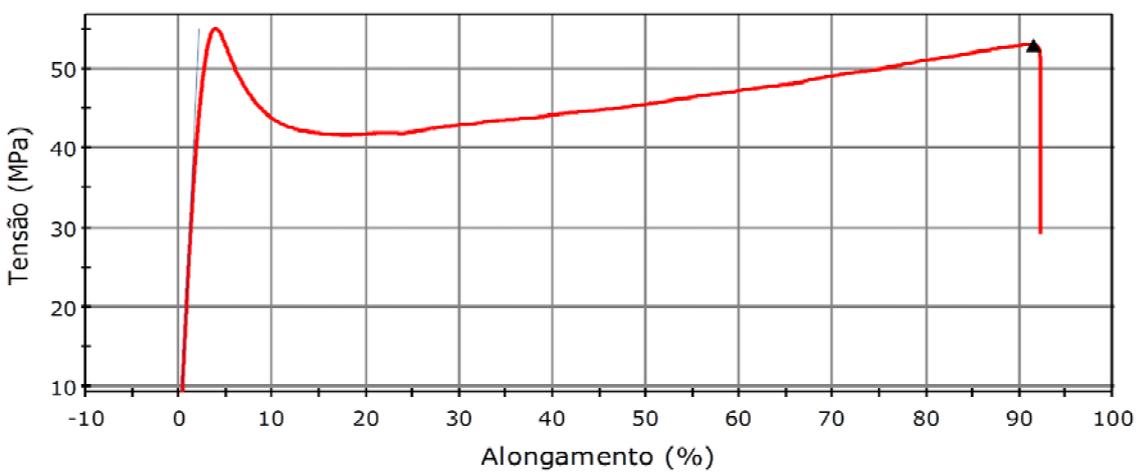


Figura C5 Curva tensão deformação da amostra CR180/160

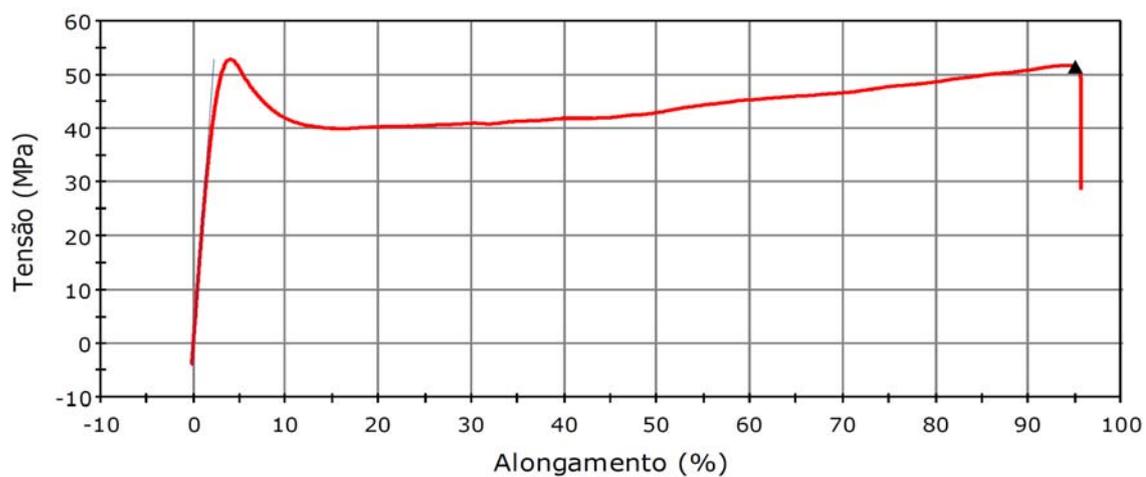


Figura C6 Curva tensão deformação da amostra CR180/165

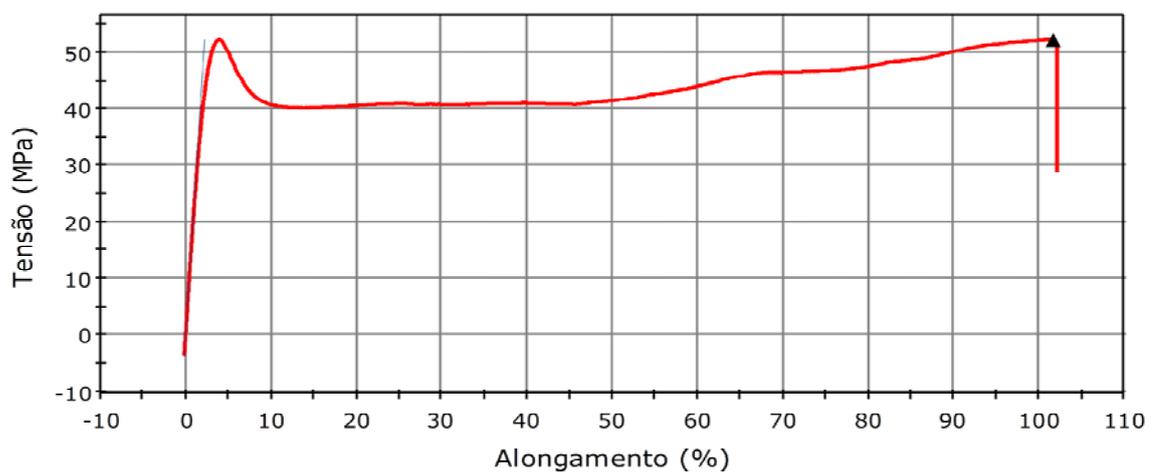


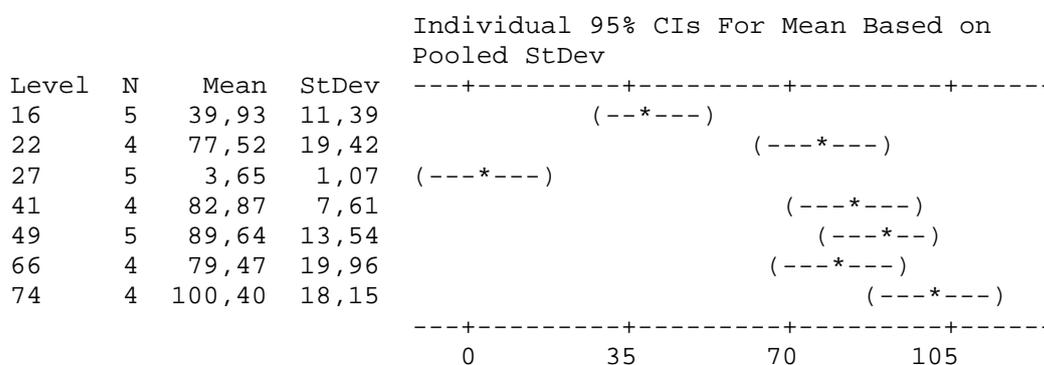
Figura C7 Curva tensão deformação da amostra CR190/160.

APÊNDICE D – ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DOS RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL

ANOVA D1 Alongamento na ruptura (%) versus grau de gelificação (%)

Source	DF	SS	MS	F	P
GRAU DE GELIFICAÇÃO (%)	6	32746	5458	27,60	0,000
Error	24	4745	198		
Total	30	37492			

S = 14,06 R-Sq = 87,34% R-Sq(adj) = 84,18%

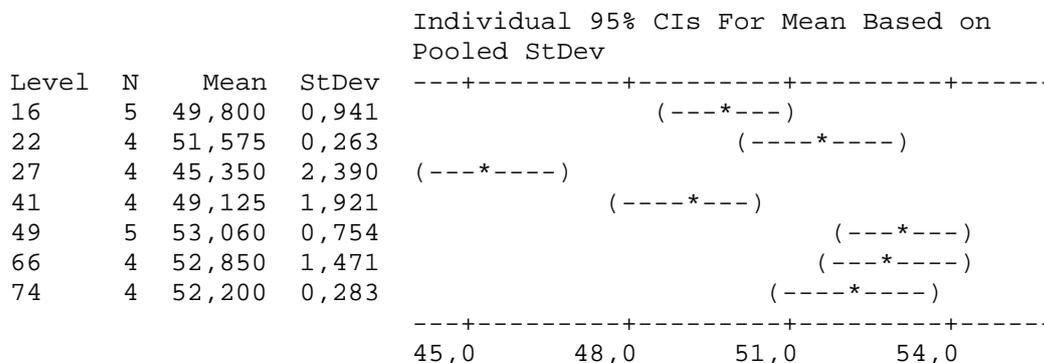


Pooled StDev = 14,06

ANOVA D2 Tensão de escoamento (MPa) versus grau de gelificação (%)

Source	DF	SS	MS	F	P
GRAU DE GELIFICAÇÃO (%)	6	186,69	31,11	17,48	0,000
Error	23	40,95	1,78		
Total	29	227,63			

S = 1,334 R-Sq = 82,01% R-Sq(adj) = 77,32%

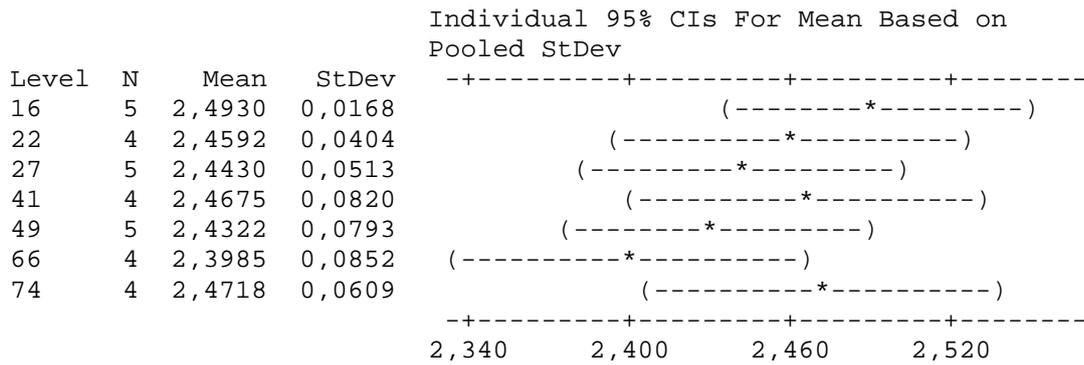


Pooled StDev = 1,334

ANOVA D3 Módulo (GPa) versus grau de gelificação (%)

Source	DF	SS	MS	F	P
GRAU DE GELIFICAÇÃO (%)	6	0,02494	0,00416	1,05	0,417
Error	24	0,09479	0,00395		
Total	30	0,11973			

S = 0,06285 R-Sq = 20,83% R-Sq(adj) = 1,04%



Pooled StDev = 0,0628