

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

**INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SINTERIZAÇÃO NA
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
PEÇAS DE PTFE MOLDADAS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA**

Patrícia Giunchetti Strabelli

São Carlos

2014

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

INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS DE SINTERIZAÇÃO NA MICROESTRUTURA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS DE PTFE MOLDADAS POR
PRENSAGEM ISOSTÁTICA

Patrícia Giunchetti Strabelli

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade Federal de
São Carlos como requisito parcial à ob-
tenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Prof. Rodrigo Bresciani Canto

São Carlos

2014

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

S894iv Strabelli, Patrícia Giunchetti.
Influência de variáveis de sinterização na microestrutura e propriedades mecânicas de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática / Patrícia Giunchetti Strabelli. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
85 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Sinterização. 2. Politetrafluoretileno. 3. Moldagem. 4. Cristalinidade. 5. Microestrutura. I. Título.

CDD: 671.373 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação ao meu filho Gustavo, que nascerá em Março de 2014 e esteve comigo nos últimos 6 meses, acompanhando todos os esforços para concluir este trabalho com sucesso.

VITAE DA CANDIDATA

Bacharel em Engenharia Química pelo Centro Universitário FEI (2005)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
PATRÍCIA GIUNCHETTI STRABELLI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 03 DE FEVEREIRO DE 2014.

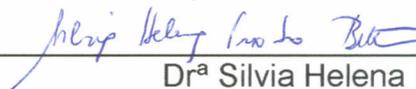
BANCA EXAMINADORA:



Dr. Leonardo Bresciani Canto
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Cassius Riul
Centro Tecnológico da Marinha / São Paulo



Dr^a Silvia Helena Prado Bettini
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Leonardo Bresciani Canto e co-orientador Rodrigo Bresciani Canto pelas instruções precisas, pelo suporte e por indicarem os caminhos a seguir durante toda a elaboração deste trabalho. Agradeço aos colegas Vinicius Fiocco Sciuti, Fernanda Silveira Montilha, Otávio Contart Gamboni e Filipe Oliveira Rocco pelo auxílio na condução dos diversos ensaios, muitas vezes longos e complexos, mas fundamentais para a concretização desta dissertação.

RESUMO

O politetrafluoretileno (PTFE) é utilizado em extensa gama de aplicações críticas devido à sua excelente resistência química e térmica, baixa energia superficial e propriedades tribológicas especiais. Devido à sua ultra-alta massa molar, o que leva à elevada viscosidade no estado fundido, o PTFE não pode ser transformado pelos métodos tradicionais de extrusão e injeção, sendo o principal método de transformação deste polímero a prensagem sob temperatura ambiente, seguida de sinterização a temperaturas acima do ponto de fusão. O tempo de sinterização é definido de acordo com as dimensões da peça fabricada, podendo variar de poucas horas até vários dias para peças de grande volume. Avaliações sobre a influência dos extremos de tempo e temperatura de sinterização, atualmente adotados na indústria, sobre a microestrutura cristalina e as propriedades mecânicas do PTFE, são escassas na literatura científica, sendo o principal objetivo deste estudo. Neste trabalho placas em PTFE foram sinterizadas variando-se a temperatura entre $360^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$ e o tempo entre 10 e 10.000 min . Calorimetria exploratória diferencial (DSC), medidas de perda de massa e de densidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de compressão e tração simples foram utilizados. Os resultados obtidos pelas medidas de perda de massa indicaram que a degradação do PTFE é mais acentuada nas superfícies das placas, aumentando com o tempo e temperatura de sinterização. Análises das entalpias de fusão e medidas de densidade apontam indiretamente a redução na massa molar e aumento no grau de cristalinidade com o aumento do tempo e temperatura de sinterização. As análises em MEV possibilitaram a observação direta da microestrutura cristalina, indicando uma tendência de aumento da largura das lamelas cristalinas com o tempo e temperatura de sinterização. Os ensaios mecânicos permitiram verificar que a influência das variáveis de sinterização não foi significativo para comprometer o comportamento mecânico de curta duração do PTFE nestes ensaios. Os resultados obtidos proporcionam embasamento técnico aos processadores e usuários de peças técnicas em PTFE, para que tenham confiabilidade no desempenho deste material, ainda que tenha sido sinterizado em condições extremas, atualmente presentes na indústria.

EFFECTS OF SINTERING VARIABLES ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOSTATICALLY PRESSED PTFE PARTS

ABSTRACT

Polytetrafluorethylene (PTFE) is used in a wide range of critical applications because of its outstanding chemical and thermal resistance, low surface energy and special tribological properties. Because of its ultra high molecular weight, which leads to high melt viscosity, PTFE cannot be processed by traditional extrusion and injection methods. Cold pressing followed by sintering above its melt temperature is the main processing technique. The sintering time is defined according to the dimensions of the manufactured part and may last from a few hours to several days for large parts. Studies of the influence of sintering time and temperature on PTFE crystalline microstructure and mechanical properties are scarce in the scientific literature, being the main objective of this study. PTFE plaques were isostatically pressed and sintered at temperatures from 360°C and 390°C for times between 10 e 10.000 *min.* Differential Scanning Calorimetry (DSC), measurements of mass loss and density, Scanning Electron Microscopy (SEM), compression and tensile tests were performed. The results of mass loss demonstrated that degradation is more pronounced in the surfaces of the PTFE parts and increases with sintering time and temperature. Analysis of the enthalpies of fusion and density measurements indicated indirectly the reduction in the molecular weight and increase in the crystallinity degree with increasing sintering temperature and time. The SEM analysis allowed the direct observation of crystalline microstructure, indicating a trend of increasing of the width the crystalline lamellae with sintering time and temperature. Tension and compression tests have shown that even under a wide range of sintering conditions, for which the polymer molar mass, crystallinity degree and structure are modified, PTFE mechanical properties are not significantly affected. The results obtained will guarantee PTFE parts processors and users to rely on polymer performance, even for parts exposed to extreme sintering conditions, current found in the industry.

PUBLICAÇÃO ORIGINADA DESTA DISSERTAÇÃO

Patrícia G. Strabelli, Vinicius F. Sciuti, Fernanda S. Montilha, Leonardo B. Canto, Rodrigo B. Canto. Influência de Variáveis de Sinterização na Microestrutura de Peças de PTFE Moldadas por Prensagem Isostática. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 24, p. 612-619, 2014.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xx
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Polimerização do PTFE	5
2.2 Estrutura molecular e propriedades do PTFE	7
2.3 Processamento do PTFE	10
2.4 Difusão do PTFE no estado fundido	14
2.5 Cristalinidade do PTFE	16
2.6 Degradação termo-oxidativa do PTFE	21
2.6.1 Degradação por perda de massa	21
2.6.2 Degradação por redução de MM sem perda de massa	28

2.6.3	Avaliação do grau de cristalinidade por medida da densidade	29
2.6.4	Avaliação do grau de cristalinidade por medida da entalpia de fusão (DSC)	30
2.6.5	Avaliação do grau de cristalinidade via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
2.6.6	Avaliação do grau de cristalinidade por difração de raios X (WAXS)	31
2.6.7	Comparação entre os métodos para avaliação do percentual de fase cristalina no PTFE	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Material	33
3.2	Métodos	35
3.2.1	Processamento do PTFE	35
3.2.2	Análise de perda de massa	38
3.2.3	Medidas de densidade	39
3.2.4	Calorimetria exploratória diferencial - DSC	39
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	41
3.2.6	Ensaio Mecânicos	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Perda de massa	47
4.2	Medidas de densidade	49
4.3	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	50
4.3.1	Ensaio de DSC com 22 ciclos no material virgem	50
4.3.2	Ensaio de DSC com 2 ciclos no material sinterizado	60
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
4.5	Ensaio Mecânicos	75
5	CONCLUSÕES	79
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades eletrônicas do hidrogênio, cloro e flúor (adaptado de Ebnesajjad [1])	8
Tabela 2.2	Comparativo de propriedades entre o PTFE e o PE, adaptado de Ebnesajjad [1]	9
Tabela 2.3	Relação entre cristalinidade, MM e propriedades mecânicas do PTFE (adaptado de [2])	21
Tabela 2.4	Funções $f(\alpha)$ para os principais modelos cinéticos de degradação térmica de polímeros (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])	23
Tabela 2.5	Temperaturas médias e máximas recomendadas para processamento dos fluoropolímeros [4]	27
Tabela 2.6	Percentual de fase cristalina do PTFE obtido por diferentes métodos (adaptado de Rae, 2004 [5])	32
Tabela 3.1	Propriedades para o PTFE 807-N segundo o fabricante	34
Tabela 3.2	Principais condições de sinterização estudadas	37
Tabela 4.1	Comparação entre as entalpias de fusão do primeiro ($\Delta_H 1^\circ$), segundo ($\Delta_H 2^\circ$) e último ($\Delta_H 22^\circ$) aquecimentos em ensaio de DSC cíclico	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Unidade de repetição da cadeia do PTFE	1
Figura 2.1	Polimerização do PTFE em suspensão aquosa (adaptado de Odochian, 2011 [6])	6
Figura 2.2	Etapas de fabricação do PTFE granular (adaptado de Ebnesajjad, 2000 [1])	7
Figura 2.3	Estruturas moleculares das unidades de repetição do PTFE e do PE	7
Figura 2.4	Ligação C-F vs C-H (adaptado de Ebnesajjad, 2000 [1])	8
Figura 2.5	Sede de válvula moldada em PTFE 807N, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.	11
Figura 2.6	Compressão uniaxial de cilindro em PTFE, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.	12
Figura 2.7	Relação entre espessura da peça em PTFE e tempo de descanso necessário para saída de ar antes da etapa de sinterização, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.	12
Figura 2.8	Curva de sinterização para sede de válvula em PTFE com diâmetro interno de 50 mm e com espessura de 10 mm (cortesia da empresa DuPont do Brasil)	13
Figura 2.9	Representação esquemática de dois grãos sólidos no início da coalescência (adaptado de Hambir, 2000 [7])	14
Figura 2.10	Coalescência entre dois grãos de UHMWPE no estado fundido (adaptado de Hambir, 2000 [7])	15
Figura 2.11	Diagrama de transformações da fase cristalina do PTFE (adaptado de Sperati, 1975 [8])	16

Figura 2.12 Arranjo helicoidal do PTFE nas fases II (superior) e IV (inferior) (adaptado de Clark, 1999 [9])	17
Figura 2.13 Estrutura cristalina do PTFE (adaptado de [1])	18
Figura 2.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C à A) $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, B) $0,48^{\circ}\text{C min}^{-1}$, C) $0,12^{\circ}\text{C min}^{-1}$, D) $0,02^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (adaptado de Davidson 1999 [10])	19
Figura 2.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C : A) $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $1,2\cdot 10^6$), B) $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $1,2\cdot 10^6$), C) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $1,2\cdot 10^6$), D) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $1,2\cdot 10^6$), E) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $5,8\cdot 10^6$), F) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MM= $19\cdot 10^6$) (adaptado de Ting-yung, 1983 [2]) . . .	20
Figura 2.16 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C : a) mergulhado em água, b) $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, c) $0,25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (adaptado de Speerschneider, 1999 [11])	20
Figura 2.17 Curva em TGA sob atmosfera inerte para o PTFE, cortesia da empresa DuPont do Brasil	22
Figura 2.18 Diferentes métodos para análise termogravimétrica de degradação polimérica (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3]) . .	24
Figura 2.19 Curvas obtidas em simulação para ilustrar a relação entre temperatura (T) e grau de conversão α (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])	25
Figura 2.20 Curva CRTA obtida para o PTFE (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])	25
Figura 2.21 Influência da massa na degradação térmica do PTFE (adaptado de Szekely, 1987 [12])	26
Figura 2.22 Etapas na degradação térmica com perda de massa do PTFE (adaptado de Genieva, 2010 [13])	27
Figura 2.23 Perda de massa para fluoropolímeros comerciais em função da temperatura (adaptado de Baker, 1993 [4])	28

Figura 2.24 Correlação entre o grau de cristalinidade obtido por difração de raios X e a intensidade da banda de absorção no infravermelho em 780 cm^{-1} (adaptado de Moynihan, 1959 [14])	31
Figura 3.1 Material de estudo, PTFE granulado 807-N	33
Figura 3.2 Distribuição do tamanho dos grânulos para o PTFE 807-N .	34
Figura 3.3 Molde e esquema da prensagem isostática, da sinterização da placa verde e dos corpos de prova (CDPs) após usinagem . . .	35
Figura 3.4 Representação das rampas e patamares de pressão isostática empregados na fabricação dos CDPs e curva típica de tratamento térmico para os processos de sinterização adotados	36
Figura 3.5 Desenho esquemático do forno, sistema de circulação de ar na câmara do forno e sistema de circulação na câmara externa	38
Figura 3.6 Exemplo do procedimento de medição da largura (vermelho) e da espessura (azul) das lamelas cristalinas com o auxílio do programa <i>ImageJ 1.47v</i> (a imagem de MEV foi extraída da referência [2])	42
Figura 3.7 Fotografia de corpos de prova de compressão, após processo de usinagem; nota-se a pintura necessária para o uso da técnica de CID	44
Figura 3.8 Fotografia de um corpo de prova de tração, após processo de usinagem; nota-se a pintura necessária para o uso da técnica de CID	45
Figura 4.1 Perda de massa para as placas de PTFE sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i> , sob 360°C , 375°C e 390°C , para uma razão entre área superficial e volume de $R_{A/V} = 0,41$ (“placas finas”)	48
Figura 4.2 Medidas de densidade para amostras de PTFE obtidas das placas sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i> , sob 360°C , 375°C e 390°C	49

Figura 4.3	Entalpias de fusão em ensaio de DSC cíclico em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C	51
Figura 4.4	Picos de fusão dos primeiros aquecimentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 280 e 357°C para a comparação das entalpias (ver Tabela 4.1)	53
Figura 4.5	Picos de fusão do (a) segundo e (b) vigésimo segundo (último) aquecimentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 200 e 355°C para a comparação das entalpias	55
Figura 4.6	Picos de cristalização do (a) segundo e (b) vigésimo segundo (último) resfriamentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 340 e 200°C para a comparação das entalpias	56
Figura 4.7	Picos da primeira fusão (maior) e da primeira cristalização (menor) obtidos de ensaios de DSC com 22 ciclos sob a temperatura máxima de 360°C	57
Figura 4.8	Detalhes dos inícios dos picos de cristalização dos 22 resfriamentos para o ensaio de (a) 360°C e (b) 390°C (os gráficos têm mesma escala para possibilitar comparação)	58
Figura 4.9	Entalpias da região inicial (entre 330 e 352°C) dos picos de cristalização em ensaio de DSC cíclico em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C	59
Figura 4.10	Temperaturas dos picos de fusão e cristalização ao longo do ensaio de DSC com 22 ciclos em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas de 360 e 390°C	60

- Figura 4.11 Entalpias de fusão do primeiro aquecimento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C 62
- Figura 4.12 Entalpias de fusão do segundo aquecimento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C 63
- Figura 4.13 Entalpias de cristalização do primeiro resfriamento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C 64
- Figura 4.14 Entalpias de cristalização do segundo resfriamento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C 65
- Figura 4.15 Entalpias de transformação de fase (fusão/cristalização) em função da distância da borda de um cilindro sinterizado por 10.000 *h* sob 390°C (a posição 16,3 *mm* representa o centro do cilindro) . . . 66
- Figura 4.16 Fotomicrografias de MEV das superfícies das placas sinterizadas sob 360°C e 390°C por 10 *min* e 10.000 *min* evidenciando a coalescência dos grãos 68
- Figura 4.17 Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras crio-fraturadas para as condições de sinterização: temperatura de 360°C por (a) 10 *min*, (b) 120 *min*, (c) 1.000 *min* e (d) 10.000 *min* 69
- Figura 4.18 Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras crio-fraturadas para as condições de sinterização: temperatura de 375°C por (a) 10 *min*, (b) 120 *min*, (c) 1.000 *min* e (d) 10.000 *min* 70

Figura 4.19 Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras criofraturadas para as condições de sinterização: temperatura de $390^{\circ}C$ por (a) 10 <i>min</i> , (b) 120 <i>min</i> , (c) 1.000 <i>min</i> e (d) 10.000 <i>min</i>	71
Figura 4.20 Fotomicrografia de MEV contendo região com uma lamela larga (seta vermelha) observada na condição de $360^{\circ}C$ por 1.000 <i>min</i>	72
Figura 4.21 Largura das lamelas de PTFE sinterizado sob $360^{\circ}C$, $375^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$ por 10, 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i>	73
Figura 4.22 Espessura das lamelas de PTFE sinterizado sob $360^{\circ}C$, $375^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$ por 10, 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i>	74
Figura 4.23 Comparativo entre lamelas cristalinas observadas (a) neste estudo e pelos autores das referências (b) [2] e (c) [10]	75
Figura 4.24 Curvas tensão-deformação em ensaios de compressão simples sob temperatura ambiente ($25\pm 1^{\circ}C$) em amostras sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i> , sob temperaturas de a) $360^{\circ}C$, b) $375^{\circ}C$ e c) $390^{\circ}C$	76
Figura 4.25 Curvas tensão-deformação em ensaios de tração simples sob temperatura de $-10\pm 1^{\circ}C$ em amostras sinterizadas por 120, 1.000 e 10.000 <i>min</i> , sob a temperatura de $375^{\circ}C$	77

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Fator pré-exponencial de Arrhenius

A_n - Mecanismo de degradação controlado por nucleação randômica com crescimento por diferentes formações e expansões

$D2$ - Mecanismo de degradação controlado por difusão em duas dimensões

$D3$ - Mecanismo de degradação controlado por difusão em três dimensões (Jander)

$D4$ - Mecanismo de degradação controlado por difusão em três dimensões (Ginstling-Brounshtein)

$\Delta H_{amostra}$ - Entalpia de fusão para amostra em estudo (DSC)

ΔH_f^0 - Entalpia de fusão para polímero totalmente cristalino (DSC)

Δt_i - Intervalo entre aumentos da pressão de compactação do PTFE

E - Energia de ativação aparente na equação de Arrhenius

η - Viscosidade do polímero no estado fundido

F1 - Mecanismo de degradação controlado por nucleação randômica com rápida expansão do núcleo

γ - Tensão superficial do polímero no estado fundido

$L = 2eL > 2$ - Mecanismo de degradação controlado por cisão randômica

\overline{M}_w - Massa molar ponderal média

P_i - Pressão parcial de compactação

P_c - Pressão total de compactação

ϕ_c - Fração volumétrica da fase cristalina

R - Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$R2$ - Mecanismo de degradação geométrico controlado por fronteira entre fases (área)

$R3$ - Mecanismo de degradação geométrico controlado por fronteira entre fases (volume)

$R_{A/V}$ - Razão da área superficial pelo volume de uma amostra ou peça

ρ - Densidade da amostra em estudo

xxii

ρ_a - Densidade extrapolada para amostra totalmente amorfa

ρ_c - Densidade extrapolada para amostra totalmente cristalina

T_g - Temperatura de transição vítrea

χ_c - Percentual de fase cristalina no polímero

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

CDP - Corpo de prova

CID - Correlação de imagens digitais

CRTA - Constant rate thermal analysis

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

ETFE - Copolímero tetrafluoretileno-etileno

FEP - Copolímero tetrafluoretileno-hexafluorpropileno

FTIR - Espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier

MM - Massa molar

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

PE - Polietileno

PFA - Copolímero tetrafluoretileno-perfluoralcóxido

PTFE - Politetrafluoretileno

SEC - Cromatografia de exclusão molecular

TGA - Análise termogravimétrica

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

UHMWPE - Polietileno de ultra alta massa molar

WAXS - Espalhamento de raios-X a amplo ângulo

1 INTRODUÇÃO

O politetrafluoretileno (PTFE), conhecido pela marca comercial Teflon, foi desenvolvido pela companhia DuPont em 1946, sendo hoje fabricado por diversas empresas e utilizado em aplicações como revestimentos anti-aderentes, isolamento elétrico de fios e cabos e peças técnicas como anéis de vedação em sistemas automotivos e sedes de válvulas resilientes. É um polímero com características diferenciadas oriundas de sua estrutura molecular composta por átomos de flúor ligados a uma extensa cadeia carbônica, conforme ilustrado na Figura 1.1.

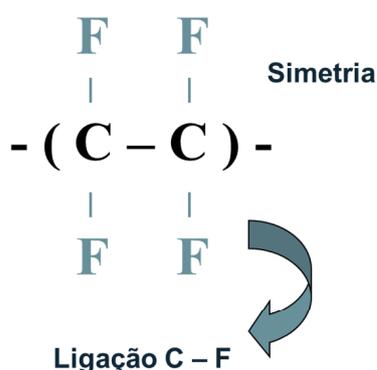


Figura 1.1: Unidade de repetição da cadeia do PTFE

A elevada energia envolvida em cada ligação carbono-flúor, $116 \text{ kcal mol}^{-1}$ comparada a $99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a ligação carbono-hidrogênio e 83 kcal mol^{-1} para a ligação carbono-carbono, confere ao PTFE estabilidade química e térmica excepcionais. O par de elétrons envolvidos na ligação carbono-flúor fica deslocalizado para o átomo de flúor devido à maior eletronegatividade deste elemento, todavia, como a cadeia polimérica do PTFE é simétrica e sem quaisquer ramificações há um equilíbrio de cargas em cada mero que torna a molécula apolar e faz com que as interações intermoleculares sejam somente por forças

dispersivas, não havendo interações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio. Tais características conferem ao PTFE anti-aderência, baixo coeficiente de atrito e alta capacidade de isolamento elétrico e térmico em relação aos demais polímeros [1].

Devido à fraca interação intermolecular por forças de dispersão no PTFE, para que o mesmo apresente propriedades mecânicas adequadas é necessário que tenha elevada massa molar (MM), entre 10^6 e 10^7 g mol^{-1} . Tal característica torna-o extremamente viscoso, inviabilizando processos convencionais de extrusão e injeção no estado fundido, de forma que um dos principais métodos de transformação deste material é a prensagem a frio (tipicamente a 35 MPa), seguida de sinterização sob pressão atmosférica [1].

O processo de prensagem a frio consiste em compactar mecanicamente o PTFE sob forma de pó em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) com prensa uniaxial ou isostática, aplicando-se pressões, sob taxas controladas, com a finalidade de aproximar os grãos do polímero, para permitir que a difusão entre os mesmos, posteriormente na etapa de sinterização, seja suficiente para formar um sólido com baixa porosidade (geralmente ao redor de 1%). Após a prensagem a peça moldada deverá descansar sob pressão e temperatura ambiente para que o ar ainda preso entre os grãos do PTFE seja liberado. Passado o tempo de descanso, a peça “verde” será sinterizada, sob pressão atmosférica e temperaturas recomendadas pelos fabricantes da matéria prima, entre 355°C e 375°C , para compostos de PTFE com cargas e ao redor de 375°C para o PTFE puro. A pressão e taxa de prensagem, o tempo de descanso, o tempo e a temperatura de sinterização irão variar, dependendo do tipo de PTFE utilizado assim como das dimensões da peça a ser fabricada. Quanto maior a temperatura e tempo de sinterização, menor será o nível de porosidade final, porém também será maior a possibilidade de cisão das macromoléculas devido a degradação térmica. Durante a sinterização define-se também o grau de cristalinidade do polímero que, por sua vez, dependerá do tempo e temperatura de sinterização, além da taxa de resfriamento adotada. Porosidade, degradação térmica e cristalinidade são características importantes para a definição das propriedades mecânicas do PTFE

e, assim sendo, torna-se importante garantir que os parâmetros utilizados pela indústria na sinterização de peças de PTFE com diversas dimensões sejam adequados para garantir as propriedades do material e seu desempenho em uso.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência de variáveis envolvidas na etapa de sinterização, a saber, tempo e temperatura máxima de sinterização, na estrutura e propriedades mecânicas do PTFE, visando principalmente compreender os efeitos da difusão intermolecular e da degradação térmica sobre a cristalização e as propriedades mecânicas em ensaios de tração e compressão simples.

Os resultados deste trabalho irão proporcionar embasamento técnico para a estimativa dos limites dos parâmetros atualmente adotados pela indústria na sinterização de peças em PTFE, indicando que sejam adequados para proporcionar propriedades mecânicas satisfatórias no polímero, que, dependendo das dimensões da peça, pode ser exposto à temperatura máxima de sinterização por tempos tão curtos quanto 10 min ou longos quanto 10.000 min , sob os recomendados 375°C , incluindo variações de aproximadamente 15°C a mais ou a menos, devido a heterogeneidades comumente encontradas nos fornos industriais. Sendo o PTFE atualmente utilizado em peças de dimensões amplamente variadas, empregadas em vasta gama de aplicações críticas de engenharia, os resultados deste trabalho poderão proporcionar confiabilidade e segurança aos transformadores e aos usuários de equipamentos e sistemas contendo itens críticos em PTFE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polimerização do PTFE

O monômero tetrafluoretileno (TFE) é polimerizado em meio aquoso em presença de um iniciador, de um surfactante e de outros aditivos. Existem duas principais técnicas de polimerização do TFE para obtenção de tipos distintos de PTFE. A polimerização por suspensão é adotada para obtenção do PTFE granular. Nesta técnica a polimerização ocorre com presença de baixo percentual de surfactante e agitação vigorosa, e o produto final é o polímero na forma de grânulos. A polimerização por emulsão ocorre com presença de alta concentração de dispersante e baixa agitação, proporcionando obtenção do PTFE na forma de pó fino ou de emulsões aquosas de PTFE [15].

O PTFE em forma de pó fino, obtido pela polimerização em emulsão, é utilizado em processos de extrusão pastosa para produção de fitas, membranas, tubos e isolamento elétrico de cabos. As dispersões de PTFE, também obtidas pelo regime de polimerização em emulsão são utilizadas na fabricação de revestimentos antiaderentes e em processos de impregnação [15]. Já o PTFE tipo granular, obtido pela polimerização em suspensão, é utilizado para confecção de peças técnicas pelo processo de prensagem a frio e sinterização, que será o foco do presente trabalho. Assim, nos parágrafos a seguir, esta técnica de polimerização será descrita com maiores detalhes.

A polimerização do TFE no regime de suspensão aquosa deve ocorrer sob pressão constante para que haja controle sobre a MM e sua distribuição. As pressões utilizadas em processos comerciais estão entre 0,03 e 3,5 MPa e são mantidas pela alimentação do monômero no reator. As temperaturas adotadas na polimerização do TFE por suspensão podem ser baixas (3 a 30°C) ou altas

(40 a 90°C). O tipo de iniciador utilizado está relacionado à temperatura de polimerização. Para temperaturas altas utiliza-se iniciadores como o persulfato de amônia $((NH_4)_2S_2O_8)$, ou persulfatos metálicos alcalinos como o persulfato de potássio $(K_2S_2O_8)$. Já para temperaturas baixas, utiliza-se iniciadores redutores como o permanganato de potássio $(KMnO_4)$. A quantidade de iniciador utilizada fica entre 2 e 500 ppm (com base na massa de água) e depende das condições de polimerização. A água carrega o iniciador e é o meio de transferência de calor para manutenção da temperatura mediante a reação exotérmica $(-41 \text{ kcal mol}^{-1})$ [1]. Na Figura 2.1 são ilustradas as reações de polimerização do PTFE no regime de suspensão aquosa iniciado por persulfato de potássio.

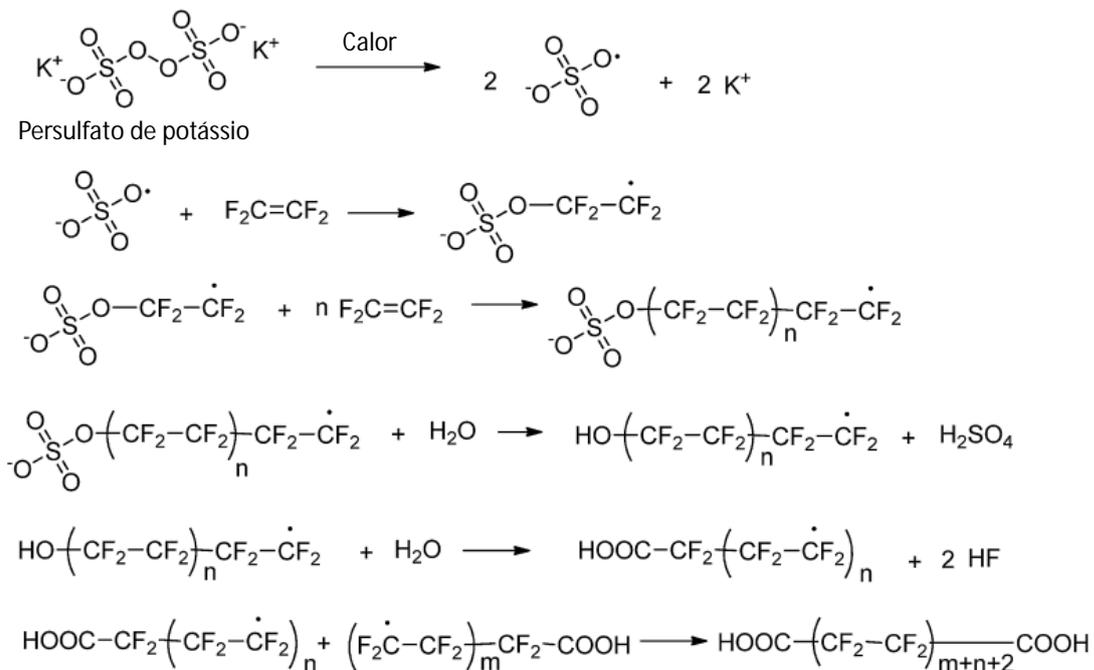


Figura 2.1: Polimerização do PTFE em suspensão aquosa (adaptado de Odochian, 2011 [6])

Devido a elevada agitação adotada no mecanismo de polimerização por suspensão, as partículas obtidas são grosseiras e irregulares, sendo necessárias etapas posteriores para obtenção de partículas adequadas para o processamento via prensagem a frio e sinterização. O produto obtido na polimerização é seco e posteriormente cortado para obtenção de partículas pequenas ($\approx 30 \mu\text{m}$). Este tipo de PTFE é utilizado para moldagem manual de peças grandes (es-

pessura $>20\text{ mm}$) e para mistura com cargas inorgânicas visando obtenção de compostos com resistência ao desgaste até 600 vezes superior em relação ao PTFE puro [16].

As partículas obtidas no processo de corte podem ainda passar por um processo de peletização em meio aquoso para obtenção de grãos esféricos maiores ($\approx 300\ \mu\text{m}$) constituídos por um aglomerado de partículas pequenas. Este tipo de PTFE é conhecido como “free flow” e é utilizado em processos de prensagem automatizada ou prensagem isostática [1].

Na Figura 2.2 são ilustradas as etapas de polimerização e acabamento do PTFE granular.



Figura 2.2: Etapas de fabricação do PTFE granular (adaptado de Ebnesajjad, 2000 [1])

2.2 Estrutura molecular e propriedades do PTFE

Uma excelente forma de descrever a estrutura molecular e as propriedades do PTFE é por meio de uma comparação com o Polietileno (PE). Ambos são homopolímeros semicristalinos constituídos por cadeias carbônicas lineares nas quais há somente dois átomos de um mesmo elemento ligados a cada carbono central. A diferença entre esses polímeros é que no PTFE os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de flúor (Figura 2.3).

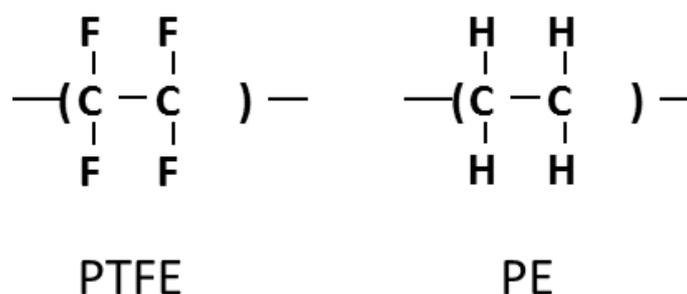


Figura 2.3: Estruturas moleculares das unidades de repetição do PTFE e do PE

Conforme pode ser observado na Tabela 2.1, a eletronegatividade do carbono é mais elevada em relação ao hidrogênio e significativamente menor em relação ao flúor. A consequência desta característica é que a ligação entre o carbono e o flúor será mais forte e mais polarizada do que a ligação entre o carbono e o hidrogênio (Figura 2.4). Esta característica associada a “blindagem estérica” da cadeia carbônica pelos átomos de flúor, contribui para que o PTFE seja mais estável quimicamente e termicamente do que o PE pois seria necessária uma maior energia para romper suas moléculas. Este efeito é nítido quando as propriedades dos dois polímeros são comparadas, como é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Propriedades eletrônicas do hidrogênio, cloro e flúor (adaptado de Ebnesajjad [1])

Elemento (X)	Eletronegatividade (Pauling)	Energia de ligação C-X ($kcal\ mol^{-1}$)
H	2,1	99,5
F	4,0	116

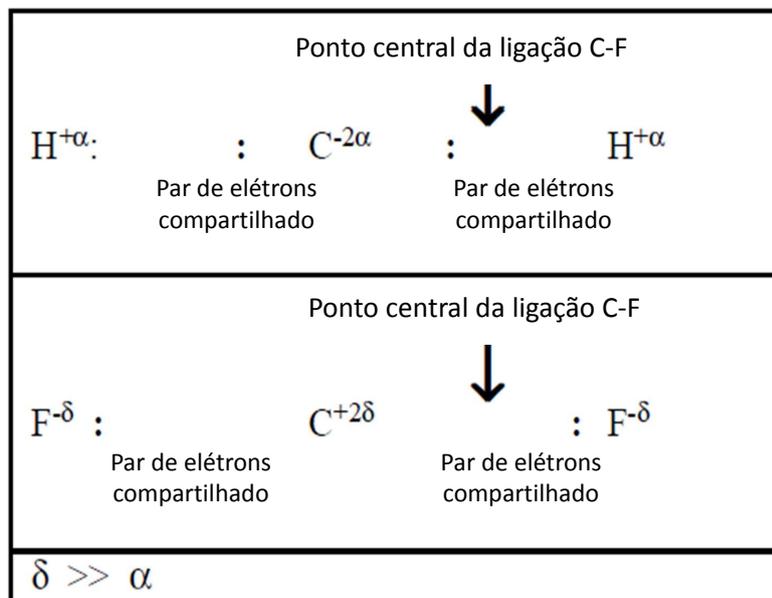


Figura 2.4: Ligação C-F vs C-H (adaptado de Ebnesajjad, 2000 [1])

A mobilidade das cadeias do PTFE é menor em relação ao PE devido ao

Tabela 2.2: Comparativo de propriedades entre o PTFE e o PE, adaptado de Ebnesajjad [1]

Propriedade	Unidade	PTFE	PE
Densidade	$g\ cm^{-3}$	2,15	0,92 – 1
Ponto de Fusão	$^{\circ}C$	327	105 – 140
Constante dielétrica	kHz	2	2,3
Energia superficial livre	$dyn\ g^{-1}$	18	33
Resistência a solventes e químicos	-	Excelente, não existem solventes	Suscetível a hidrocarbonetos

maior volume atômico dos átomos de flúor que funcionam como uma “blindagem” para a cadeia carbônica, tornando o PTFE insolúvel em água ou solventes orgânicos, enquanto o PE pode ser dissolvido em solventes orgânicos quando acima do ponto de fusão. Também para o PE, a mobilidade entre as cadeias poliméricas, assim como a cristalinidade, são controladas pela adição de ramificações à cadeia principal. Tal procedimento não é viável para o PTFE devido a alta energia de ligação entre o carbono e o flúor. Assim, em homopolímeros de TFE o grau de cristalinidade é controlado por meio de incremento da MM que varia entre 10^6 e $10^7\ g\ mol^{-1}$ fazendo com que o mesmo apresente viscosidade de 10^{10} a $10^{12}\ cP$ a $380^{\circ}C$, um milhão de vezes superior ao que se recomenda para processos de extrusão de polímeros convencionais [1].

Em cada ligação carbono-flúor o par de elétrons está deslocado para o átomo de flúor devido à sua eletronegatividade, todavia, a simetria da molécula causa um equilíbrio de cargas em cada unidade de repetição do PTFE. Este equilíbrio associado à linearidade, impede o desenvolvimento de forças de atração intermoleculares do tipo dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio, assim, as moléculas deste polímero interagem predominantemente por forças de atração dispersivas.

Em suma, a combinação da elevada energia da ligação $C-F$, a blindagem da cadeia carbônica pelos átomos de flúor e a ausência de polaridade resultantes da estrutura molecular do PTFE justificam suas propriedades diferenciadas: resistência química e térmica, insolubilidade, baixo coeficiente de atrito, baixa energia superficial livre ($18\ dyn\ g^{-1}$) e baixa constante dielétrica (2, 1). Em contrapartida,

a elevada viscosidade (10^{10} a 10^{12} *cP* a 380°C), impede que este polímero seja processado pelas vias convencionais (injeção, extrusão) [1], tornando-se necessária a adoção de métodos alternativos de processamento por prensagem a frio e sinterização, que serão detalhados na seção 2.3.

2.3 Processamento do PTFE

Dentre as principais possíveis técnicas de processamento do PTFE estão a extrusão pastosa e a moldagem por prensagem uniaxial ou isostática seguida de sinterização.

A extrusão pastosa consiste em misturar o PTFE do tipo pó fino obtido em regime de polimerização em emulsão aquosa com solventes orgânicos, formando uma pasta. Após 24 horas esta pasta é compactada sob pressão de aproximadamente 2MPa somente para remoção de parte do ar e obtenção de uma pré-forma cilíndrica que alimenta uma extrusora de pistão. A extrusora de pistão empurra a pasta de PTFE com solvente por uma matriz [17]. A matriz pode ter configurações distintas conforme o produto a ser fabricado: tubos, isolamento de cabos e cordões para obtenção de membranas e fitas em processos posteriores. No caso de fabricação de tubos ou isolamento de cabos, após a extrusão, o item produzido passa por um forno com temperatura de aproximadamente 170°C para evaporação do solvente e em seguida passa por outro forno, com temperatura de aproximadamente 400°C , para sinterização do PTFE. No caso de fabricação de membranas e fitas, o cordão obtido na extrusão passa por uma etapa de calandragem e posteriormente por uma etapa de estiramento sob temperatura de aproximadamente 170°C para evaporação do solvente.

A moldagem por prensagem a frio seguida de sinterização é o processo de transformação para o PTFE do tipo granular, obtido pelo regime de polimerização em suspensão aquosa. Consiste em compactar mecanicamente o PTFE sob temperatura ambiente próximo ao formato final da peça a ser produzida ou como uma pré-forma, formando um sólido poroso com grãos unidos mecanicamente, denominado compactado verde. Em seguida, a peça verde é submetida a um tratamento térmico para fundir e unir os grãos, denominado sinterização. Depen-

dendo da geometria da peça a ser fabricada pode ser necessária uma etapa final de usinagem. Como este processo de transformação do PTFE é o objeto deste trabalho, nos parágrafos a seguir será fornecido um detalhamento do mesmo dentro do contexto industrial de produção de uma sede de válvula utilizada em linhas de vapor (Figura 2.5).



Figura 2.5: Sede de válvula moldada em PTFE 807N, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.

O pó de PTFE é conformado em dimensões próximas ao formato final da sede sob temperatura ambiente, em prensa uniaxial. O molde deve ter altura três vezes superior à altura final da sede para comportar um volume de pó suficiente para a densificação desejada, uma vez que a densidade do PTFE após processamento é de aproximadamente $2,15 \text{ g cm}^{-3}$ contra densidade aparente do pó, de aproximadamente $0,95 \text{ g cm}^{-3}$. A etapa de prensagem deverá remover a maior parte do ar presente no pó e aproximar seus grãos o máximo possível para que haja coalescência entre os mesmos durante a etapa de sinterização. A pressão adotada, a velocidade de descida do pistão e o tempo de retenção no molde sob pressão máxima são também parâmetros importantes na determinação das propriedades finais da peça. Na Figura 2.6 é ilustrada a prensagem uniaxial de um cilindro em PTFE.

Após a remoção do molde, a peça “verde” deve aguardar algum tempo antes de ser colocada no forno para sinterização. O tempo de “descanso” faz-se necessário para a saída de ar residual ainda presente na peça e será proporcional

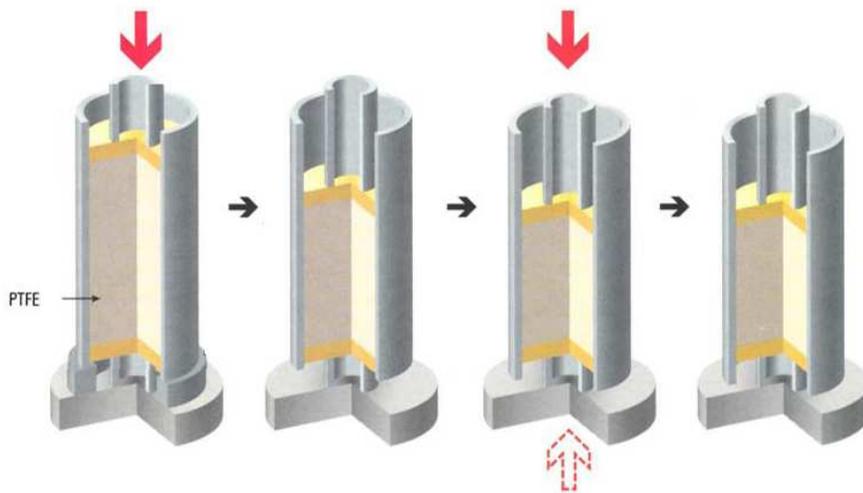


Figura 2.6: Compressão uniaxial de cilindro em PTFE, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.

à sua espessura. Na Figura 2.7 é ilustrada a relação entre o tempo de descanso e a espessura da peça em PTFE.

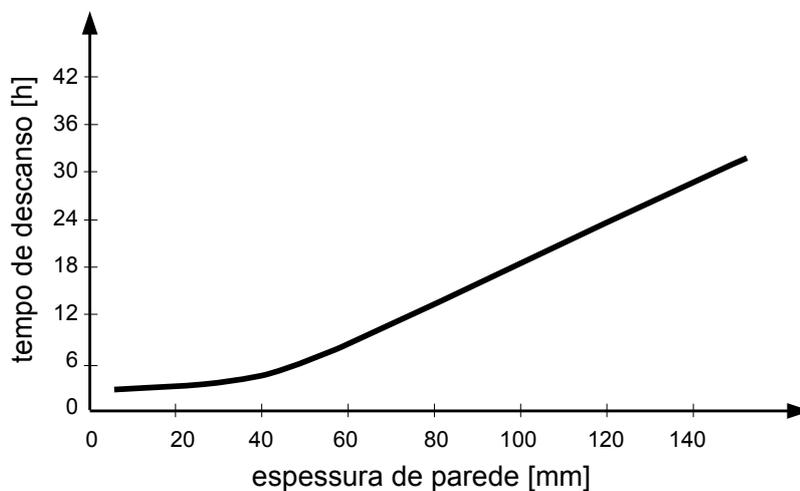


Figura 2.7: Relação entre espessura da peça em PTFE e tempo de descanso necessário para saída de ar antes da etapa de sinterização, cortesia da empresa DuPont do Brasil S.A.

Tendo-se aguardado o tempo necessário para a saída do ar, a peça é sinterizada sob pressão ambiente em um forno com circulação de ar para reduzir a heterogeneidade térmica sob temperaturas próximas a 375°C . As taxas de aquecimento e resfriamento devem limitar o gradiente de temperatura para evitar aparecimento de microfissuras, podendo variar entre $0,1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $0,8^{\circ}\text{C min}^{-1}$,

dependendo da espessura da peça [18]. A temperatura de sinterização recomendada para o PTFE puro é de 375°C , sendo comum encontrar variações de até 15°C a mais ou a menos devido a heterogeneidades nos fornos industriais. O tempo de permanência na temperatura de sinterização será ajustado em função da espessura da peça, podendo variar entre 2 e 40 horas. Na Figura 2.8 é mostrado um ciclo de sinterização típico para uma sede de válvula com diâmetro interno de 50 mm e espessura de 10 mm .

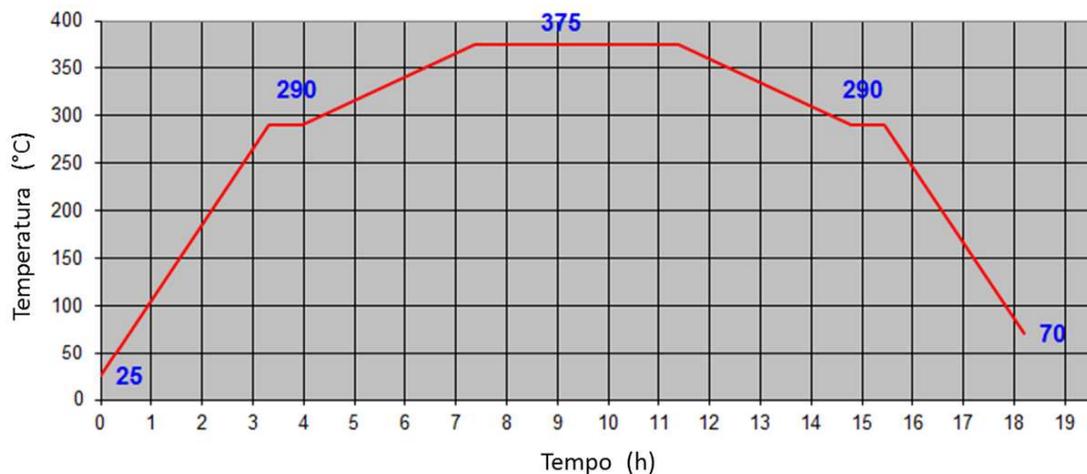


Figura 2.8: Curva de sinterização para sede de válvula em PTFE com diâmetro interno de 50 mm e com espessura de 10 mm (cortesia da empresa DuPont do Brasil)

Durante a sinterização, os grãos do polímero devem fluir para coalescer, formando um corpo contínuo com o menor volume de poros possível. A coalescência dos grãos de PTFE depende da temperatura e tempo de sinterização, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade e, portanto, maior sua capacidade de fluir. Sob uma mesma temperatura, quanto maior o tempo da etapa de sinterização, também maior será a coalescência entre os grãos até se atingir níveis muito baixos de porosidade ($< 1\%$) [19]. Em contrapartida quanto maior o tempo ou temperatura de sinterização maior será a degradação térmica e menor será a MM do polímero. De acordo com Yang et al. [20], o tempo sob a temperatura de sinterização também tem influência na estrutura cristalina. Estas modificações estruturais poderão influenciar negativamente as propriedades mecânicas da peça final [5].

Assim, a seleção dos parâmetros adequados na etapa de sinterização é determinante para o desenvolvimento das propriedades finais do PTFE pois definirá a qualidade do fechamento de poros entre os grãos prensados, a cristalinidade e a MM do polímero na peça final. O estudo de limites para estes parâmetros é o foco principal deste trabalho. As próximas seções da revisão bibliográfica são dedicadas ao detalhamento de cada um desses pontos, a saber, difusão do PTFE no estado fundido, desenvolvimento da fase cristalina e degradação térmica.

2.4 Difusão do PTFE no estado fundido

Durante a sinterização do PTFE (descrita na seção 2.3) os grãos compactados devem coalescer formando um sólido com a menor porosidade possível. A coalescência dependerá do tempo e da temperatura de sinterização. Frenkel [21] estudou a coalescência de grãos esféricos explicando o mecanismo de soldagem entre os mesmos (Figura 2.9) por meio da correlação entre a mudança na energia superficial livre e a dissipação viscosa nos grãos conforme a Equação 2.1:

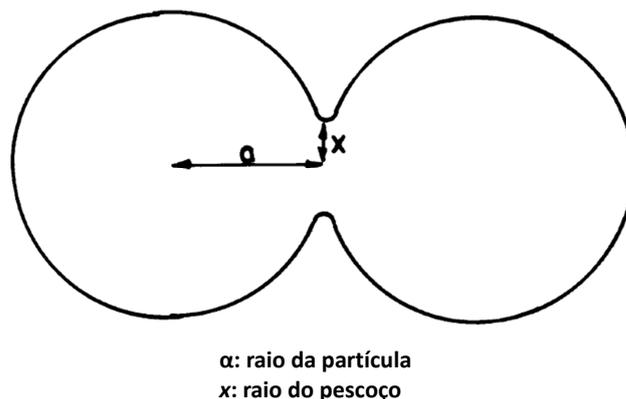


Figura 2.9: Representação esquemática de dois grãos sólidos no início da coalescência (adaptado de Hambr, 2000 [7])

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3}{2} \cdot \gamma \cdot \frac{t}{\eta} \quad (2.1)$$

sendo x o raio do pescoço entre os grãos, a o raio inicial dos grãos, γ a tensão superficial, η a viscosidade e t o tempo. Esta equação assume que a coalescência ocorre por interdifusão na interface dos grãos e não leva em conta prováveis variações na geometria e tamanho dos grãos.

Hambir e Jog [7] efetuaram experimentos com polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE), que apresenta MM similar ao PTFE (10^6 g mol^{-1}). Logo, os resultados obtidos pelos autores representam um indicativo do comportamento do PTFE. No estudo, foi observada a coalescência entre dois grãos de UHMWPE com diâmetro entre 50 e 100 μm , utilizando microscópio Leitz com luz polarizada, equipado com uma câmara de aquecimento. A interdifusão pode ser claramente observada durante a sinterização dos grãos de UHMWPE (Figura 2.10).

Kim e Wool [22] analisaram a interdifusão entre materiais poliméricos acima da temperatura de transição vítrea (T_g), verificando que a interface desaparece gradativamente. As propriedades mecânicas na interface são determinadas pelo comprimento médio de interpenetração entre os grãos, que por sua vez é proporcional ao quadrado do tempo de exposição sob temperatura elevada.

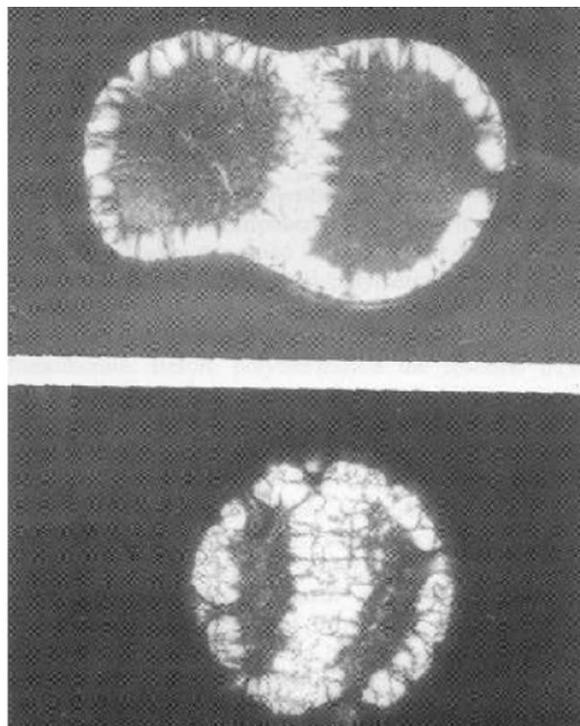


Figura 2.10: Coalescência entre dois grãos de UHMWPE no estado fundido (adaptado de Hambir, 2000 [7])

2.5 Cristalinidade do PTFE

O PTFE possui estrutura cristalina complexa, apresentando duas transições próximas à temperatura ambiente sob pressão atmosférica [23], conforme apresentado no diagrama de fases da Figura 2.11.

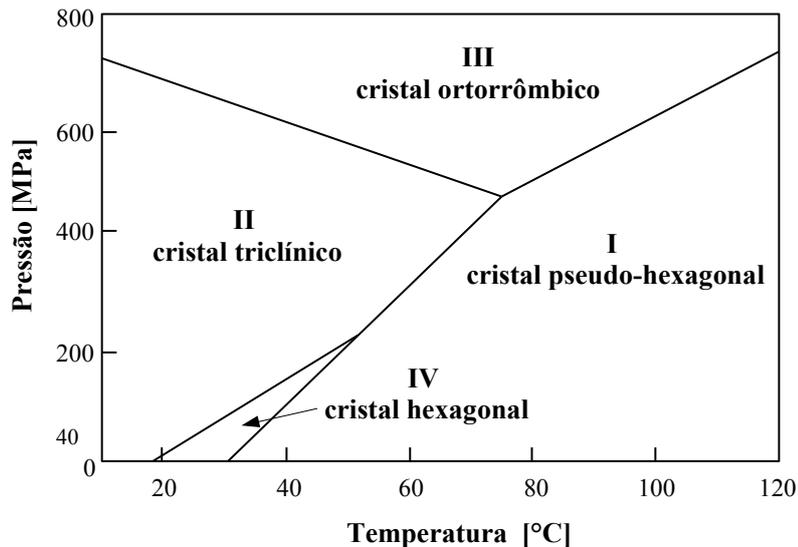


Figura 2.11: Diagrama de transformações da fase cristalina do PTFE (adaptado de Sperati, 1975 [8])

Sob pressões elevadas (da ordem de 500 MPa) as cadeias moleculares do PTFE podem se acomodar em conformação zig-zag planar, similar ao PE, apresentando estrutura cristalina ortorrômbica (fase III). Sob pressão atmosférica, devido à repulsão estérica entre os átomos de flúor o PTFE apresenta conformação helicoidal com variações nas temperaturas de 19°C e 30°C . Abaixo de 19°C o PTFE apresenta conformação helicoidal com distância de $0,169 \text{ nm}$ entre as unidades de repetição e 13 carbonos em uma volta de 180° (fase II). Acima de 19°C a distância entre as unidades de repetição aumenta para $0,195 \text{ nm}$ e existem 15 carbonos em uma volta de 180° . Esta mudança é acompanhada de uma alteração na conformação da fase cristalina que passa de triclinica para hexagonal (fase IV). À 30°C as moléculas na fase cristalina do PTFE adquirem mobilidade rotacional que cresce até a temperatura de fusão, tal mudança altera o arranjo cristalino que passa de hexagonal para pseudo-hexagonal (fase I) [8, 9, 24]. Na Figura 2.12 é ilustrada a conformação de uma unidade de repetição para o PTFE

nas fases II e IV.

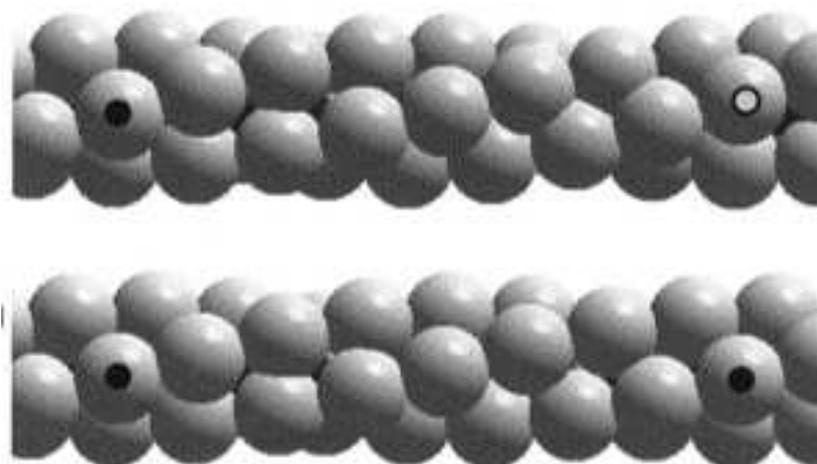


Figura 2.12: Arranjo helicoidal do PTFE nas fases II (superior) e IV (inferior) (adaptado de Clark, 1999 [9])

As transições de fase sob 19°C e 30°C são acompanhadas de expansão no volume específico em cerca de 1,8% [1], fato que exige um controle rigoroso da temperatura durante o processo de prensagem do material e deve ser considerado na produção de itens fabricados com este polímero.

Após a polimerização, tanto em regime de suspensão aquosa quanto emulsão aquosa, o PTFE apresenta grau de cristalinidade entre 89 e 98% [25, 26] e ponto de fusão de aproximadamente 342°C . Após passar por uma primeira fusão, durante a sinterização, o ponto de fusão do PTFE cai para valores ao redor de 327°C [17, 19]. De acordo com Kostromina et al. [17] tal alteração estaria relacionada a uma redução na perfeição da fase cristalina após a primeira fusão. O grau de cristalinidade também é diminuído após a primeira fusão, ficando entre 30% e 70% (comparado com os $\approx 95\%$ obtidos no reator durante a polimerização). Isso ocorre devido a elevada MM do PTFE, que leva a alta densidade de entrelaçamento das cadeias no estado fundido, dificultando a cristalização após a primeira fusão.

A estrutura cristalina do PTFE é do tipo lamelas empilhadas, formada por extensas cadeias dobradas intercaladas com fase amorfa [27]. O comprimento das pilhas de lamelas e a largura das lamelas do PTFE são de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ conforme ilustrado na Figura 2.13 [1, 11].

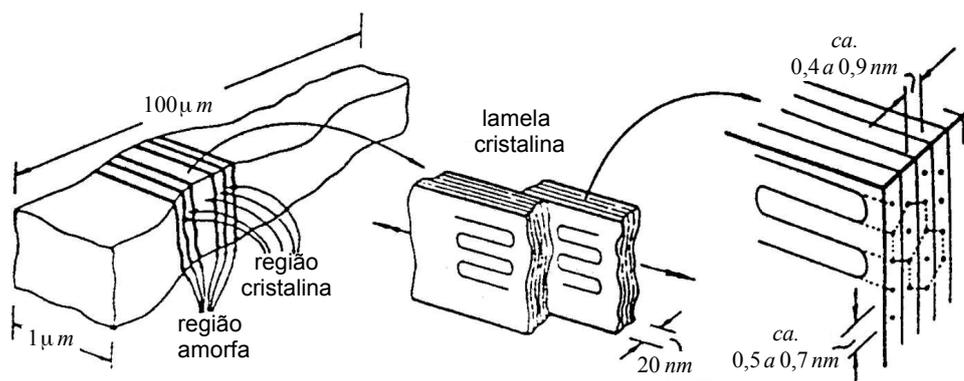


Figura 2.13: Estrutura cristalina do PTFE (adaptado de [1])

A morfologia cristalina está diretamente relacionada às condições de resfriamento do PTFE. Taxas de resfriamento baixas permitem maior acomodação das macromoléculas em estruturas ordenadas aumentando o percentual e também a largura ou espessura dos cristais de PTFE [10]. Diversos autores [2, 10, 11] estudaram a relação entre condições de resfriamento e morfologia cristalina. Todos observaram relação entre a taxa de resfriamento, percentual e dimensões das lamelas cristalinas do PTFE, sendo que o grau de cristalinidade e a largura das lamelas variam com o inverso da taxa de resfriamento. Nas Figuras 2.14, 2.15 e 2.16 são apresentadas microscopias eletrônicas de varredura para amostras de PTFE sinterizadas em condição padrão e resfriadas sob diferentes taxas. As imagens foram apresentadas por autores distintos [2, 10, 11] em décadas diferentes. É possível observar que, quanto menor a taxa de resfriamento adotada pelos autores, mais ordenada e regular é a superfície observada.

Devido ao baixo coeficiente de atrito, o PTFE é amplamente utilizado em peças técnicas que estarão submetidas ao desgaste por abrasão. Esta propriedade, por sua vez, assim como a resistência à tração e alongamento, terá relação com a morfologia da fase cristalina do PTFE. A relação entre grau de cristalinidade, resistência ao desgaste, resistência à tração e alongamento foi objeto de estudo dos autores Ting-Yung e Eiss [2], que identificaram que, com o aumento do grau de cristalinidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura do PTFE diminuíam. Quanto a resistência ao desgaste, em ensaio realizado entre 15 e 20°C, os autores encontraram relação direta entre esta propriedade e o

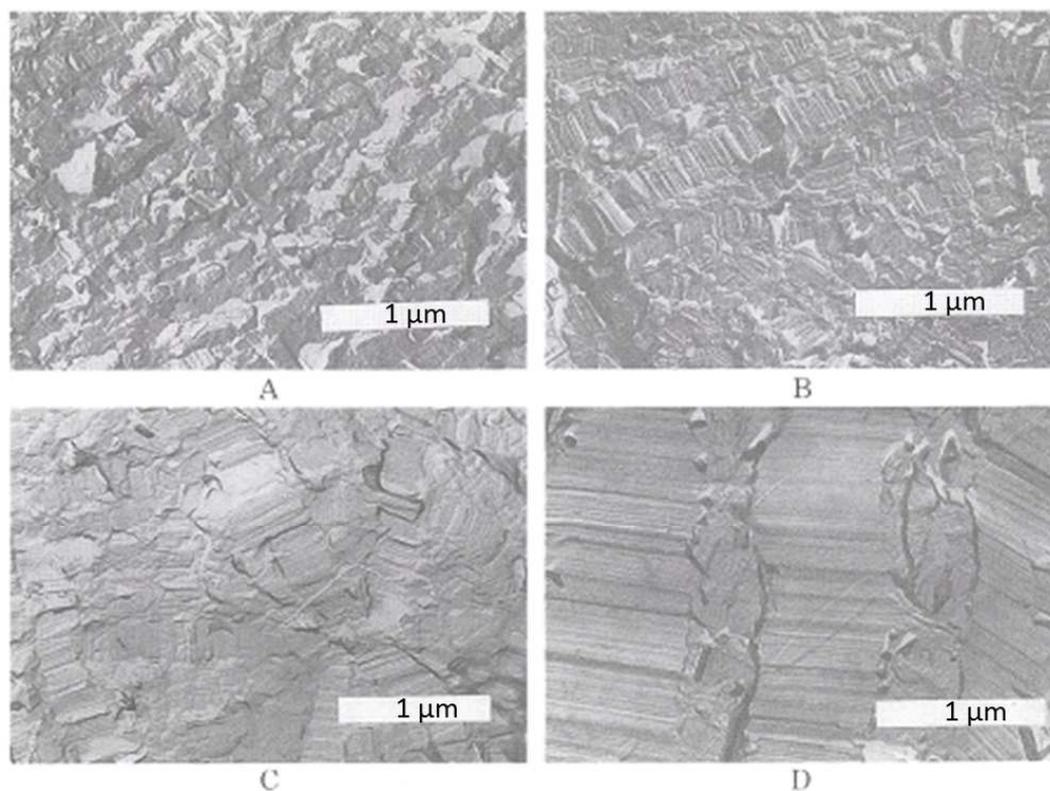


Figura 2.14: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C à A) $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, B) $0,48^{\circ}\text{C min}^{-1}$, C) $0,12^{\circ}\text{C min}^{-1}$, D) $0,02^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (adaptado de Davidson 1999 [10])

percentual de fase cristalina, enquanto que para temperaturas entre 30 e 35°C foi observado o inverso. Os autores associaram a variação nos resultados às transformações cristalinas ilustradas na Figura 2.11.

Além da taxa de resfriamento, a morfologia da fase cristalina do PTFE também tem relação com sua MM, dado que moléculas mais curtas possuem maior mobilidade e podem assumir a conformação ordenada que compõe a fase cristalina com maior facilidade, conforme observado por Ting-Yung e Eiss [2] (Figura 2.15). Para amostras com MM, indicada pelo fabricante da matéria prima, de $1,2 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, $5,8 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ e $19 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, resfriadas a taxa de $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ os autores encontraram percentuais de fase cristalina de 30%, 28% e 25%. Ting-Yung e Eiss [2] também avaliaram o efeito da MM na resistência à abrasão, resistência à tração e alongamento do PTFE, verificando que quanto maior a MM, maior a resistência à abrasão, maior a resistência à tração e menor o alongamento na ruptura. Na Tabela 2.3 é apresentado um sumário dos resultados

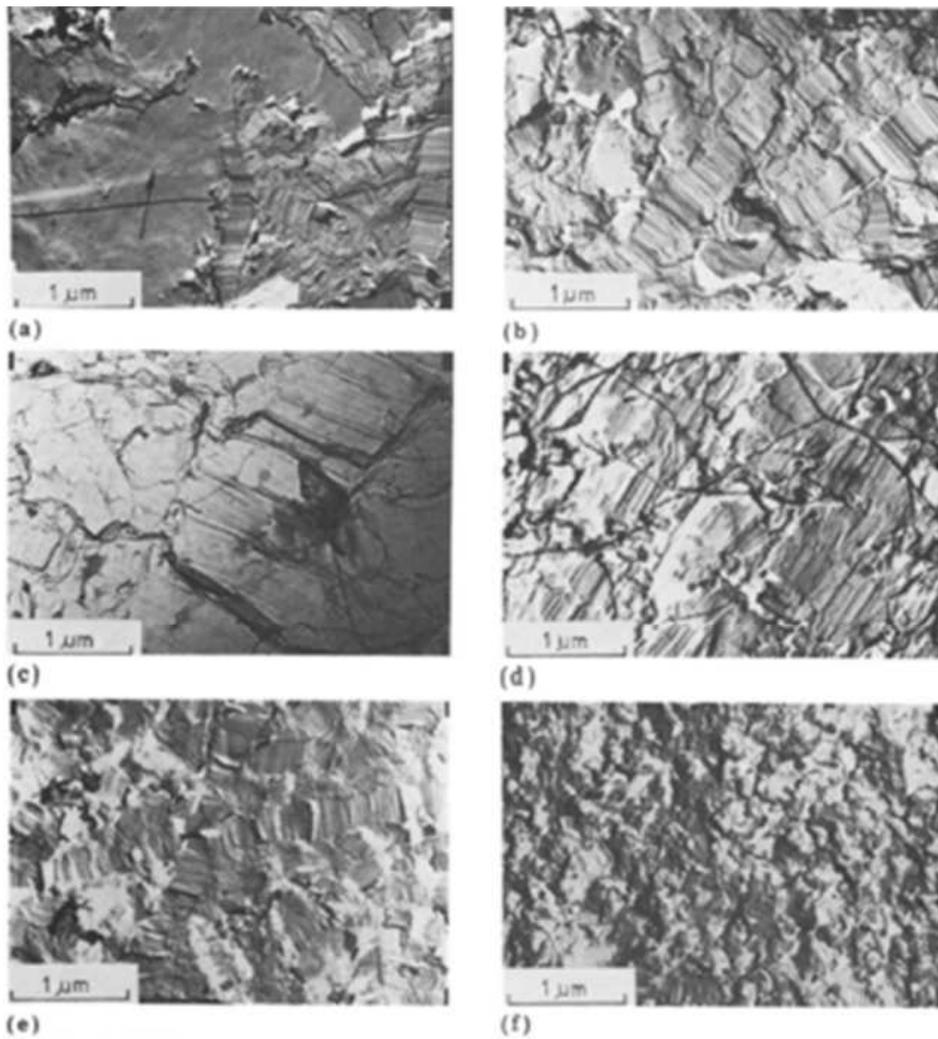


Figura 2.15: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C : A) $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=1,2 \cdot 10^6$), B) $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=1,2 \cdot 10^6$), C) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=1,2 \cdot 10^6$), D) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=1,2 \cdot 10^6$), E) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=5,8 \cdot 10^6$), F) $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($\text{MM}=19 \cdot 10^6$) (adaptado de Ting-yung, 1983 [2])

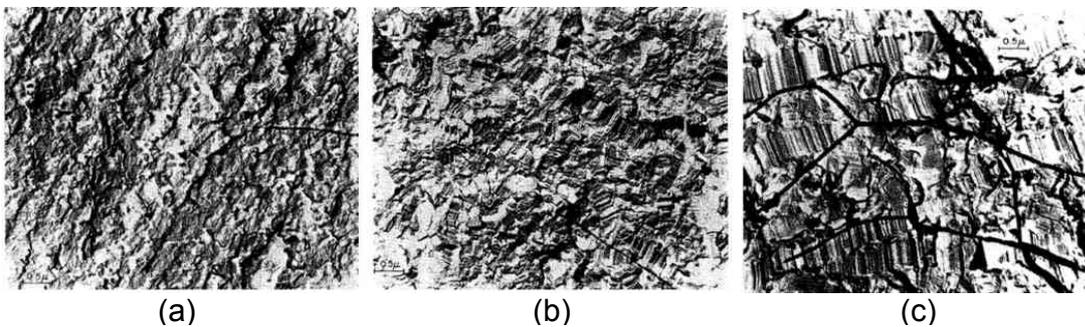


Figura 2.16: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) destacando a morfologia da fase cristalina no PTFE, resfriado a partir de 380°C : a) mergulhado em água, b) $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, c) $0,25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (adaptado de Speerscheider, 1999 [11])

obtidos pelos autores. Cabe observar que os autores adotaram tempos de sinterização distintos em amostras que possuíam massas molares iniciais equivalentes (linhas de 1 até 4). Esta variável pode ter contribuído para uma redução adicional na MM de algumas amostras (linhas de 1 até 3) devido a degradação termo-oxidativa sob a temperatura de $380^{\circ}C$. Tal variável não foi levada em conta pelos autores.

Tabela 2.3: Relação entre cristalinidade, MM e propriedades mecânicas do PTFE (adaptado de [2])

massa molar inicial $g\ mol^{-1}$	Tempo de sinterização a $380^{\circ}C$ h	Taxa de resfriamento $^{\circ}C\ min^{-1}$	fase cristalina %	Resistência (ruptura em tração) MPa	Alongamento (ruptura em tração) %	Desgaste $15 - 20^{\circ}C$ g	Desgaste $30 - 35^{\circ}C$ g
$1,2 \cdot 10^6$	4	0,5	67	17,5	300	1,08	9,73
$1,2 \cdot 10^6$	3	1,0	54	21,4	400	1,18	9,71
$1,2 \cdot 10^6$	2	10	50	26,3	465	1,21	9,67
$1,2 \cdot 10^6$	1	100	30	33,4	475	1,24	8,48
$5,8 \cdot 10^6$	1	100	28	36,3	465	1,10	8,13
$19 \cdot 10^6$	1	100	25	38,7	460	1,02	8,91

2.6 Degradação termo-oxidativa do PTFE

2.6.1 Degradação por perda de massa

Como qualquer material polimérico, o PTFE sofre degradação termo-oxidativa quando submetido a altas temperaturas em presença de ar. Significativas taxas de perda de massa devido à cisão das cadeias poliméricas até o nível de elementos voláteis como o monômero TFE são observadas, em análises termogravimétricas (TGA), somente acima de $450^{\circ}C$ [4], conforme pode ser observado na Figura 2.17, que apresenta uma TGA para o PTFE.

TGAs são utilizadas para avaliar a relação da perda de massa de um material com a temperatura e com o tempo de exposição. A taxa de degradação de um polímero na análise termogravimétrica pode ser expressa através do grau de conversão α conforme equação 2.2 [13].

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}, \quad (2.2)$$

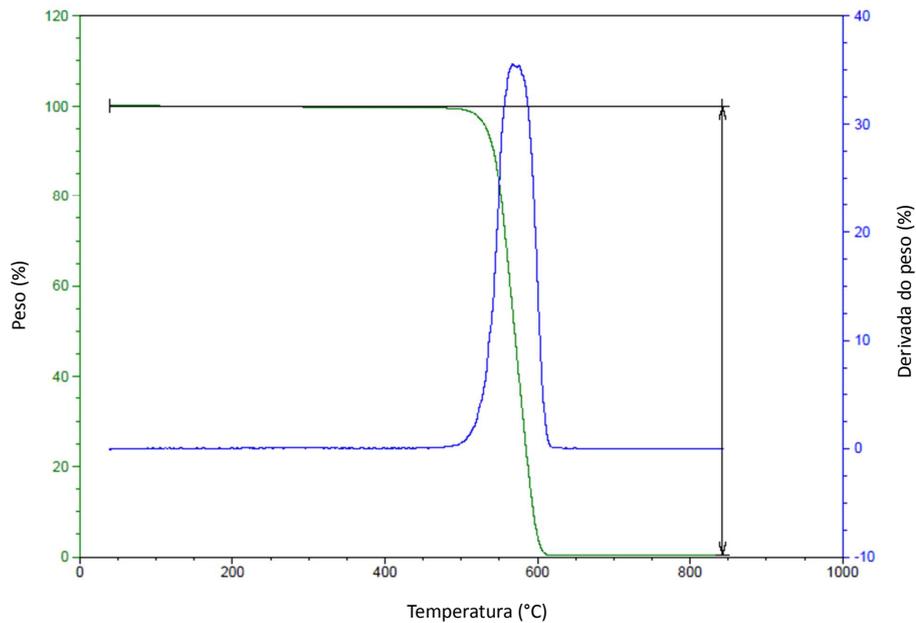


Figura 2.17: Curva em TGA sob atmosfera inerte para o PTFE, cortesia da empresa DuPont do Brasil

sendo m_i , m_f e m_t a massa inicial, final e atual, respectivamente, no tempo t . A cinética das reações de degradação térmica para materiais poliméricos pode ser descrita da pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3)$$

sendo k a constante de reação e $f(\alpha)$ uma função que depende do grau de conversão e descreve o mecanismo cinético da reação de degradação.

A constante k depende da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.4)$$

sendo A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação aparente, T a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Substituindo 2.3 em 2.4 tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.5)$$

Os valores de E e A dependem das propriedades do material polimérico e podem variar ao longo do processo de degradação.

De acordo com Genieva et al. [13] a função $f(\alpha)$ à direita na equação 2.5 pode ser descrita pela equação:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (2.6)$$

Os parâmetros m , n e p são obtidos empiricamente, um sempre será zero e a combinação dos outros dois ajuda a descrever o mecanismo de degradação do polímero (Tabela 2.4).

Tabela 2.4: Funções $f(\alpha)$ para os principais modelos cinéticos de degradação térmica de polímeros (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])

Mecanismo	Símbolo	$f(\alpha)$
Geométrico controlado por fronteira entre fases (área)	R2	$(1 - \alpha)^{(\frac{1}{2})}$
Geométrico controlado por fronteira entre fases (volume)	R3	$(1 - \alpha)^{(\frac{2}{3})}$
Nucleação randômica com rápida expansão do núcleo	F1	$(1 - \alpha)$
Nucleação randômica com crescimento por diferentes formações e expansões	A_n	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(1 - \frac{1}{n})}$
Difusão em duas dimensões	D2	$\frac{-1}{\ln(1 - \alpha)}$
Difusão em três dimensões (Jander)	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{(\frac{2}{3})}}{2[1 - (1 - \alpha)^{(\frac{2}{3})}]}$
Difusão em três dimensões (Ginstling-Brounshtein)	D4	$(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{(\frac{2}{3})}$
Cisão randômica $L = 2$	$L = 2$	$2(\alpha^{(\frac{1}{2})} - \alpha)$
Cisão randômica $L > 2$	$L > 2$	Sem solução algébrica

O mecanismo de degradação, por sua vez, dependerá de diversos aspectos relacionados à estrutura molecular do polímero, como por exemplo, elementos ligados à cadeia principal, presença de co-monômeros, ramificações, terminadores de cadeia, ligações cruzadas e percentual de fase cristalina [6].

Buscando definir o mecanismo de degradação do PTFE e outros polímeros, Sanchez-Jimenez et al. [3] estudaram as curvas de perda de massa sob taxa de decomposição térmica constante CRTA (*Constant Rate Thermal Analysis*, Figura 2.18). Tal técnica consiste em expor o polímero a um perfil de temperaturas

variáveis de maneira que a taxa de perda de massa seja constante. As características do perfil térmico obtido, tais como presença de ponto de inflexão ou pontos de mínimo e máximo determinam o mecanismo de degradação do polímero. Na Figura 2.19 são apresentadas curvas obtidas em experimentos sob taxa de decomposição constante (CRTA) para os mecanismos descritos na Tabela 2.4.

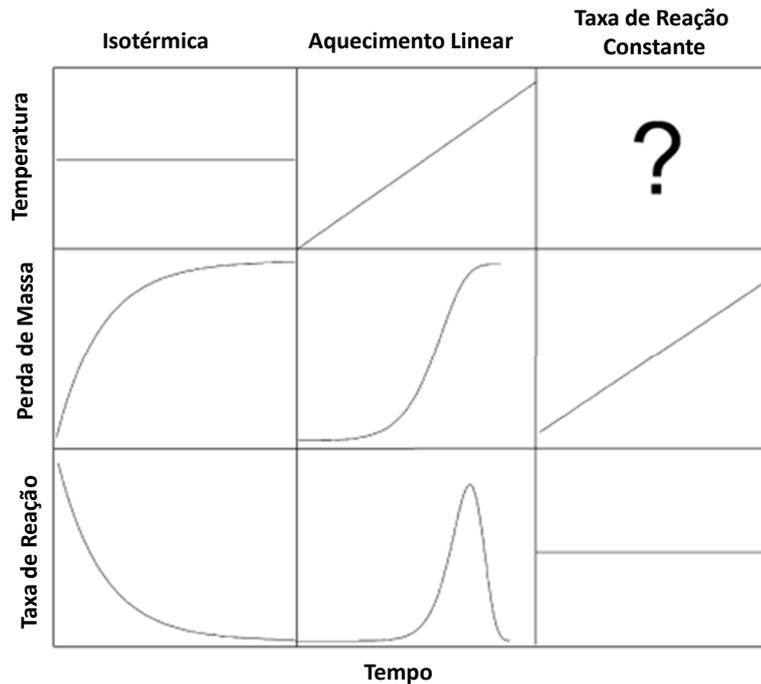


Figura 2.18: Diferentes métodos para análise termogravimétrica de degradação polimérica (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])

Para o PTFE, Sanchez-Jimenez et al. [3] associaram o formato da curva de perfil de temperatura sob taxa de reação constante (CRTA), na qual são ausentes pontos de inflexão ou pontos de mínimo e máximo, ao mecanismo de degradação do tipo geométrico controlado pela área de exposição ao ar (R2) (Figura 2.20).

Outros autores também verificaram que o mecanismo de degradação do PTFE está relacionado com a razão da área superficial pelo volume ($R_{A/V}$) da amostra submetida ao meio termo-oxidante. Szekely et al. [12] estudaram a degradação térmica do PTFE sob taxa de aquecimento constante obtendo curvas significativamente distintas para amostras com massas distintas ($0,24\text{ mg}$ e 6 mg) e geometria similar, portanto menor valor de $R_{A/V}$ para a amostra de maior massa (Figura 2.21). Os autores atribuíram a degradação tardia e súbita da amostra

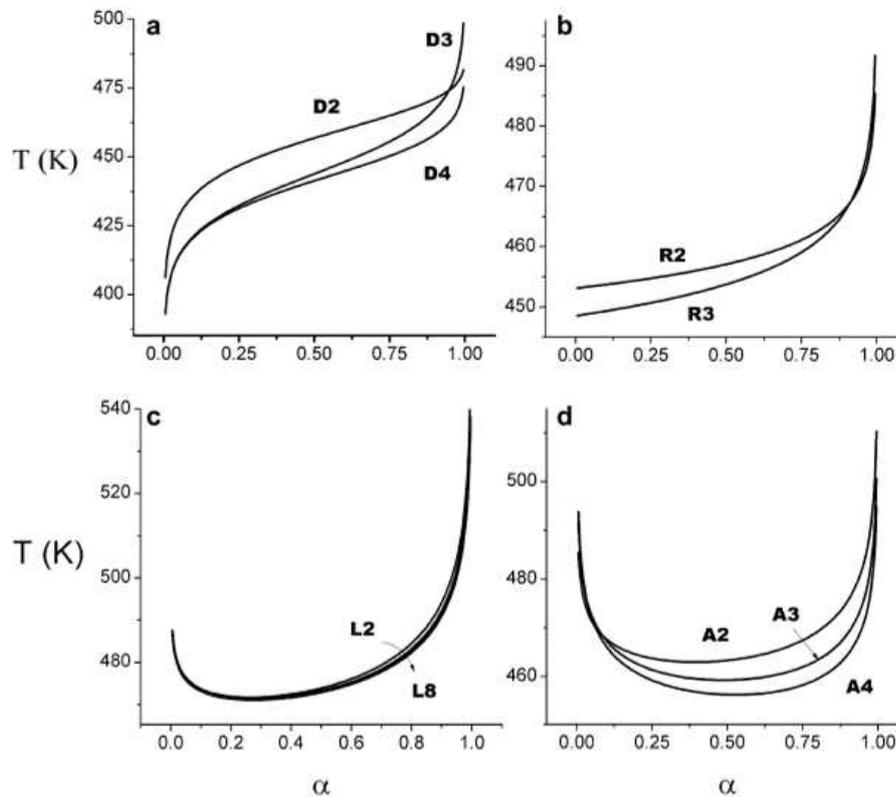


Figura 2.19: Curvas obtidas em simulação para ilustrar a relação entre temperatura (T) e grau de conversão α (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])

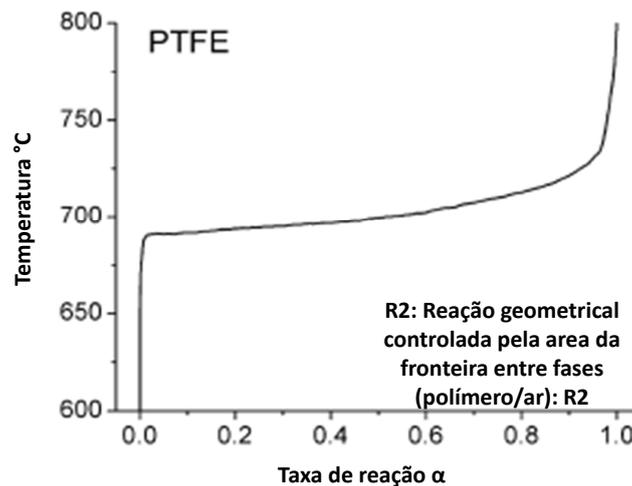


Figura 2.20: Curva CRTA obtida para o PTFE (adaptado de Sanchez-Jimenez, 2011 [3])

com maior massa à dificuldade de propagação do calor e oxigênio pelo PTFE, demonstrando também a influência de $R_{A/V}$ no processo de degradação deste polímero.

Buscando identificar os gases emitidos na degradação termo-oxidativa do

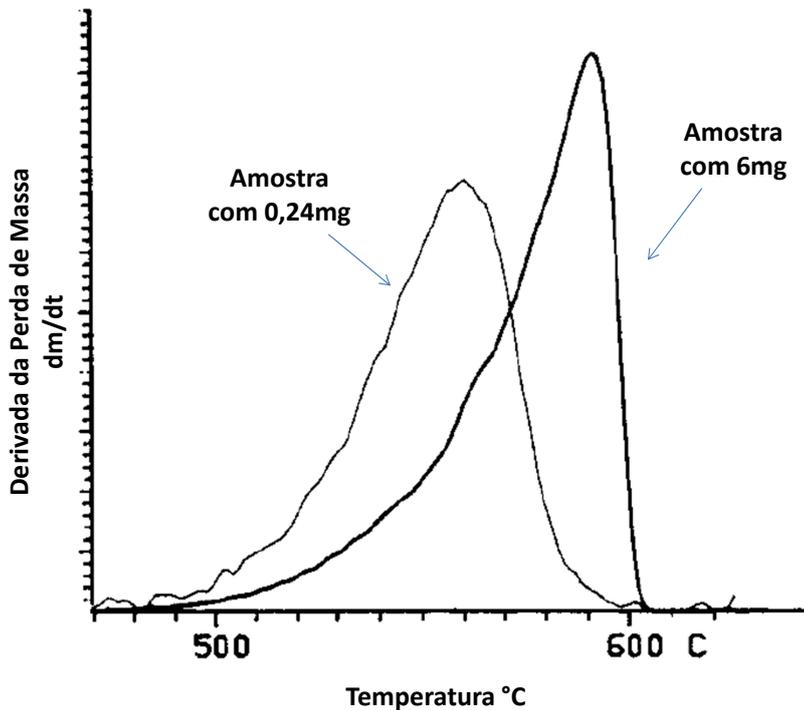


Figura 2.21: Influência da massa na degradação térmica do PTFE (adaptado de Szekely, 1987 [12])

PTFE, sob taxa de aquecimento constante, Genieva et al. [13] efetuaram estudos utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) associado à TGA para identificação dos produtos da degradação. Os autores identificaram que o mecanismo de degradação do PTFE ocorre em duas fases. Na primeira fase, há a pirólise da cadeia polimérica e o principal produto da degradação é o monômero TFE. Na segunda fase, ocorre a combustão do polímero e os principais produtos são CO_2 e CF_4 . Os mesmos gases foram identificados por Odochian et al. [6] que efetuaram análises em FTIR associadas à análises termogravimétricas em atmosfera inerte para compostos de PTFE com fibra de vidro, carbono em pó e bronze em pó. Na análise feita sob atmosfera inerte o oxigênio seria oriundo das cargas, terminações de cadeia do PTFE, ou estaria dissolvido no interior da amostra. Na Figura 2.22 são apresentadas as reações de degradação envolvidas em ambas as fases [13].

Também com o objetivo de identificar os gases emitidos a partir da degradação termo-oxidativa em temperaturas próximas às temperaturas de processa-

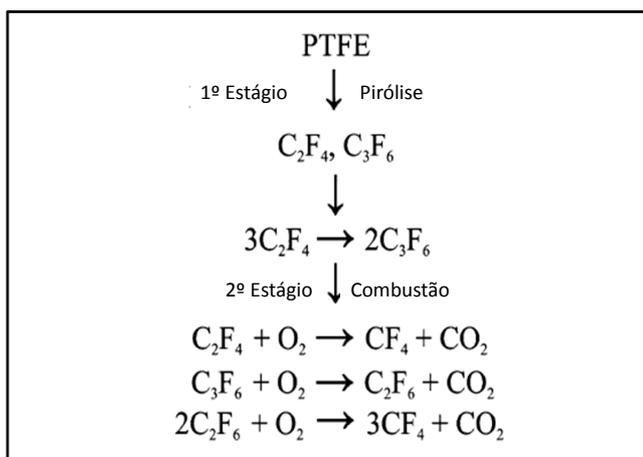


Figura 2.22: Etapas na degradação térmica com perda de massa do PTFE (adaptado de Genieva, 2010 [13])

mento (Tabela 2.5), Baker e Kasprzak [4] avaliaram diversos fluoropolímeros sob temperatura constante em presença de ar, utilizando FTIR associado ao TGA. Os polímeros estudados foram: PTFE (TFE Homopolímero), copolímero de tetrafluoretileno com perfluoralcóxido (PFA), copolímero de tetrafluoretileno com hexafluorpropileno (FEP) e copolímero de tetrafluoretileno com etileno (ETFE).

Tabela 2.5: Temperaturas médias e máximas recomendadas para processamento dos fluoropolímeros [4]

Polímero	Temperatura média de processamento $^{\circ}C$	Temperatura máxima de processamento $^{\circ}C$
ETFE	310	350
FEP	360	400
PFA	390	425
PTFE	400	425

Conforme pode ser verificado na Figura 2.23, sob suas respectivas máximas temperaturas de processamento (Tabela 2.5), a perda de massa e, portanto, a emissão de gases é insignificante para todos os quatro polímeros fluorados estudados.

Os estudos de Baker e Kasprzak [4] apontam que, sob a temperatura de sinterização, que pode variar entre $360^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$, a perda de massa do PTFE será insignificante ($< 0,05\%$). Todavia, antes que a cadeia polimérica seja reduzida ao

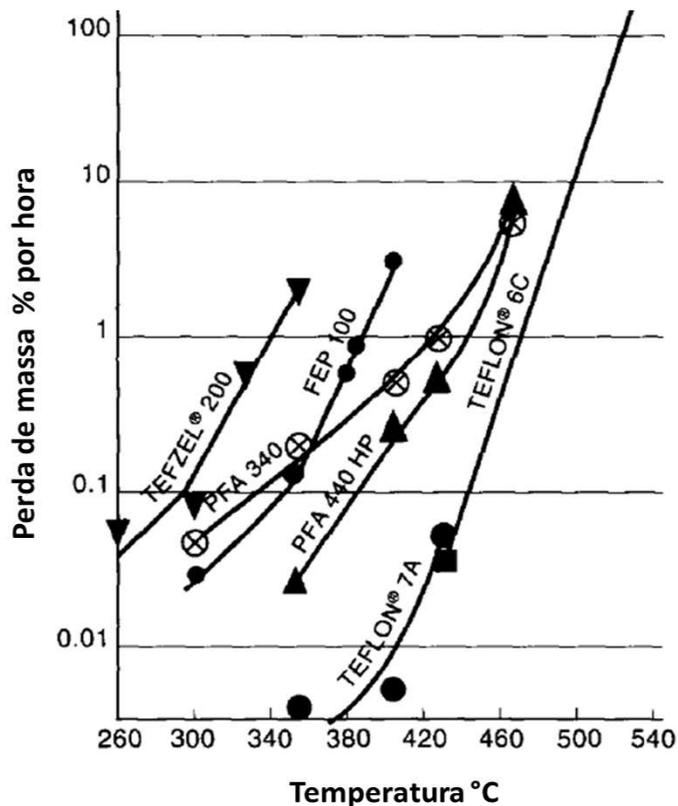


Figura 2.23: Perda de massa para fluoropolímeros comerciais em função da temperatura (adaptado de Baker, 1993 [4])

nível de compostos voláteis que levam a perda de massa, existe uma redução na MM com formação de segmentos mais curtos, não voláteis. Tal degradação não é detectada por técnicas termogravimétricas, mas pode afetar as propriedades mecânicas do PTFE e conseqüentemente seu desempenho em uso.

2.6.2 Degradação por redução de MM sem perda de massa

A literatura científica sobre PTFE é escassa e não foram encontrados estudos sobre a degradação deste polímero que utilizassem técnicas distintas da termogravimetria, capazes de compreender a cisão das cadeias moleculares que ocorreriam sob as máximas temperaturas de processamento, sem perda de massa. A escassez de estudos sobre o tema ocorre pois, devido à excepcional inércia química do PTFE, não são conhecidos solventes capazes de dissolvê-lo e viabilizar medidas da MM por meio de técnicas tradicionais como a cromatografia por exclusão geométrica (*Size Exclusion Chromatography - SEC*). Assim um dos

desafios do presente trabalho é identificar técnicas adequadas para estudar a degradação térmica do PTFE por cisão de cadeia que não dependam da perda de massa e, conseqüentemente, avaliar a influência desta na estrutura e propriedades mecânicas.

De acordo com Villani [28] após a primeira fusão, que modifica significativamente a morfologia cristalina conforme descrito na seção 2.5, o grau de cristalinidade do PTFE está inversamente relacionado com a sua MM. Moléculas menores possuem maior mobilidade e, portanto, maior facilidade para organizar-se ordenadamente em estruturas cristalinas, quando comparadas com moléculas mais longas. O histórico térmico do polímero também será determinante para a formação da fase cristalina, todavia, a avaliação do percentual da fase cristalina em amostras do mesmo tipo de PTFE, submetidas ao mesmo histórico térmico, pode ser utilizada para comparar a MM entre as amostras [1].

Rae e Dattelbaum [5] estudaram o percentual de fase cristalina em amostras de PTFE adotando quatro metodologias identificadas como alternativas para polímeros insolúveis: medida de densidade, de entalpia de fusão, espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (WAXS).

2.6.3 Avaliação do grau de cristalinidade por medida da densidade

Consiste em obter a densidade da amostra de PTFE de acordo com a norma ASTM D792 e comparar com a densidade teórica de uma amostra totalmente cristalina e totalmente amorfa de acordo com a equação 2.7

$$\chi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2.7)$$

sendo χ_c a fração volumétrica da fase cristalina, ρ a densidade da amostra, ρ_a a densidade extrapolada para uma amostra totalmente amorfa ($2000 \pm 30 \text{ kg m}^{-3}$) e ρ_c a densidade extrapolada para uma amostra totalmente cristalina ($2300 \pm 10 \text{ kg m}^{-3}$) [5, 8].

2.6.4 Avaliação do grau de cristalinidade por medida da entalpia de fusão (DSC)

Consiste em medir a entalpia de fusão do PTFE utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) de acordo com a norma ASTM D3418 e comparar o valor obtido com valores teóricos de entalpia para o polímero totalmente cristalino de acordo com a equação 2.8

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{amostra}}{\Delta H_f^0} \quad (2.8)$$

sendo χ_c o percentual de fase cristalina no polímero, $\Delta H_{amostra}$ é a entalpia da amostra e ΔH_f^0 é a entalpia teórica para o PTFE totalmente cristalino. Segundo Rae e Dattelbaum [5] na literatura podem ser encontrados valores teóricos para o PTFE totalmente cristalino entre $56 J g^{-1}$ até $104 J g^{-1}$. Devido a ampla variação, neste estudo foi utilizado o valor de $80 J g^{-1}$, encontrado em análise de DSC para o pó de PTFE utilizado no estudo. Os resultados também foram confrontados com as medidas de densidade obtidas.

2.6.5 Avaliação do grau de cristalinidade via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Moynihan [14] obteve espectros de infravermelho para amostras de PTFE com diferentes graus de cristalinidade (40 a 95%) e observou que as mudanças mais pronunciadas nos espectros ocorriam nas regiões de 850 a $700 cm^{-1}$ e $384 cm^{-1}$. O autor observou que várias bandas nessa região do espectro diminuíam em intensidade com o aumento do grau de cristalinidade, o que lhe permitiu estabelecer uma relação linear entre o grau de cristalinidade das amostras (medidos por difração de raios X) e a intensidade da banda centrada em $780 cm^{-1}$ (Figura 2.24). Deve-se destacar que esta banda é atribuída à fase amorfa mas não foi correlacionada a ligações químicas específicas pelo autor. Rae e Dattelbaum [5] utilizaram espectroscopia no infravermelho para determinar o grau de cristalinidade do PTFE. O percentual de fase amorfa ($\%A_m$) foi determinado pela relação entre as intensidades das bandas de absorção em 788 e $2353 cm^{-1}$,

utilizando a equação 2.9:

$$\%A_m = 30,26 \frac{A_{778}}{A_{2353}} + 1,73 \left(\frac{A_{778}}{A_{2353}} \right)^2 \quad (2.9)$$

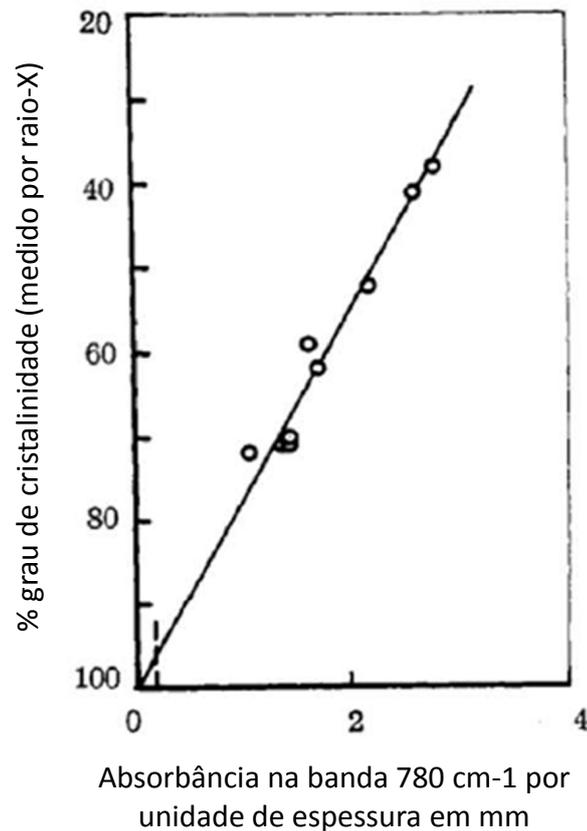


Figura 2.24: Correlação entre o grau de cristalinidade obtido por difração de raios X e a intensidade da banda de absorção no infravermelho em 780 cm^{-1} (adaptado de Moynihan, 1959 [14])

2.6.6 Avaliação do grau de cristalinidade por difração de raios X (WAXS)

A técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre a amostra e avaliar o ângulo de espalhamento, comprimento de onda e intensidade do feixe refratado. O percentual de fase cristalina é obtido através da integral do pico correspondente à fase cristalina (I_c) e do pico correspondente à fase amorfa (I_a) por meio das equações 2.10 e 2.11:

$$\frac{\chi_c}{X_a} = 1,8 \left(\frac{I_c}{I_a} \right) \quad (2.10)$$

$$\chi_c = 100 - \left(\frac{100}{\left(1 + \frac{\chi_e}{\chi_a}\right)} \right) \quad (2.11)$$

sendo que na equação 2.10 o fator 1,8 é o fator de Ryland, adotado na análise de polímeros semi-cristalinos pela técnica de difração de raios X.

2.6.7 Comparação entre os métodos para avaliação do percentual de fase cristalina no PTFE

Os valores de cristalinidade obtidos por Rae e Dattelbaum [5] variaram significativamente quando determinados a partir de cada uma das quatro técnicas conforme se pode observar na Tabela 2.6. Segundo esses autores, os quatro métodos adotados para medida de cristalinidade apresentam falhas. O método de difração de raios X requer adoção do fator de Ryland (1,8), introduzido para corrigir efeitos de polarização, temperatura e densidade; contudo, existem poucas comprovações práticas de que tal fator pode ser adotado com consistência para uma vasta gama de polímeros. Outra falha desta técnica é que não leva em conta o alto grau de orientação das moléculas na superfície das amostras, introduzido pelo método de fabricação de peças em PTFE, sendo necessário minimizar tal efeito utilizando-se amostras muito finas ou retiradas de regiões centrais da amostra.

Tabela 2.6: Percentual de fase cristalina do PTFE obtido por diferentes métodos (adaptado de Rae, 2004 [5])

Material	FTIR	Densidade	DSC	WAXS
PTFE 7A	73 ± 10	43 ± 1	38 ± 1	69 ± 2

Já o método de espectroscopia por infravermelho apresenta dificuldades devido à pequena intensidade das bandas de absorção nos comprimentos de onda de interesse, o que pode levar a grandes erros no cálculo.

Tanto a técnica de DSC quanto a medida de densidade assumem valores teóricos extrapolados para o material totalmente cristalino e ignoram a presença de regiões intermediárias entre as fases cristalinas e amorfas; ainda, a técnica que avalia a densidade assume ausência de porosidade nas amostras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material em estudo é o PTFE - Teflon 807-N da DuPont, recebido em forma de grânulos (ou *pellets*), com granulometria média aproximada de $600 \mu m$ e uma porosidade (razão entre o volume de vazios e o volume do sólido) de aproximadamente 60% (Figura 3.1). A distribuição de tamanho dos grânulos é apresentada na Figura 3.2.

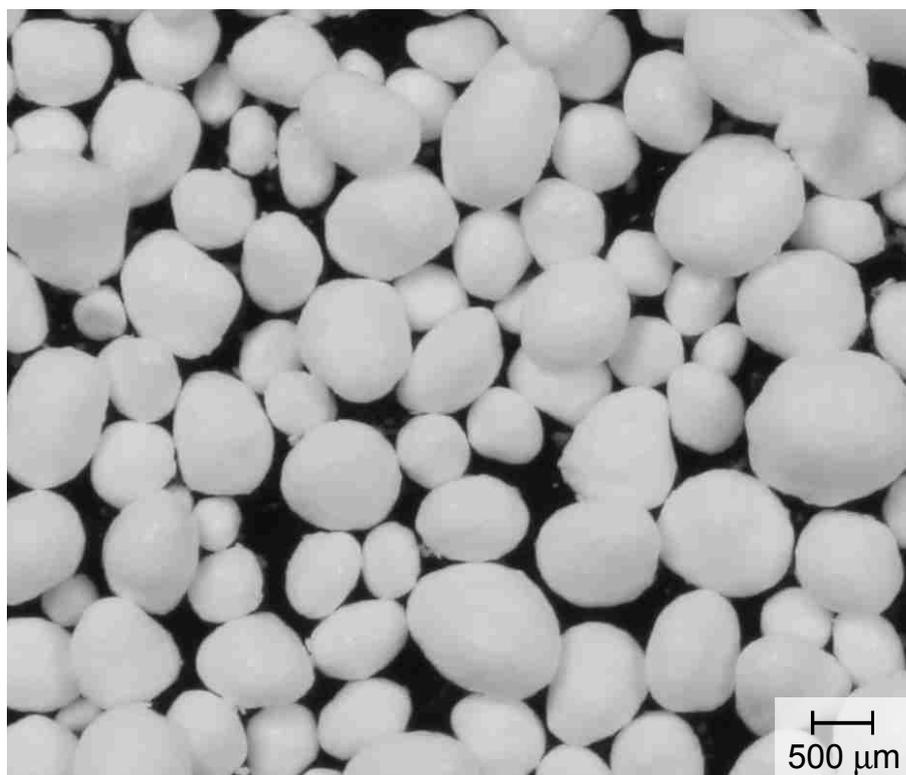


Figura 3.1: Material de estudo, PTFE granulado 807-N

O PTFE 807-N é um polímero puro, sem quaisquer aditivos. É polimerizado em suspensão aquosa conforme a sequência de reações apresentadas na Fi-

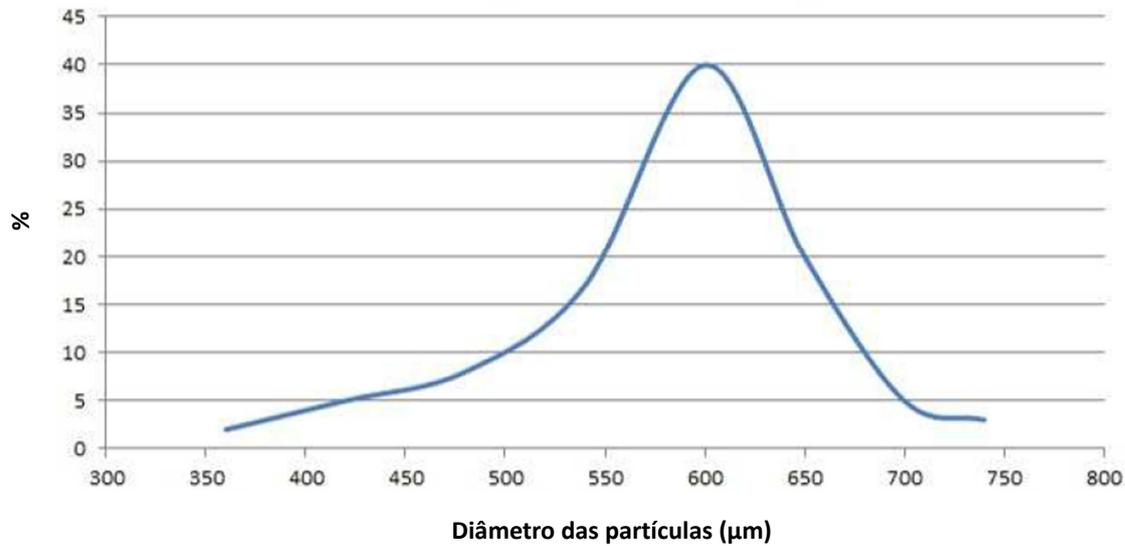


Figura 3.2: Distribuição do tamanho dos grânulos para o PTFE 807-N

gura 2.1. Após a polimerização, a resina passa por um processo de corte e peletização para que os grãos tomem a forma arredondada observada na Figura 3.1. Tal geometria e distribuição de tamanhos facilitam o preenchimento de moldes na etapa de prensagem do PTFE.

Na Tabela 3.1 são apresentadas as principais propriedades médias do PTFE 807-N moldado de acordo com o fabricante e segundo a norma ASTM D4894.

Tabela 3.1: Propriedades para o PTFE 807-N segundo o fabricante

Propriedade	Norma	Valor Médio
Densidade	<i>ASTM D792</i>	$2,15 \text{ g cm}^{-3}$
Resistência a tração na ruptura	<i>ASTM D638</i>	30 MPa
Alongamento na ruptura	<i>ASTM D638</i>	300%
Módulo de elasticidade	<i>ASTM D638</i>	555 MPa

3.2 Métodos

3.2.1 Processamento do PTFE

O processamento do PTFE foi realizado pelas seguintes etapas:

1. Prensagem isostática de placas “finas” com dimensões, após prensagem, de $\approx 7 \cdot 20 \cdot 80 \text{ mm}^3$, tendo a razão da área superficial sobre volume ($R_{A/V}$) de $\approx 0,41$. Adicionalmente, três placas “grossas” com $\approx 15 \cdot 35 \cdot 70 \text{ mm}^3$, tendo a razão da área superficial sobre volume de $\approx 0,22$, foram fabricadas, segundo o mesmo método de prensagem, somente para a análise de perda de massa após a sinterização;
2. Sinterização individual das placas em forno com controle computadorizado de temperatura segundo 12 condições de tratamento térmicos distintos;
3. Usinagem das placas “finas” para obtenção dos corpos de prova (CDPs) específicos para cada ensaio mecânico e corte das mesmas com lâminas de aço para a obtenção das amostras para as análises térmicas e de microscopia.

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema das etapas de processamento do PTFE e da obtenção de CDPs para ensaios mecânicos.

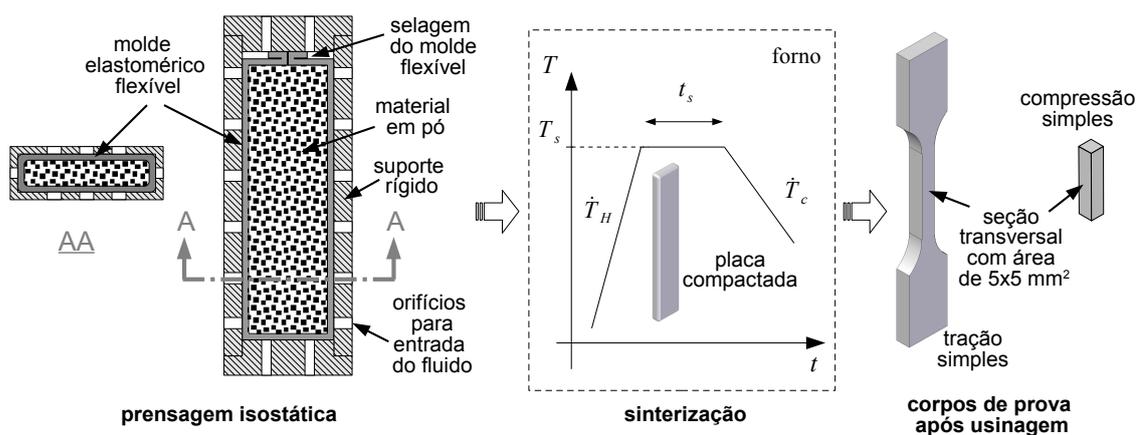


Figura 3.3: Molde e esquema da prensagem isostática, da sinterização da placa verde e dos corpos de prova (CDPs) após usinagem

No processo de prensagem isostática o material é depositado em um molde elastomérico flexível, posteriormente selado e inserido em um vaso de pressão

onde é submetido a um carregamento devido à pressurização de um fluido até uma determinada pressão. As placas para obtenção dos CDPs são prensadas em múltiplos passos seguindo um processo atualmente em estudo pelo grupo de pesquisa dos orientadores [29] e esquematizado na Figura 3.4. Neste processo, é aplicada uma série de n pré-prensagens sob pressões P_i crescentes e intervalos de duração Δt_i para a liberação do ar do interior da peça, de forma a diminuir os defeitos na peça final (vazios, micro e macro trincas). Após as n pré-prensagens o material é finalmente moldado à pressão de compactação P_c e após descarregamento é submetido ao processo de sinterização. É importante ressaltar que todas as prensagens devem ser conduzidas sob temperatura controlada de $25 \pm 1^\circ C$ para evitar as mudanças de fase de arranjo cristalino (discutidas na seção 2.11, pág. 16) e consequentes variações no volume específico que podem levar ao aparecimento de fissuras.

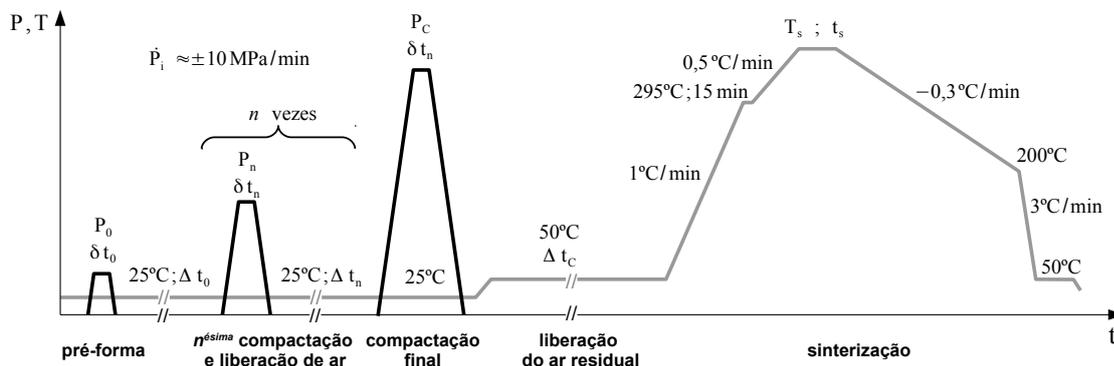


Figura 3.4: Representação das rampas e patamares de pressão isostática empregados na fabricação dos CDPs e curva típica de tratamento térmico para os processos de sinterização adotados

Neste estudo, o material foi processado com uma pressão inicial de $2 MPa$ para obtenção da pré-forma, uma prensagem intermediária com pressão de $10 MPa$ e a prensagem final com uma pressão de $35 MPa$ que é o valor recomendado pelo fabricante da matéria-prima. Em todas as etapas as pressões foram mantidas por $1 min$ e o tempo de descanso para a liberação do ar residual entre as prensagens foi de no mínimo $6 h$.

Na Figura 3.4 também é apresentada a curva de tratamento térmico padrão que foi aplicada no processo de sinterização do PTFE puro neste trabalho. Esta

curva foi definida em função das dimensões das peças utilizadas e procura garantir que o gradiente de temperaturas no interior das placas seja insignificante, e assim, evitando o trincamento da peça durante este processo [30]. Neste trabalho, as variáveis no tratamento térmico foram temperatura máxima de sinterização, T_s , e tempo de sinterização, t_s , ou seja o tempo do patamar sob a temperatura máxima. Foram adotadas 12 condições principais de sinterização neste estudo, resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Principais condições de sinterização estudadas

Condição	Temperatura, T_s $^{\circ}C$	Tempo, t_s min
1	360	10
2	360	120
3	360	1.000
4	360	10.000
5	375	10
6	375	120
7	375	1.000
8	375	10.000
9	390	10
10	390	120
11	390	1.000
12	390	10.000

Para as três temperaturas T_s (360, 375 e 390 $^{\circ}C$) foram aplicados quatro diferentes tempos t_s (10, 120, 1.000 e 10.000 min). Uma destas condições ($T_s = 375^{\circ}C$ e $t_s = 120 min$) é a recomendada pelo fabricante da matéria-prima para as dimensões das placas estudadas. As temperaturas de sinterização de 360 $^{\circ}C$ e 390 $^{\circ}C$ foram estipuladas considerando que variações de $\pm 15^{\circ}C$ são possíveis de serem encontradas na indústria devido ao tamanho elevado e a consequente limitação na homogeneidade dos fornos industriais. O menor valor de t_s (10 min) foi escolhido para representar possíveis regiões internas de peças volumosas que possam não estar sujeitas ao tempo total do tratamento térmico devido a baixa condutividade térmica do PTFE [31]. Por outro lado, o maior valor de t_s (10.000 min) foi escolhido para representar possíveis regiões externas de peças

volumosas que necessitem de longos tempos de sinterização para que seu interior permaneça na temperatura de sinterização pelo tempo mínimo estipulado no planejamento do processo.

Na Figura 3.5 é esquematizada a configuração do forno tubular que foi utilizado para a sinterização das placas. Testes indicam que o sistema de circulação forçada garante uma distribuição homogênea de temperatura na região central onde é posicionado o CDP (variação menor que $2^{\circ}C$) individualmente. O segundo sistema de circulação de ar, na câmara externa, auxilia na homogeneização da temperatura na câmara interna e também possibilita taxas de resfriamento de até $2^{\circ}C\ min^{-1}$, suficientes para reproduzir as maiores taxas utilizadas em processos industriais.

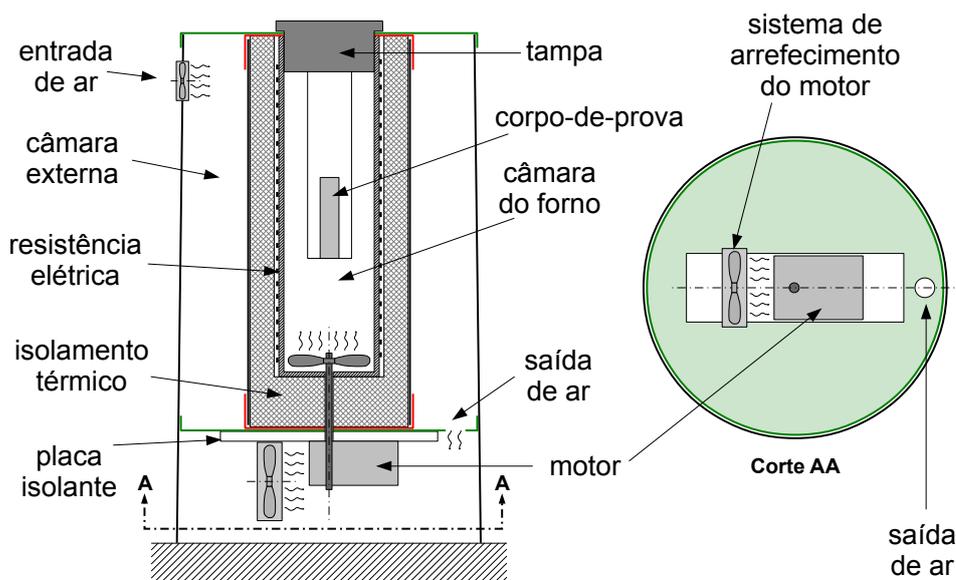


Figura 3.5: Desenho esquemático do forno, sistema de circulação de ar na câmara do forno e sistema de circulação na câmara externa

3.2.2 Análise de perda de massa

A perda de massa do PTFE, por decomposição térmica, foi estudada por meio de medição da massa das placas submetidas aos diferentes ciclos de sinterização descritos na Tabela 3.2.

Um mínimo de três placas foi fabricado para cada uma das 12 condições. Três placas adicionais (grossas) foram fabricadas na condição padrão ($T_s = 375^{\circ}C$ e

$t_s = 120 \text{ min}$) para avaliação do efeito da razão entre a área superficial e o volume ($R_{A/V}$) na perda de massa das placas. A atmosfera utilizada na sinterização de todas as amostras foi a ambiente.

3.2.3 Medidas de densidade

Medidas da densidade foram realizadas para correlacioná-las com as condições de sinterização. Também, conforme descrito na seção 2.5, a densidade do PTFE está relacionada ao percentual de fase cristalina presente no polímero, e os valores também foram utilizados para o cálculo indireto do grau de cristalinidade.

A norma ASTM D792, que avalia a densidade de corpos sólidos por meio de submersão em água e cálculo do empuxo (princípio de Arquimedes), é amplamente utilizada para avaliar a densidade do PTFE e foi adotada neste trabalho. O procedimento consiste em pesar a amostra em condições ambientes seca e submersa em água. A densidade é calculada segundo a equação 3.1,

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (3.1)$$

sendo ρ a densidade (ou massa específica), m_1 a massa da amostra e m_2 a massa da amostra submersa em água. A densidade da água foi corrigida de acordo com a temperatura do ambiente.

Para minimizar os erros na comparação das condições de processamento, as amostras foram usinadas a partir da região central de cada placa, resultando em paralelepípedos com dimensões de $5 \cdot 5 \cdot 10 \text{ mm}^3$. Foram avaliadas três amostras para cada condição de sinterização.

3.2.4 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os experimentos de DSC foram realizados em um equipamento da *TA Instruments*, modelo *Q2000*. Foram realizadas dois tipos de programações de temperatura e tempo:

a) *Ensaio com 22 ciclos de aquecimento e resfriamento no material virgem com o objetivo de estudar o efeito da degradação térmica ao longo do tempo de*

exposição sob as temperaturas máximas:

- tipo da amostra: material como recebido ou virgem (em forma de grãos ou *pellets*);
- temperatura mínima (ou do patamar inferior): 180°C ;
- tempo sob a temperatura mínima: 5 min (todos os ciclos);
- taxa de aquecimento/resfriamento: $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$;
- temperaturas máximas (ou do patamar superior): 360°C (ensaio 1) e 390°C (ensaio 2);
- tempos sob as temperaturas máximas: 5 min (ciclos de 1 a 3), 30 min (ciclos de 4 a 8) , 60 min (9 a 22);
- para cada ensaio as entalpias de fusão foram analisadas durante os aquecimentos do ciclo 2 ao 22 em função do tempo acumulado sob a temperatura máxima anterior à cada aquecimento;
- Os tempos de patamar foram deteminados com base em análises preliminares em DSC.

b) Ensaios com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento no material sinterizado com o objetivo de avaliar a entalpia de fusão e cristalização nas placas sinterizadas sob as 12 condições principais de processamento:

- tipo da amostra: pedaços cortados das regiões centrais das placas após sinterização (com dimensões menores que $0,5\text{ mm}$);
- temperatura mínima (ou do patamar inferior): 180°C ;
- tempo sob a temperatura mínima: 5 min ;
- taxa de aquecimento/resfriamento: $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$;
- temperatura máxima (ou do patamar superior): 380°C ;

- tempo sob a temperatura máxima: 5 min ;
- para cada ensaio as entalpias de fusão dos dois aquecimentos e as entalpias de cristalização dos dois resfriamentos foram analisadas.
- Os tempos de patamar foram determinados com base em análises preliminares em DSC.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para investigar e comparar a microestrutura da fase cristalina do material submetido às diferentes condições de sinterização, assim como para observar a inter-difusão entre os grãos de PTFE na superfície das placas para as condições de sinterização mais extremas.

Foram extraídas, das regiões internas das placas, amostras na forma de paralelepípedo com medidas de aproximadamente $3 \cdot 3 \cdot 20 \text{ mm}^3$. Na posição central de uma das faces laterais das amostras foi realizado um entalhe de aproximadamente $0,5 \text{ mm}$ de profundidade, com o auxílio de uma lâmina metálica, para ajudar na quebra do CDP. Para evitar um choque térmico, as amostras foram acondicionadas em um freezer sob a temperatura de $\approx -20^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Em seguida foram inseridas em um recipiente metálico, isoladas com folhas de papel e este foi inserido em outro recipiente contendo nitrogênio líquido. Após uma hora, as amostras foram então mergulhadas diretamente em nitrogênio líquido e em seguida foram fraturadas com o auxílio de dois alicates, com carregamento de flexão. Uma fatia de aproximadamente 3 mm de espessura foi então cortada e colada no porta amostras.

As amostras foram fixadas com “tinta prata” em suporte de alumínio e após a secagem por $\approx 3 \text{ h}$ foram metalizadas com ouro no equipamento marca *Balzers*, modelo *Sputter Coater SCD 004*. O equipamento utilizado para a microscopia foi um microscópio da *FEI Company*, modelo *Magellan 400 L*, tipo *FEG*, operando com tensões aceleradoras do feixe de elétrons entre 2 e 5 kV .

As imagens obtidas em MEV foram analisadas com o programa *ImageJ 1.47v*

para medida da largura e espessura das lamelas cristalinas do PTFE, cuja estrutura é exemplificada na Figura 2.13, (página 18). Para cada combinação de tempo e temperatura de sinterização foram feitas ao menos cinco medidas de espessura e largura das lamelas. O programa *ImageJ 1.47v* possibilita a calibração de uma linha de referência de acordo com a escala da imagem analisada. Feita a calibração, dois pontos são posicionados no início e final de cada estrutura a ser medida, respectivamente, e o programa retorna automaticamente o valor da distância entre eles. A Figura 3.6 exemplifica o funcionamento do programa demonstrando medidas para as lamelas cristalinas observadas na Figura 2.15b (página 20).

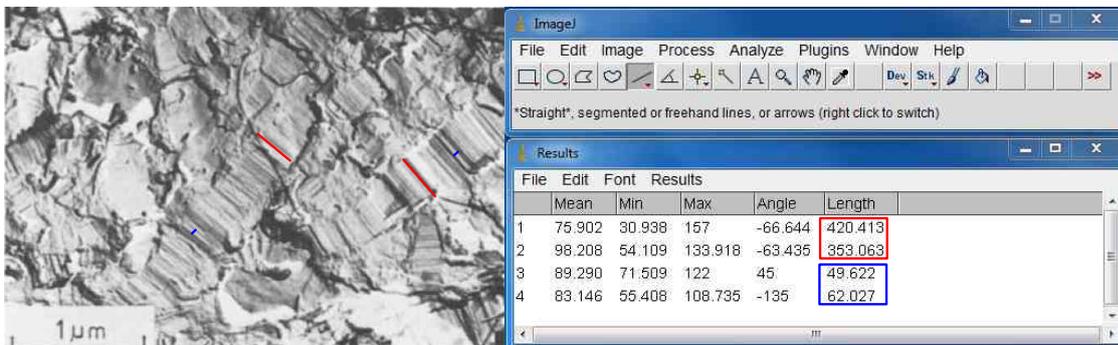


Figura 3.6: Exemplo do procedimento de medição da largura (vermelho) e da espessura (azul) das lamelas cristalinas com o auxílio do programa *ImageJ 1.47v* (a imagem de MEV foi extraída da referência [2])

3.2.6 Ensaio Mecânicos

Ensaio mecânicos de tração e compressão simples foram realizados para a comparação das curvas de tensão vs. deformação do PTFE em função das diferentes condições de sinterização estudadas (Tabela 3.2). Os carregamentos foram monotônicos, com controle de deslocamentos em função do tempo de ensaio. Devido a alta ductilidade do material e os altos níveis de deformação, utilizou-se de um recurso capaz de variar a taxa de deslocamento aplicado em função do tempo de ensaio de forma a se obter uma taxa constante de deformação logarítmica na parte útil do CDP. A deformação logarítmica pode ser definida por

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l_f}{l_0}\right) \quad (3.2)$$

sendo l_0 e l_f , os comprimentos inicial e final da região útil do corpo de prova, respectivamente.

As deformações verdadeiras (ou logarítmicas) foram medidas com o auxílio da técnica de correlação de imagens digitais (CID). O uso da técnica também possibilitou medir a redução de área da seção transversal dos CDPs ao longo do carregamento e com isso calcular as tensões verdadeiras.

A técnica de CID consiste na aquisição de imagens de uma superfície de interesse, que recebe uma pintura apropriada ('*mouchetis*'). A finalidade desta pintura é formar um contraste com tons de cinza para possibilitar ao programa computacional de análise o mapeamento de uma malha com nós e elementos. Em seguida, utilizando-se deste programa, realiza-se um cálculo numérico para a medição de campos de deslocamento dos nós - e conseqüentemente os campos de deformação dos elementos - entre uma imagem de referência e outra imagem deformada [32, 33].

As fotografias para a aplicação da técnica de CID foram capturadas em instantes determinados antes e durante os ensaios, com câmeras digitais de alta resolução, tipo reflex, modelo *Canon 50D* (15,1 megapixels). Foi utilizada iluminação artificial com *LEDs* para evitar o aquecimento dos CDPs. A partir de imagens consecutivas e do programa *Correli-Q4* (cedido pelo LMT-Cachan, França) foi possível obter os campos de deslocamentos e deformações da região fotografada.

Ensaio de compressão simples

Os ensaios de compressão simples foram realizados em uma máquina com atuador servo-hidráulico, marca *MTS*, modelo *BIONIX* equipada com uma célula de carga de 15 *kN* de capacidade máxima.

Os CDPs utilizados foram obtidos segundo as 12 condições de sinterização estudadas. Estes foram usinados das regiões internas das placas na forma de paralelepípedo com medidas de $5 \cdot 5 \cdot 10 \text{ mm}^3$ e tolerâncias de $\pm 0,05 \text{ mm}$. Na Figura 3.7 é mostrada uma fotografia de CDPs após usinagem e aplicação da pintura para aplicação da técnica de CID.

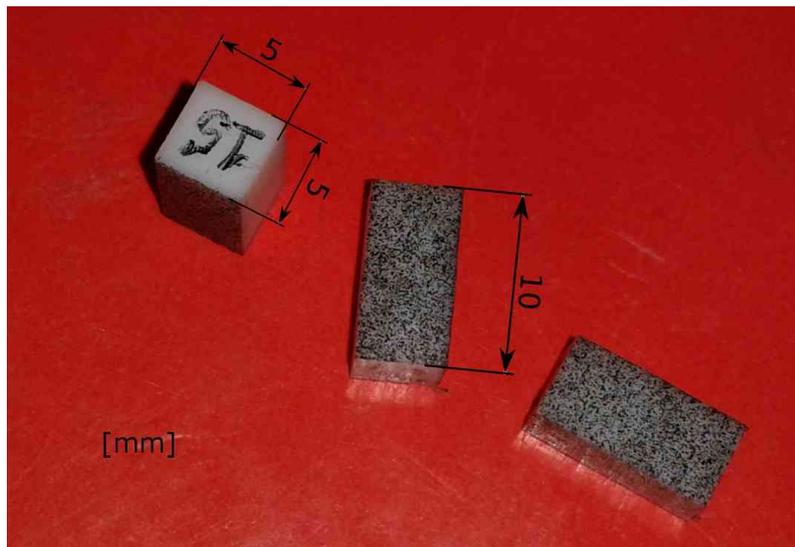


Figura 3.7: Fotografia de corpos de prova de compressão, após processo de usinagem; nota-se a pintura necessária para o uso da técnica de CID

As principais características aplicadas nos ensaios de compressão simples são listadas a seguir:

- temperatura de ensaio: $25 \pm 1^\circ C$;
- taxa de deformação na direção do carregamento: $-10^{-3} s^{-1}$;
- intervalo de aquisição de imagens: 3 s até $\approx 10\%$ de deformação e 5 s até o final do ensaio;
- critério de parada: $\approx 3,5 mm$ de deslocamento aplicado (correspondente a $\approx -40\%$ de deformação verdadeira).

Ensaio de tração simples

Os ensaios de tração simples foram realizados em uma máquina com atuador servo-hidráulico, marca *MTS*, modelo *Landmark* equipada com uma célula de carga de 100 kN de capacidade máxima. Utilizou-se uma câmara térmica marca *MTS*, modelo *651.06E-04*. Para o resfriamento, a câmara é alimentada com um *Dewar* de nitrogênio líquido. O controle de temperaturas é realizado diretamente pelo software da máquina de ensaios e a temperatura de ensaio foi de $-10 \pm 1^\circ C$.

Os ensaios foram realizados a $-10^{\circ}C$ para reduzir a ductilidade do material e buscar intensificar possíveis diferenças entre as condições de sinterização estudadas.

Os CDPs utilizados foram obtidos segundo 3 das 12 condições principais de sinterização, sendo a temperatura máxima padrão de $375^{\circ}C$ e os tempos sob a temperatura máxima de 120, 1.000, e 10.000 *min.* Estes foram usinados das regiões internas das placas em um centro de usinagem com controle numérico computadorizado. Na Figura 3.7 é mostrada uma fotografia de um CDP após usinagem e aplicação da pintura para o uso da técnica de CID, sendo que sua região útil tem forma de paralelepípedo com medidas de $5 \cdot 5 \cdot 20 \text{ mm}^3$ e tolerâncias de $\pm 0,01 \text{ mm}$.

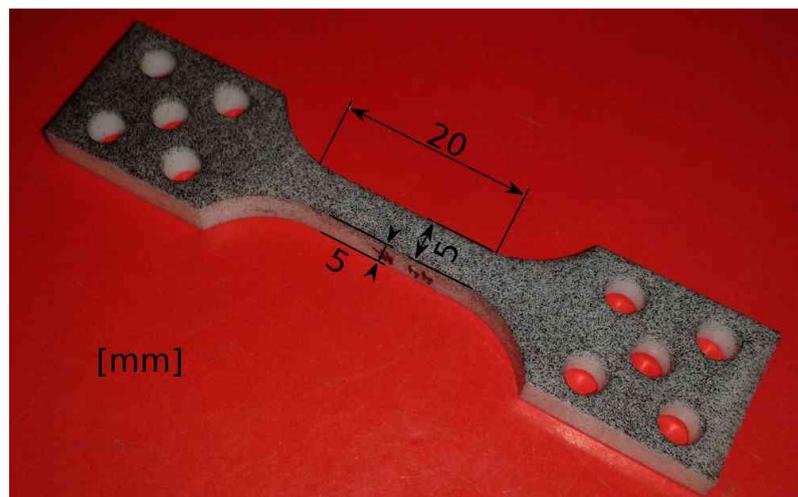


Figura 3.8: Fotografia de um corpo de prova de tração, após processo de usinagem; nota-se a pintura necessária para o uso da técnica de CID

As principais características aplicadas nos ensaios de tração simples são listadas a seguir:

- temperatura de ensaio: $-10 \pm 1^{\circ}C$;
- taxa de deformação na direção do carregamento: 10^{-3} s^{-1} ;
- intervalo de aquisição de imagens: 4 s;
- critério de parada: ruptura do CDP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos de acordo com os métodos descritos no Capítulo 3 e listados abaixo:

1. Perda de massa;
2. Medidas de densidade;
3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC);
4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
5. Ensaio mecânicos.

4.1 Perda de massa

Visando verificar a influência da temperatura e do tempo de sinterização na degradação térmica do PTFE, as placas sinterizadas nas 12 condições (Tabela 3.2) foram pesadas antes e depois da sinterização. Os resultados dos valores médios das perdas de massa em função do tempo sob a temperatura máxima são apresentados na Figura 4.1. Pelo menos 3 amostras foram medidas para cada condição e o desvio padrão máximo obtido foi para a condição mais crítica (10.000 *min* sob 390°C), não ultrapassando 0,1% e, para as outras condições, não ultrapassando 0,02%, o que viabilizou a análise do gráfico (as barras de desvio padrão não foram mostradas para facilitar a leitura do gráfico).

Foi possível identificar uma perda de massa, mesmo em temperaturas abaixo de 400°C, o que não é viável medir com uma simples TGA padrão. Nestas análises, a literatura científica reporta degradações por perda de massa no PTFE

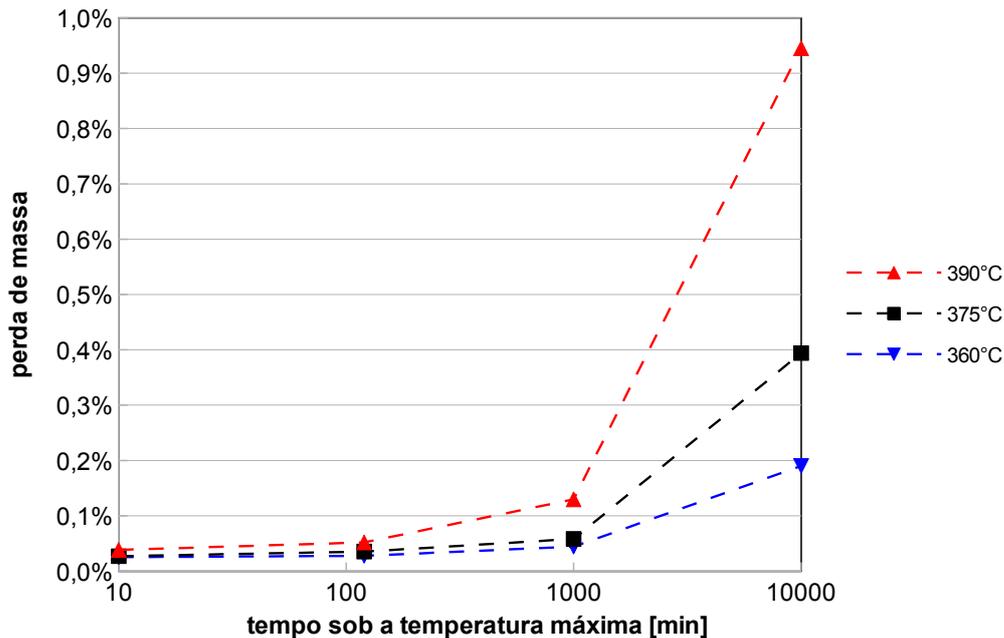


Figura 4.1: Perda de massa para as placas de PTFE sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*, sob 360°C, 375°C e 390°C, para uma razão entre área superficial e volume de $R_{A/V} = 0,41$ (“placas finas”)

somente são observadas acima de 450°C [4], uma vez que a amostra é submetida a uma determinada temperatura durante um curto espaço de tempo. Dessa forma, o procedimento adotado, apesar de simples, proporcionou a obtenção de resultados importantes.

Os valores de perda de massa medidos ficaram abaixo de 1% mesmo para a condição mais crítica (10.000 *min* sob 390°C). Apesar de os valores serem relativamente baixos, considerando o grande tempo de exposição sob altas temperaturas, foi possível verificar uma relação direta entre tempo e temperatura de sinterização e a decomposição térmica do PTFE. Para tempos inferiores a 1.000 *min* a perda de massa foi muito próxima a zero para as temperaturas de 360°C e 375°C e próxima à 0,1% para a temperatura de 390°C. Para o tempo de 10.000 *min* foi possível observar uma perda de massa considerável em todas as temperaturas. Sob 360°C e 375°C a perda de massa foi, respectivamente, de 0,2% e 0,4%, alcançando 0,95% para 390°C.

Para uma das condições de processamento (120 *min* sob 375°C) foram medidas as perdas de massa em placas com $R_{A/V}$ menores, chamadas de “placas

grossas” ($R_{A/V} = 0,22$), obtendo-se um valor médio de 0,021%. Este resultado é comparado com o valor médio de 0,034% obtido na mesma condição para as “placas finas”, com $R_{A/V} = 0,41$. Os resultados indicam que, para as condições estudadas, a perda de massa é mais acentuada na região superficial das peças de PTFE, uma vez que uma relação diretamente proporcional foi encontrada entre a perda de massa e a $R_{A/V}$.

4.2 Medidas de densidade

Medidas de densidade foram efetuadas para investigar o efeito das 12 condições de sinterização nesta propriedade conforme descrito na seção 3.2.3 (página 39). Os resultados obtidos para cada condição e desvio padrão são apresentados na Figura 4.2.

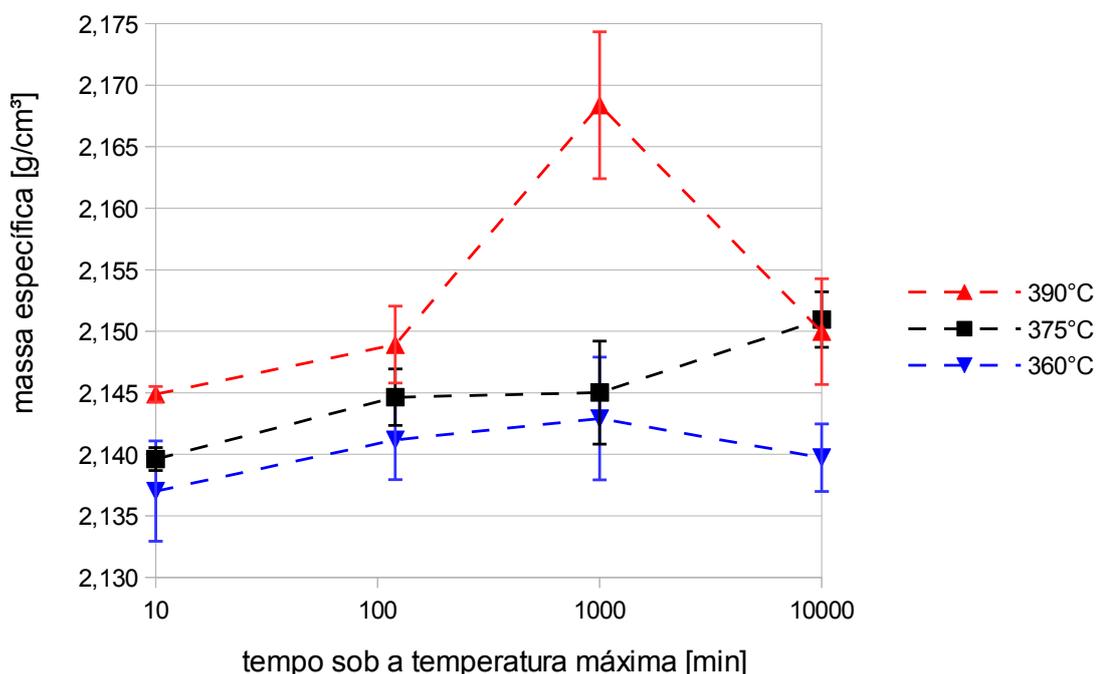


Figura 4.2: Medidas de densidade para amostras de PTFE obtidas das placas sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*, sob 360°C, 375°C e 390°C

O aumento da densidade está associado, em parte, ao aumento do grau de cristalinidade, que por sua vez, reflete a redução na MM causada pela cisão das cadeias poliméricas quando o material é exposto de forma prolongada às altas

temperaturas. Ainda, apesar de a porosidade residual do processo de prensagem a frio utilizado ser baixa, $\approx 1,5\%$ segundo a referência [19], esta variável também pode influenciar na densidade final da peça após sinterização. Sendo assim, é de se esperar que a porosidade final da condição de 390°C sob 10.000 min seja menor, pois esta tende a diminuir pelo mecanismo de fechamento de vazios que ocorre durante a sinterização e é favorecido pelo aumento das duas variáveis estudadas (tempo e temperatura) e, portanto, o resultado esperado seria de um aumento da densidade com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, oposto do que foi observado.

Esta tendência é observada na Figura 4.1, porém com exceção de algumas das condições de processamento. As medidas obtidas variam de $2,138\text{ g cm}^{-3}$ para a condição de sinterização sob 360°C por 10 minutos, até $2,168\text{ g cm}^{-3}$ para a condição de sinterização sob 390°C por 1.000 min , refletindo um aumento de $1,4\%$. Porém, para as condições de sinterização sob 360°C e 390°C por 10.000 min verificou-se um comportamento fora da tendência observada.

É importante ressaltar que a densidade pode indicar informações sobre a estrutura do material, mas é uma medida indireta e ainda pode estar sendo influenciada por outras variáveis como a porosidade final, conforme discutido.

Se a diferença dos extremos dos valores de densidades medidos, de $2,138\text{ g cm}^{-3}$ (360°C ; 10 min) e $2,168\text{ g cm}^{-3}$ (390°C ; 1.000 min), for atribuída somente a uma alteração no grau de cristalinidade estas amostras apresentariam, segundo o descrito na seção 2.6.3 (página 29), graus de cristalinidade de $45,7\%$ e $56,1\%$, respectivamente, ou seja, haveria uma alteração no grau de cristalinidade de aproximadamente 10% .

4.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

4.3.1 Ensaios de DSC com 22 ciclos no material virgem

Conforme descrito na seção 3.2.4 (página 39), ensaios de DSC com 22 ciclos de aquecimento e resfriamento foram realizados. Os resultados das entalpias nos picos de fusão durante os aquecimentos em função do tempo de permanência

total acumulado sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C são apresentadas na Figura 4.3. Como nestes ensaios as amostras foram do material virgem, as entalpias nos picos de fusão do primeiro aquecimento não são apresentadas no gráfico, ou seja, o gráfico apresenta 21 pontos correspondentes aos aquecimentos dos ciclos de 2 a 22. Para possibilitar a comparação, no cálculo da área sob os picos de fusão para os dois ensaios foi tomada a mesma linha de base entre as temperaturas de 200 e 355°C .

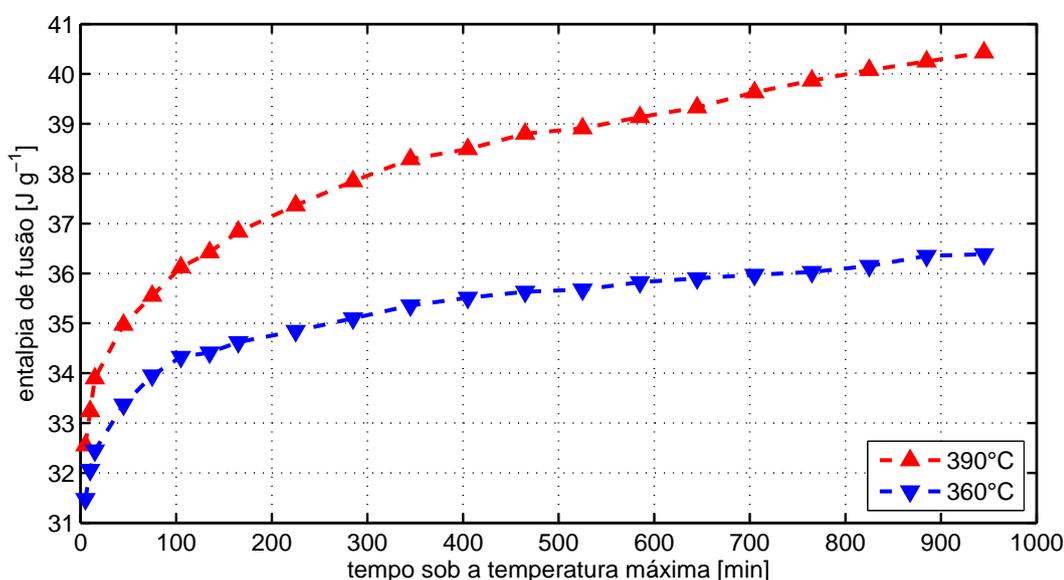


Figura 4.3: Entalpias de fusão em ensaio de DSC cíclico em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C

Nota-se uma relação direta entre a entalpia de fusão do PTFE e o tempo de exposição sob a temperatura máxima de ensaio. Esse resultado evidencia que quanto maior o tempo de exposição, maior é a quantidade de fase cristalina formada no resfriamento. Isto foi atribuído principalmente a uma redução gradativa na MM do PTFE e, conseqüentemente, em uma maior mobilidade das cadeias durante a cristalização, resultando em maior grau de cristalinidade. A análise das entalpias dos picos de cristalização reproduzem um efeito análogo e, portanto, não houve a necessidade de apresentar estes resultados de forma gráfica.

As diferenças relativas das entalpias medidas em alguns aquecimentos dos ensaios com 22 ciclos são comparadas com o auxílio da Tabela 4.1. As entalpias de fusão escolhidas para a comparação são a do primeiro ($\Delta_H 1^{\circ}$), segundo

($\Delta_H 2^\circ$) e último ($\Delta_H 22^\circ$) aquecimento dos dois ensaios.

Tabela 4.1: Comparação entre as entalpias de fusão do primeiro ($\Delta_H 1^\circ$), segundo ($\Delta_H 2^\circ$) e último ($\Delta_H 22^\circ$) aquecimentos em ensaio de DSC cíclico

	$\Delta_H 1^\circ$ [J g ⁻¹]	$\Delta_H 2^\circ$ [J g ⁻¹]	$\Delta_H 22^\circ$ [J g ⁻¹]	$\frac{\Delta_H 2^\circ}{\Delta_H 1^\circ}$	$\frac{\Delta_H 22^\circ}{\Delta_H 1^\circ}$	$\frac{\Delta_H 22^\circ}{\Delta_H 2^\circ}$
360°C	64,8	31,5	36,4	0,49	0,56	1,16
390°C	63,1	32,6	40,4	0,52	0,64	1,24
diferença 360°C e 390°C	2,7%	3,4%	10,4%	6,1%	13,1%	7,0%

Nota-se na segunda coluna da Tabela 4.1 que a diferença entre as entalpias dos primeiros aquecimentos (primeira fusão do material virgem) é de 2,7%, o que revela a boa reprodutibilidade dos ensaios de DSC. Esta comparação também é ilustrada na Figura 4.4, na qual os primeiros picos de fusão são mostrados juntamente com a linha de base utilizada. Como o primeiro pico de fusão é muito diferente dos seguintes, nestes primeiros a linha de base foi escolhida entre 280 e 357°C, o que possibilitou que o sinal do fluxo de calor não cruzasse a linha de base, possibilitando a comparação dos ensaios com temperaturas máximas diferentes. Em suma, nota-se que até a temperatura de 357°C os picos dos dois ensaios são muito próximos.

A Tabela 4.1 também apresenta resultados referentes às diferenças das entalpias de fusão dos segundos ($\Delta_H 2^\circ$) e últimos ($\Delta_H 22^\circ$) aquecimentos. O aumento relativo na entalpia de fusão após cerca de 950 min de exposição sob temperatura máxima é de 16% e 24%, respectivamente, para as temperaturas de 360 e 390°C, o que sugere um alto grau de degradação térmica. Ainda, supondo por aproximação que a entalpia de fusão do material virgem (grau de cristalinidade de $\approx 95\%$) é quase igual à da fase cristalina, após a primeira fusão e tempo de exposição de 10 min sob temperatura máxima, o grau de cristalinidade seria de 49% e 0,52% para as temperaturas de 360 e 390°C, respectivamente. Por outro

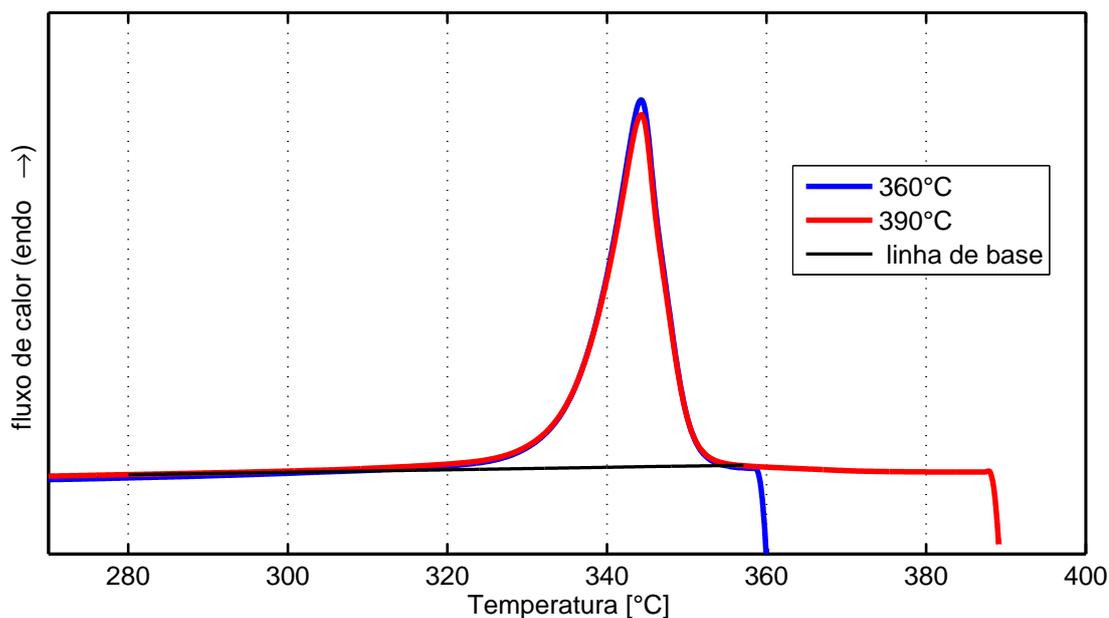


Figura 4.4: Picos de fusão dos primeiros aquecimentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 280 e 357°C para a comparação das entalpias (ver Tabela 4.1)

lado, após cerca de 950 min de exposição sob temperatura máxima, estes valores passariam para $0,56$ e $0,64$, respectivamente para as temperaturas de 360 e 390°C , revelando um aumento da ordem de 10% no grau de cristalinidade.

De acordo com o apresentado na seção 4.2 (página 49), as variações do grau de cristalinidade para um tempo de exposição de 10.000 min foi de aproximadamente 10% quando avaliadas por medidas de densidade. Estas maiores diferenças observadas nos ensaios de DSC para um tempo 10 vezes menor pode ser explicada pela $R_{A/V}$. Enquanto nas placas das quais foram medidas as densidades esta variável foi de $0,22$ e $0,41$, as amostras de DSC apresentam um valor de $R_{A/V}$ muito maior. Considerando a massa de $\approx 10\text{ mg}$, o diâmetro da panela de alumínio (porta amostras) de $\approx 5\text{ mm}$ e a densidade do pó virgem compactado como sendo $2,26\text{ g cm}^{-3}$ [19], estima-se que a altura da amostra de DSC é de $\approx 0,25\text{ mm}$. A partir deste cálculo aproximado, obtém-se um valor de $R_{A/V} \approx 9$, ou seja, cerca de 30 vezes superior aos das placas, explicando a maior degradação observada nos ensaios cíclicos de DSC.

Outro aspecto importante observado nos ensaios de DSC com 22 ciclos refere-se à forma dos picos de fusão e cristalização. Na Figura 4.5 são apresen-

tados os picos de fusão do segundo (Figura 4.5a) e vigésimo segundo (último) (Figura 4.5b) aquecimentos. Os gráficos estão com as mesmas escalas de intensidade de fluxo de calor e a comparação evidencia que para tempos de exposição maiores a altura do pico tende a aumentar consideravelmente, porém sem variação considerável da espessura da base do pico. Nota-se que este efeito foi ainda maior para a temperatura de 390°C . Tal resultado pode ser explicado pela cisão de cadeias com o tempo sob alta temperatura. As amostras submetidas às condições mais extremas de sinterização apresentam cadeias com tamanhos menores, portanto, com maior facilidade para cristalizar, o que explica o aumento de altura do pico de fusão.

Na Figura 4.6 são apresentados os picos de cristalização do segundo (Figura 4.6a) e vigésimo segundo (último) (Figura 4.6b) resfriamentos. Os gráficos estão com as mesmas escalas de intensidade de fluxo de calor e a comparação evidencia que para tempos de exposição maiores, a altura do pico tende a aumentar consideravelmente, sendo este efeito mais pronunciado para a temperatura de 390°C . Entretanto, apesar de este resultado ser análogo ao observado nos picos de fusão, os picos de cristalização apresentaram maior variação nas temperaturas máximas. Tais resultados podem novamente ser explicados em parte pela cisão de cadeias com o tempo sob alta temperatura. Observa-se também um estreitamento considerável da base do pico de cristalização e um deslocamento deste para temperaturas mais baixas, o que pode ser atribuído à diminuição gradativa de “resíduos” da “fase cristalina original” formada na polimerização, conforme será discutido a seguir.

Na Figura 4.6a observa-se o efeito da citada fase cristalina original. Nota-se a presença de um leve pico no início da cristalização, com início próximo a temperatura de 350°C . Comparando com o gráfico do primeiro pico de fusão (material virgem) apresentado na Figura 4.4, nota-se uma coincidência entre o início do pico de cristalização e o final do pico de fusão. Para uma melhor análise comparativa, estes dois picos em questão foram traçados em um mesmo gráfico (em valor absoluto de fluxo de calor), conforme mostrado na Figura 4.7.

De fato, a perturbação inicial no início da cristalização parece coincidir com

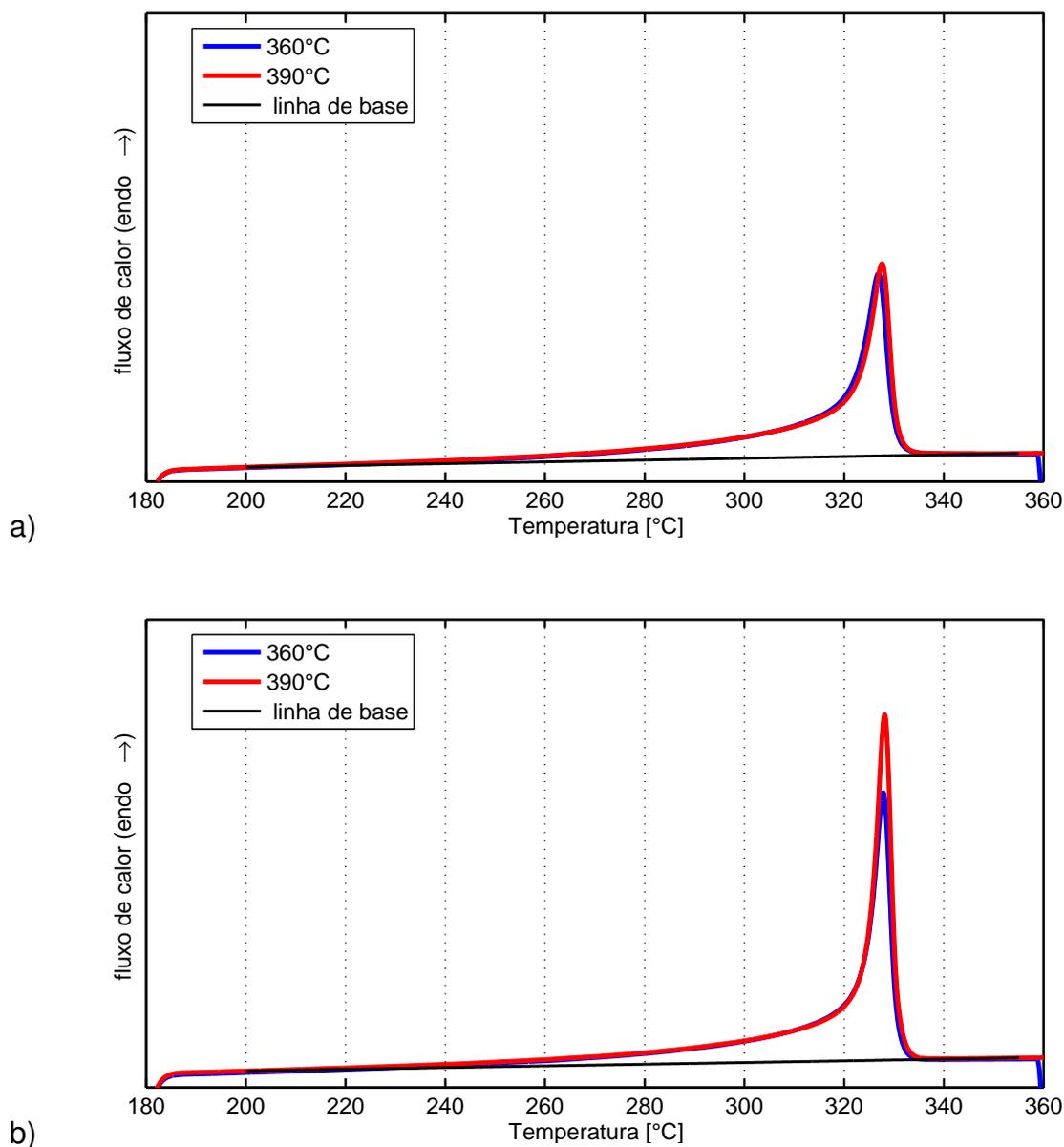


Figura 4.5: Picos de fusão do (a) segundo e (b) vigésimo segundo (último) aquecimentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 200 e 355°C para a comparação das entalpias

o término do primeiro pico de fusão. Tal fato pode ser atribuído a morfologia da fase cristalina do material virgem que não foi totalmente apagada com este curto tempo de exposição (5 min) sob a temperatura de 360°C . Nota-se, pela análise da Figura 4.6b que esta perturbação é desfeita após o tempo de exposição de 950 min representado pelo último pico de cristalização.

Na Figura 4.8 são mostrados detalhes dos inícios dos picos de cristaliza-

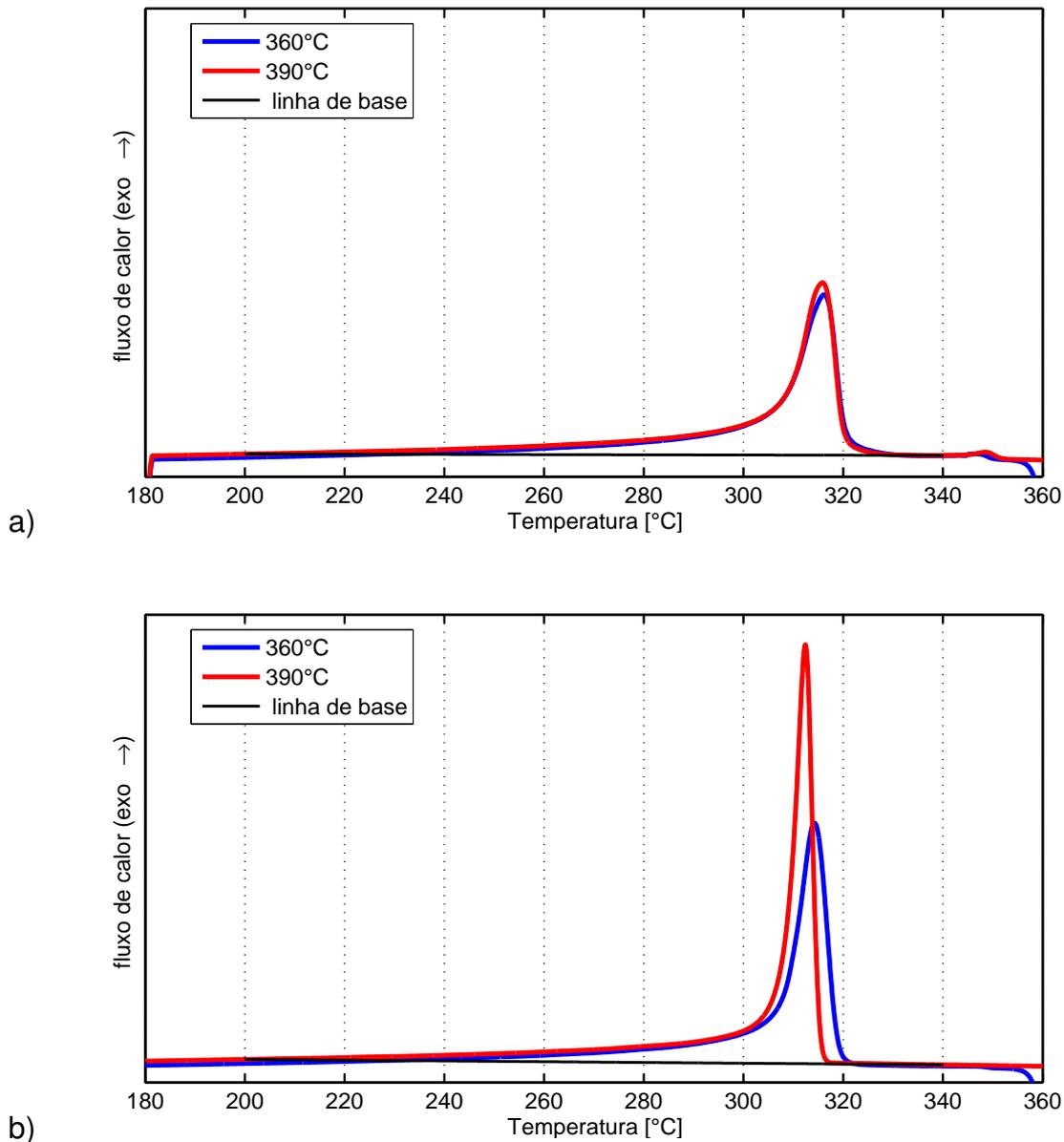


Figura 4.6: Picos de cristalização do (a) segundo e (b) vigésimo segundo (último) resfriamentos obtidos de ensaios cíclicos de DSC no material virgem sob as temperaturas máximas de 360°C e 390°C , e linha de base escolhida entre 340 e 200°C para a comparação das entalpias

ção dos 22 resfriamentos com aproximação na região compreendida entre 330 e 352°C . Para possibilitar a comparação, os sinais foram transladados com o ponto de referência na temperatura de 352°C . Nota-se que quanto maior a temperatura de exposição antes da recristalização maior é a cinética de eliminação da fase cristalina original do material virgem. No ensaio sob 390°C são notadas algumas perturbações nos sinais provavelmente devidas a imprecisões do equipamento,

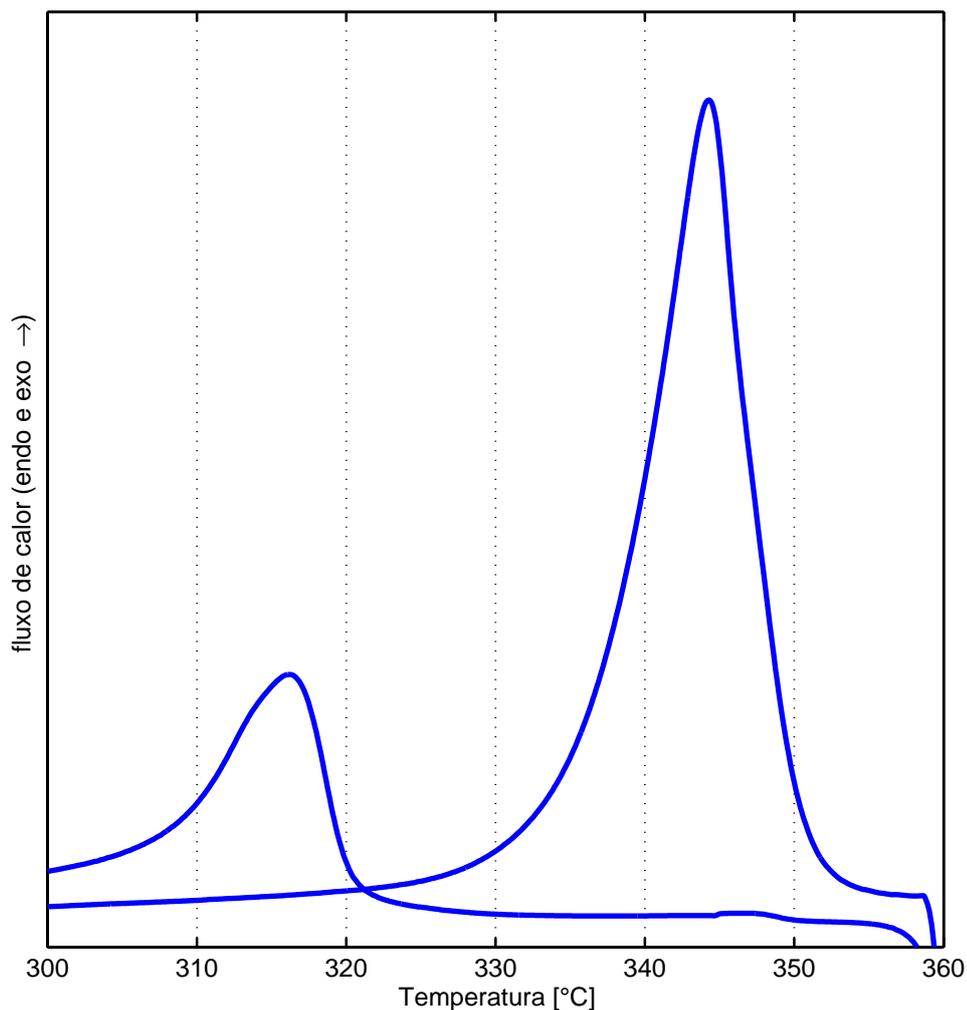


Figura 4.7: Picos da primeira fusão (maior) e da primeira cristalização (menor) obtidos de ensaios de DSC com 22 ciclos sob a temperatura máxima de 360°C

considerando que a escala do fluxo de calor foi amplificada para possibilitar a visualização.

Tomando-se uma linha horizontal como linha de base, o cálculo das entalpias destes sinais (entre 330 e 352°C), foram traçados em função do tempo de exposição sob a temperatura máxima, conforme mostrado na Figura 4.9. Observa-se que a magnitude máxima é de $\approx 1 \text{ J g}^{-1}$, muito menor que a entalpia média resultante de todo o pico de cristalização, que é de $\approx 37 \text{ J g}^{-1}$. Nota-se a diminuição das entalpias dos picos da fase inicial da cristalização até um tempo de aproximadamente 500 min , no qual parece ocorrer uma estabilização em um patamar residual de entalpia. Apesar da estabilização, este patamar ocorre em níveis di-

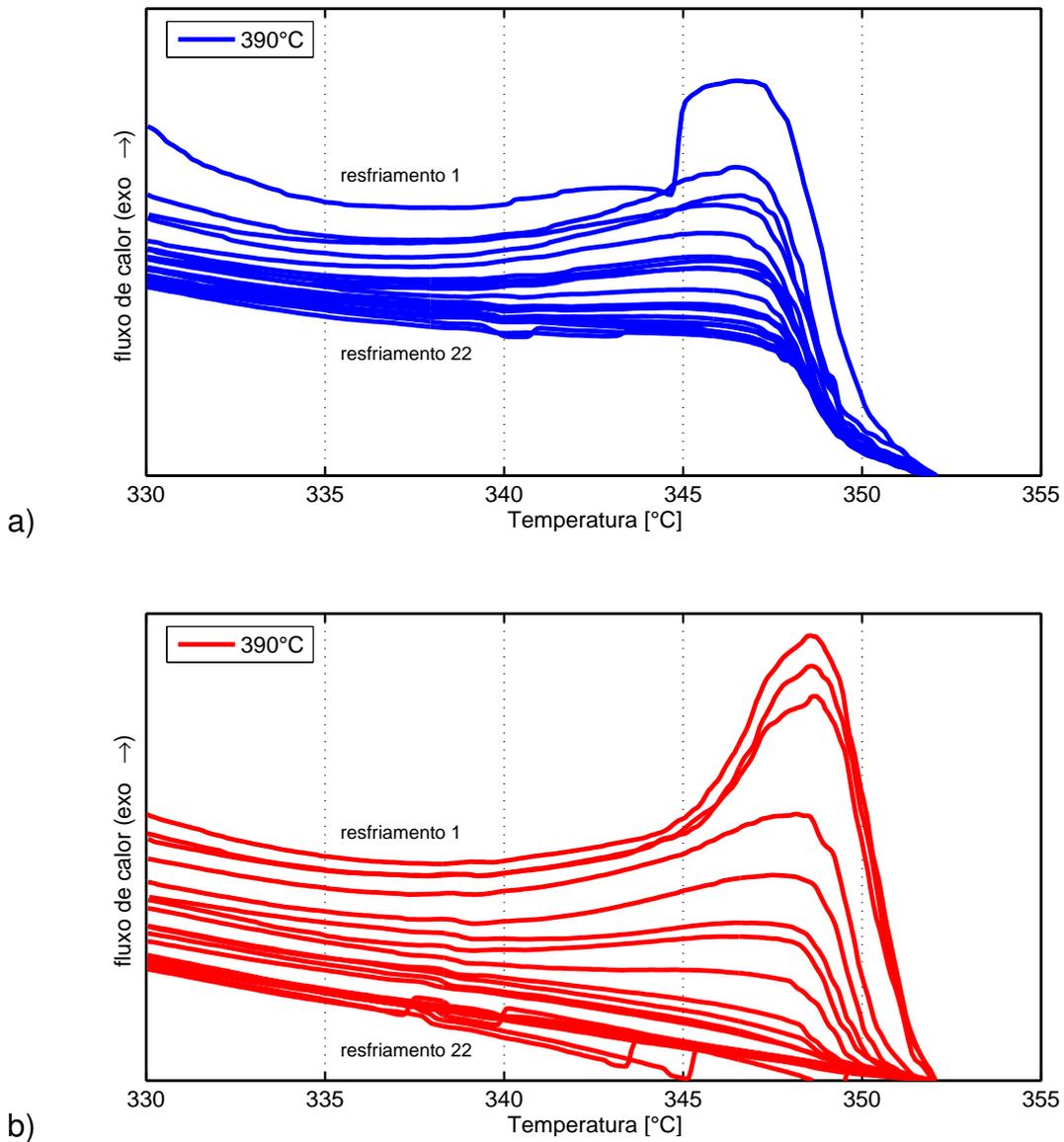


Figura 4.8: Detalhes dos inícios dos picos de cristalização dos 22 resfriamentos para o ensaio de (a) 360°C e (b) 390°C (os gráficos têm mesma escala para possibilitar comparação)

ferentes, sendo maior para o ensaio conduzido sob a menor temperatura (360°C), ou seja, quanto menor é a temperatura, mais difícil é a eliminação da fase cristalina original.

Como descrito brevemente, uma leve variação nas temperaturas dos picos é observada, seja para a fusão (Figura 4.5) ou seja para a cristalização (Figura 4.6), na qual este efeito se mostrou um pouco mais pronunciado. Na Figura 4.10 são apresentadas as variações das temperaturas dos picos de fusão

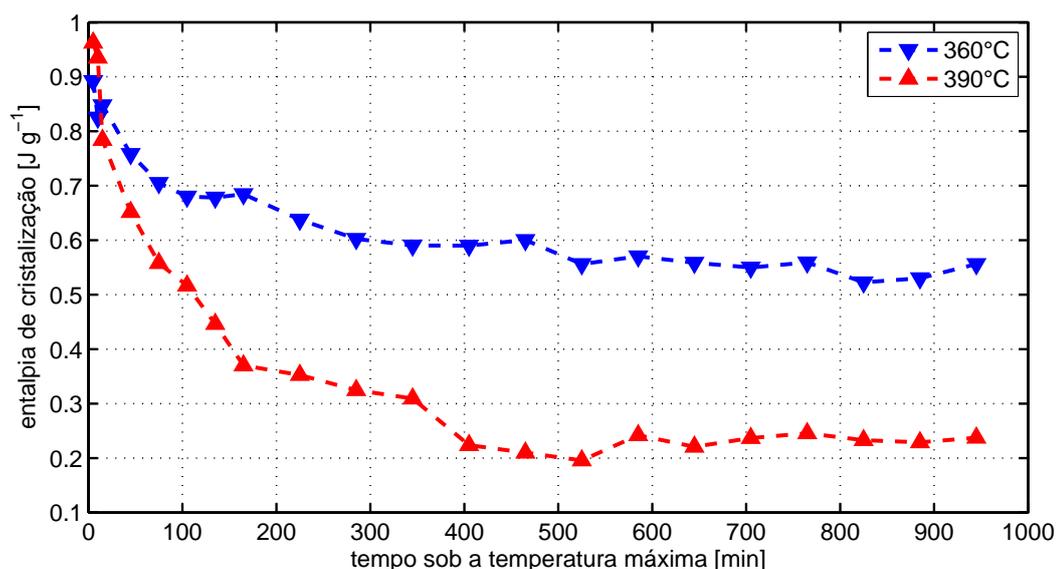


Figura 4.9: Entalpias da região inicial (entre 330 e $352^{\circ}C$) dos picos de cristalização em ensaio de DSC cíclico em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas máximas de $360^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$

e cristalização ao longo do ensaio de DSC com 22 ciclos em amostras expostas às temperaturas de 360 e $390^{\circ}C$.

Apesar de notável, o aumento gradativo nas temperaturas dos picos de fusão foi pouco pronunciado, com variação de aproximadamente $1^{\circ}C$, e permanece sem explicação neste trabalho. Ainda, nota-se uma tendência de aproximação das curvas, sendo que a curva do ensaio conduzido sob temperatura inferior ($360^{\circ}C$) parece tender à curva do ensaio conduzido sob $390^{\circ}C$.

Na análise da curva da temperatura dos picos de cristalização, nota-se uma variação mais considerável, chegando a quase $4^{\circ}C$. A explicação para a diminuição da temperatura do pico de cristalização pode estar ligada ao desaparecimento gradual da morfologia da fase cristalina do material virgem, discutido anteriormente. Esta fase cristalina original, apesar de ser relativamente baixa em termos de volume, pode estar facilitando a nucleação da nova fase cristalina formada durante o resfriamento, ou seja, diminuindo o grau de super-resfriamento durante a cristalização. Porém, tal hipótese pode ser reavaliada quando observar-se que a curva da temperatura dos picos de cristalização sob temperatura de $390^{\circ}C$ não parece ter estabilizado no tempo de 950 min enquanto a análise do último pico de cristalização a presença da fase cristalina original parece ter de-

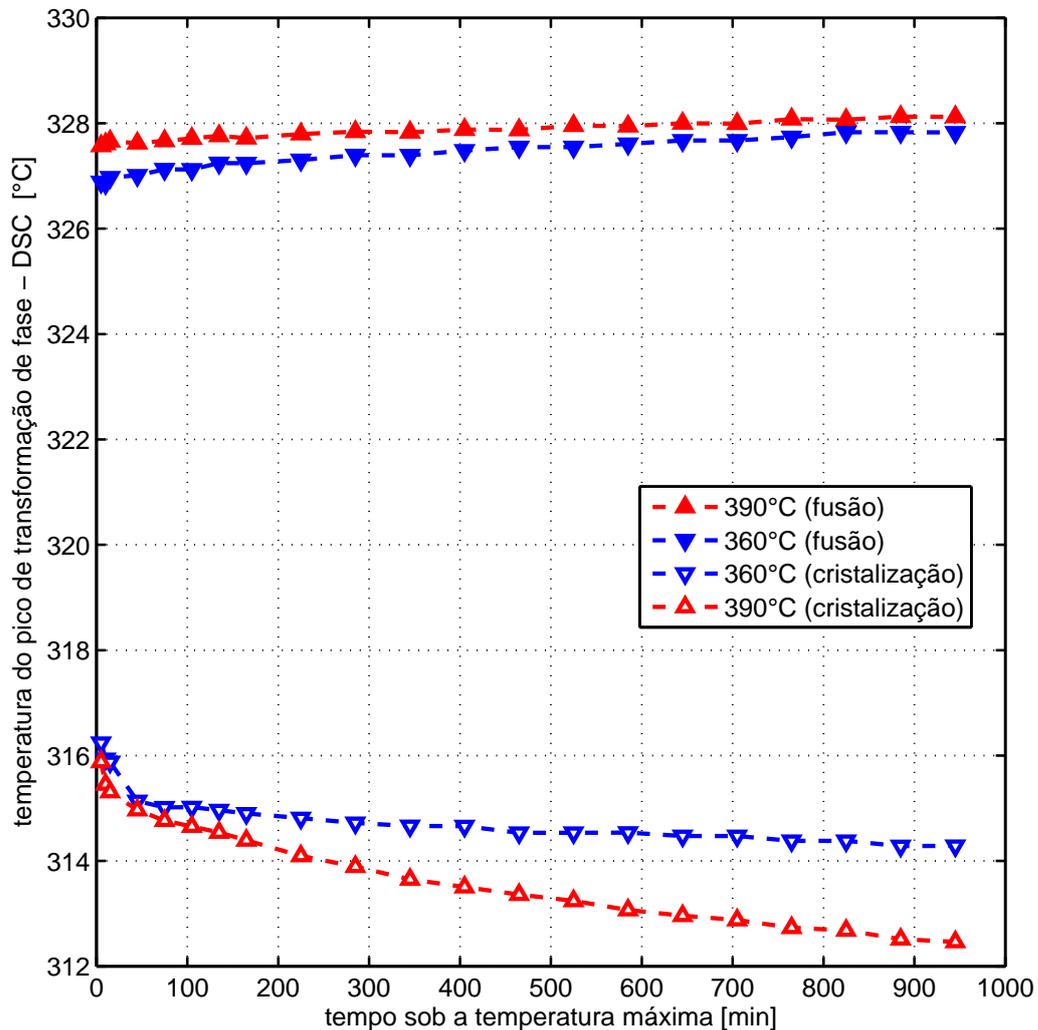


Figura 4.10: Temperaturas dos picos de fusão e cristalização ao longo do ensaio de DSC com 22 ciclos em função do tempo acumulado de exposição sob as temperaturas de 360 e 390°C

saparecido (Figura 4.8b).

4.3.2 Ensaios de DSC com 2 ciclos no material sinterizado

Conforme descrito na seção 3.2.4 (página 39), ensaios de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento foram realizados em amostras do material sinterizado segundo as 12 condições de sinterização estudadas. Para possibilitar uma comparação precisa no cálculo da área sob os picos de transformação de fase, foram tomadas linhas de base sempre com as mesmas temperaturas em seus

extremos, sendo de 200 a 375°C para os picos de fusão e de 340 a 200°C para os picos de cristalização. É importante ressaltar que a linha de base para os picos de fusão foi tomada com a temperatura superior (375°C) maior que a dos ensaios de DSC com 22 ciclos (355°C), uma vez que nestes primeiros havia a limitação da temperatura máxima de 360°C em um dos ensaios.

Nestes ensaios de 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, o segundo aquecimento foi executado para obter-se o valor da entalpia de fusão livre do histórico térmico deixado pelo processo de sinterização da placa. Dessa forma, nesta segunda fusão em DSC permite evidenciar somente o efeito da variação na MM do PTFE nos valores de entalpia medidos. Por outro lado, os dois resfriamentos servem de base para verificar a repetibilidade alcançada nas medidas de entalpia de cristalização em uma mesma amostra.

Os resultados das entalpias dos picos de fusão durante os primeiros aquecimentos, em função do tempo de permanência sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C, são apresentadas na Figura 4.11. Observa-se um comportamento análogo ao obtido pelas medidas de densidade apresentadas na Figura 4.2 (página 49). É possível verificar a influência de ambas as variáveis, temperatura e tempo, sobre o grau de cristalinidade das amostras, notando-se uma tendência de aumento das entalpias e portanto do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização. Novamente, algumas exceções são observadas principalmente para a condição de 10.000 *min* sob 390°C, em que a entalpia cai para o mesmo nível da condição de 10.000 *min* sob 375°C.

Devido ao custo elevado para a realização de um ensaio de DSC, tanto no que se refere ao tempo dispensado na preparação das amostras e quanto ao custo operacional do equipamento, apenas um ensaio para cada uma das 12 condições havia sido realizado. Porém, para algumas condições consideradas fora da tendência, outro ensaio foi realizado sendo a amostra extraída de outra placa. Os resultados das análises de DSC se mostraram muito próximos (desvio inferior a 3%) e concluiu-se que os resultados são confiáveis.

Os resultados das entalpias nos picos de fusão durante os segundos aque-

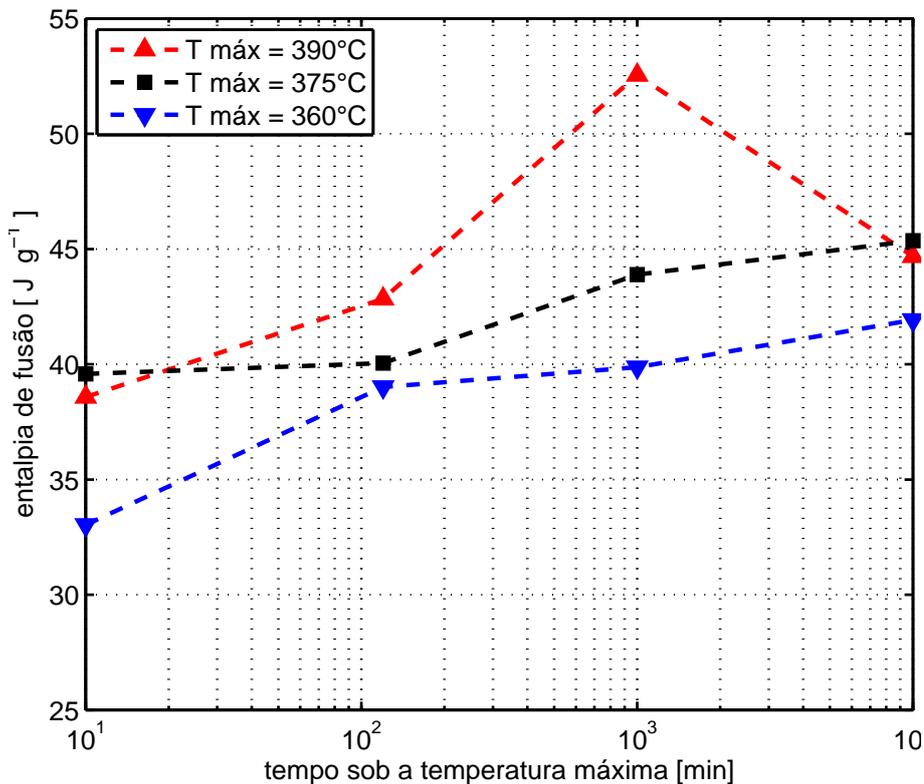


Figura 4.11: Entalpias de fusão do primeiro aquecimento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C

cimentos, em função do tempo de permanência sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C, são apresentadas na Figura 4.12. Observa-se que, qualitativamente, os resultados são análogos aos do primeiro aquecimento. Porém, em termos quantitativos as diferenças nas entalpias são menores. Isto é devido à maior taxa de resfriamento aplicada nos ensaios de DSC ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) quando comparada à taxa de resfriamento menor utilizada na sinterização das placas ($0,3^{\circ}\text{C min}^{-1}$), ou seja, esta taxa de resfriamento maior no ensaio de DSC resulta em um grau de cristalinidade menor.

Os resultados das entalpias nos picos de cristalização durante os primeiros resfriamentos em função do tempo de permanência sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C são apresentadas na Figura 4.13. Observa-se que, qualitativamente, os resultados são análogos aos das entalpias de fusão medidas no primeiro e segundo aquecimento. Em termos quantitativos, as entalpias

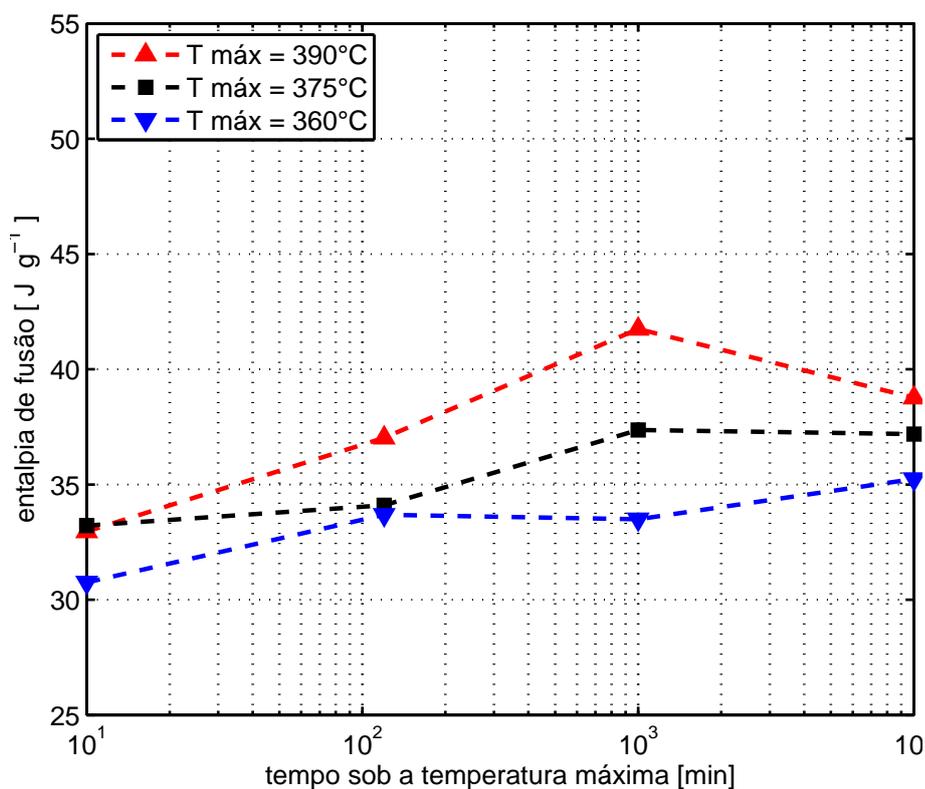


Figura 4.12: Entalpias de fusão do segundo aquecimento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C

são próximas aos do segundo ciclo de aquecimento.

Os resultados das entalpias nos picos de cristalização durante os segundos resfriamentos em função do tempo de permanência sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C são apresentadas na Figura 4.14. Nota-se uma correspondência muito próxima aos resultados dos primeiros resfriamentos, constando a repetibilidade do equipamento em ciclos de uma mesma amostra.

A análise global do primeiro (Figura 4.11) e segundo (Figura 4.12) aquecimentos e do primeiro (Figura 4.13) e segundo (Figura 4.14) resfriamentos mostra que as variáveis de sinterização estudadas - tempo e temperatura - influenciam significativamente na cristalização do PTFE, notando-se uma tendência de aumento das entalpias e portanto do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura e com o aumento do tempo, o que corrobora com os resultados discutidos anteriormente nas medições de perda de massa, densidades e dos ensaios de

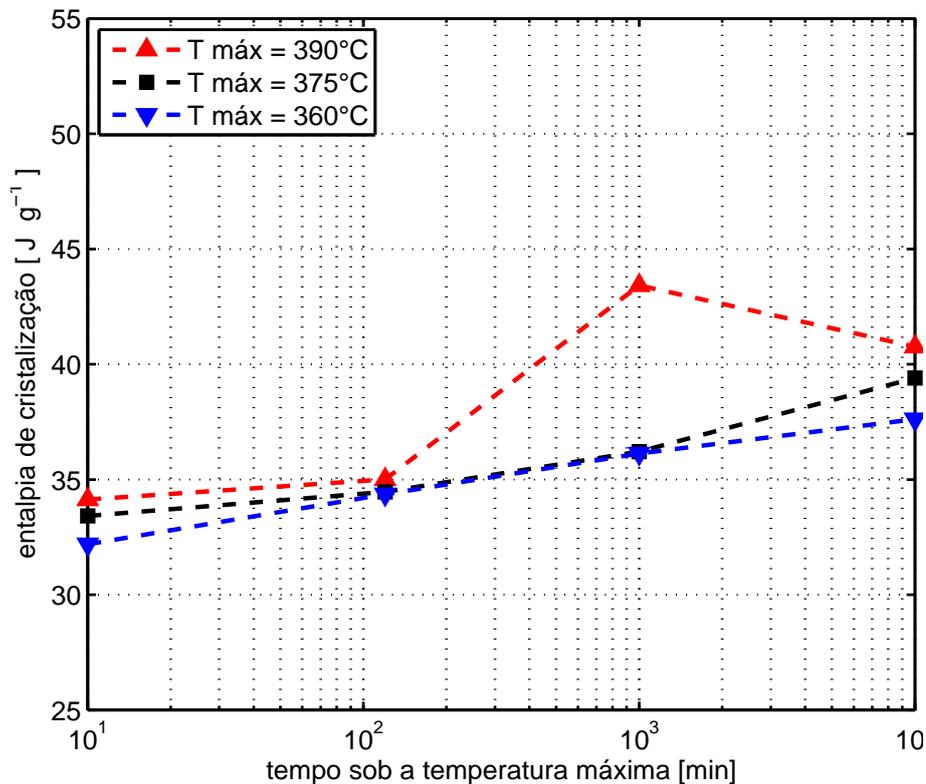


Figura 4.13: Entalpias de cristalização do primeiro resfriamento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 min sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C

DSC com 22 ciclos no material virgem. As exceções à esta tendência, observadas principalmente para a condição de sinterização sob 390°C por 10.000 min , podem estar associadas ao fenômeno de nucleação do processo de cristalização induzido pela presença de resquícios da fase cristalina original oriunda da polimerização, que diminuem gradualmente ao longo da sinterização conforme já discutido anteriormente.

Se a diferença dos extremos dos valores de entalpias de fusão do primeiro aquecimento (Figura 4.11), de 33,0 $J g^{-1}$ (360°C; 10 min) e 52,6 $J g^{-1}$ (390°C; 1.000 min), for atribuída somente a uma alteração no grau de cristalinidade, estas amostras apresentariam, segundo o descrito na seção 2.6.4 (página 30) e considerando uma entalpia de referência de 80 $J g^{-1}$ [5], graus de cristalinidade de 41,3% e 65,6%, respectivamente, ou seja, haveria uma alteração no grau de cristalinidade de aproximadamente 24%. Tal diferença foi muito superior a encon-

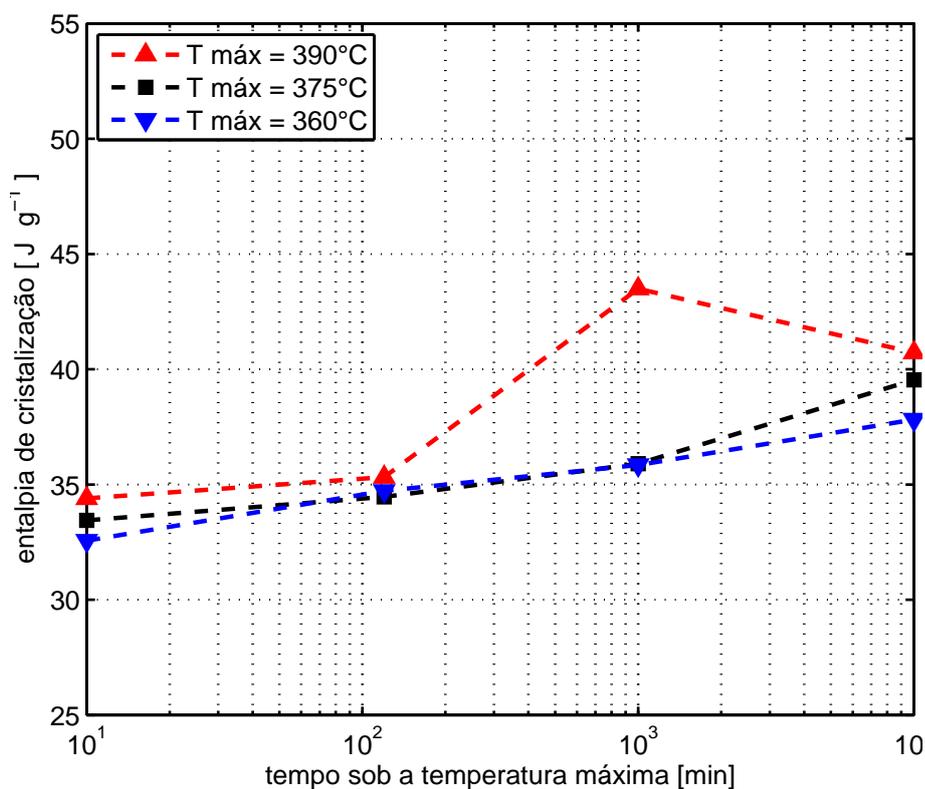


Figura 4.14: Entalpias de cristalização do segundo resfriamento em ensaio de DSC com 2 ciclos de aquecimento e resfriamento, em amostras de PTFE sinterizadas segundo as 12 condições principais por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min* sob as temperaturas máximas de 360, 375 e 390°C

trada para o cálculo do grau de cristalinidade pelas medidas de densidade, que foi de aproximadamente 10% (ver página 50). Esta discrepância entre as diferentes técnicas é comumente encontrada na literatura quando se avalia o grau de cristalinidade por diferentes técnicas, conforme foi discutido na seção 2.6.7.

Como alguns resultados de perda de massa e DSC indicaram que a degradação térmica é mais pronunciada na superfície externa em contato com o ambiente, a técnica de DSC foi também aplicada para investigar o gradiente de degradação dentro de uma peça. Para isso, ensaios de DSC foram efetuados em 7 posições radiais de um cilindro com diâmetro de 32,6 *mm*, moldado isostaticamente conforme processo descrito na seção 3.2.1, página 35 e sinterizado por 10.000 *min* sob 390°C (condição mais crítica estudada). As entalpias de fusão do primeiro e segundo aquecimentos e as de cristalização do primeiro e segundo resfriamentos obtidas para cada uma das posições radiais do cilindro são apre-

sentadas na Figura 4.15.

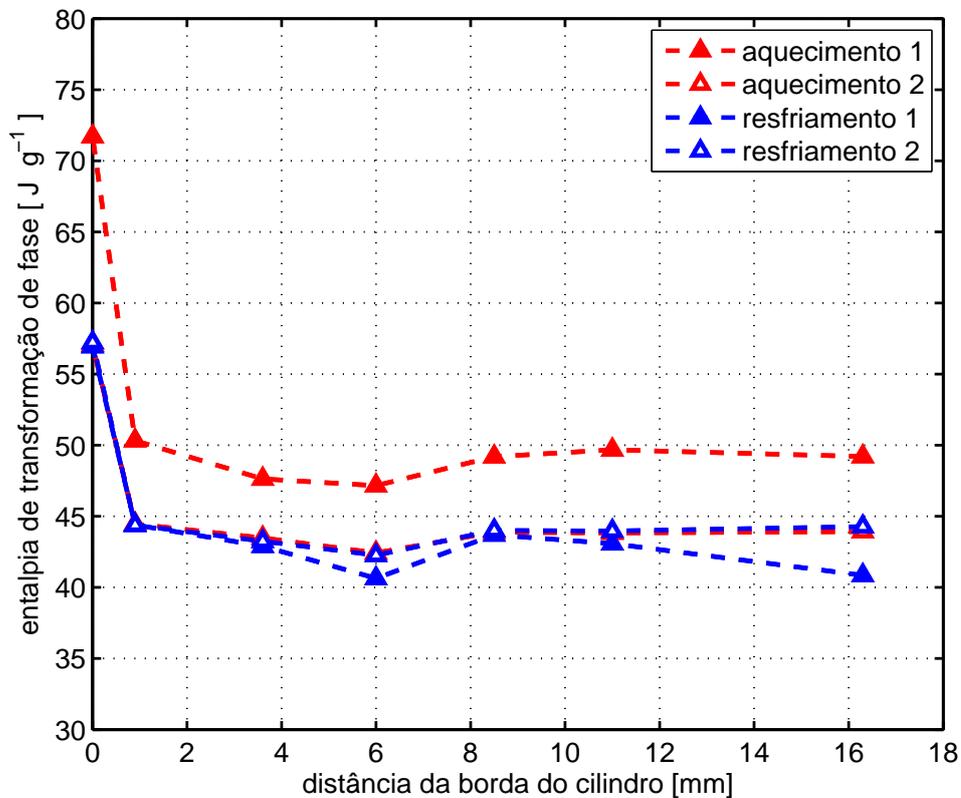


Figura 4.15: Entalpias de transformação de fase (fusão/cristalização) em função da distância da borda de um cilindro sinterizado por 10.000 h sob 390°C (a posição 16,3 mm representa o centro do cilindro)

Verificou-se que o grau de cristalinidade é muito superior na superfície externa que está em contato com a atmosfera do forno, indicando uma possível maior redução na massa molar do PTFE para esta região. A partir de uma distância estimada de $\approx 0,9\text{ mm}$ da borda do cilindro, os valores medidos não apresentaram nenhuma diferença significativa. Em termos quantitativos, para a amostra localizada na superfície do cilindro, a entalpia de fusão do primeiro aquecimento é $\approx 45\%$ superior em relação à entalpia média medida nas amostras das posições internas cilindro, enquanto que para o segundo aquecimento e os dois resfriamentos esta diferença foi de $\approx 30\%$. Tais resultados demonstram o efeito intensificante do oxigênio presente na atmosfera do forno de sinterização sobre a degradação do PTFE localizado na superfície do cilindro. Também demonstram que este efeito está limitado à uma distância micrométrica da superfície, dado

que a $\approx 0,9\text{ mm}$ de profundidade já não é mais observado.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras das superfícies externas das placas de PTFE sinterizadas sob 360°C e 390°C por 10 e 10.000 min foram observadas em MEV visando verificar a influência destas variáveis de sinterização na coalescência dos grãos de PTFE. Como as placas foram obtidas por prensagem isostática, o molde de borracha não deformou consideravelmente a superfície da placa de modo a eliminar a forma dos grãos, possibilitando esta análise. A Figura 4.16 apresenta as imagens obtidas, para as duas temperaturas analisadas. Nas condições de menor tempo de patamar de sinterização (10 min), observa-se claramente a interface dos grãos, indicando uma fraca interdifusão entre estes. Por outro lado, para o tempo de 10.000 min esta interface ainda é visível, porém observa-se uma suavização que indica uma interdifusão mais evidente.

Um aspecto importante também evidenciado na Figura 4.16 é que, mesmo sob uma temperatura de 390°C ($\approx 60^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de fusão cristalina), por um tempo de 10.000 min ($\approx 7\text{ dias}$), os grãos praticamente mantêm sua forma e a difusão ocorre em regiões limitadas às superfícies de contato dos grãos, evidenciando a altíssima viscosidade do PTFE no estado fundido.

A técnica de MEV também foi empregada para observar a estrutura da fase cristalina do PTFE sinterizado segundo as 12 condições de processamento (10, 120, 1.000 e 10.000 min , sob 360°C , 375°C e 390°C). Para essa análise microestrutural foram utilizadas amostras crio-fraturadas em nitrogênio líquido conforme descrito na seção 3.2.5, página 41. As ampliações adotadas foram de 100.000 vezes. As fotomicrografias das superfícies crio-fraturadas de amostras de PTFE sinterizadas para as 12 condições de sinterização são apresentadas a seguir.

A análise visual das imagens possibilitou primeiramente observar a presença, em todas as imagens, de fibrilas de PTFE combinadas com regiões amorfas e cristalinas, porém com diferenças significativas entre as estruturas cristalinas formadas sob cada tempo de patamar e, principalmente, sob cada temperatura

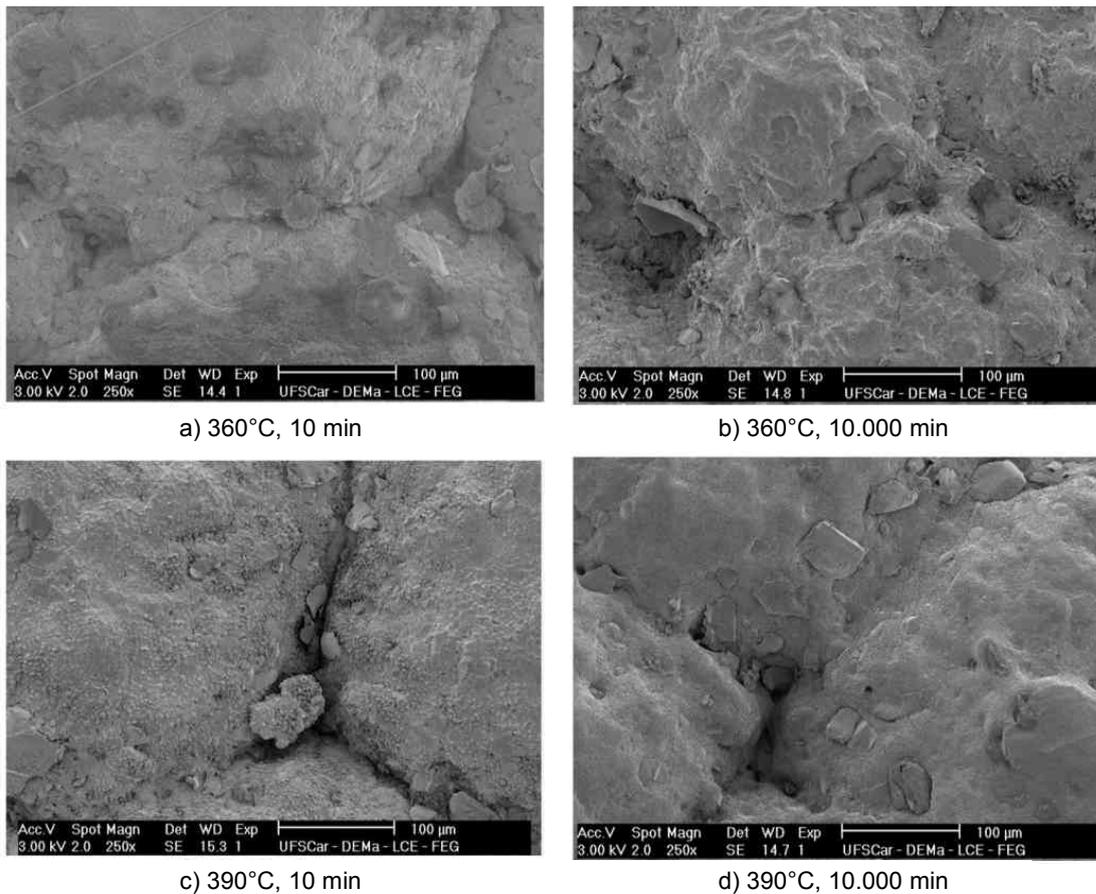


Figura 4.16: Fotomicrografias de MEV das superfícies das placas sinterizadas sob 360°C e 390°C por 10 min e 10.000 min evidenciando a coalescência dos grãos

de sinterização.

Na Figura 4.17 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies criofraturadas de amostras de PTFE sinterizadas a 360°C em quatro tempos distintos. Observa-se uma grande quantidade de trincas na superfície analisada, o que não ocorreu para as amostras sinterizadas nas temperatura de 375 (Figura 4.18) e 390°C (Figura 4.19). Uma hipótese é de que pertençam à própria estrutura obtida sob esta temperatura de sinterização, dado que todas as amostras foram preparadas pelos mesmos métodos, evitando o choque térmico no resfriamento, conforme descrito na seção 3.2.5 (página 41). Outra hipótese é de que o material processado nessa condição apresente menor coesão entre os grãos e, dessa forma, pode ser mais frágil e suscetível ao choque térmico quando comparado com as amostras sinterizadas a temperaturas maiores. Apesar da dificuldade causada pelas trincas, foi possível visualizar algumas lamelas cristalinas para

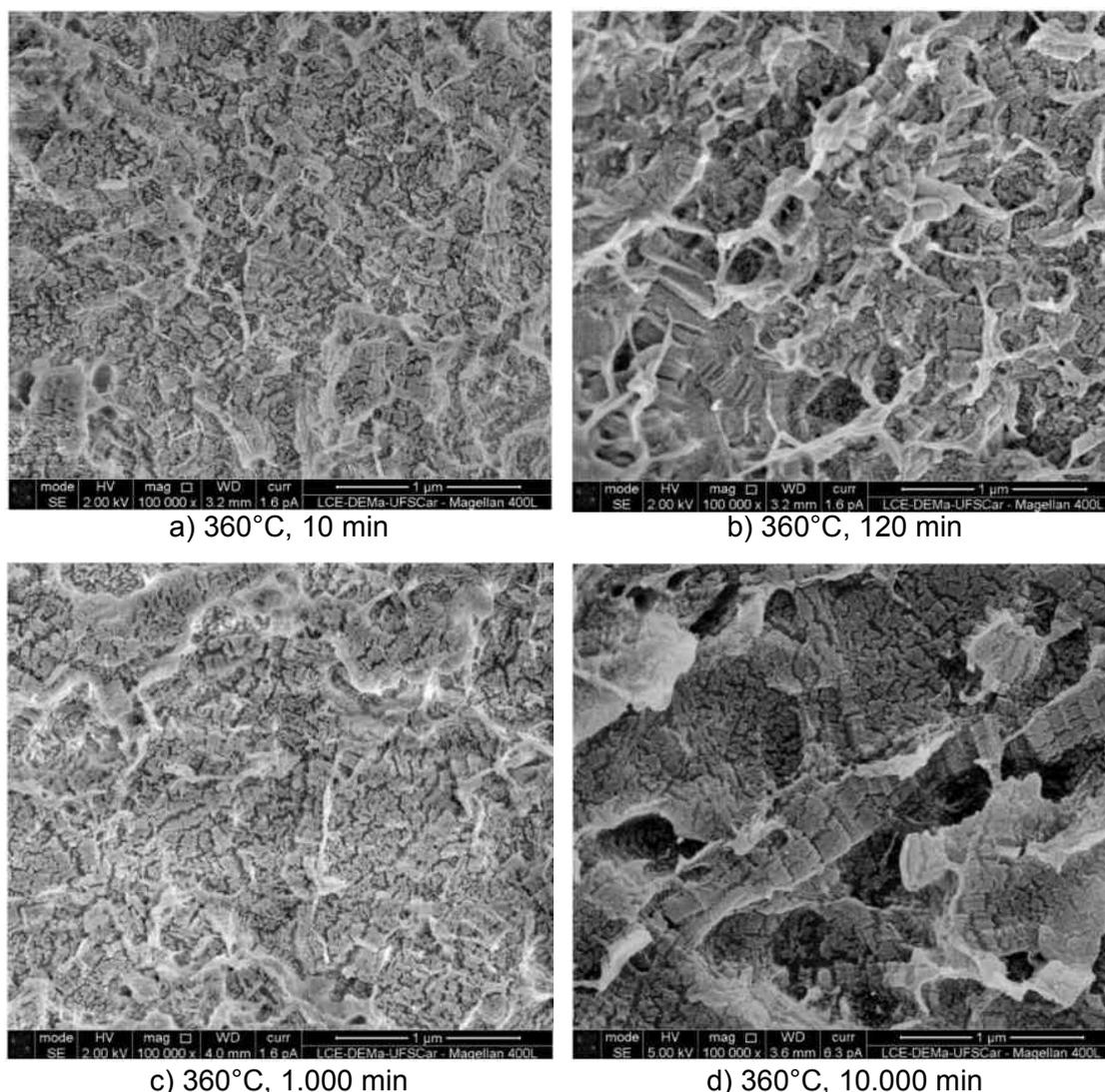


Figura 4.17: Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras crio-fraturadas para as condições de sinterização: temperatura de 360°C por (a) 10 min, (b) 120 min, (c) 1.000 min e (d) 10.000 min

esta condição.

Na Figura 4.18 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies crio-fraturadas de amostras de PTFE sinterizadas a 375°C em quatro tempos distintos. Observa-se que as lamelas cristalinas são muito mais visíveis quando comparada com a condição de 360°C, pela ausência das trincas. Nesta condição, as fotomicrografias mostradas para cada condição não evidenciam diferenças visuais significativas nas dimensões das estruturas cristalinas.

Na Figura 4.19 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies crio-fraturadas de amostras de PTFE sinterizadas a 390°C em quatro tempos distin-

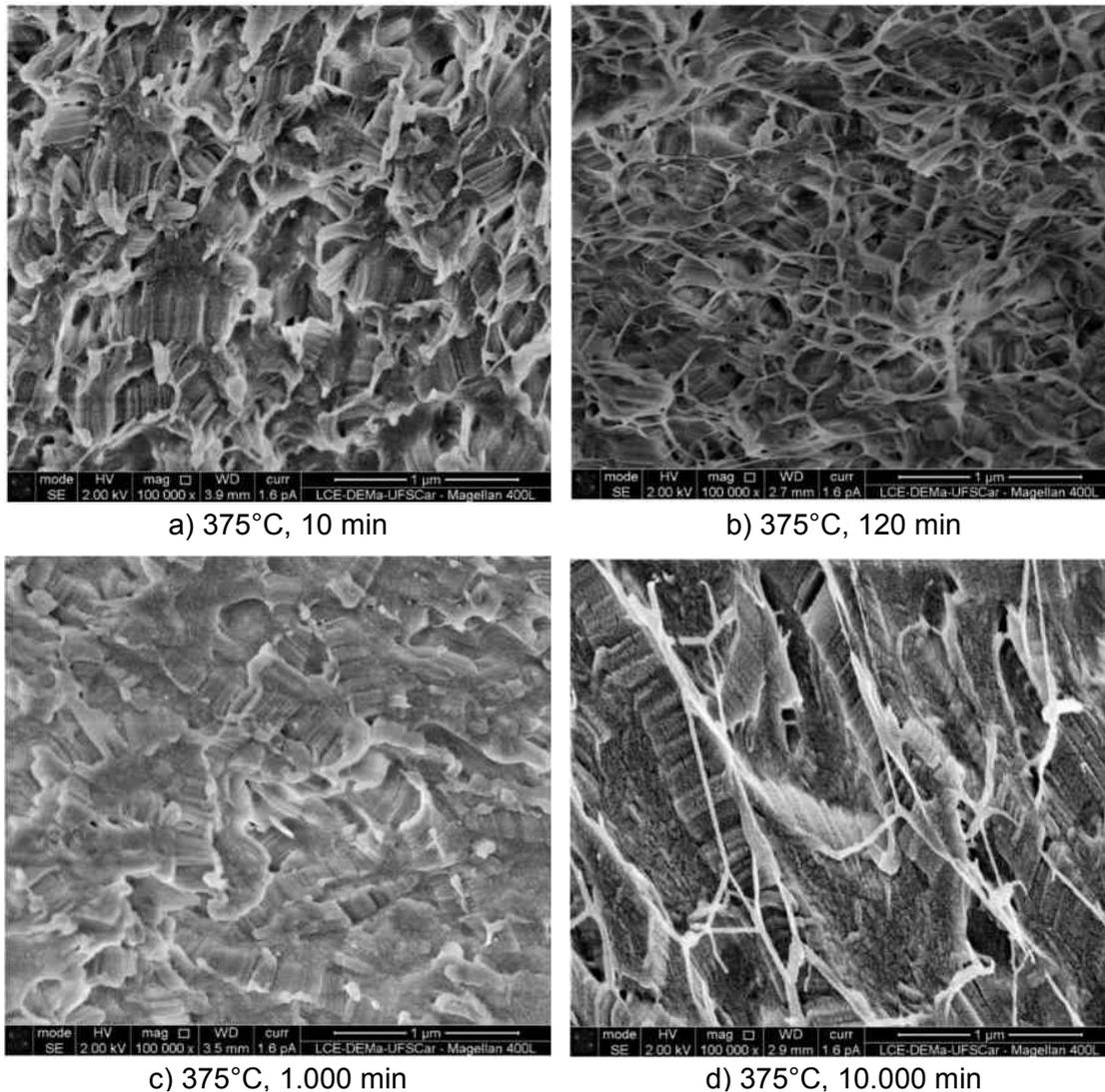


Figura 4.18: Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras crio-fraturadas para as condições de sinterização: temperatura de 375°C por (a) 10 *min*, (b) 120 *min*, (c) 1.000 *min* e (d) 10.000 *min*

tos. Para esta condição de sinterização a visualização das estruturas cristalinas é bem mais clara, podendo-se observar diferenças nas dimensões das estruturas cristalinas em função do tempo de sinterização. Fica evidente que na condição de 1.000 *min* as estruturas cristalinas apresentam dimensões maiores.

Voltando para a condição de sinterização sob 360°C, no tempo de 1.000 *min*, foi possível observar a presença de estruturas parecidas com um segmento de uma lamela cristalina larga, o que pode estar relacionado à estrutura cristalina original remanescente, obtida mesmo após a sinterização do PTFE (Figura 4.20, página 72).

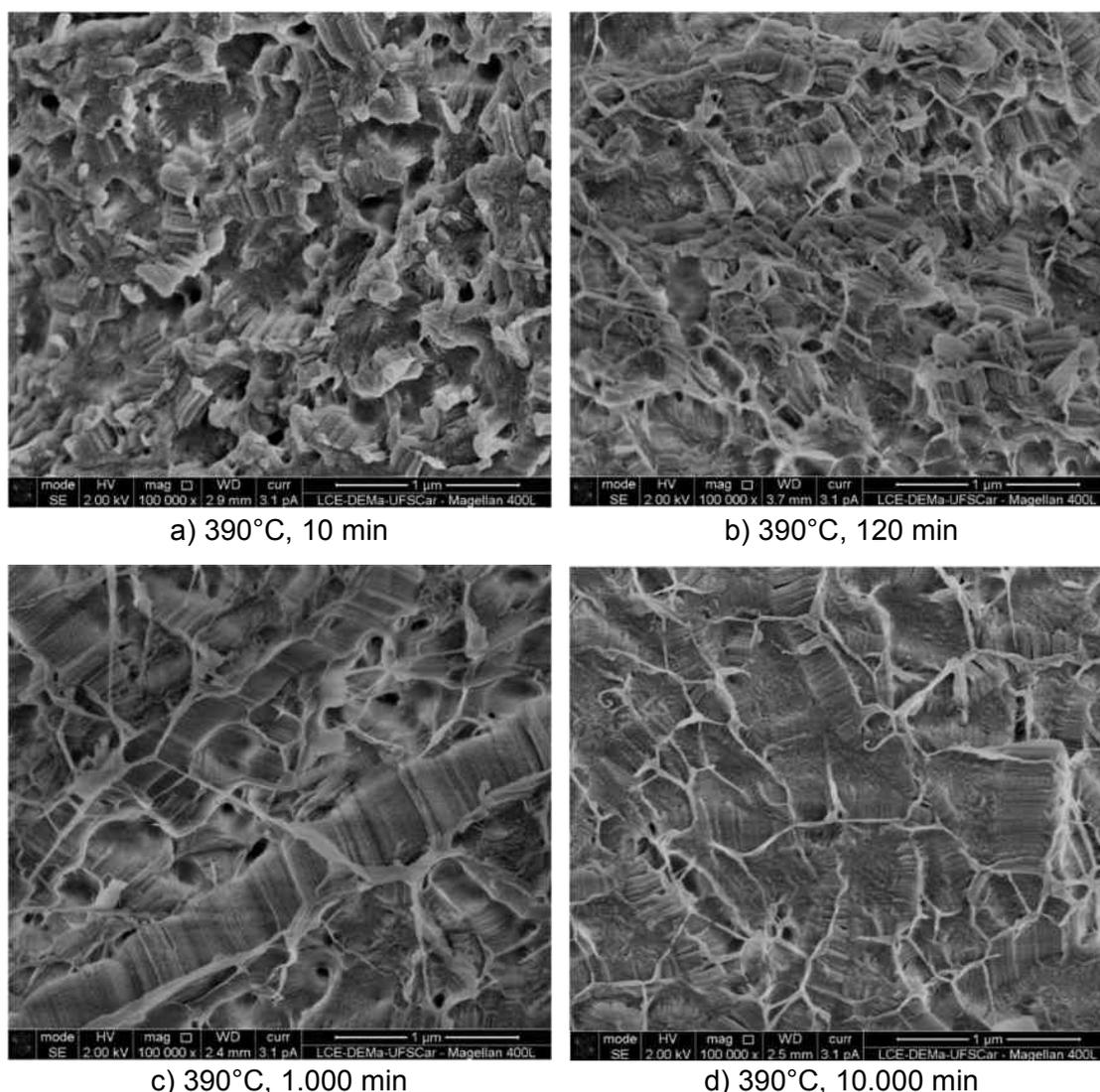


Figura 4.19: Fotomicrografias de MEV das superfícies de amostras crio-fraturadas para as condições de sinterização: temperatura de 390°C por (a) 10 *min*, (b) 120 *min*, (c) 1.000 *min* e (d) 10.000 *min*

Buscando realizar uma análise dimensional estatística das estruturas cristalinas observadas nas 12 condições de sinterização, utilizou-se do programa *ImageJ 1.47v* para efetuar medições das espessuras e larguras das lamelas, conforme exemplificado na Figura 3.6 (página 42). Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentados os resultados obtidos para as medidas da largura e da espessura das lamelas de PTFE.

Para as amostras sinterizadas sob 375°C e 390°C a análise visual das lamelas cristalinas é facilitada devido a redução na presença de trincas. A observação das imagens permite verificar um aumento na largura das lamelas para maiores



Figura 4.20: Fotomicrografia de MEV contendo região com uma lamela larga (seta vermelha) observada na condição de 360°C por 1.000 min

temperaturas e tempos de sinterização, o que é confirmado pelo gráfico apresentado na Figura 4.21. Particularmente para a temperatura de sinterização de 390°C e para o tempo de 1.000 min , é possível observar nitidamente a presença de lamelas mais largas na superfície analisada, o que também é verificado no gráfico da Figura 4.21. Deve-se destacar que as análises de DSC e densidade apontaram um maior grau de cristalinidade para esta condição de sinterização, assim, as análises em MEV vieram a confirmar, seja por observação direta ou pela análise comparativa das medidas dos cristais, o maior grau de cristalinidade obtido para a condição de sinterização sob 390°C e para o tempo de 1.000 min .

Os valores médios de largura das lamelas variaram entre 125 e 275 nm , para as condições de sinterização de 360°C por 10 min e 390°C por 1.000 min , respectivamente. Os curtos fragmentos de possíveis lamelas largas observado em algumas imagens para a temperatura de sinterização de 360°C não foram in-

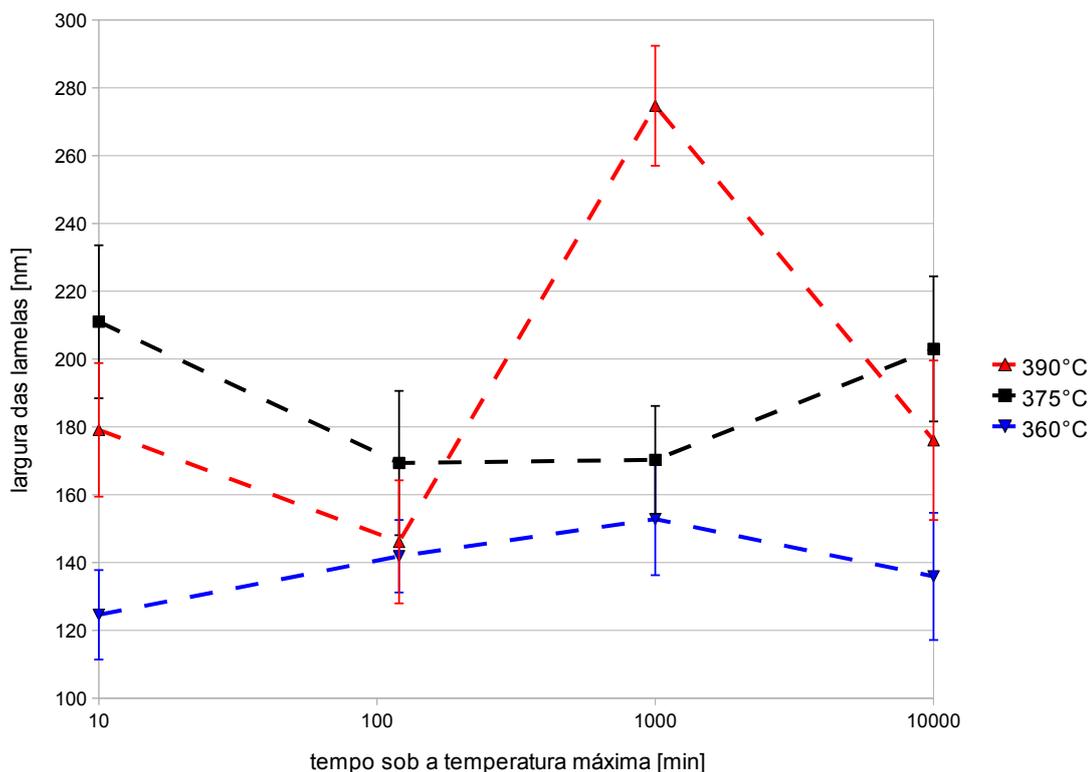


Figura 4.21: Largura das lamelas de PTFE sinterizado sob 360°C , 375°C e 390°C por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*

cluídos entre as medidas devido à incerteza quanto a sua origem dado que as imagens estão comprometidas devido às trincas.

Os valores médios de espessura das lamelas variaram entre 22 e 33 *nm*, para as condições de sinterização de 360°C por 120 *min* e 375°C por 10.000 *min*, respectivamente. Os valores médios tanto de espessura quanto de largura das lamelas foram obtidos à partir de, ao menos, 15 medidas para cada condição de sinterização, sendo os maiores desvios padrão encontrados de 5,9 *nm* para espessura das lamelas (espessura média global de 28 *nm*) e 23 *nm* para largura das lamelas (largura média global de 174 *nm*), o que valida a análise dimensional estatística apresentada.

Porém, apesar de o desvio padrão nas medidas de espessura estar abaixo dos valores médios obtidos estes são relativamente altos. Isto é atribuído às maiores dificuldades nas medidas devido as dimensões reduzidas dessas estruturas e também quanto à dificuldade na definição visual dos limites de uma espessura

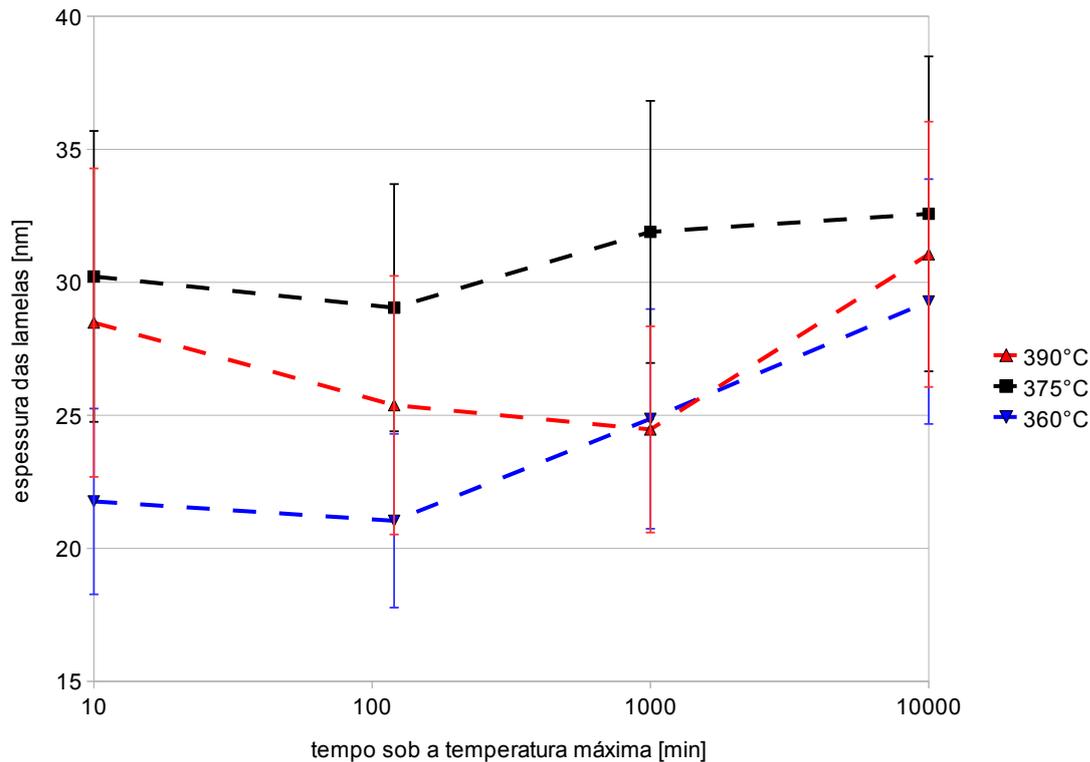


Figura 4.22: Espessura das lamelas de PTFE sinterizado sob 360°C , 375°C e 390°C por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*

de lamela.

Não foi observada relação clara entre a espessura das lamelas e as condições de sinterização. Nota-se uma leve tendência de aumento das espessuras com o aumento do tempo e da temperatura. A largura das lamelas aparenta ter relação direta com o grau de cristalinidade do polímero, uma vez que para as condições de sinterização nas quais foi observada maior concentração de lamelas, as mesmas também apresentaram maior largura.

Os valores de espessura e largura das lamelas encontrados nas análises de MEV são compatíveis com os valores reportados pelo autor Ebnesajjad [1] e exemplificados na Figura 2.13 (página 18). Os valores reportados são de 1.000 nm e 20 nm para a largura e espessura, respectivamente. Também, são similares aos valores encontrados em MEV pelos autores Ting-Yung e Eiss (1983) [2] e Davidson et al. [10].

Na Figura 4.23 é apresentado uma comparação entre a região ampliada da

Figura 4.19 e as Figuras 2.15b e 2.14b. A taxa de resfriamento adotada pelos autores para as imagens apresentadas foram, respectivamente, de $0,5$ e $0,48^{\circ}C\ min^{-1}$, portanto próximas à taxa adotada neste estudo, de $0,3^{\circ}C\ min^{-1}$. Observa-se também que, na imagem obtida neste estudo, as lamelas cristalinas apresentam orientação aleatória, enquanto nas imagens obtidas por Davidson et al. [10] as lamelas estão dispostas paralelamente. A diferença pode ser atribuída aos diferentes métodos de prensagem adotados, sendo que a prensagem isostática foi utilizada neste estudo, enquanto que a prensagem uniaxial foi adotada pelo autor citado.

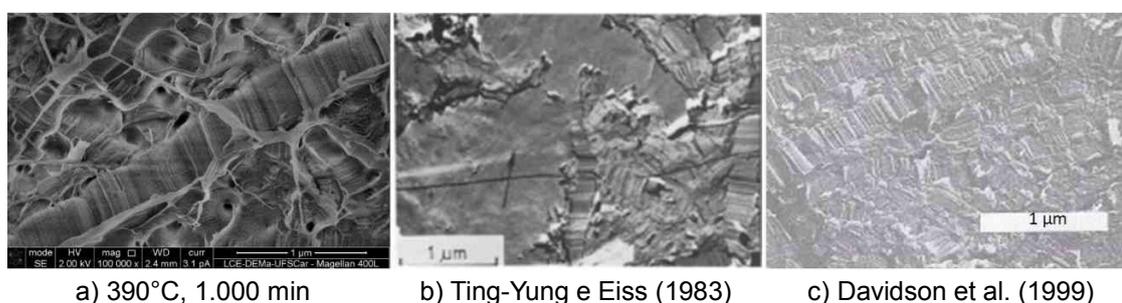


Figura 4.23: Comparativo entre lamelas cristalinas observadas (a) neste estudo e pelos autores das referências (b) [2] e (c) [10]

4.5 Ensaio Mecânicos

As curvas tensão-deformação nos ensaios de compressão simples a temperatura ambiente para as CDPs de PTFE sinterizados por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*, sob $360^{\circ}C$, $375^{\circ}C$ e $390^{\circ}C$ são apresentadas na Figura 4.24. Os valores são mostrados em módulo, ou seja, tanto a tensão como a deformação verdadeira em compressão são apresentadas do lado positivo dos eixos. A variação observada para o comportamento mecânico em compressão simples entre as amostras das 12 condições de sinterização estudadas não foi significativa a ponto de se observar uma tendência clara.

O efeito da variável tempo de sinterização sobre as propriedades mecânicas do PTFE também foi estudado por meio de ensaios de tração efetuados sob temperatura de $-10^{\circ}C$. A escolha da temperatura baixa teve por finalidade reduzir a ductilidade do PTFE e assim intensificar possíveis diferenças no comporta-

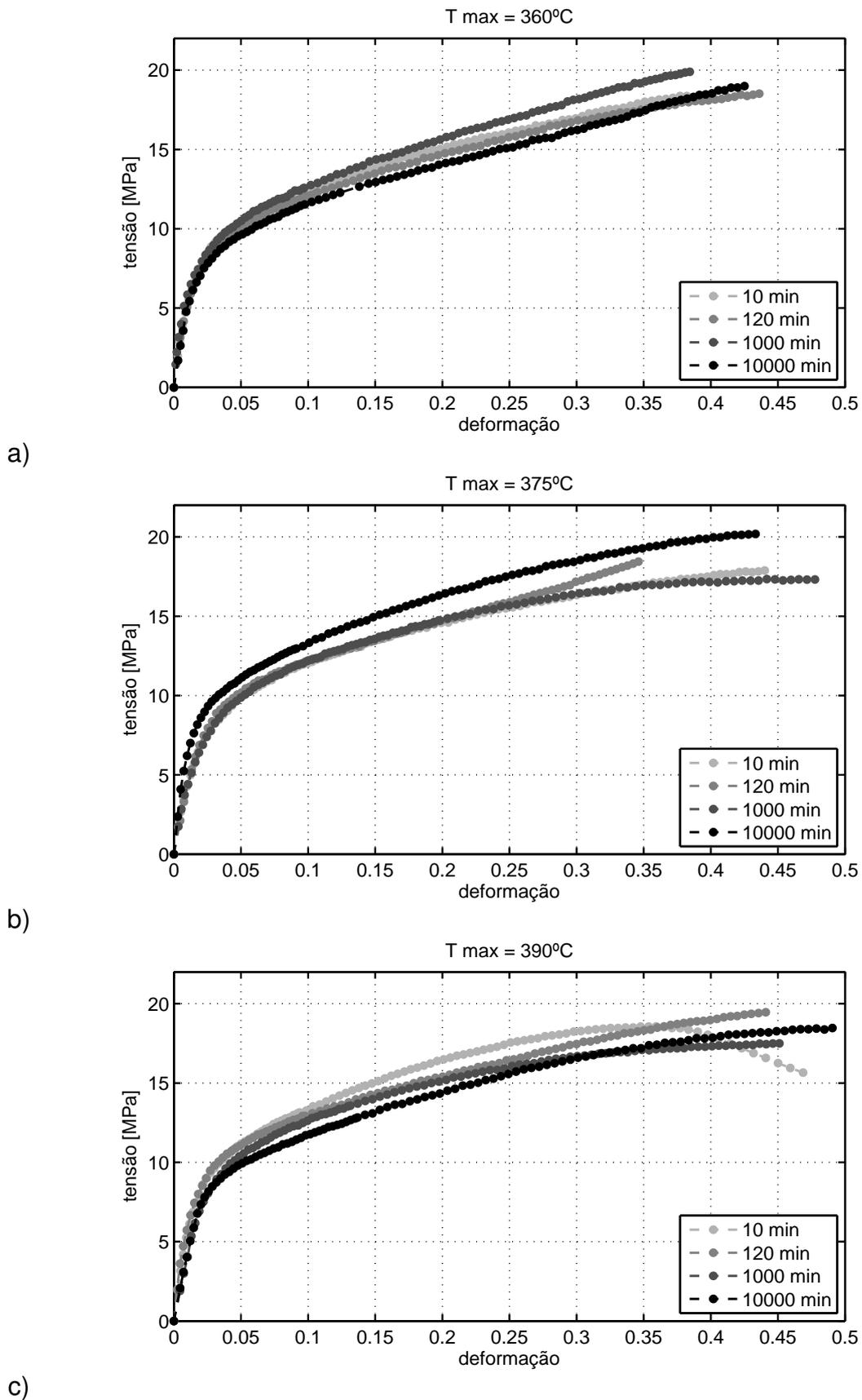


Figura 4.24: Curvas tensão-deformação em ensaios de compressão simples sob temperatura ambiente ($25 \pm 1^{\circ}C$) em amostras sinterizadas por 10, 120, 1.000 e 10.000 *min*, sob temperaturas de a) $360^{\circ}C$, b) $375^{\circ}C$ e c) $390^{\circ}C$

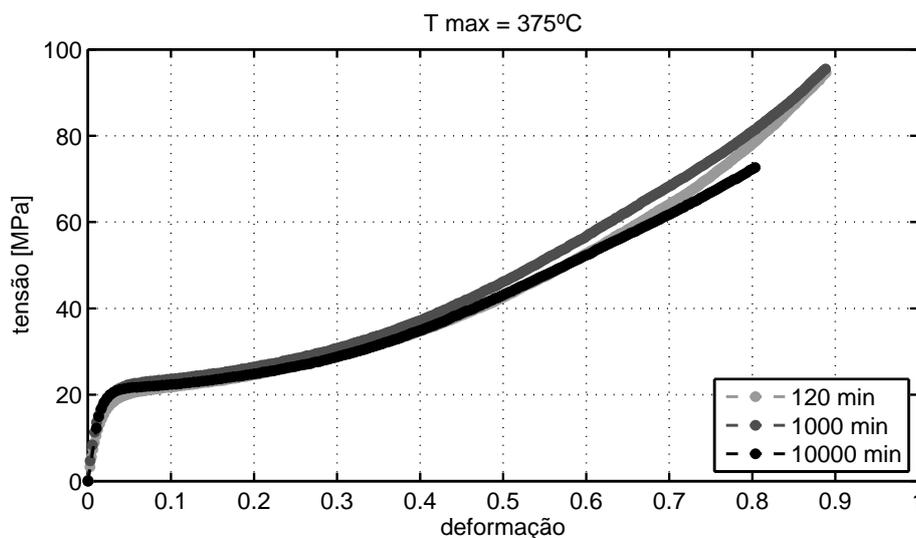


Figura 4.25: Curvas tensão-deformação em ensaios de tração simples sob temperatura de $-10\pm 1^{\circ}C$ em amostras sinterizadas por 120, 1.000 e 10.000 *min*, sob a temperatura de $375^{\circ}C$

mento mecânico. Considerando o maior custo e complexidade tanto em relação a preparação dos CDPs quanto em relação ao próprio ensaio, limitou-se o número de variáveis analisadas com foco na temperatura padrão de sinterização de $375^{\circ}C$, com tempos de patamar de sinterização de 120, 1.000 e 10.000 *min*. As curvas tensão-deformação nos ensaios de tração simples são apresentadas na Figura 4.25.

Novamente, foi constatado que a influência do tempo de sinterização sob $375^{\circ}C$ apresentou efeitos insignificantes na resistência à tração e alongamento máximo do PTFE. Assim, não foi observada uma variação significativa na resistência à tração do PTFE sob $-10^{\circ}C$, associada à variável tempo sob a temperatura de sinterização, dentro das condições estudadas.

5 CONCLUSÕES

Este estudo investigou os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização sobre a degradação, o grau e a microestrutura cristalina e as propriedades mecânicas de tração e compressão de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática. Os parâmetros de sinterização estudados foram variados dentro da faixa utilizada na indústria, ou seja, em temperaturas entre 360 e 390°C e tempos de sinterização entre 10 e 10.000 min .

Os níveis de degradação do PTFE em função das condições de sinterização foram avaliados inicialmente por medidas de perda de massa das peças de PTFE após a sinterização. Observou-se aumento da perda de massa com a temperatura e o tempo de sinterização, alcançando $0,2\%$ para a condição mais branda (360°C e 10 min) e 1% para a condição mais severa de sinterização (390°C e 10.000 min).

Medidas das perdas de massa durante a sinterização de placas de PTFE com diferentes razões entre superfície e volume $R_{A/V}$ indicaram que a degradação do PTFE é mais acentuada nas superfícies destas amostras. A perda de massa de placas com $R_{A/V}$ iguais a $0,22$ e $0,41$ foram, respectivamente de $0,021\%$ e $0,034\%$. Por outro lado, este resultado foi confirmado por análises de ensaios de DSC em um cilindro de PTFE com diâmetro de $32,6\text{ mm}$, moldado e sinterizado por 10.000 min a 390°C , no qual a entalpia de fusão da superfície externa foi 30% maior que a da região central do cilindro.

Análises de aquecimento e resfriamento cíclicos em DSC mostraram que a cristalização do PTFE é influenciada por um pequeno volume de fase cristalina remanescente da polimerização, com grau de perfeição maior, que atua como nucleante da cristalização heterogênea na nova fase de PTFE, em temperatura mais baixa e grau de perfeição menor. Para tratamentos térmicos no DSC

em temperaturas mais brandas (360°C) a fase cristalina original permanece por um tempo maior com relação às amostras tratadas em temperatura mais alta (390°C).

As densidades e os graus de cristalinidade (estimados a partir das entalpias de fusão em DSC) das peças moldadas de PTFE apresentaram tendência de aumento com a temperatura e o tempo sinterização. A amostra sinterizada a 390°C durante 1.000 min apresentou densidade e entalpia de fusão 1,4% e 45,6% maiores, respectivamente, com relação à amostra sinterizada na condição mais branda (360°C e 10 min). A densificação das amostras é um indicativo do maior grau de coesão granular e do aumento do grau de cristalinidade pelo aumento da temperatura e do tempo sinterização. O aumento da entalpia de fusão e então do grau de cristalinidade com a severidade da sinterização, por sua vez, sugere um maior nível de degradação por cisão das cadeias do PTFE, aumentando a mobilidade e a facilidade de cristalização no resfriamento após a etapa de sinterização.

A microestrutura cristalina das amostras de PTFE, constituída de lamelas empilhadas, foi analisada por MEV. O aumento da temperatura e do tempo de sinterização provocou variação pouco significativa e aleatória na espessura das lamelas, entre 20 e 30 *nm*, e variação aleatória e mais significativa na largura das lamelas, entre 120 e 280 *nm*. A amostra sinterizada a 390°C durante 1.000 min apresentou o maior valor de largura da lamela, corroborando os maiores valores de densidade e entalpia de fusão observados para esta condição de sinterização.

A avaliação das propriedades mecânicas por meio dos ensaios de tração e compressão simples com uso de correlação de imagens digitais, efetuados em CDPs obtidos dentro de cada uma das 12 condições de sinterização utilizadas, indicou que a influência das variáveis de sinterização estudadas sobre o nível de degradação, o grau e a microestrutura cristalina do PTFE, não foi suficientemente grande para comprometer o comportamento mecânico de curta duração do PTFE nestes ensaios.

Do ponto de vista de aplicação tecnológica do PTFE, os resultados deste estudo possibilitam aos fabricantes de PTFE embasar suas recomendações em

relação aos parâmetros de sinterização, sendo tais parâmetros a temperatura nominal de $375^{\circ}C$, tolerância de variações no forno de $15^{\circ}C$ para cima ou para baixo e tempos de sinterização proporcionais à espessura da peça sinterizada, podendo chegar à 10.000 min para pré-formas como tarugos de diâmetro superior a 1.000 mm .

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se avaliar os efeitos dos parâmetros de sinterização sobre as propriedades mecânicas de longa duração do PTFE, como, por exemplo, em ensaios estáticos (fluência) e dinâmicos (fadiga), buscando-se correlacioná-las com os níveis de degradação, os graus de coesão granular e as microestruturas cristalinas oriundas das diferentes condições de sinterização empregadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 EBNESAJJAD, S. *Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics*. 1. ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2000. 365 p.
- 2 TING-YUNG, H.; EISS, N. The effects of molecular weight and cooling rate on fine structure, stress-strain behavior and wear of polytetrafluoroethylene. *Wear*, Elsevier, v. 84, n. 2, p. 203–215, 1983.
- 3 SANCHEZ-JIMENEZ, P.; PEREZ-MAQUEDA, L.; PEREJON, A.; CRIADO, J. Constant rate thermal analysis for thermal stability studies of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 96, p. 974–981, 2011.
- 4 BAKER JR, B.; KASPRZAK, D. Thermal degradation of commercial fluoropolymers in air. *Polymer degradation and stability*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 181–188, 1993.
- 5 RAE, P. J.; DATTELBAUM, D. M. The properties of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE) in compression. *Polymer*, Elsevier, v. 45, n. 22, p. 7615–7625, 2004.
- 6 ODOCHIAN, L.; MOLDOVEANU, C.; MOCANU, A.; CARJA, G. Contributions to the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere of PTFE by TG-FTIR analysis. influence of the additive nature. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 256, p. 205—212, 2011.
- 7 HAMBIR, S.; JOG, J. P. Sintering of ultra high molecular weight polyethylene. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 23, n. 3, p. 221–226, 2000.
- 8 SPERATI, C. A. Physical constants of poly (tetrafluoroethylene). In: _____. 2. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1975. (Polymer Handbook), p. v29–v36.
- 9 CLARK, E. S. The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: forms II and IV. *Polymer*, Elsevier, v. 40, n. 16, p. 4659–4665, 1999.
- 10 DAVIDSON, T.; GOUNDER, R. N.; WEBER, D. K.; WECKER, S. M. A perspective on solid state microstructure in polytetrafluoroethylene. In: _____. [S.I.]: Plenum Press, 1999. (Fluoropolymers 2: properties), p. 3–22.
- 11 SPEERSCHNEIDER, C.; LI, C. Some observations on the structure of polytetrafluoroethylene. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 33, n. 5, p. 1871–1875, 1962.

- 12 SZEKELY, T.; VARHEGYI, G.; TILL, F.; SZABO, P.; JAKAB, E. The effects of heat and mass transport on the results of thermal decomposition studies:: Part 2. polystyrene, polytetrafluoroethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 11, p. 83–92, 1987.
- 13 GENIEVA, S.; VLAEV, L.; ATANASSOV, A. Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly (tetrafluoroethene) using iso-conversional calculation procedure. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Springer, v. 99, n. 2, p. 551–561, 2010.
- 14 MOYNIHAN, R. The molecular structure of perfluorocarbon polymers. infrared studies on polytetrafluoroethylene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 81, n. 5, p. 1045–1050, 1959.
- 15 ATEN, R. *Suspension polymerization of TFE*. [S.I.]: Google Patents, 1995. US Patent 5,405,923.
- 16 ADERIKHA, V.; SHAPOVALOV, V.; PLESKACHEVSKII, Y. Strength characteristics, structure and wear resistance of ptfе-commercial carbon composites. *Journal of Friction and Wear*, Springer, v. 29, n. 2, p. 120–126, 2008.
- 17 KOSTROMINA, S. V.; ZUBOV, Y. A.; SHIRINA, N. G.; TOMASHPOL'SKII, Y. Y. A structural investigation of the sintering of raw polytetrafluoroethylene. *Polymer Science U.S.S.R.*, v. 32, n. 2, p. 388–394, 1990. ISSN 0032-3950.
- 18 ANDENA, L.; RINK, M.; POLASTRI, F. Simulation of ptfе sintering: Thermal stresses and deformation behavior. *Polymer Engineering and Science*, Society of Plastics Engineers, Inc. New York, v. 44, n. 7, p. 1368–1378, 2004.
- 19 CANTO, R. B.; SCHMITT, N.; CARVALHO, J.; BILLARDON, R. Experimental identification of the deformation mechanisms during sintering of cold compacted polytetrafluoroethylene powders. *Polymer Engineering and Science (published online)*, v. 51, n. 11, p. 2220–2235, 2011.
- 20 YANG, J.; WILLIAMS, R.; PETERSON, K.; GEIL, P. H.; LONG, T. C.; XU, P. Morphology evolution in polytetrafluoroethylene as a function of melt time and temperature. part III. effect of prior deformation. *Polymer*, Elsevier, v. 46, n. 20, p. 8723–8733, 2005.
- 21 FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *Journal of Physics (USSR)*, v. 9, n. 5, p. 385–391, 1945.
- 22 KIM, Y.; WOOL, R. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 16, n. 7, p. 1115–1120, 1983.
- 23 BUNN, C.; HOWELLS, E. Structures of molecules and crystals of fluoro-carbons. Nature Publishing Group, 1954.
- 24 CLARK, E. S. The crystal structure of polytetrafluoroethylene, forms I and IV. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Taylor & Francis, v. 45, n. 2, p. 201–213, 2006.

- 25 BROWN, E. N.; DATTELBAUM, D. M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (ptfe). *Polymer*, v. 46, n. 9, p. 3056 – 3068, 2005. ISSN 0032-3861.
- 26 CANTO, R. B. *Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo - Brasil/École Normale Supérieure de Cachan - França, 2007.
- 27 CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7. ed. [S.l.: s.n.], 2007.
- 28 VILLANI, V. A study on the thermal behaviour and structural characteristics of polytetrafluoroethylene. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 162, n. 1, p. 189–193, 1990.
- 29 GAMBONI, O. C.; RIUL, C.; SCHMITT, N.; BILLARDON, R.; BOSE-FILHO, W. W.; CANTO, R. B. Processo de prensagem isostática do PTFE em múltiplos passos para a extração de ar e redução de defeitos de processamento. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20 CBECIMAT*. Joinville, BR: [s.n.], 2012. p. 11545–11552.
- 30 CANTO, R. B. *Modelagem do processo de fabricação de componentes em politetrafluoretileno (PTFE) para previsão da microestrutura e das propriedades mecânicas. Relatório científico de Pós-Doutorado (FAPESP nº 2007/04477-5)*. Não Publicado. [S.l.], 2009.
- 31 SCIUTI, V. F.; ANGÉLICO, R. A.; SCHMITT, N.; CANTO, R. B. Identification of the heat transfer parameters of the cold pressed PTFE. In: *22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)*. Ribeirão Preto, BR: [s.n.], 2013. p. 8.
- 32 HILD, F.; ROUX, S. *CORRELI-Q4: A software for Finite-Element displacement Field measurements by digital image correlation*. LMT-Cachan. [S.l.], 2008.
- 33 BESNARD, G.; HILD, F.; ROUX, S. “finite-element” displacement fields analysis from digital images: Application to portevin-le chatelier bands. *Experimental Mechanics*, v. 46, n. 6, p. 789–803, DEC 2006. ISSN 0014-4851.