

PVC Orientado – Avaliação de Processo de Orientação e das Propriedades Mecânicas em Função da Razão de Estiramento

Felipe Albuquerque Medeiros
Solvay Indupa do Brasil S.A.

Hélio Wiebeck
Escola Politécnica, USP

Resumo: Este artigo avalia o efeito da “orientação molecular” nas propriedades mecânicas do PVC Rígido. Introduce-se o tema associando-o à aplicação do PVC Orientado em sistemas de tubulações, considerando a importância do nível de gelificação na qualidade desses produtos. É descrito e testado um método experimental de orientação mono-axial em um extrudado e materiais com diferentes razões de estiramento são produzidos para avaliação de propriedades mecânicas. Aumentando a razão de estiramento, há ganhos principalmente no limite de resistência à tração, além do módulo elástico sob tração e tenacidade. Por outro lado, a deformação na ruptura é reduzida.

Palavras-chave: PVC, poli (cloreto de vinila), orientação.

Oriented PVC - Evaluation of the Orientation Process and Mechanical Properties as a Function of Stretching Ratio

Abstract: This article evaluates the effects of “molecular orientation” on rigid PVC mechanical properties. The subject is introduced and associated to application of Oriented PVC in piping systems, regarding the importance of gelation level on the quality of these products. A mono-axial orientation method is described and tested on an extruded sample, whose efficiency is evaluated and samples are produced with different stretching ratios. Upon increasing the stretching ratio, improvements are observed mainly in the maximum tensile strength, tensile modulus and toughness. On the other hand, deformation at break is decreased.

Keywords: PVC, poly (vinyl chloride), orientation.

Introdução

O mercado de tubos e conexões de PVC no Brasil representa anualmente cerca de 500.000 toneladas de resina vinílica, sendo que esse segmento é proporcional a quase metade do consumo aparente de resina no Brasil^[1]. A principal aplicação desse produto é o transporte de água potável e esgoto em instalações prediais e sistemas de infra-estrutura, além do uso industrial^[2].

O PVC rígido (UPVC – *Unplasticized PVC*) aparece como excelente material para essas aplicações, sendo algumas vantagens a manutenção da qualidade da água transportada, resistência química, resistência à oxidação, baixo peso devido à baixa densidade (frente aos materiais metálicos), fácil reciclagem, baixo custo e comprovada longa vida-útil^[3]. Destacam-se o alto módulo elástico, alta dureza e excelente estabilidade dimensional frente aos outros polímeros *commodities*. Considera-se ainda o fator ecológico, já que apenas 43% da massa do PVC vêm do petróleo sendo os outros 57% originados a partir do sal marinho, um recurso renovável e não poluente. Projetos em curso devem substituir parte do petróleo, por cana-de-açúcar, como recurso base alternativo para produção do monômero cloreto de etileno, transformando o PVC num material ecologicamente sustentável^[4,5].

Polímeros como Polipropileno, Polietilenos de Alta e Baixa Densidade, PVC, Poliestireno, etc. pertencem à família dos termoplásticos de uso geral. São *commodities* fabricadas e transformadas em diversos países e têm baixo custo frente aos polímeros para uso especial ou de engenharia, que podem ou não, resistir mais ao calor e aos esforços mecânicos.

Para os polímeros em geral, devido à baixa energia de ruptura frente aos metais, normalmente em aplicações técnicas é de grande interesse qualquer mecanismo que tenacificque ou melhore de alguma forma as propriedades mecânicas do polímero. São usados diversos mecanismos, desde o ajuste de parâmetros em máquinas de transformação até reforços com fibras sintéticas e minerais, passando pelo uso de resinas com maior peso molecular, processo de orientação molecular, uso de cargas especiais, etc.

Tipos de polímeros

Os polímeros são constituídos por cadeias moleculares longas, formadas por repetições de uma estrutura química, cujas propriedades são inerentes

à geometria e composição dessa estrutura. Esses fatores, associados ao modo como as cadeias interagem e se agrupam umas sobre as outras, determinam o comportamento térmico e mecânico do polímero.

À medida que as cadeias acomodam-se durante o resfriamento pós-processamento, pode-se criar estruturas organizadas com elevada energia de coesão, denominadas cristalitos. Há polímeros onde a fração em volume de cristalitos é significativa, denominados semi-cristalinos. Nessa classe, podem-se encontrar diversos núcleos compostos de cadeias ordenadas agrupadas lado a lado. Ligando esses núcleos há uma segunda fase amorfa, composta por cadeias enoveladas, algumas participando de dois ou mais cristalitos. Outros polímeros como o Poliestireno ou Poli-metacrilato de metila (“Acrílico”), são considerados “amorfo”, todo o volume apresenta-se desordenado, sem regiões cristalinas. O PVC, apesar de considerado e tratado de forma geral como polímero amorfo, apresenta pequeno volume cristalino, que será discutido à frente.

Tipos de orientação

Assim como outros polímeros, o PVC pode ter as propriedades mecânicas melhoradas quando se orientam as cadeias moleculares no sentido da solitação. Orientar um polímero significa alinhar suas cadeias macromoleculares numa direção ou plano determinado, ao invés de deixá-las desordenadas e emaranhadas umas nas outras^[6]. Para facilitar essa operação, o polímero é aquecido acima da temperatura de transição vítrea (T_g), onde as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade e o material passa do sólido vítreo ao borrachoso e flexível. Nesse estado é necessária menor energia para deformar o material, já que as forças intermoleculares estão enfraquecidas. Então é feito o estiramento da peça na direção de interesse. Em seguida (e mantendo a peça na posição “estirada”) a peça é resfriada rapidamente, a fim de congelar as microestruturas alinhadas.

A orientação de polímeros pode ser feita a partir de materiais semi-cristalinos como PP e PET ou amorfos como PS, PMMA ou mesmo o PVC. Sabe-se que o potencial de melhoria no desempenho mecânico quando orientado é maior para os semi-cristalinos^[6], mas há vantagens significativas nos termoplásticos amorfos.

O processo pode envolver apenas um eixo de orientação, como ocorre longitudinalmente em fibras sintéticas, onde a resistência à tração é aumentada com orientação monoaxial, ou envolver dois eixos (produtos “bi-orientados”) como nos filmes plásticos “BOPP”, telhas de PVC “Ondex®”^[7], embalagens de refrigerante em PET, dentre outros.

Fabricação de tubos UPVC

Quando produzido da forma convencional, o PVC desliza pela parede da matriz devido aos aditivos típicos usados no processo de transformação, havendo pouca orientação no sentido do fluxo. Ainda, considerando os sistemas de puxamento e resfriamento comuns às linhas atuais de extrusão de tubos, o PVC, ao sair da matriz, adquire pouca ou nenhuma orientação, à medida que o estiramento provocado pelo puxador da linha é pequeno e

a temperatura alta demais para a formação e manutenção significativa da orientação. Em altas temperaturas (em torno de 200 °C para o PVC rígido) as forças intermoleculares são muito reduzidas e a recuperação da orientação causada pelo puxamento é quase instantânea e total.

Tubos de PVC orientado

Nas décadas de 80 e 90 foi desenvolvido um processo de orientação molecular de tubos de PVC (PVC-O), a fim de melhorar o desempenho mecânico do produto para transporte de água sob pressão, evitando falhas por impacto e/ou perfuração no transporte/instalação, por trincas devido à deformação do terreno de instalação ou ruptura provocada por picos na pressão da água.

Inicialmente o processo “em batelada” era realizado através da extrusão de uma pré-forma com menor diâmetro que o tubo final e parede mais espessa. A pré-forma seguia então para o acoplamento a uma câmara, para reaquecimento, estiramento e resfriamento, barra a barra^[8].

Mais tarde, no início dos anos 2000, o processo foi desenvolvido e surgiu bi-orientação contínua, sendo as barras orientadas antes do corte na linha de extrusão^[8]. Resumidamente, a pré-forma é extrudada (também com menor diâmetro e maior espessura de parede que o tubo final) e sob temperatura adequada, passa sobre um mandril com maior diâmetro externo que o diâmetro interno do extrudado, orientando o tubo circunferencialmente, enquanto um puxador encarrega-se de orientar a componente axial, paralela à linha de extrusão, puxando o tubo em velocidade maior que a de extrusão da pré-forma.

Alguns dos ganhos do tubo de PVC-O (Figura 1) frente ao produto de PVC “rígido convencional” são maior módulo elástico, maior resistência ao impacto e maior resistência à tração, sendo possível a economia de 50% a 30% de material frente aos tubos de PVC convencionais e com modificadores de impacto (PVC-M)^[9] respectivamente, além da possível alteração dos mecanismos de falha frágil (por propagação de trincas) para fratura dúctil “em camadas”.

À medida que se desenvolve a bi-orientação, surge uma estrutura lamelar concêntrica ao tubo, como camadas

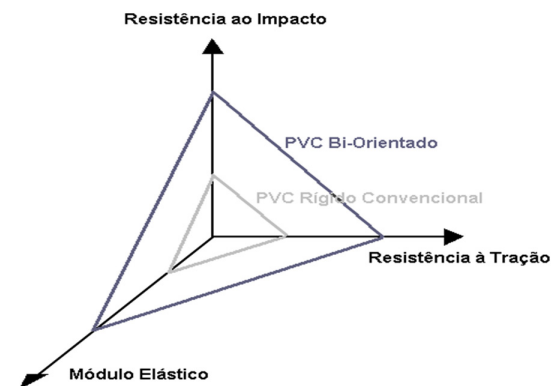


Figura 1. Propriedades melhoradas com a bi-orientação em tubos PVC-O.

sobrepostas de um tecido, muito resistentes ao rasgo e à ruptura por penetração. Para romper a parede do tubo, uma trinca deve percorrer todas as camadas, vistas na Figura 2, sendo elevada a energia de propagação da falha, dissipada na superfície dos planos. Esse mecanismo diferenciado de fratura do PVC-O, com aumento na tenacidade à fratura, permite baixar coeficientes de segurança para projetos de tubulações, que são inferiores em relação ao PVC-M ou PVC convencional. Para o PVC-O os coeficientes variam de 1,4 a 1,6 na norma ISO 16422:2006, que regulamenta esses tubos na Europa. Para o MPVC, 2,0, na NBR 7665:2007 e 4,0 na NBR 5647:1999 que regulamentam os tubos MPVC e UPVC, para linhas de adução e distribuição de água sob pressão, respectivamente.

A composição das formulações de tubos normalmente leva diferentes aditivos e cargas de enchimento, a influência de cada aditivo na orientação e propriedades do PVC-O, no entanto, ainda não foram estudados e/ou discutidos significativamente, as informações nesse nível de detalhe possivelmente ainda restringem-se aos fabricantes dos tubos bi-orientados.

Orientação de polímeros amorfos

Nos polímeros semi-cristalinos a manutenção da deformação de uma peça, acima de T_g , até os níveis desejados é feita pelo ancoramento dos cristallitos, ligados por cadeias da fase amorfa. Em polímeros onde a cristalização é discreta, como no PVC, a deformação em altos percentuais é garantida principalmente pela viscosidade elongacional, nesse caso, função do peso e distribuição do peso molecular do polímero e da temperatura. Trabalhos com formulações de PVC rígido e flexível^[10] mostraram que o intervalo entre 90 e 95 °C tem a maior elongação na ruptura (independentemente da presença ou teor de plastificante do composto), sugerindo maior potencial para razões de estiramento elevadas.

Quanto maior é a razão de estiramento, ou seja, a relação entre dimensão no eixo de estiramento do orientado e dimensão da pré-forma, maior o nível de

orientação a uma mesma temperatura. Isso resulta em ganho nas propriedades mecânicas, mas menor deformação na ruptura.

Nível de gelificação

Para o PVC, orientado ou não, ter bom desempenho mecânico é importante considerar o “nível de gelificação” do produto^[11], que corresponde a eficiência da conversão do composto em pó a uma rede tridimensional polimérica, com a compactação, eliminação dos vazios e poros das partículas, e contornos inter-partícula, simultaneamente à alteração da estrutura cristalina do polímero, sob ação de temperatura, cisalhamento e pressão^[12,13].

A polimerização por suspensão das resinas de PVC gera uma fração cristalina que ocupa até 10% do volume total das partículas, denominada cristalização primária. Devido ao elevado nível de defeitos dos cristallitos, a temperatura de fusão da fase corresponde a uma ampla faixa de temperatura, entre 110 e 220 °C.

Como a temperatura de processo comumente atinge cerca de 180 a 200 °C, esta não é suficiente para fundir os cristallitos de PVC em sua totalidade, restando alguns inalterados, advindos da estrutura original da partícula de resina. Parte do volume fundido recristaliza durante o resfriamento pós-transformação, originando a “cristalização secundária”.

O nível de gelificação pode ser medido, entre outros métodos, por calorimetria diferencial exploratória^[14] (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), relacionando-se os valores da cristalinidade secundária (formada no resfriamento “pós-transformação”) e cristalinidade primária (inerente às partículas da resina após a polimerização). De forma geral, quanto maior o nível de gelificação, maior o valor da relação entre cristalização secundária e cristalização total do material. Na Figura 3 pode ser visto um esquema da Curva de DSC obtida a partir do PVC processado. Em temperatura próxima a 80 °C ocorre mudança na linha base do gráfico, devido à transição vítrea, que altera a capacidade calorífica da amostra^[15]. Conforme comentado anteriormente, nessa região o material passa de um sólido vítreo para um borrachoso flexível. Em torno de 110 °C começa a endoterma de fusão dos cristais secundários, cuja temperatura máxima atingida na transformação corresponde ao vale formado entre os picos de áreas A e B. O segundo pico corresponde à fusão da cristalinidade

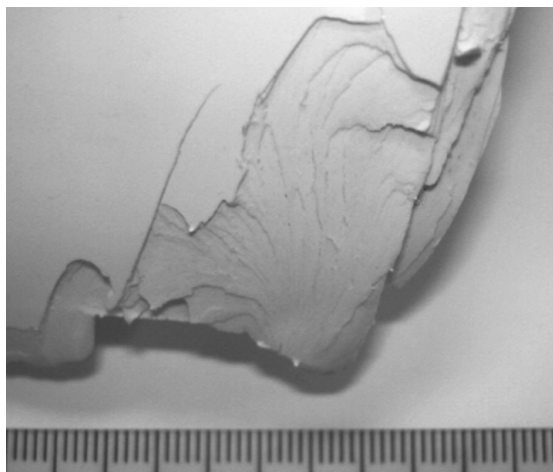


Figura 2. Fotografia de superfície de “Fratura em Camadas” de Tubo PVC-O ensaiado em teste hidrostático. Lado externo. Menor Divisão = 1 mm (Fonte: Solvay Indupa).

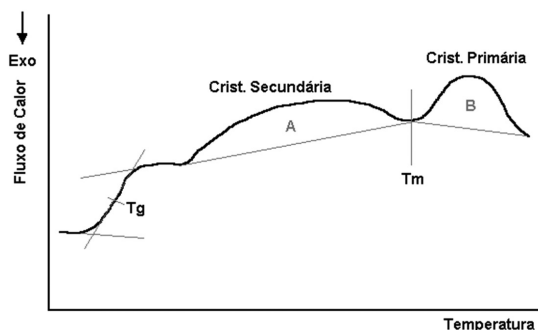


Figura 3. Curva de DSC de Composto Processado de PVC (Fonte: Solvay Indupa).

primária da resina, que não chega a fundir no processo. Após o pico B ocorrerá a degradação do material^[16], o que não será tratado nesse trabalho. O nível de gelificação é calculado pela Equação 1.

$$G(\%) = \left(\frac{A}{A+B} \right) \times 100 \quad (1)$$

Equação 1. Cálculo do Nível de Gelificação medido por DSC.

Trabalhos revelam valores ótimos de gelificação na ordem de 50 a 70% para um bom compromisso entre tenacidade e limite de resistência à tração^[11].

Um nível elevado de vazios e contornos de grão existentes na pré-forma, oriundo de um baixo nível de gelificação, poderia levar a queda na eficiência da orientação, já que parte da deformação do corpo durante o estiramento resultaria do deslocamento entre - grãos, cuja interface tem baixa adesão, absorvendo a deformação imposta pelo mecanismo de orientação, sem o alinhamento das macromoléculas. Ainda, esses vazios podem ser aumentados durante o processo de orientação, concentrando tensões nesses pontos da matriz dúctil, podendo levar à falha precoce da peça pronta.

Se a matriz é bem gelificada no processo de conformação da pré-forma, grande parte da energia gasta no estiramento será consumida na deformação das cadeias, enquanto o deslizamento entre - grãos e alongamento de vazios será pouco significativo.

A eficiência do processo de orientação assim como confirmação do nível de gelificação adequado podem ser avaliados colocando-se os orientados em estufa (entre 100 e 150 °C). A recuperação após longo tempo em temperatura acima de T_g deve resultar num perfil dimensionalmente muito similar à pré-forma. Se a fração recuperada não equivale à razão de estiramento, alguns fatores devem ser levantados. Entre eles: (a) a temperatura de estiramento é elevada demais e as cadeias recuperam rapidamente a deformação imposta pelo estiramento, retornando ao estado desorientado (devido ao baixo tempo de relaxação molecular); (b) pelo mesmo motivo anterior, a velocidade de estiramento ou a taxa de resfriamento são muito baixas; (c) o nível de gelificação do perfil é insuficiente.

Objetivo

Desenvolver um método de laboratório eficiente para mono-orientação do PVC rígido, a fim de permitir futuros estudos sobre o tema.

Identificar a influência de diferentes razões de estiramento sobre as propriedades mecânicas do material em questão. No caso da referência aos tubos PVC0

(bi-orientados) é importante a avaliação de propriedades de longa duração, como a fluência, que pode ser relacionada com o comportamento de tubos para pressão ao longo de sua vida-útil. No presente estudo, devido a limitações de equipamento, esse tema não será explorado. Por ser um trabalho introdutório, a orientação das pré-formas será feita apenas axialmente, para entendimento de princípios e mecanismos relacionados ao tema geral.

Procedimento Experimental

A formulação descrita na Tabela 1 foi preparada em misturador intensivo Mecanoplast ML9, com capacidade para 3 kg, em 1500rpm até 120 °C, seguido de resfriamento até 50 °C.

O composto em pó foi extrudado e granulado numa extrusora mono-rosca MPM de $\varnothing=35$ mm e relação comprimento/diâmetro $L/D=22$. A temperatura das zonas de aquecimento do canhão e matriz foi fixada em 180 °C. Esta etapa visa melhor qualidade de mistura que a extrusão direta do pó numa mono-rosca. A extrusão direta do produto final de PVC usualmente é feita em máquinas dupla-rosca a fim de promover excelente mistura e baixo nível de degradação do material, mas os equipamentos deste tipo disponíveis não dispunham de ferramental com dimensional aceitável para o trabalho de orientação. A granulação e re-extrusão em mono-rosca foi escolhida e considerada suficiente com base na experiência dos envolvidos.

A extrusão das pré-formas foi feita numa extrusora mono-rosca Ciola, de $\varnothing=30$ mm, com $L/D=25$. As temperaturas da máquina foram fixadas em 190 °C.

A formulação utilizada leva em conta os equipamentos utilizados e se baseia no conhecimento prático dos autores. Aditivos e teores usados não serão comentados, já que o desenvolvimento de formulação em PVC não é foco desse texto. Teste preliminar desse material no processo usado no trabalho mostrou muito discreto amarelamento das amostras (análise visual, com base na experiência dos autores), o que é considerado normal dada ausência de pigmento branco, regularmente usado nos produtos no mercado – dióxido de Titânio. De qualquer forma algum amarelamento é comum e aceito pelo mercado – não comprometendo as propriedades mecânicas de forma significativa, vide tubos de esgoto predial contemplados na NBR5688. A formulação ainda revela suficiente estabilização térmica e correto balanço de aditivos na formulação para os processos de granulação, extrusão da pré-forma e condicionamento pré-orientação. É comum no mercado brasileiro a reciclagem de tubos e outros produtos de PVC com sistemas de estabilização bastante inferiores ao usado, o que corrobora as observações acima.

Tabela 1. Formulação do composto de PVC.

Matéria Prima – Função (Fabricante)	PCR
Solvin 266RC - Resina de PVC K=66 (Solvay Indupa)	100
Stabtin 14V – Estabilizante Térmico base Estanho (Cesbra)	1
Paraloid K120N – Auxiliar de Fluxo (Dow)	1
Estearato de Cálcio – Estabilizante Térmico / Auxiliar de Fluxo (Barlocher)	1
Micron 2F – Carbonato de Cálcio com d50 próximo a 2um (Micron Ita)	3
A-C 316A – Cera de polietileno oxidada (Honeywell)	0,3

Tabela 2. Identificação das amostras.

Identificação	1,00	1,50	1,75	2,00
Descrição	PVC Rígido Convencional Extrudado	Amostras Orientadas a Partir do Perfil Extrudado		
Razão de Estiramento: RE ()	Não Orientado	1,50	1,75	2,00

Observações sobre a cinética de gelificação do composto são desnecessárias já que as pré-formas foram extrudadas a partir de um granulado. Tal estudo somente é justificado quando a conversão direta do pó resulta no produto final, ponto considerado extenso e fora do escopo do trabalho – já que eventuais problemas na gelificação resultariam em baixo nível de gelificação, descartado pela avaliação em DSC.

Mecanismo de orientação

Perfis extrudados com seção retangular, de 35 mm de largura por 4 mm de espessura, foram aquecidos em estufa por 20 min à temperatura de 95 °C e em seguida estirados individualmente à taxa de 500%/min, no equipamento Emic DL3000.

Concluído o estiramento, os perfis foram resfriados rapidamente com água a 20 °C. A relação entre o comprimento final do estirado e o comprimento da pré-forma é conhecida como razão de estiramento, o que será usado como identificação das amostras (Tabela 2) e deve ser proporcional ao nível de orientação das macro-moléculas do polímero.

A avaliação da eficiência do processo de orientação foi feita com 3 corpos de prova de cada amostra. Os 12 corpos de prova foram medidos e colocados em estufa por 30min a 135 °C e depois medidos novamente.

Medição do nível de gelificação

A pré-forma foi avaliada em DSC. Foi utilizado um aparelho Netzsch DSC 200 PC, com aquecimento a partir de 30 °C à taxa de 10 °C/min em atmosfera de Nitrogênio. As alterações na fração cristalina do polímero, provocadas pelos processos presentes, não serão abordadas, dada a complexidade dessas avaliações e da base teórica necessária. O nível de gelificação do granulado não foi avaliado e considerando nível de mistura/temperatura de massa na granulação, espera-se que o mesmo seja menor que o da pré-forma^[11,12,13].

Ensaio mecânicos

Corpos de prova adequados foram usinados a partir dos perfis extrudados a fim de conhecer algumas de suas propriedades mecânicas, de acordo com as normas ISO correspondentes. Todos os corpos de prova foram mantidos a 25 °C por no mínimo 40h antes de serem ensaiados num aparelho Emic DL3000.

Resistência ao Impacto Izod (com entalhe): 20 corpos de prova foram ensaiados de acordo com a norma ISO 180:2000 *Plastics – Determination of Izod Impact Strength*. Não se pode avaliar a resistência ao impacto de amostras sem entalhe devido às amostras orientadas terem resistência ao impacto superior à capacidade do aparelho disponível.

Tabela 3. Eficiência do processo de estiramento.

Amostra	1,00	1,50	1,75	2,00
Estiramento Recuperado ()	1,01	1,46	1,77	1,92
Desvio Padrão ()	0,00	0,00	0,00	0,00
CV (%)	0%	0%	0%	0%
LC90 ()	0,00	0,00	0,00	0,00
Varição (%)	1%	-3%	1%	-4%

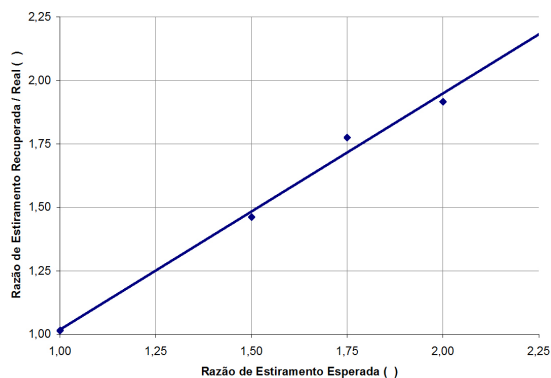


Figura 4. Comportamento linear dos resultados de recuperação da orientação sob temperatura.

Deformação sob tração, 6 corpos de prova ensaiados de acordo com a ISO 527:2005 *Plastics - Determination of Tensile Properties*;

Os intervalos de confiança (LC90) considerados representam 90% das populações de resultados para cada média ($\alpha=0,1$). As curvas de tendência logarítmicas e parabólicas foram geradas pelo programa Microsoft Excel 2000.

O Coeficiente de Variação CV corresponde à relação percentual entre o desvio padrão e a média de resultados.

A tenacidade à fratura sob tração é calculada integrando a área abaixo da curva tensão/deformação do ensaio. Esse valor, assim como os outros relacionados ao ensaio são fornecidos pelo Software Tesc 3.01, fornecido pela fabricante do aparelho.

Considerando que não foi usado extensômetro na análise de tração, os valores de módulo de elasticidade foram encontrados manualmente, tangenciando a reta elástica e servem apenas como comparativo.

Resultados e Discussão

Eficiência do processo de orientação

A Tabela 3, cujos dados estão plotados na Figura 4, ilustra a eficiência do processo testado. A amostra 2,00 tem a maior variação, -4% do valor esperado. Os pequenos desvios podem ser associados à oscilação de temperatura do canhão da máquina ao longo da

extrusão, gerando níveis de gelificação diferenciados e conseqüentemente viscosidades elongacionais diferentes durante o estiramento (decorrentes de diferentes teores de vazios oriundos das partículas da resina de PVC). Outro fator é a oscilação de vazão da extrusora monorrotora, velocidade de puxamento e calibração da pré-forma, gerando variação dimensional no sentido paralelo à máquina (PM), fato que não foi considerado no ensaio.

Sendo heterogênea a resistência ao fluxo elongacional da pré-forma, seja por diferença de viscosidade ou por variação seccional, haverá diferenças de escoamento e nível de orientação dentro da mesma peça estirada.

Ainda se deve considerar eventuais variações na taxa de resfriamento dos orientados, o que permitiria diferentes níveis de recuperação da orientação, influenciando também nos resultados.

Outros defeitos, originados de aditivos não dispersos, contaminações diversas, etc. presentes nas pré-formas, podem gerar diferenças no valor de retração. O desvio dos resultados mecânicos, tratados nos itens 4.3 e 4.4, está relacionado a esses pontos.

Nível de gelificação

Na Figura 5 pode-se ver a Curva de DSC da pré-forma. A T_g do composto é identificada em 83,3 °C (método ASTM) e os valores dos calores de fusão das cristalizações primárias e secundárias são 10,93 J/g e 0,6891 J/g respectivamente, indicando um nível de gelificação de 94%, que será considerado satisfatório para a pré-forma de UPVC usada no estudo. O Vale entre os dois picos de fusão revela a temperatura máxima atingida no processo, 197,5 °C. Como a amostra foi retirada da extrusão da pré-forma e o processo se fez sob os mesmos parâmetros, de forma contínua, a Curva de DSC abaixo será considerada válida para todas as amostras. O pico visto em 130 °C corresponde a fusão da cera de polietileno oxidada, um material semi-cristalino. Esta área não é subtraída da área de fusão e contribui para a imprecisão do cálculo de nível de gelificação, mas revela-se insignificante e uma prática comum ao mercado, já que outros aditivos também fundem-se no intervalo analisado e seria complexa a decomposição da curva considerando cada componente.

Resistência ao impacto

A análise de resistência ao impacto por método Izod com entalhe, avalia a fratura através da energia necessária para a propagação de uma trinca pré-existente (entalhe).

Conforme os resultados vistos na Tabela 4 e Figura 6, pode-se associar o ganho na resistência ao impacto avaliado nesse ensaio, ao nível de orientação. Ao se orientar as cadeias poliméricas no sentido transversal à propagação da trinca, cria-se um efeito dissipador de tensões.

As cadeias estiradas perpendicularmente à direção de desenvolvimento da trinca têm suas extremidades ancoradas em regiões vizinhas ao eixo de propagação da fratura, dissipando a energia nessas regiões e aumentando a energia absorvida durante o impacto. Nas amostras orientadas é observado o desenvolvimento da trinca na direção dos caminhos de menor interação intermolecular (planos paralelos à orientação).

Este mecanismo baseia-se na maior energia necessária para se deformar o orientado na direção da orientação do que na direção transversal, devido a maior interação intermolecular entre cadeias ao longo do eixo paralelo a orientação. Como não há grande interação entre as cadeias perpendicularmente à orientação, pode-se imaginar planos com menor energia de coesão, que se portam como barreiras à propagação da trinca, esta que acaba por caminhar por sobre esses planos (menor energia de fratura), gerando o desenho de fratura visto nas Figuras 7 e 8.

Resistência à tração (ISO 527:2005)

O nível de orientação aumenta a tensão de ruptura e módulo elástico, mas reduz a deformação na ruptura (Tabela 5), o que é comum aos polímeros orientados.

O alinhamento das cadeias macromoleculares gera ganhos na rigidez e maior resistência ao escoamento (Figuras 9 a 12), devido às cadeias posicionadas na direção do eixo de orientação terem maior interação com as vizinhas o que aumenta a resistência ao cisalhamento entre essas cadeias paralelamente ao eixo de sollicitação.

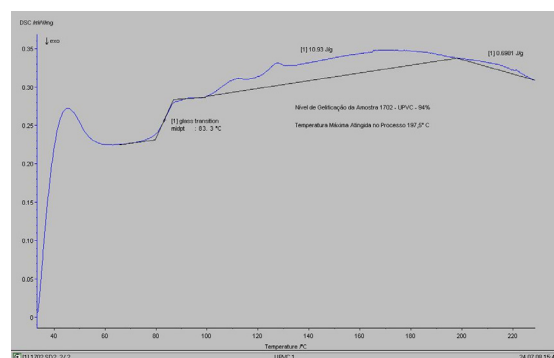


Figura 5. Curva de DSC da pré-forma usada no trabalho.

Tabela 4. Resistência ao impacto Izod – entalhado.

Amostra	1,00	1,50	1,75	2,00
Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	4,5	21,5	26,6	30,2
Desvio Padrão (KJ/m ²)	0,5	4,6	2,5	3,9
CV (%)	11%	21%	10%	13%
LC90 (KJ/m ²)	0,2	2,3	1,3	2,0

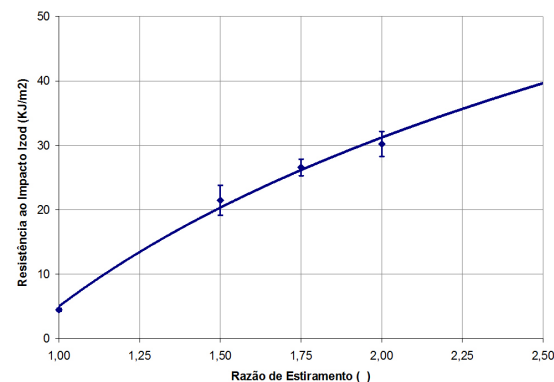


Figura 6. Resistência ao Impacto Izod, corpo de prova entalhado. ISO 180:2000 (Método A).

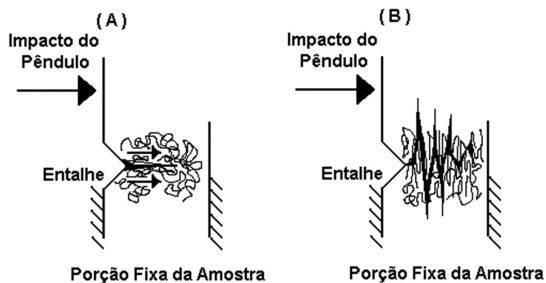


Figura 7. Corpos de prova de amostra (A) não orientada, propagação da trinca em linha no corpo de prova (B) orientada, propagação paralela a orientação, seguindo os caminhos de menor energia, com aspecto “zig-zag”.

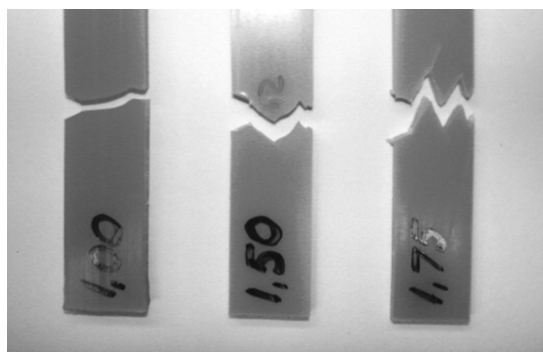


Figura 8. Corpos de prova fraturados das amostras 1,00, 1,50 e 1,75. A trinca se desenvolve perpendicularmente à direção de propagação.

Tabela 5. Resistência à tração.

Amostra	1	1,5	1,75	2
Tensão de Ruptura (MPa)	42,2	66,3	77,3	87,7
Dp (MPa)	6,2	4,9	6,8	7,8
CV (%)	15%	7%	9%	9%
LC (90)	4,9	3,9	5,5	6,2
Variação (%)		57%	83%	108%
Deformação na Ruptura (%)	237,7	145,3	91	91,3
Dp (%)	16,7	10,6	13,1	14
CV (%)	7%	7%	14%	15%
LC (90)	13,4	8,5	10,5	11,2
Variação (%)		-39%	-62%	-62%
Tenacidade sob Tração (J)	131,5	217,7	146,5	159
Dp (J)	9,6	11,6	20,3	26,5
CV (%)	7%	5%	14%	17%
LC (90)	7,7	9,2	16,3	21,2
Variação (%)		66%	11%	21%
Módulo Elástico (MPa)	1166	1250	1375	1428
Variação (%)		7%	18%	22%

O ganho na tensão de ruptura a partir da amostra não orientada, varia entre 57% e 108%, para as amostras 1,50 e 2,00 respectivamente e revela possibilidade de redução para menos da metade da espessura original de parede de uma peça e PVC não orientado, se apenas a tensão máxima é critério de projeto. Vale ressaltar que a tensão de escoamento – apesar de não incluída nos pontos de avaliação – aumenta proporcionalmente a tensão de ruptura, como pode ser visto na Figura 9.

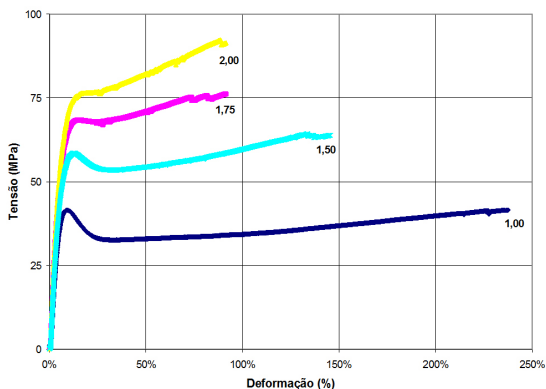


Figura 9. Curvas Representativas dos comportamentos das amostras ensaiadas sob tração, segundo ISO 527:2005.

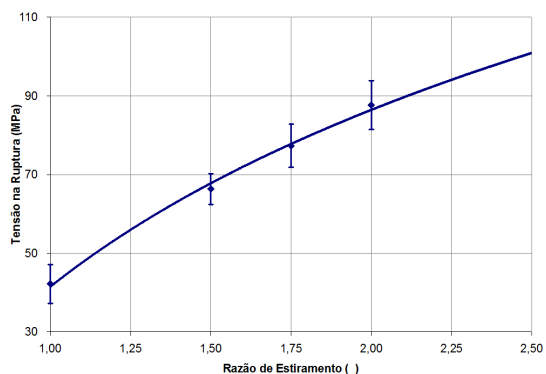


Figura 10. Tensão na ruptura sob tração.

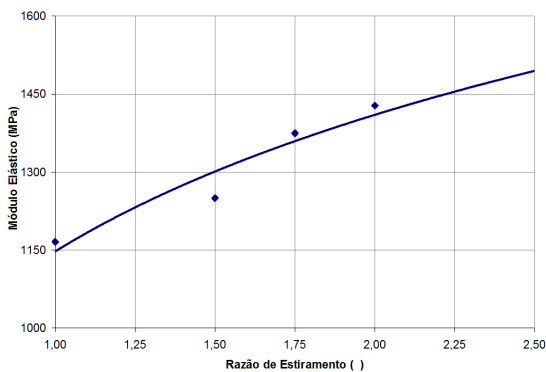


Figura 11. Módulo elástico sob tração.

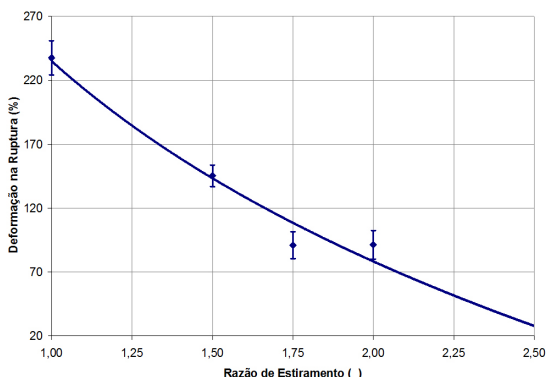


Figura 12. Deformação na ruptura.

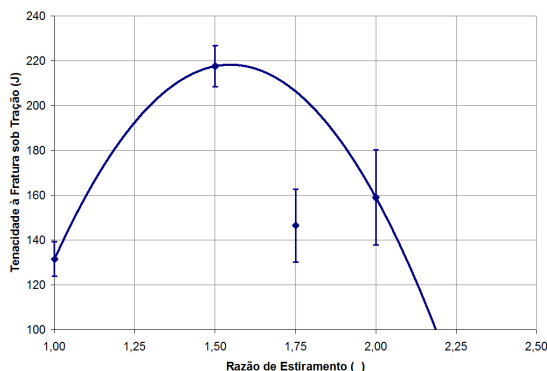


Figura 13. Energia de fratura sob tração em função da razão de estiramento. A amostra 1,75 foi desconsiderada para construção da curva de tendência.

O ganho em módulo elástico é menos significativo, mas ainda considerável, chegando a 22% para a amostra 2,00, mas da mesma forma que a tensão de ruptura, indica possibilidade na redução de material usado num produto sob sollicitação mecânica.

Considerando as componentes elástica e plástica na deformação dos polímeros^[17], o curso normal de uma sollicitação em tração é constituído pela deformação elástica e recuperável do conjunto, junto à progressiva orientação das cadeias, com deformação plástica/viscosa irrecuperável, até a fratura. Se as cadeias já estão orientadas no início da tração, o potencial de deformação diminui à medida que não se consegue mais absorver essa deformação, devido ao esgotamento da deformação plástica total do sistema (consumo da energia quantizada pela área abaixo da curva tensão x deformação). Dessa forma, quanto maior o nível de orientação, menor a deformação na ruptura, cuja queda varia entre 39% e 62% para o intervalo analisado. Esta redução, no entanto, ocorre de forma combinada ao aumento na resistência e apesar da maior energia ou tensão necessária para se romper uma peça, cabe a consideração de que a mesma irá fraturar com menor deformação plástica.

No presente ensaio leva-se em conta ainda, a presença de poros, contornos inter-partículas e outros defeitos concentradores de tensão, oriundos da estrutura da resina de PVC, que também podem gerar a falha do material, principalmente nas amostras orientadas, já que vazios e resquícios de contornos inter-partículas podem ter seus efeitos potencializados devido ao aumento dimensional proporcionado pelo estiramento na orientação.

A deformação inesperada na ruptura da amostra 1,75 pode ser explicada pela ocorrência não identificada de defeitos e/ou contaminações nessa amostra, sendo que se esperava comportamento intermediário entre as amostras 1,50 e 2,00 – não foram encontradas evidências dessas hipóteses e esse resultado não foi claramente compreendido pelos autores. Devido a esse fato, a amostra foi plotada, mas não foi considerada no cálculo da curva prevista de tenacidade à fratura em função do nível de orientação, Figura 13.

Conclusão

O processo de orientação do PVC rígido mostra-se excelente mecanismo para melhoria de algumas propriedades mecânicas. Para peças mono-orientadas

os ganhos foram de até 66% em tenacidade sob tração e 107% na resistência ao impacto, para as amostras 1,50 e 2,00 respectivamente frente ao UPVC. Tanto o processo de extrusão da pré-forma quanto a etapa de orientação do PVC-O devem ter seus parâmetros rigidamente monitorados, já que oscilações dimensionais ou no nível de gelificação da pré-forma podem causar diferenças nas propriedades do produto final.

O processo de orientação desenvolvido em laboratório é eficiente e pode ser usado em estudos posteriores. Os desvios encontrados são aceitáveis e os resultados comparáveis aos de outros trabalhos.

Referências Bibliográficas

1. Instituto do PVC. Disponível em: <<http://www.institutodpvc.org/publico/>>. Acesso em: mar. 2012.
2. Martins, J. N.; Freire, E. & Hemadipour, H. - Polímeros, **19**, (2009).
3. Breen, J.; Boersma, A., Slaats, P. G. G. & Vreeburg, J. H. G. - "Long Term Performance Prediction of Existing PVC Water Distribution Systems", in: Apresentação na Plastics Pipes XII Conference (2004).
4. Martinz, D. O. & Quadros, J. "Compounding PVC With Renewable Materials", in: 10th International PVC Conference (2008).
5. Madaleno, E.; Rosa, D. S.; Zawadzki, S. F.; Pedrozo, T. H. & Ramos, L. P. - Polímeros, **19**, p.263 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000400004>
6. Manrich, S. - "Processamento de Termoplásticos", Artliber Editora, São Paulo (2005).
7. Renolit Ondex. Disponível em: <www.ondex.com>. Acesso em: jun. 2008.
8. Fumire, J. - "A New, Revolutionary Process for PVC Bi-Oriented Pipes", KRV Nachrichten, v.1/2008, p.25, Alemanha (2008).
9. Osry, M. A. - "Modern Developments and Design Criteria: PVC-U, PVC-M and PVC-O", in: Plastics Pipes XII Conference (2004).
10. Gilbert, M. & Hitt, D. J. - Mater. Sci. Technol., **8**, p.739 (1992).
11. Moghri, M.; Garmabi, H. & Akbarian M. - J. Vinyl Addit. Techn., **9**, p.81 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.10067>
12. Marques, P. R. & Covas, J. A. - "Processing Characteristics of U-PVC Compounds", Companhia Industrial de Resinas Sintéticas (2003).
13. Alves, J. P.D. & Rodolfo Junior, A. - Polímeros, **16**, p.165 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000200018>
14. Vanspeybroeck, Ph. & Dewilde, A. - "Determination of the Degree of Gelation of PVC-U Using a DSC", in: PVC Technology Conference, Loughborough (2003).
15. Canevarolo Junior, S. V. - "Técnicas de Caracterização de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo (2004).
16. Mei, L. H. I. & Rodolfo Junior, A. - Polímeros, **17**, p. 263 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000300018>
17. Canevarolo Junior, S. V. - "Ciência dos Polímeros", Artliber Editora, São Paulo (2001).

Enviado: 03/08/12

Reenviado: 28/09/12

Aceito: 22/10/12