

# Estudo da cristalinidade induzida por deformação plástica no Policarbonato

Diego Henrique de Oliveira Sales, Fernando Koiti Tsurukawa, João Baptista de Paula e Silva, Paulo Victor Cardoso, Norton Barros Félix, Vítor Leite González, Anderson Oliveira da Silva, Ricardo Pondé Weber

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –  
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,  
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
\*fallmasini@ima.ufrj.br

**RESUMO:** Este trabalho teve como objetivo avaliar a cristalinidade induzida por deformação plástica no policarbonato submetido ao ensaio de tração à temperatura ambiente. Polímeros cristalinos e semicristalinos possuem aumento da cristalinidade quando submetidos a um processo de deformação a frio [1]. Os polímeros amorfos também podem apresentar tal comportamento, visto que o alinhamento das cadeias moleculares podem gerar ligações secundárias entre elas produzindo cristalinidade no material [2]. Ensaios de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura foram utilizados para avaliar o grau de cristalinidade do policarbonato antes e após o ensaio de tração. Os resultados demonstram que apesar do estiramento a frio no policarbonato produzir estiramento e alinhamento das cadeias macromoleculares, isto não induziu a cristalinidade do material.

**PALAVRAS-CHAVE:** Policarbonato. Polímero amorfo. Cristalinidade. Deformação a frio. Ensaio de tração.

**ABSTRACT:** This work aimed to evaluate the crystallinity of the polycarbonate when it is subjected to the tensile test at room temperature. Generally, crystalline and semicrystalline polymers have increased crystallinity when subjected to a cold deformation process. However, amorphous polymers may also exhibit such behavior, since the alignment of the chains allows the secondary interactions to generate a possible crystallinity in the material. In order to evaluate the crystallinity, tensile tests were carried out, followed by physical-chemical analyzes of XRD and DSC in different samples. It has been shown in this work that the cold stretch in amorphous polycarbonate does not produce crystallinity.

**KEYWORDS:** Polycarbonate. Amorphous polymer. Crystallization. Cold deformation. Tensile test.

## 1. INTRODUÇÃO

Os termoplásticos são considerados a maior classe de polímeros de engenharia [3]. Dentre eles, destaca-se o policarbonato (PC), que é um material com excelentes propriedades, das quais, podemos destacar: a alta temperatura de transição vítrea -  $T_g$  (150°C); excelente transparência óptica (alto índice de refração devido ao alto número de anéis aromáticos); alta estabilidade térmica (podendo manter sua forma por horas, em temperaturas de ordem de 310°C); baixa solubilidade em alguns meios (insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, e outros); excelente resistência ao impacto e boa processabilidade [4-6].

Devido a esta versatilidade das propriedades, o PC é um dos polímeros com maior produção industrial. Sua aplicação vai desde a indústria automotiva, eletrônica, elétrica, aeroespacial até a bélica (confecção de blindagens) [6].

Dentre os policarbonatos, o policarbonato de bisfenol-A (BAPC) é o mais utilizado como material de engenharia. Este é comumente produzido por policondensação do fosfogênio com o Bisfenol-A (4,4-dihidroxidifenil-2,2-propano), gerando resíduos altamente tóxicos ao ambiente [6]. A síntese do BAPC através da trans-esterificação do Bisfenol-A e do difenil carbonato retira a toxicidade do material, entretanto dificulta a produção deste material com alto peso molecular [7-8].

Em geral, o BAPC é amorfo, podendo gerar alguma cristalização por processos térmicos a elevadas temperaturas, por tratamentos com solventes, por estiramento de fibras e filmes, além de misturas com plastificantes e outros polímeros [4].

A cristalização por estiramento produz um material anisotrópico devido ao alinhamento de suas cadeias na direção de aplicação da carga, fazendo com que as ligações cova-

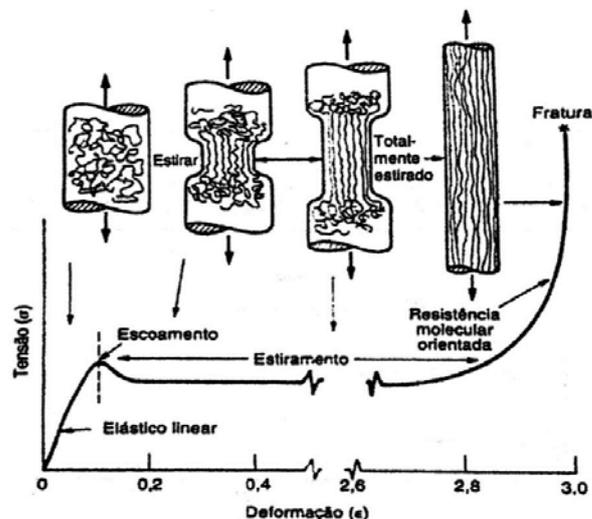


Figura 1. Estiramento a frio de um polímero linear [1].

lentes, na direção de carregamento, aumentem drasticamente [3]. Este processo de estiramento pode ser observado na Fig. 1, onde nota-se que as cadeias inicialmente emaranhadas (sem aplicação da carga) se desenrolam com a aplicação da carga, endireitando-se e alinhando-se na direção do carregamento. Esse processo é inicialmente localizado, produzindo uma estricção no corpo de prova, seguido da propagação desta estricção pelo corpo de prova até que todo o material esteja com suas cadeias esticadas e alinhadas ao eixo de aplicação da carga. Em seguida observa-se a fratura da amostra com um pequeno aumento da tensão.

O processo de alinhamento das cadeias moleculares no polímero estirado, por si só não representa uma tendência a promover ligações secundárias entre as mesmas, isto é,

o surgimento de domínios cristalinos no material deformado. Todavia, é possível que a aproximação destas cadeias quando alinhadas gere ligações secundárias nas mesmas, dependendo da distância média entre estas cadeias e a posição relativa entre elas [3].

O presente estudo sugere analisar a cristalinidade induzida do BAPC quando deformado a frio por meio do ensaio de tração.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O BAPC utilizado neste estudo foi adquirido no comércio. Os corpos de prova (CPs) para o ensaio de tração foram preparados conforme a norma ASTM D638-14, por meio de usinagem mecânica, em uma fresa de marca Roland, modelo EGX-350. O ensaio de tração foi realizado no Centro Tecnológico do Exército (CTEx) em uma máquina de ensaios universal da marca Instron, modelo 5969, à temperatura ambiente e em uma velocidade de ensaio de 5 m/s.

### 2.1. Ensaio de tração

Foram ensaiados três (3) corpos de provas, tal que: o CP 1 foi ensaiado até a fratura; o CP 2 e o CP 3 foram ensaiados com o objetivo de produzir 90% e 5% do alongamento total ocorrido no corpo de prova CP1.

As regiões onde foram retiradas as amostras para o ensaio de difração de raios-x (DRX) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC) estão apresentadas na Figura 5. Estas amostras foram comparadas com a amostra do material como recebido (sem deformação plástica).

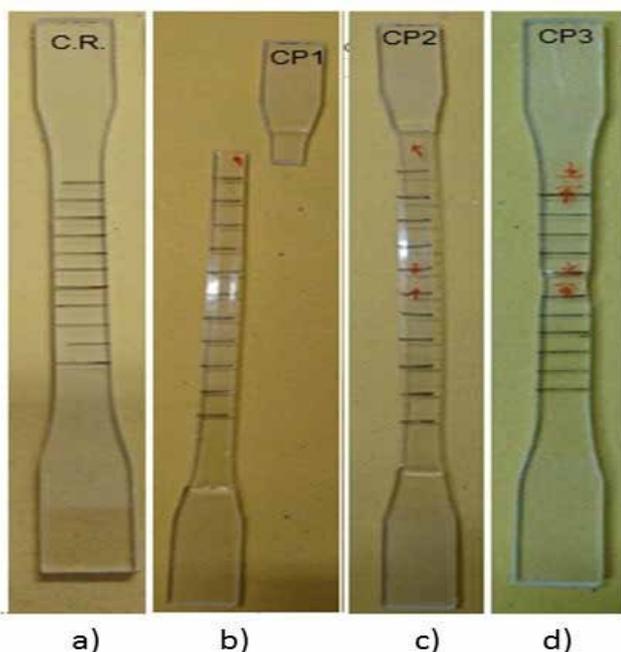


Figura 5. Amostras de BAPC após ensaio de tração; as marcações indicam o local onde foram retiradas as amostras para DRX e DSC.

### 2.2 Ensaios físico-químicos

A avaliação da cristalinidade induzida por deformação plástica foi realizada através da difração de raios-x e por calorimetria diferencial de varredura, nas amostras retiradas de diferentes regiões dos corpos de prova de tração, como

apresentado na Fig. 5.

As análises de DRX foram realizadas no laboratório de difração de raios-X do Instituto Militar de Engenharia, em um difratômetro da marca PANanalytical, modelo X'Pert PRO-MRD, usando um tubo de cobalto, submetido a uma tensão de 40kV a uma corrente de 45mA. O posicionamento da amostra foi realizado por regulagem manual. Os dados das análises foram extraídos pelo software: X'Pert Data collector.

As análises de DSC foram realizadas conforme a norma ASTM D3417, em um equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404 F1 Pegasus, calibrado com índio e acoplado a um sistema computadorizado de análise. Foram retiradas amostras de cada corpo de prova de tração na região deformada plasticamente, com massa variando entre 0,5 e 0,8 mg e colocadas em cadinhos de alumínio para serem aquecidas e resfriadas em uma taxa de 10°C/min. Foram realizadas duas varreduras em uma faixa de temperatura de 25°C à 350°C, sob fluxo de 20 ml/min de nitrogênio.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Análises físico-químicas

A Fig. 3 apresenta os espectros das análises de DRX e a Fig. 4 mostra as curvas de DSC para cada condição. Observa-se nos espectros de DRX, picos característicos do porta amostra, bem como os halos amorfos característicos de materiais amorfos, tanto nas amostras não deformadas como deformadas, indicando que a deformação plástica não induziu cristalinidade no material deformado. No ensaio de DSC não foi observado os picos de fusão do BAPC na primeira e segunda curva de aquecimento, confirmando assim os resultados do ensaio de DRX, isto é, a deformação plástica não induziu cristalinidade no material.

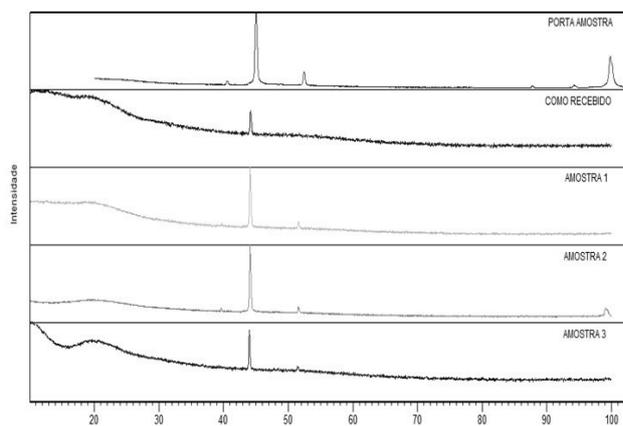
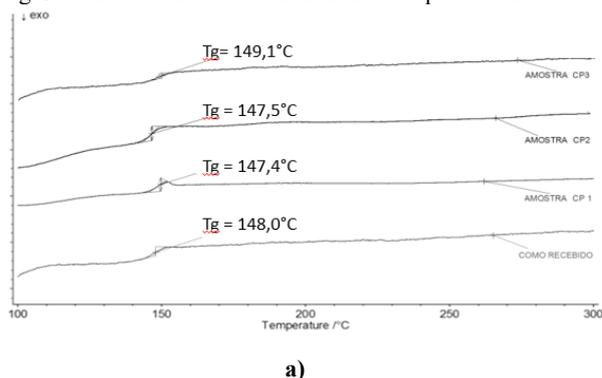


Fig. 3. DRX das amostras de BAPC antes e após estiramento a



a)

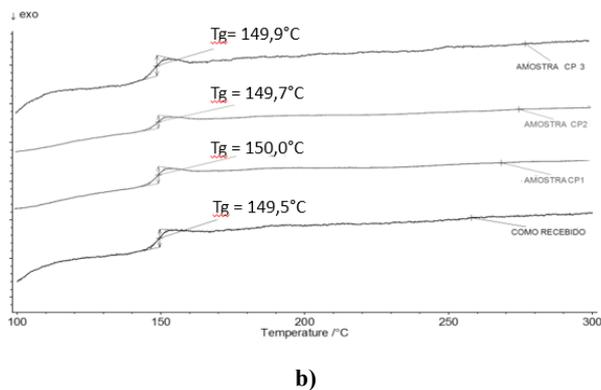


Figura 4. DSC das amostras de BAPC antes e após estiramento a frio. a) primeira curva de aquecimento; b) segunda curva de aquecimento.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura em amostras da região deformada plasticamente no ensaio de tração, não apresentaram evidência do surgimento de cristalinidade, apesar do estiramento e aparente alinhamento das cadeias macromole-

culares. Este aparente alinhamento e estiramento das cadeias macromoleculares não foi o suficiente para produzir ligações secundárias entre as mesmas, isto é domínios cristalinos.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [31] Yeh G.S.Y., Hong K.Z., Strain-induced Crystallization, Part III: Theory. *Polymer Engineering and Science*. 1979, vol. 19, n.6.
- [32] Rao I.J., Rajagopal K.R. A study of strain-induced crystallization of polymers. *International Journal of Solids and Structures*. 2001, v.38, issue 6-7, 1149-1167.
- [33] Ashby, M.F., Jones, D. R. H. *Engineering Material 2: An Introduction to Microstructures and Processing*. Elsevier Ltd. 4 ed. 2013: 553 p.
- [34] Baick, I. H., Yang, W. J., Ahn, Y. G., Song, K. H., Choi, K. Y. Structure and Properties of Ultra-High Molecular Weight Bisphenol A Polycarbonate Synthesized by Solid-State Polymerization in Amorphous Microlayers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. DOI: 10.1002/APP. 41609.
- [35] Melo, N. S. Suarez, J. C. M. Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama. 2004. Dissertação de mestrado (Ciências dos Materiais); Instituto Militar de Engenharia. 2004: 150p.
- [36] Colona, M., Fiorini, M. Solid State Polymerization of Bisphenol A Polycarbonate: Effect of the Crystallization Method and Polymerization Conditions. *Polymer Engineering and Science*. 2015. 1024-1029.
- [37] Chang, X., Ding, T., Tian, H., Wang, T. Antisolvent crystallization and solid-state polymerization of bisphenol-A polycarbonate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. DOI: 10.1002/APP. 43636.
- [38] Ye, Y., Machado, B., Choi, K. Y. Modeling of Solid-state polymerization of Bisphenol A Polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.44, n°8. 2005: 2494-2504.