

Agradecimentos

Aproveito esta oportunidade para expressar os meus sinceros agradecimentos ao Doutor Fernando Moura Duarte pela forma como me apoiou no decorrer deste trabalho, pela prontidão na disponibilidade de atendimento e resolução de problemas, sempre que foi necessário, o meu muito obrigado.

Ao meu co-orientador, Doutor Paulo Bártolo, pela forma como apoiou e orientou esta investigação, pela sua revisão crítica do texto e pelas suas excelentes sugestões que permitiram que se chega-se aos resultados aqui apresentados, que demonstram a sua extraordinária capacidade científica, capacidade de trabalho, dedicação e incentivo constante, a minha sincera gratidão.

À Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, pela possibilidade de desenvolver o meu trabalho nos seus laboratórios.

Às empresas Scott Bader Composites, Ciba Specialty Chemicals e Durit pela especial gentileza com que me cederam os materiais utilizados nesta investigação.

A todos os meus colegas do departamento de Engenharia Mecânica da ESTG, pelo seu apoio.

Aos meus pais, João e Maria Augusta, irmãos, Dina e Carlos, primos, Anabela e José, encontro-me profundamente agradecido pela sua compreensão, apoio e encorajamento, que tem manifestado ao longo da minha vida.

À Mónica pelo seu constante apoio, compreensão e incentivo na persecução dos objectivos a que me propus durante a realização deste trabalho.

Resumo

Fruto do aumento da exigência dos consumidores e de novas imposições dos mercados internacionais, o processo de desenvolvimento de um produto sofreu uma profunda alteração com o objectivo de dar resposta à necessidade crescente de produtos mais complexos e de maior qualidade, assim como, da necessidade dos produtos serem lançados no mercado de forma cada vez mais rápida

Com vista a cumprir os requisitos anteriores e sendo a estereolitografia uma importante tecnologia de prototipagem rápida destinada à obtenção de protótipos em resina termoendurecível, várias tem sido as estratégias propostas para a obtenção de modelos físicos. A fabricação de protótipos por estereolitografia envolve uma transformação de resinas líquidas por acção de radiação, através de mecanismos de polimerização.

Deste modo o trabalho de investigação descrito nesta tese passou pelo estudo de sistemas híbridos envolvendo mecanismos de polimerização radicalar e catiónica e a utilização de cargas metálicas. Foi efectuado um intenso estudo experimental no sentido de conhecer a cinética de cura e o comportamento reológico destes sistemas poliméricos. Vários parâmetros foram objecto de estudo: intensidade de radiação, concentração de iniciador, granulometria dos pós metálicos.

Os resultados obtidos no estudo são particularmente promissoras no que respeita à utilização de resinas reforçadas em aplicações estereolitográficas.

Abstract

The increasing emphasis on consumers' expectations together with the modern demands of international markets has triggered a deep change on the product development process in order to answer to the growing need of more complex and higher quality products, as well to speed time to market.

The concurrent need to respond to these requirements and to develop prototypes in thermosetting resins has conducted to an extensive research on the different strategies used to develop physical models, being Stereolithography one of the most important technologies. The fabrication of rapid prototypes by Stereolithography involves the conversion of liquid resins, through polymerisation mechanisms, by radiation effects.

This research work concerns the study of hybrid systems comprising mechanisms of radical and cationic polymerisation and the use of metallic particles. It involved an extensive experimental work to get a better understanding of the cure kinetics and the rheological behaviour of these polymeric systems. Several parameters were investigated like the radiation intensity, the initiator concentration and the granulometry of metallic powders.

The findings of this work are particularly important to the use of reinforced resins in stereolithographic applications.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Lista de Abreviaturas	vii
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	xiv

CAPÍTULO 1: Introdução

1.1. Introdução	3
1.2. Estrutura da tese	7
1.3. Referências	8

CAPÍTULO 2: Processos de prototipagem rápida

2.1. Introdução	13
2.2. Técnicas de Fabricação de Protótipos	14
2.3. Técnicas Aditivas de Prototipagem Rápida	16
2.3.1. Etapas associadas à fabricação de Protótipos	16
2.3.2. Principais Técnicas de Prototipagem Rápida	22
2.3.2.1. Processos de Sinterização	22
2.3.2.2. Processos de Laminagem	25
2.3.2.3. Processos de extrusão	27
2.3.2.4. Processos de Impressão Tridimensional (TDP)	29
2.3.2.5. Processos Estereolitográficos	31
2.3.2.5.1. Processos de irradiação directa	31
2.3.2.5.1.1. Estereolitografia por ultravioletas	32
2.3.2.5.1.2. Estereolitografia por Infravermelhos	35
2.3.2.5.1.3. Estereo-Termo-Litografia	35
2.3.2.5.2. Processos de irradiação por máscara	36
2.3.2.6. Micro-estereolitografia	37

2.4. Conclusões	41
2.5. Referências	43

CAPÍTULO 3: Materiais

3.1. Introdução	49
3.2. Pré-Polímero	50
3.2.1. Resina de Poliéster Insaturada	50
3.2.1.1. Resina de poliéster insaturada utilizada	52
3.2.2. Resina epoxídica	54
3.2.2.1. Resina Epóxidica utilizada	55
3.2.3. Resina viniléster	56
3.2.3.1. Resina viniléster utilizada	56
3.2.4. Foto-iniciador	58
3.2.4.1. Introdução	58
3.2.4.2. Interação entre Luz e Foto-iniciador	59
3.2.4.3. Foto-iniciadores utilizados	63
3.3. Conclusão	66
3.4. Referências	66

CAPÍTULO 4: Mecanismos de cura e análise de resultados

4.1. Introdução	71
4.2. Polimerização radicalar	72
4.2.1. Cinética da Polimerização Radicalar	75
4.2.1.1. Taxa de Iniciação	75
4.2.1.2. Taxa de Propagação	75
4.2.1.3. Taxa de Terminação	77
4.3. Polimerização Catiónica	78
4.3.1. Cinética da Polimerização Catiónica	80
4.4. Mecanismo de cura	82
4.4.1. Análise do processo de cura	84

4.4.1.1.	Diagramas de cura	84
4.4.1.2.	Diagrama de cura TTT	84
4.4.1.3.	Diagrama de cura CHT	87
4.4.1.4.	Diagrama de cura CTT	88
4.4.2.	Simulação do processo de cura	89
4.5.	Análise Experimental	90
4.5.1.	Procedimento	90
4.5.2.	Resultados	94
4.5.2.1.	Caso 1: efeito da intensidade de radiação	94
4.5.2.2.	Caso 2: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado	97
4.5.2.3.	Caso 3: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster	102
4.5.2.4.	Caso 4: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas epóxicas	104
4.5.2.5.	Caso 5: efeito do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado no processo de cura	105
4.5.2.6.	Caso 6: Efeito da adição de iniciador radicalar sobre o processo de cura de resinas epóxicas	108
4.5.2.7.	Caso 7: Cura de sistemas poliéster-viniléster	111
4.5.2.8.	Caso 8: Cura de sistemas poliéster-epóxica	113
4.5.2.9.	Sistemas híbridos resinas epóxicas-poliéster reforçados	115
4.6.	Comportamento reológico	117
4.6.1	Análise reológica	118
4.7.	Conclusões	126
4.8.	Referências	127

CAPÍTULO 5: Conclusões e trabalhos futuros

5.1.	Conclusões	133
5.2.	Trabalhos Futuros	136

Lista de Abreviaturas

3D: Três Dimensões

3DP: Impressão Tridimensional

ABS: Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

ASCII: Código Americano Standard para Intercâmbio de Informação

CAD: Desenho Assistido por Computador

CAM: Fabricação Assistida por Computador

CCD: Dispositivo de Carga Acoplado

CHT: Diagrama de Transformação por Aquecimento Contínuo

CNC: Controlo Numérico Computorizado

CTT: Diagrama de Transformação Conversão-Temperatura

FDM: Modelação por Fusão e Deposição

LOM: Construção de Objectos por Camadas

NC: Controlo Numérico

SL: Estereolitografia

SLA: Equipamento de Estereolitografia

SLI: Fatiamento

SLS: Sinterização Selectiva por Laser

STL: Ficheiro Formato Estereolitográfico

TTT: Diagrama Isotérmico de Transformação Tempo-Temperatura

UV: Radiação Ultravioleta

Índice de Figuras

Figura 1.1: Etapas para produção de componentes cerâmicos ou metálicos utilizando técnicas estereolitográficas	7
Figura 2.1: Modelo CAD 3D e correspondente formato STL.	19
Figura 2.2: Ficheiro STL em ASCII (as coordenadas dos vértices dos triângulos e da normal são genericamente representadas por x y z)	20
Figura 2.3: Processo de seccionamento.	21
Figura 2.4: Fabricação por adição sucessiva de camadas.	21
Figura 2.5: Processo SLS.	22
Figura 2.6: Processo LOM.	25
Figura 2.7: Processos FDM.	28
Figura 2.8: Processo 3DP	30
Figura 2.9: Sistema de construção descendente	32
Figura 2.10: Sistema de construção ascendente	33
Figura 2.11: Componentes obtidos por micro-estereolitografia - a) Micro-Turbina; b) Engrenagem com dentes helicoidais (Bertsch et al, 1999)	37
Figura 2.12: Processo de construção com superfície constrangida	39
Figura 2.13: Processo de construção com superfície livre	39
Figura 2.14: Processo de micro-estereolitografia integrante	41
Figura 3.1: Estrutura química do Poliéster insaturado.	50
Figura 3.2: Estrutura química do anidrido de ftálico	51
Figura 3.3: Estrutura química do ácido isoftálico	51
Figura 3.4: Estrutura química da resina.	53
Figura 3.5: Estrutura química do grupo epoxídico	54

Figura 3.6: Estrutura química típica de resinas epóxicas	56
Figura 3.7: Estrutura química do viniléster	57
Figura 3.8: Mecanismo de foto-polimerização por UV	59
Figura 3.9: Interação entre Luz e Foto-iniciador	59
Figura 3.10: Espectro de radiação electromagnética (Campos, 2005)	60
Figura 3.11: Comparação entre o espectro de diferentes tipos de lâmpadas de UV (lâmpadas de Hg, lâmpadas de Ga, lâmpadas de Pb, lâmpadas de Fe)	62
Figura 3.12: Representação química do foto-iniciador Irgacure 651	64
Figura 3.13: Espectro de absorção do foto-iniciador Irgacure 651 (% em Acetonitrilo).	64
Figura 3.14: Estrutura química do foto-iniciador Irgacure 250	65
Figura 3.15: Espectro de absorção do foto-iniciador Irgacure 250 (% em Acetonitrilo)	65
Figura 4.1: Mecanismo de cura. a) resina líquida (monómeros); b) e c) crescimento das cadeias poliméricas; d) polímero reticulado (Rubio, 2002)	82
Figura 4.2: Diagrama de cura TTT generalizado para sistemas termoendurecíveis	85
Figura 4.3: Diagrama de cura CHT generalizado para sistemas termoendurecíveis	87
Figura 4.4: Diagrama de cura CTT generalizado para sistemas termoendurecíveis	88
Figura 4.5: a) Modelo CAD b) Dispositivo fabricado para o processo de cura	91
Figura 4.6: Variação da intensidade de radiação com a profundidade de penetração para amostras contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651. Intensidade máxima de radiação à superfície de 10 mW/cm ²	92
Figura 4.7: Variação da intensidade de radiação com a profundidade de penetração para amostras contendo diferentes concentrações de foto-iniciador	

Irgacure 651. Intensidade máxima de radiação à superfície de 20 mW/cm ²	92
Figura 4.8: Caso 1: Variação da fracção de material curado vs tempo de cura para diferentes intensidades de radiação	95
Figura 4.9: Influência do tempo e intensidade de radiação sobre o processo de cura	96
Figura 4.9 (Cont.): Influência do tempo e intensidade de radiação sobre o processo de cura	97
Figura 4.10: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a 0,42 mW/cm ²	98
Figura 4.11: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a 0,64 mW/cm ²	99
Figura 4.12: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a 0,97 mW/cm ²	99
Figura 4.12 (Cont.): Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a 0,97 mW/cm ²	100
Figura 4.13: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a 2,24 mW/cm ²	100
Figura 4.14: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura	101
Figura 4.15: Caso 3- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster irradiadas a 2,24 mW/cm ²	102
Figura 4.15 (Cont.): Caso 3- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster irradiadas a 2,24 mW/cm ²	103
Figura 4.16: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura	103
Figura 4.16 (Cont.): Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura	104

Figura 4.17: Caso 4- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas epóxicas irradiadas a 2,24 mW/cm ²	105
Figura 4.18: a) Estrutura morfológica tipo coral características de resinas de poliéster insaturado muito diluídas. b) Estrutura morfológica compacta característica de resinas de poliéster insaturado pouco diluídas	107
Figura 4.19: Efeito do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado sobre o processo de cura. Amostras contendo 3% foto-iniciador e curadas a 2,24 mW/cm ²	107
Figura 4.20: Comparação da cinética de cura para resinas de poliéster insaturado com diferentes graus de diluição, curados a 2,24 mW/cm ² . Influência do tempo e da percentagem de Estireno sobre o processo de cura	108
Figura 4.21: Caso 6: Efeito da adição de iniciador radicalar sobre o processo de cura de resinas epóxicas contendo 3% de iniciador catiónico	109
Figura 4.22: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.	109
Figura 4.22(Cont.): Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.	110
Figura 4.23: Caso 6: Efeito da concentração de iniciador catiónico sobre o processo de cura de resinas epóxicas contendo 3% de iniciador radicalar	110
Figura 4.24: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura	111
Figura 4.25: Caso 7: Cura de misturas contendo diferentes proporções poliéster-viniléster e 3% de foto-iniciador	112
Figura 4.26: Influência do tempo e da percentagem de poliéster Insaturado sobre o processo de cura	113

Figura 4.27: Caso 8: Cura de misturas contendo diferentes proporções poliéster-epóxicida e 3% de foto-iniciador catiónico e 2% radicalar	114
Figura 4.28: Influência do tempo e da percentagem de poliéster Insaturado sobre o processo de cura	115
Figura 4.29: Amostra de material curado com carga de Carboneto de Tungsténio de granulometria 6 μm	116
Figura 4.30: Amostras de material curado com carga de Carboneto de Tungsténio de diferentes granulometrias. Amostras 5 e 6 (granulometria de 2,5 μm) e amostras 9 e 10 (granulometria de 6 μm)	117
Figura 4.31: Reómetro de pratos cilíndricos concêntricos da marca Streestech (viscosidades a variar de 0.1 a 106 Pa.s)	117
Figura 4.32: Influência da frequência na viscosidade de diferentes sistemas poliméricos	119
Figura 4.33: Influência da adição de 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm , 0,8 μm) na viscosidade de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxicida	120
Figura 4.34: Influência da adição de 60% em peso de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 μm) na viscosidade de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxicida	120
Figura 4.35: Influência do aumento da temperatura na viscosidade de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm)	121
Figura 4.36: Influência da frequência no módulo conservativo para diferentes sistemas poliméricos	122
Figura 4.37: Influência da adição de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm , 0,8 μm) no módulo conservativo para sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster	

insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%	122
Figura 4.38: Influência da adição de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 μm) no módulo conservativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%	123
Figura 4.39: Influência do aumento da temperatura no módulo conservativo de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm)	123
Figura 4.40: Influência da frequência no módulo dissipativo para diferentes sistemas poliméricos	124
Figura 4.41: Influência da adição de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm , 0,8 μm) no módulo dissipativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%	124
Figura 4.42: Influência da adição de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 μm) no módulo dissipativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%	125
Figura 4.43: Influência do aumento da temperatura no módulo dissipativo de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungsténio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm)	125

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Principais vantagens e desvantagens do processo SLS	24
Tabela 2.2- Principais vantagens e desvantagens do processo LOM	27
Tabela 2.3 - Principais vantagens e desvantagens do processo FDM	29
Tabela 2.4- Principais vantagens e desvantagens do processo 3DP	31
Tabela 2.5- Principais vantagens e desvantagens do processo SLA	35
Tabela 2.6. Características dos primeiros sistemas de fabricação com superfície estrangida.	38
Tabela 2.7. Características dos primeiros sistemas de fabricação com superfície livre.	40
Tabela 2.8- Análise comparativa dos principais processos de prototipagem rápida	42
Tabela 3.1 Comparação entre sistemas Radicalares e sistemas Catiónicos	49
Tabela 3.2. Principais propriedades da resina Crystic 272	54
Tabela 3.3- Principais propriedades da resina EC 130 LV	55
Tabela 3.4- Principais propriedades da resina Dion 9100	58
Tabela 3.5- Valores do espectro da radiação electromagnética da luz visível	61
Tabela 3.6- Tipos de radiação UV e respectivos valores do espectro	61
Tabela 4.1- Resultados experimentais	116

CAPÍTULO 1:

Introdução

1.1. Introdução

Nos últimos anos fruto do aumento da exigência dos consumidores e de novas imposições dos mercados internacionais, o processo de desenvolvimento de um produto sofreu uma profunda alteração com o objectivo de dar resposta à necessidade crescente de produtos mais complexos e de maior qualidade assim como da necessidade dos produtos serem lançados no mercado de forma cada vez mais rápida (Carrillo e Franza, 2006). Em alguns sectores industriais as exigências do mercado são de tal maneira elevadas que o tempo de vida de um produto chega a ser inferior ao seu tempo de desenvolvimento. De modo a permitir uma resposta mais eficaz por parte das empresas tem sido propostas várias metodologias de trabalho e desenvolvidas novas tecnologias. Uma destas tecnologias é a prototipagem rápida que ao produzir modelos por adição de material permite a produção rápida de protótipos independentemente da sua complexidade (Chua *et al*, 2003). A prototipagem rápida assenta na previa definição de modelos CAD 3D (ver Capítulo 2) e permite a materialização de conceitos numa fase inicial do processo de desenvolvimento de um produto possibilitando deste modo a melhoria estética e funcional do produto, a detecção de eventuais erros de projecto numa fase inicial e o envolvimento dos diversos *actores* (designers, engenheiros, orçamentistas, comerciais, clientes) no processo de desenvolvimento, que embora falando *linguagem* distintas fruto de formações e experiências igualmente distintas têm no protótipo um meio unificador de discussão. A utilização da prototipagem rápida constitui desta forma uma importante ferramenta facilitadora da implementação de metodologias de engenharia concorrente cujo o objectivo é (Tan e Vonderembse, 2005; Lima, 2003):

- Diminuição do tempo de desenvolvimento de um produto.
- Melhoria da competitividade.

- Redução de custos.
- Melhoria da qualidade dos produtos.
- Redução de desperdícios.
- Promoção do espírito de equipa.
- Aumento da flexibilidade e versatilidade da empresa na resposta às exigências exteriores.

Para além da importância que a prototipagem rápida representa na fase do desenvolvimento conceptual de um produto, esta é ainda uma importante tecnologia de suporte à fase de engenharia através da fabricação rápida de ferramentas. Este conceito compreende duas técnicas distintas (Cheah *et al*, 2002; Rosochowski e Matuszak, 2000):

- Técnicas directas de fabricação rápida de ferramentas, em que tecnologias de prototipagem rápida são utilizadas para produzir directamente ferramentas metálicas.
- Técnicas indirectas de fabricação rápida de ferramentas, em que as tecnologias de prototipagem rápida são utilizadas para produzir pré-formas (masters) destinadas à produção de ferramentas.

Dependendo do número de peças a obter com as ferramentas produzidas pelas técnicas anteriormente referidas, estas classificam-se em (Ferreira e Mateus, 2003; Rosochowski e Matuszak, 2000):

- Ferramentas para pequenas séries (*soft tooling*) quando a ferramenta é capaz de produzir, em média até 30 peças.

- Ferramentas de transição (*bridge tooling*) quando a produção se situa entre 30 a 1000 peças.
- Ferramentas para séries médias (*hard tooling*) quando a produção é superior a 1000 peças.

Uma característica importante atribuída a alguns processos de fabricação rápida de ferramentas é a possibilidade de se incorporarem canais de refrigeração em conformidade com a geometria da cavidade moldante (*conformal cooling channels*) o que permite que sistema de refrigeração seja mais bem balanceado e eficiente (Dimla *et al*, 2005).

De entre as tecnologias de prototipagem rápida existentes a estereolitografia é actualmente uma das mais importantes tanto do ponto de vista comercial como do ponto de vista de investigação. Apesar dos desenvolvimentos mais recentes terem permitido melhorar substancialmente a precisão deste equipamentos e as propriedades mecânicas e a qualidade dos protótipos produzidos, a estereolitografia ou de forma mais geral os processos estereolitográficos (ver Capítulo 2) encontram-se ainda numa fase inicial de desenvolvimento sendo por isso necessário um extenso trabalho de investigação que permita, por exemplo o desenvolvimento de:

- Novas formulações poliméricas.
- Modelos matemáticos precisos e de fácil implementação possibilitando a selecção óptima de parâmetros de fabricação.
- Sistemas optimizados e versáteis que possibilitem a fabricação de macro e micro componentes de forma mais económica.

Com o presente trabalho de investigação pretendeu-se estudar de forma detalhada um conjunto alargado de sistema poliméricos (radicalares, catiónicos e híbridos,

ver Capítulos 3 e 4) e a influência da intensidade de radiação e da concentração de iniciador sobre o processo de cura de tais sistemas. Este estudo permitiu a identificação de composições mais optimizadas e eficientes do ponto de vista energético e caracterizadas por curas mais localizadas, o que é particularmente importante para novos domínios de utilização de processos estereolitográficos como seja a micro-estereolitografia. Uma importante limitação dos actuais processos estereolitográficos é a capacidade de produção directa de componentes cerâmicos ou metálicos. A estratégia mais adequada para a produção de tais componentes compreende a cura de resinas altamente reforçadas, a eliminação, após obtenção do componente, do ligante polimérico e a sua eventual infiltração para melhoria das propriedades mecânicas e densidade, tal como se indica na Figura 1.1. A utilização de resinas altamente reforçadas em aplicações estereolitográficas apresentam um conjunto de implicações (aumento da viscosidade e conseqüente aumento do tempo de deposição de cada camada e do tempo de fabricação, fenómenos de difracção de radiação que condicionam o tempo e a precisão do processo de cura) e que constituíram domínios em que o presente trabalho de investigação se centrou. Importa salientar igualmente que o estudo de resinas reforçadas em estereolitografia é bastante recente sendo poucos os grupos internacionais que sobre ele se debruçam e aqueles que o fazem concentram o seu trabalho de investigação no domínio das resinas reforçadas com partículas cerâmicas (Licciulli *et al*, 2005; Sun e Zhang, 2002).

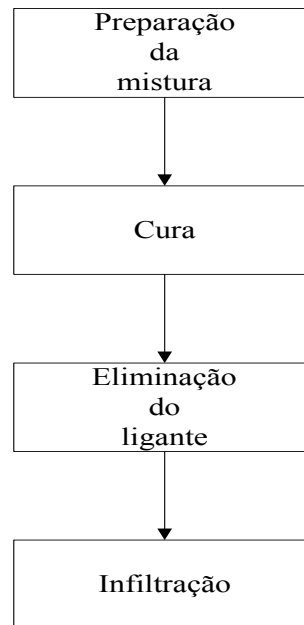


Figura 1.1: Etapas para produção de componentes cerâmicos ou metálicos utilizando técnicas estereolitográficas

1.2. Estrutura da tese

A tese encontra-se dividida em cinco capítulos que descrevem de forma detalhada o trabalho teórico e experimental desenvolvido. O primeiro capítulo introduz o tema de dissertação e apresenta os principais objectivos deste trabalho.

Capítulo 2: Processos de Prototipagem Rápida

Neste Capítulo faz-se uma revisão do estado da arte dos processos de prototipagem rápida actualmente existentes. Descrevem-se de forma geral os principais processos de prototipagem rápida indicando-se os materiais utilizados e as principais vantagens e desvantagens. Os processos estereolitográficos, que constituem a tecnologia de prototipagem rápida estudada neste trabalho de investigação, são analisados de forma detalhada.

A cada vez maior importância da utilização de protótipos físicos é igualmente discutida.

Capítulo 3: Materiais

Descrevem-se neste Capítulo os sistemas poliméricos utilizados, assim como os principais fenómenos associados à interação luz-matéria.

Capítulo 4: Mecanismos de cura e análise de resultados

A primeira abordagem, no desenvolvimento de um sistema polimérico, é reunir a informação adequada para descrever a cinética do processo de cura. Neste Capítulo descreve-se o mecanismo de cura de resinas termoendurecíveis apresentando-se alguns dos principais modelos teóricos desenvolvidos para o seu estudo. Apresentam-se igualmente um conjunto de resultados experimentais que quantificam o efeito da intensidade de radiação e a composição de sistemas poliméricos radicalares, catiónicos e híbridos com e sem reforço metálico, sobre o processo de cura. O comportamento reológico dos sistemas poliméricos estudados é igualmente analisado.

Capítulo 5: Conclusões e trabalhos futuros

Este Capítulo pretende fazer um sumário abrangente de toda a tese. O Capítulo começa com a apresentação das principais conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido e termina com a apresentação de propostas para trabalhos de investigação de desenvolvimento futuro.

1.3. Referências

Carrillo, J. E. e Franza, R. M. (2006) “Investing in product development and production capabilities: The crucial linkage between time-to-market and ramp-up time”, *European journal of Operational Research*, 171, 536-556.

Cheah, C. M., Chua, C. K., Lee, C. W., Lim, S. T., Eu, K. H: e Lin, L. T. (2002) “Rapid sheet metal manufacturing. Part 2: Direct rapid tooling”, *Int J Adv Manuf Technol*, 19, 510-515

Chua, C. K, Leong, K. F. e Lim, C. S. (2003) “Rapid Prototyping – Principles and Applications”, World Scientific Publishing, Singapura.

Dimla, D. E., Camilotto, M. e Miani, F. (2005) “Design and optimisation of conformal cooling channels in injection moulding tools”, *Journal of Materials Processing Technology*, 164/165, 1294-1300

Ferreira, J.C. e Mateus, A. (2003) “Studies of rapid soft tooling with conformal cooling for plastic injection moulding”, *Journal of Materials Processing Technology*, 142, 508-516

Licciulli, A., Corcione, C. E., Greco, A., Amicarelli, V. e Maffezzoli, A. (2005) “Laser stereolithography of ZrO₂ toughened Al₂O₃”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1581-1589

Lima, M. A. (2003) “ Organização de empresa baseada em princípios de engenharia concorrente para a indústria de moldes”, Tese de Mestrado, Universidade do Minho

Rosochowski, A. e Matuszak, A. (2000) “Rapid tooling: the state of the art”, *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 191-198

Sun, C. e Zhang, X. (2002) “The influences of the material properties on ceramic micro-stereolithography”, *Sensors and Actuators*, 101, 364-370

Tan, C. L. e Vonderembse, M. A. (2006) “Mediating effects of computer-aided design usage: From concurrent engineering to product development performance”, *Journal of Operations Management* (em impressão).

CAPÍTULO 2:

Processos de Prototipagem Rápida

2.1. Introdução

Devido ao aumento da complexidade dos produtos, a probabilidade de ocorrerem erros aumenta significativamente (Bullinger *et al*, 2000). A possibilidade de se criarem modelos computacionais numa fase inicial do desenvolvimento do produto permite que esses modelos possam ser utilizados pelos diferentes sectores de uma empresa, em processos de marketing, simulação, análise, optimização, etc. Os modelos computacionais do produto podem igualmente ser utilizados na criação de protótipos físicos que auxiliam o processo de desenvolvimento do produto assegurando que o que vai ser produzido corresponde exactamente ao que clientes, designers, engenheiros, etc., pretendem (Chua *et al*, 1999).

No processo convencional de desenvolvimento de um novo produto, os protótipos são feitos em geral por ferramentas definitivas a partir dos desenhos finais das peças e das ferramentas de produção (Kalpakjian e Schmid, 2000). Se na altura de produção dos protótipos se detectar algum erro de concepção torna-se necessário proceder às correcções convenientes, o que se irá traduzir em custos acrescidos e em possíveis atrasos no lançamento de novos produtos no mercado. Os protótipos produzidos nesta fase destinam-se essencialmente a tarefas de verificação e detecção de erros podendo ser executados em qualquer material e não necessitado possuir um grande rigor dimensional ou acabamento superficial. A prototipagem rápida ao permitir a detecção de erros de concepção numa fase inicial do processo de desenvolvimento, reduzindo os riscos associados ao lançamento de um novo produto no mercado, constitui uma importante ferramenta tecnológica para o desenvolvimento rápido de produto (Grimm, 2004).

A produção de protótipos na fase de desenvolvimento conceptual permite que a fase de engenharia se inicie quase em paralelo, reduzindo-se assim de forma significativa o tempo de desenvolvimento do produto. Deste modo as tecnologias de prototipagem rápida fornecem o suporte necessário para a adopção de uma

estratégia de engenharia simultânea ou concorrente (Tan e Vonderembse, 2006; Xu *et al*, 2006).

Neste Capítulo descrevem-se de forma geral os principais processos de prototipagem rápida indicando-se os materiais utilizados e as principais vantagens e desvantagens. Os processos estereolitográficos, que constituem a tecnologia de prototipagem rápida estudada neste trabalho de investigação, são analisados de forma detalhada.

2.2. Técnicas de Fabricação de Protótipos

Desde á várias décadas que protótipos de modelos físicos são comumente utilizados em engenharia em diversas aplicações como por exemplo análises estéticas, funcionais, preparação de ferramentas, etc. Actualmente existem três métodos para a obtenção de protótipos (Pham e Dimov, 2003; Chua *et al*, 2003):

- Método aditivo.
- Método substractivo.
- Método formativo.

O método aditivo, consiste, como o próprio nome indica, na obtenção de um modelo físico através da adição de sucessivas camadas de material. O método substractivo inicia-se com um bloco de material de dimensões superiores ao objecto final, sendo este obtido através da remoção do material em excesso. Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens, sendo o método substractivo relativamente independente do material a utilizar (o material pode ser muito duro, macio, denso, etc.), existindo no entanto um elevado desperdício de material. Existem igualmente certas limitações em termos das operações possíveis de realizar e das geometrias a obter.

O método aditivo pelo contrário não envolve qualquer desperdício de material. Contudo, a gama de materiais disponível para cada uma das tecnologias existentes

é reduzida, verificando-se igualmente uma elevada dependência das propriedades mecânicas dos protótipos produzidos com o processo de fabrico utilizado.

Desde os anos 1980, que a forma de obtenção de protótipos ou modelos físicos, sofreu uma elevada transformação, visto que até esta altura, a forma tradicional de obtenção, era através de protótipos realizados em madeira ou argila, feitos pela mão do homem, ou modelos metálicos realizados com o recurso a máquinas de controlo numérico (NC), controlo numérico computadorizado (CNC), torneamento, fresagem e maquinação por electroerosão. Tais processos fazem parte dos métodos considerados subtractivos, referidos anteriormente.

As máquinas ferramentas convencionais são amplamente utilizadas na obtenção de ferramentas para a produção de peças em série, estas ferramentas normalmente apresentam geometrias complexas, necessidade de uma elevada precisão dimensional (centésimos de milímetro) e geométrica, dureza, resistência ao desgaste e rigoroso acabamento superficial. A utilização deste tipo de tecnologias, tem como inconveniente um elevado desperdício de material, que em conjugação com a necessidade de utilização de ferramentas extremamente onerosas, programação de trajectórias de maquinação tridimensionais que requerem muito tempo de preparação assim como um grande conhecimento e perícia por parte do operador tornam estes processos demasiado dispendiosos no que concerne à produção de pequenas séries de modelos ou protótipos.

Outra dificuldade associada a estes processos é a impossibilidade de produção de objectos de configurações especiais. Efectivamente, os métodos convencionais são em geral usados para produzir objectos simétricos e objectos onde apenas o exterior é maquinado. Contudo, quando um dado objecto tem uma forma não usual ou características internas especiais, a maquinação torna-se mais difícil e frequentemente o objecto tem de ser dividido em segmentos para ser possível produzir. Em muitos casos, uma configuração particular do objecto não é possível devido às limitações impostas pela ferramenta.

Os métodos formativos constituem outra importante classe de tecnologias de fabrico, envolvendo processos como a fundição, moldação por injeção, moldação por compressão, etc.

Consequência das restrições referidas anteriormente, associadas à necessidade do ciclo de lançamento de um novo produto ser cada vez mais reduzido e da elevada exigência de consumidores que exigem produtos cada vez mais complexos e com um maior número de variantes, resultou no aparecimento e desenvolvimento de novas tecnologias de fabrico de protótipos a que se convencionou chamar de prototipagem rápida. Esta tecnologia permite a produção rápida de modelos físicos que permitem auxiliar equipas de engenheiros e projectistas de uma empresa em tarefas de visualização, análise ergonómica, montagem e teste de produtos, acelerando o processo de desenvolvimento, reduzindo custos e aumentando a qualidade do produto final.

2.3. Técnicas Aditivas de Prototipagem Rápida

2.3.1. Etapas associadas à fabricação de Protótipos

O termo prototipagem rápida designa um conjunto de tecnologias utilizadas para produzir objectos físicos de forma rápida a partir de um modelo tridimensional em CAD (Computer Aided Design), mediante a adição sucessiva de camadas bidimensionais (Chua *et al*, 1999). A natureza aditiva, destes processos, permite a obtenção de objectos com geometrias complexas muitas das quais não podem ser obtidas através de processos substractivos. Importa no entanto salientar, que as actuais tecnologias de prototipagem rápida não pretendem substituir nem substituirão num futuro próximo as tecnologias convencionais de fabrico utilizando métodos substractivos. Devem no entanto ser encaradas como uma opção adicional da gama de tecnologias disponível.

De acordo com Burns, um processo de prototipagem rápida deve verificar os seguintes critérios:

- Capacidade para produzir objectos sólidos de forma definitiva a partir de materiais no estado sólido ou líquido.
- Intervenção humana reduzida.
- Capacidade para produzir formas geométricas tridimensionais com elevado grau de complexidade.
- O processo não deve envolver a fabricação de novas ferramentas para cada forma diferente a ser gerada.
- Cada componente produzido deve constituir um único objecto e não uma montagem de partes de componentes, eliminando-se assim operações de junção, tais como, colagem, soldadura e rebitagem.

O interesse pelas tecnologias de prototipagem rápida traduz-se não só no número de sistemas vendidos que todos os anos têm aumentado, como também na diversidade de sectores que utilizam estas tecnologias e no número de tecnologias actualmente disponíveis ou em desenvolvimento. Os primeiros protótipos produzidos por prototipagem rápida apresentavam propriedades mecânicas inferiores aos materiais de engenharia normalmente utilizados. Actualmente fruto do grande desenvolvimento verificado, a propriedades mecânicas de alguns protótipos são já semelhantes às das peças obtidas convencionalmente. O grande desafio que actualmente se coloca consiste em produzir protótipos com a mesma qualidade ou qualidade superior às das peças produzidas convencionalmente, transformando-se desta forma progressivamente os actuais equipamentos de prototipagem rápida em equipamentos de produção rápida de peças utilizadas em aplicações finais.

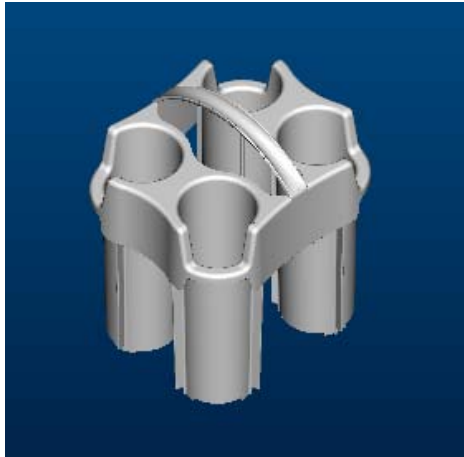
As técnicas de prototipagem rápida tem sido principalmente usadas para (Chua *et al*, 1999):

- Verificação física de modelos CAD previamente definidos.
- Análises de forma, ajustamento e funcionalidade.
- Apresentações de conceito e revisões de design.
- Fabricação rápida directa ou indirecta de ferramentas de produção.

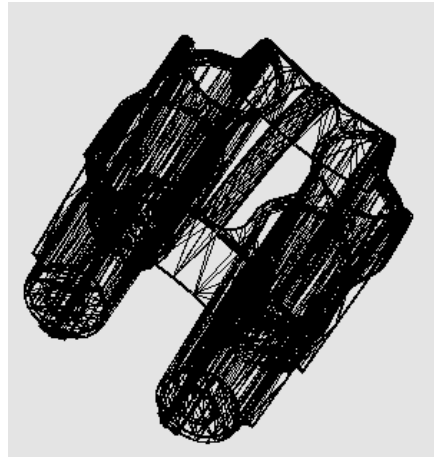
A cadeia de informação comum a todos os processos de prototipagem rápida compreende as seguintes etapas (Chua *et al*, 1999; Onuh e Yusuf, 1999):

- Criação do modelo CAD 3D.
- Transformação do modelo CAD num modelo intermédio em que as superfícies são descritas por uma rede de elementos triangulares (formato STL).
- Corte do modelo triangularizado em camadas (formato SLI).
- Construção física do protótipo.
- Limpeza e acabamento do protótipo.

A primeira fase de qualquer processo de prototipagem rápida consiste na definição de um modelo tridimensional num software CAD/CAM e dos suportes no caso de serem necessários. O modelo CAD deve constituir um volume sólido fechado de modo a permitir a construção com sucesso do protótipo. Uma vez definido o modelo CAD, este deve em seguida ser convertido num modelo formato STL (**STereo-Lithography**) em que as superfícies são descritas através de uma malha de triângulos semelhante a uma rede de elementos finitos (Figura 2.1).



Modelo CAD 3D



Formato STL

Figura 2.1: Modelo CAD 3D e correspondente formato STL.

Os ficheiros STL apresentam-se em dois formatos distintos (Ma *et al*, 2001):

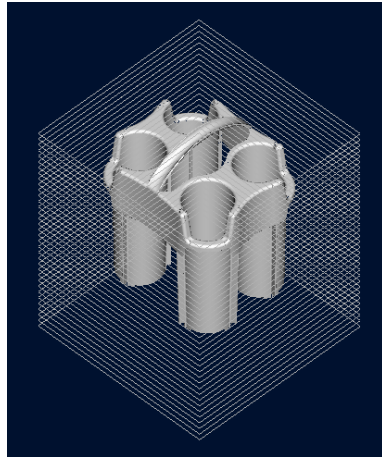
- Binário.
- ASCII (American Standard Code for Information Interchange).

Os ficheiros em ASCII (Figura 2.2) principiam sempre com a palavra *solid* e terminam com a palavra *endsolid* (Ma *et al*, 2001). Entre estas duas palavras é feita a definição dos triângulos através da especificação das coordenadas dos seus vértices. A normal exterior a cada triângulo é um vector unitário que no caso de não estar definido é gerado por forma automática pela maioria dos softwares existentes. Os ficheiros em binário constituem um espelho dos ficheiros em ASCII sendo no entanto mais pequenos do que estes. O formato binário utiliza inteiros e vírgulas flutuantes, sendo os primeiros 84 bites destinados ao cabeçalho ocupando a definição de cada triângulo 50 bites.

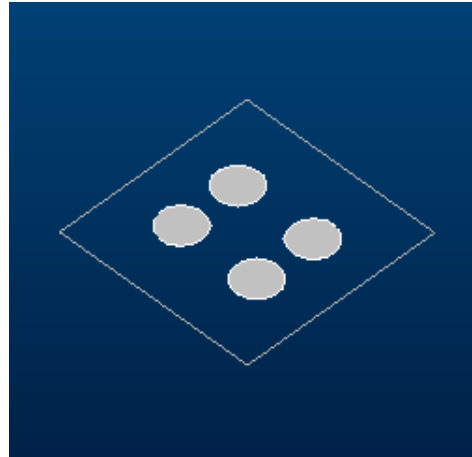
```
solid nome
facet normal x y z
  outer loop
    vertex x y z
    vertex x y z
    vertex x y z
  endloop
endfacet
endsolid nome
```

Figura 2.2: Ficheiro STL em ASCII (as coordenadas dos vértices dos triângulos e da normal são genericamente representadas por x y z)

Após a definição do ficheiro STL deve proceder-se à sua análise, validação e reparação, uma vez que a frequência com que os ficheiros STL são incorrectamente gerados é elevada sendo igualmente numerosos os erros possíveis de ocorrer (Yau *et al*, 2003; Ma *et al*, 2001). Obtido o modelo válido devem ser realizados sobre este um conjunto de operações adicionais. O modelo deve de ser orientado, operação de extrema importância pela influência que tem ao nível da qualidade superficial do modelo e do tempo de construção, e escalado na zona de trabalho do respectivo sistema de prototipagem rápida (Yang *et al*, 2001). O modelo STL é em seguida seccionado em finas camadas, slices (Figura 2.3), representando diferentes secções transversais do modelo e que constituem o chamado ficheiro SLI (Wu *et al*, 2004; Jun *et al*, 2001). A informação contida neste ficheiro vai posteriormente possibilitar a construção do modelo final (Figura 2.4).



Planos de seccionamento



Camada seccionada

Figura 2.3: Processo de seccionamento.

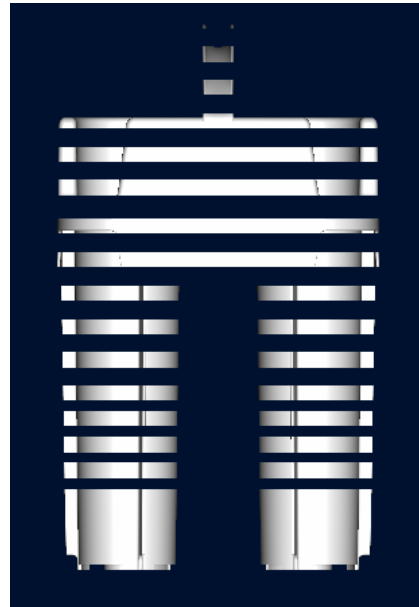
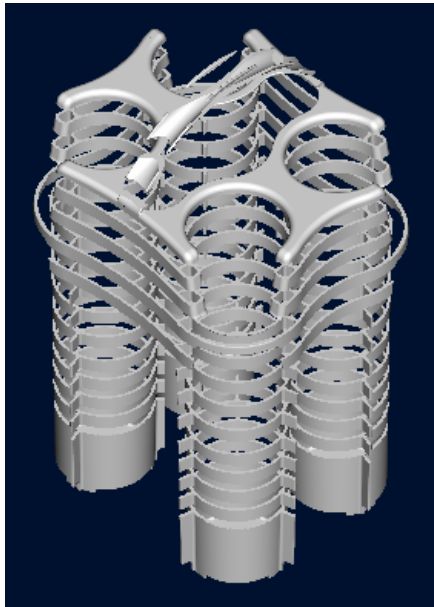


Figura 2.4: Fabricação por adição sucessiva de camadas.

Após a conclusão do processo de fabricação os protótipos devem sofrer operações de pós-processamento, nomeadamente remoção de suportes quando existem, limpeza, acabamento manual e pintura.

2.3.2. Principais Técnicas de Prototipagem Rápida

2.3.2.1. Processos de Sinterização

A sinterização selectiva por laser (SLS, Selective Laser Sintering) é um processo de protótipagem rápida, desenvolvido por Deckard (Deckard, 1986). Este processo (Figura 2.5) utiliza um laser de CO₂ de média potência (50 a 100 W) emitindo um feixe de radiação na gama do infravermelho com um comprimento de onda de 10.6 µm para selectivamente aquecer e fundir material em pó (Shi *et al*, 2004).

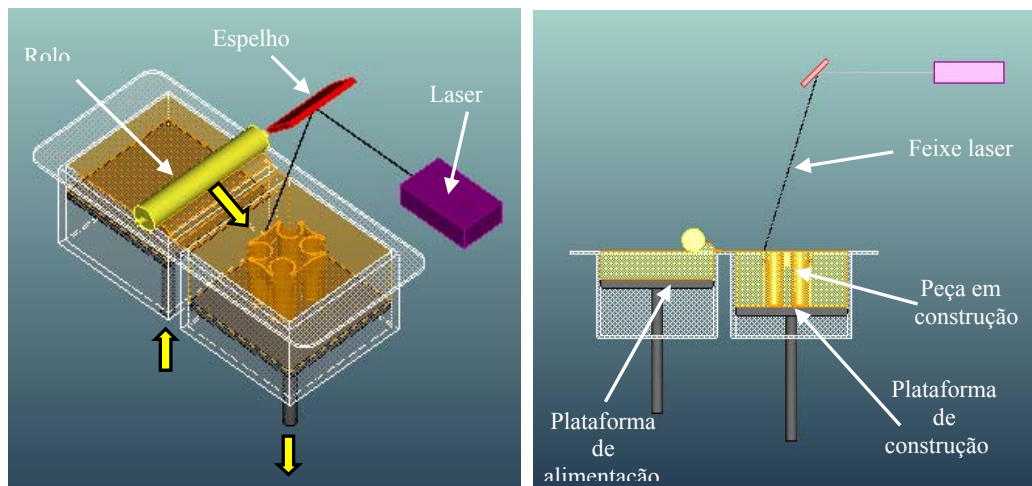


Figura 2.5: Processo SLS.

Dependendo do material em pó e das suas características de absorção espectral na gama do infravermelho, uma certa quantidade de energia fornecida pelo laser é transformada em calor (Kruth *et al*, 2003). De notar que a eficiência da interacção pó laser diminui quando as partículas de pó possuem dimensões superiores ao comprimento de onda do feixe laser utilizado. Esta energia promove a fusão das partículas de pó vizinhas, assim como a adesão de cada nova camada à camada sinterizada anteriormente. O material em pó é pré-aquecido a uma temperatura ligeiramente abaixo do seu ponto de fusão. O processo de sinterização é realizado numa câmara aquecida, com ambiente controlado, na presença de um gás inerte

(habitualmente nitrogénio), para evitar que as superfícies unidas sejam contaminadas por oxigénio e também o risco de combustão/ explosão. A concentração de oxigénio é mantida abaixo dos 2%.

O processo de construção é realizado por adição de finas camadas de pó. Após a colocação da primeira camada de material sobre a plataforma e a definição da secção transversal pretendida, a plataforma desce o equivalente à espessura da camada seguinte. A alimentação de material é feita por intermédio de um rolo mecânico. Após a sinterização de uma nova camada o processo repete-se até à conclusão do objecto pretendido. Uma vez concluído o processo de construção do objecto, este é retirado do interior do equipamento e sofre um conjunto de operações de pós-processamento. O material não sinterizado actua como suporte durante o processo de construção.

Uma vez que a sinterização envolve materiais em pó e mudanças de fase durante o processo de fabricação, as peças finais apresentam porosidade, menor densidade, estando sujeitas a fenómenos de contracção e empeno. A redução de densidade é um problema habitualmente resolvido através de operações de infiltração que consistem em mergulhar os modelos num banho infiltrante líquido que vai preencher os poros existentes entre as partículas por capilaridade. Os fenómenos de contracção e empeno são minimizados através da utilização de câmaras de construção aquecidas ou pela utilização de dois feixes coaxiais de diferente potência.

Os principais processos comerciais de sinterização utilizam os seguintes materiais (Kruth et al, 2003; Tolochko et al, 2003):

- Materiais poliméricos, quer amorfos como o policarbonato quer semi-cristalinos como as poliamidas.

- Materiais metálicos nomeadamente pó de níquel, bronze ou cobre sem qualquer ligante polimérico, ou pó metálico revestido com material polimérico.
- Materiais cerâmicos.

Dependendo da existência ou não de ligante a fusão pode ser parcial ou total. Os processos de sinterização ocorrem para pós revestidos com ligante polimérico, sendo nestes casos o calor fornecido pela radiação laser insuficiente para fundir toda a partícula de pó. Deste modo apenas o revestimento é fundido actuando como agente agregador entre as partículas não fundidas. Os processos de sinterização envolvendo mecanismos de fusão total utilizam lasers de elevada potência para a produção de peças de elevada densidade e boas propriedades mecânicas obtidas a partir de pós metálicos.

As principais vantagens e desvantagens do processo SLS são apresentadas na tabela 2.1

Tabela 2.1- Principais vantagens e desvantagens do processo SLS.

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Não são necessárias operações pós-cura das peças	Peças são porosas
Não são necessários suportes	Elevado tempo de aquecimento e arrefecimento da câmara de construção
Pode ser utilizado uma grande quantidade de materiais	Distorções e empenos
Possibilidade de empilhamento de várias peças para fabricação	Possibilidade de emissão de gases tóxicos que devem ser cuidadosamente removidos
Obtenção de peças de elevada resistência mecânica e térmica, próxima dos materiais equivalentes injectados	Consumo elevado de energia para sinterizar as partículas de material
	Fraco acabamento superficial

2.3.2.2. Processos de Laminagem

O processo de prototipagem por laminagem foi desenvolvido por Feygin (Feygin *et al*, 1997) que o patenteou sob a designação de Laminated Object Manufacturing (LOM). Neste processo os modelos são construídos por colagem e corte sucessivo de folhas, habitualmente de papel revestido na sua superfície inferior com um adesivo termo sensível. A alimentação da zona de construção é efectuada de forma contínua a partir de um rolo de material colocado num dos lados da máquina. Após a fase de alimentação um rolo pré aquecido comprime cada nova camada sobre a anterior promovendo a sua adesão. Em seguida um feixe de radiação infravermelha produzido por um laser de CO₂ de média potência (25 a 50 W) é utilizado para cortar o perímetro exterior correspondente à secção transversal do modelo. A área do material que rodeia o contorno do modelo é igualmente cortada em quadrados servindo de suporte às camadas seguintes (Figura 2.6). O laser deve ser cuidadosamente afinado para cortar exactamente a espessura de uma folha. No final do processo de construção obtém-se um paralelepípedo de material sendo o modelo revelado após uma operação de descubicagem.

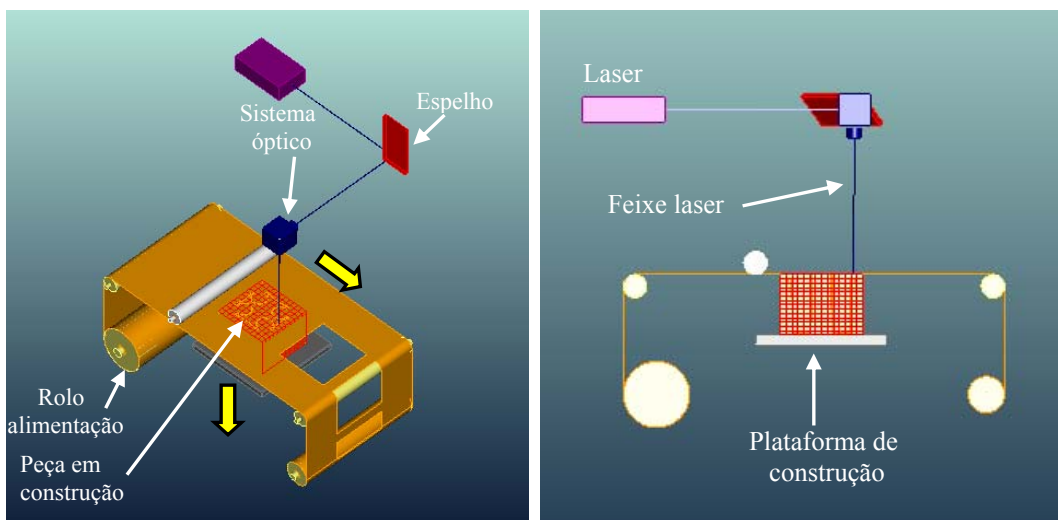


Figura 2.6: Processo LOM.

Após a obtenção do modelo este deve de ser imediatamente impermeabilizado com poliuretanos, resinas epoxídicas ou sprays de silicone, para prevenir a absorção de humidade por parte do material e aumentar a sua resistência mecânica e estabilidade dimensional. Os modelos apresentam uma precisão na ordem de $\pm 0,127$ mm, a espessura de camada varia entre 0.080 e 0.250 mm, sendo o valor standard 0.110mm.

O processo LOM permite a utilização de uma grande variedade de materiais possibilitando uma gama alargada de opções em termos de preço, propriedades químicas e mecânicas, durabilidade, etc. Os materiais de possível utilização são: papel, plásticos, cerâmicos, metais e compósitos (Klosterman *et al*, 1998).

Devido ao facto desta tecnologia não envolver qualquer transformação de fase, física ou química, e não requerer condições de fabricação especiais, o processo de construção pode ser interrompido momentaneamente e reinicializado sem sacrificio da qualidade da peça.

As principais vantagens e desvantagens do processo LOM são apresentadas na tabela 2.2.

Tabela 2.2- Principais vantagens e desvantagens do processo LOM.

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Não são necessários suportes	Possível deformação da laminação como resultado de tensões de origem térmica induzidas pelo laser
Ausência de deformações associadas a fenómenos de mudança de fase	Fraco acabamento superficial
Material barato e não tóxico	As peças com secções transversais finas apresentam baixa resistência mecânica
As peças podem ser lixadas e furadas	Os modelos absorvem humidade e não ser que a Superfície seja tratada
Não é necessária pós-cura	Necessidade de operações de descubicagem
Peças de grandes dimensões podem ser feitas rapidamente e de forma relativamente barata	Maquinabilidade limitada devido a possíveis fenómenos de delaminação
Possibilidade de utilização de produtos em LOM para a técnica de modelos perdidos	Grande desperdício de material
	Impossibilidade de construção de objectos ocos, como garrafas,
	Fraca precisão dimensional e resistência mecânica segundo a direcção de construção

2.3.2.3. Processos de extrusão

O processo de prototipagem por extrusão foi concebido por Crump (Crump, 1989) que o patenteou sob a designação de Fused Deposition Modelling (FDM). Este processo consiste na extrusão de finos filamentos de termoplástico aquecidos ligeiramente acima da sua temperatura de fusão (Ahn *et al*, 2004). O material fundido é em seguida extrudido através de uma cabeça robotizada e depositado no local pretendido com auxílio de um controlador computadorizado (Figura 2.7).

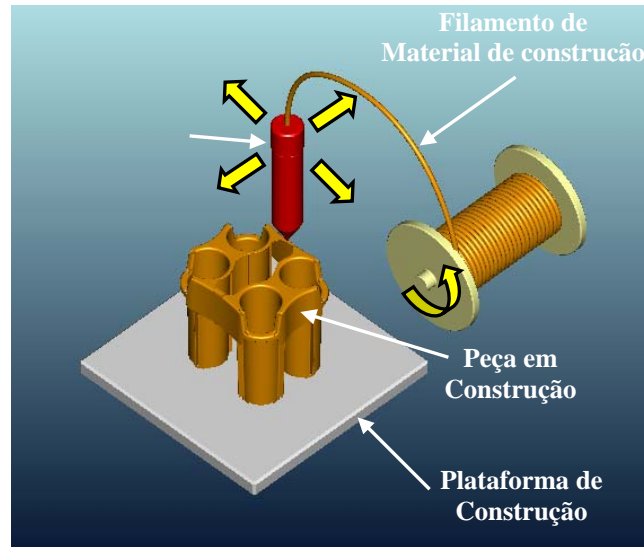


Figura 2.7: Processos FDM.

O processo de construção ocorre numa câmara aquecida de modo a minimizarem-se contracções do material.

Durante o processo de construção é necessário produzirem-se suportes estruturais utilizando-se para tal um bico de extrusão adicional que deposita cera solúvel em água permitindo assim a fácil remoção dos suportes durante operações de acabamento. Os principais materiais de construção de protótipos utilizados neste processo são o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), grade termoplástico de ABS para aplicações médicas, policarbonato, polifenilsulfonas, poliéster, poliamidas, elastómeros, cera para fundição por modelos perdidos e ceras maquináveis, etc. O ABS é o material mais utilizado, permitindo a obtenção de protótipos funcionais devido à sua resistência ao impacto, tenacidade, estabilidade a diferentes temperaturas e resistência química (Ahn *et al*, 2004; Rodriguez *et al*, 2003).

O processo FDM permite a substituição dos bicos de extrusão, fornecendo diâmetros de filamento distintos. Contudo, esta substituição não é automática.

Alguns dos principais parâmetros possíveis de serem controlados no processo são: espessura da camada, espessura do filamento e espaçamento entre filamentos depositados.

As principais vantagens e desvantagens do processo FDM são apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Principais vantagens e desvantagens do processo FDM.

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Fabricação de peças que podem ser utilizadas em testes funcionais	Necessidade de suportes estruturais
Possibilidade de mudança de materiais produzindo-se peças multi-material e multicolor	O processo é lento em modelos com grande massa
Não existe qualquer exposição a materiais tóxicos ou lasers	Os modelos têm pouca resistência na direcção vertical
O equipamento pode ser facilmente montado e usado em ambiente de escritório	Fraco acabamento superficial
	A precisão do processo não é muito alta
	Flutuações de temperatura durante o processo pode levar à delaminação

2.3.2.4. Processos de Impressão Tridimensional (TDP)

O processo de impressão tridimensional compreende duas estratégias distintas de construção (Lewis, 2002; Bártolo, 2001; Carrión, 1997):

- Construção por deposição selectiva de ligante
- Construção por deposição selectiva de um jacto de partículas

A primeira estratégia de fabricação é actualmente comercializada pela empresa 3DSsystems utilizando tecnologia das impressoras a jacto de tinta. Neste processo

vários jactos de ceras poliméricas previamente fundidas são utilizados para a produção muito rápida de protótipos conceptuais. O processo requer suportes estruturais, produzidos utilizando-se a mesmo material do protótipo, e os protótipos são bastante frágeis. Na segunda estratégia de construção (Figura 2.8), desenvolvida por Sachs (Sachs *et al*, 1993), utiliza um jacto de material aglutinante sobre camadas de pós metálicos ou cerâmicos para produzir os protótipos. Durante o processo de construção o material não agregado desempenha um papel importante como suporte (Carrión, 1997). Após a conclusão do processo de construção o pó não ligado é removido, as peças são limpas e sujeitas a operações de sinterização visando aumentar a sua resistência mecânica (Yoo *et al*, 1995). Materiais como o amido, aços inoxidáveis, aço ferramenta, e óxido de alumínio são comumente utilizados (Gans *et al*, 2004). A sílica coloidal é utilizada como ligante para materiais cerâmicos e ligantes orgânicos do tipo látex coloidal para materiais metálicos.

As principais vantagens e desvantagens do processo 3DP são apresentadas na Tabela 2.4

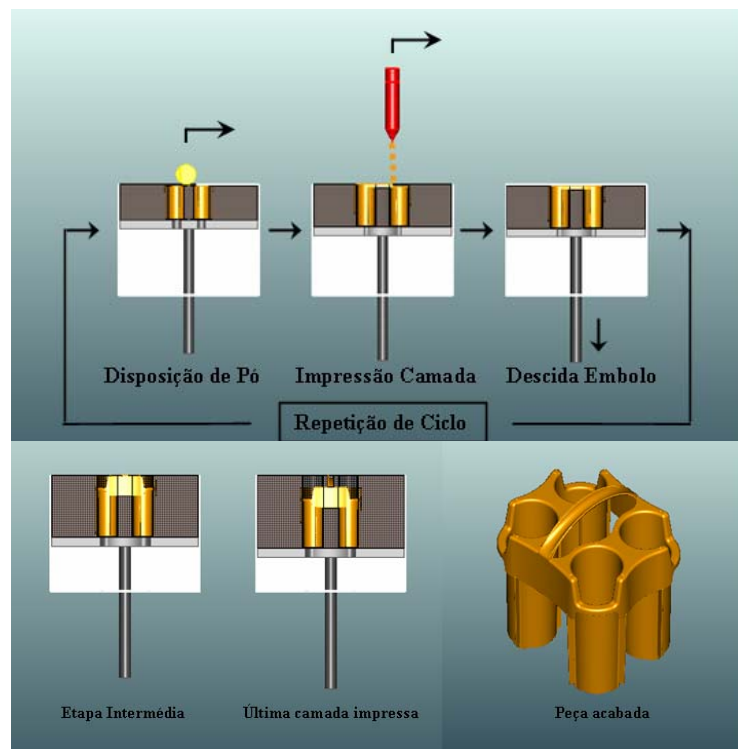


Figura 2.8: Processo 3DP.

Tabela 2.4- Principais vantagens e desvantagens do processo 3DP.

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Baixos tempos de construção	Reduzida dimensão dos protótipos
Materiais baratos e não tóxicos	Fraco acabamento superficial
Verdadeiro equipamento desktop	

2.3.2.5. Processos Estereolitográficos

Os processos estereolitográficos compreendem:

- Processos macro-estereolitográficos
- Processos micro-estereolitográficos

Os processos macro-estereolitográficos envolvem mecanismos de:

- Irradiação directa
- Irradiação por máscara

2.3.2.5.1. Processos de irradiação directa

Os processos de irradiação directa vulgarmente designados por estereolitografia envolvem a construção de modelos físicos através de um processo de solidificação ponto por ponto de resinas líquidas. As principais estratégias de construção desenvolvidas neste domínio são (Jardini *et al*, 2004; Bártolo *et al*, 2004; Bártolo e Mitchell, 2003):

- Estereolitografia por ultravioletas (estereolitografia convencional).
- Estereolitografia por infravermelhos.
- Estereo-termo-litografia.

2.3.2.5.1.1. Estereolitografia por ultravioletas

O processo de estereolitografia por ultravioletas foi desenvolvido por Hull (Hull, 1986). Actualmente, este processo consiste num computador que serve de unidade de controlo do equipamento, numa tina contendo uma resina de termoendurecível no estado líquido, numa plataforma de trabalho móvel, num laser emitindo no domínio dos ultravioletas e num sistema óptico para dirigir o feixe de radiação. Existem igualmente duas diferentes estratégias de construção dos modelos:

- Sistemas de construção descendente (Figura 2.9).
- Sistemas de construção ascendente (Figura 2.10).

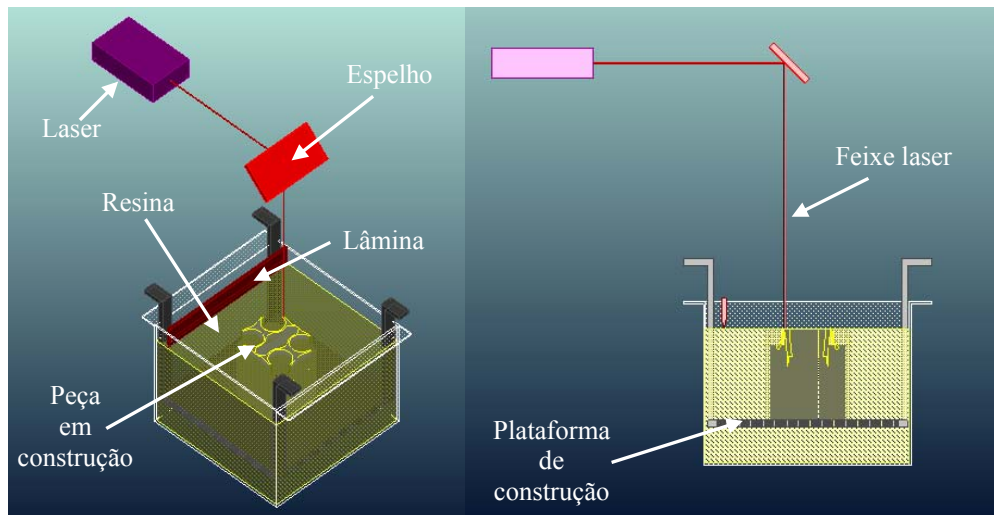


Figura 2.9: Sistema de construção descendente.

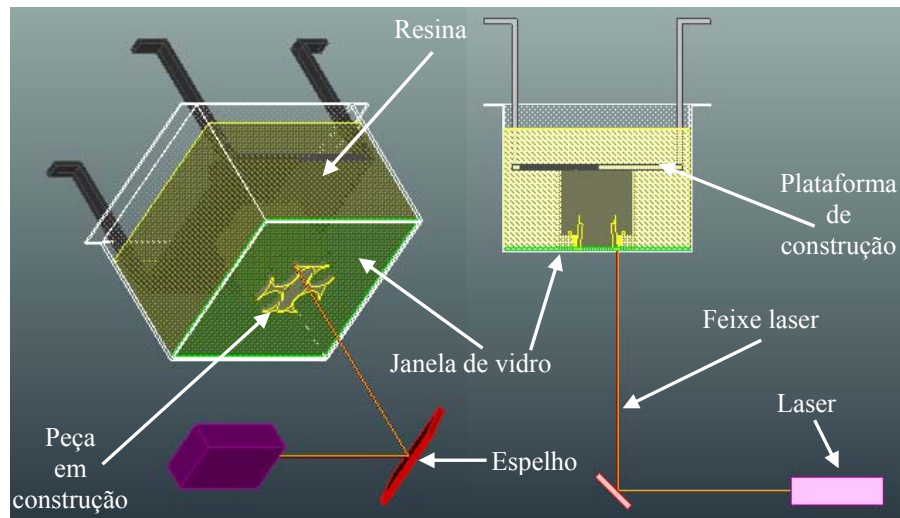


Figura 2.10: Sistema de construção ascendente.

No caso dos sistemas descendentes e de acordo com as especificações do ficheiro formato SLI o laser varre a superfície da resina líquida solidificando uma camada correspondente a uma dada secção transversal do objecto. Após a construção desta camada a plataforma elevatória desce uma distância correspondente à espessura da camada seguinte repetindo-se em seguida todo o processo. Estes sistemas requerem a existência de um nivelador que reduz as tensões superficiais do modelo e estabiliza a superfície da resina líquida minimizando o tempo de processamento de cada camada.

Os sistemas de construção ascendente possuem uma plataforma que sobe após a construção de cada camada uma distância igual à espessura da camada seguinte pelo que o laser irradia a superfície inferior da resina através de uma janela em vidro posicionada na base da tina. Esta janela garante a uniformização e regularidade da espessura de cada camada, eliminando a necessidade de nivelador.

Durante o processo de construção e para além da definição do modelo físico é em geral necessário a definição de suportes estruturais uma vez que o fabrico do modelo é efectuado no meio líquido. Estes, para além de suportarem convenientemente as camadas que se encontram em suspensão são também utilizados para fixar o modelo ao elevador, evitando a sua construção directa sobre

a plataforma de trabalho possibilitando a sua remoção sem danificação. Os suportes estruturais permitem igualmente compensar desalinhamentos angulares existentes entre a plataforma de trabalho e a superfície da resina. Actualmente os suportes estruturais são automaticamente projectados de forma optimizada e construídos em simultâneo com o protótipo.

Após a construção do modelo físico este é retirado da plataforma de construção e os suportes são removidos. Como os modelos não se encontram totalmente curados, quer devido às técnicas de varrimento utilizadas, quer devido a fenómenos químicos e físicos associados ao processo de solidificação os modelos devem sofrer operações adicionais de pós-cura, através da sua exposição a uma intensa radiação ultravioleta, calor ou por imersão num banho químico contendo um agente acelerador da reacção de solidificação. Consequência da insuficiente polimerização ocorrida durante a primeira fase de construção são frequentes fenómenos de contracção, distorção e empenos decorrentes de variações de densidade da resina e mecanismos de relaxação, difusão e evaporação de compostos de baixo peso molecular. Na medida em que as reacções de solidificação de resinas termoendurecíveis são fortemente exotérmicas pode ser gerada durante as operações de pós-cura uma grande quantidade de calor contribuindo para fenómenos adicionais de contracção e empeno (Bártolo, 2001).

As principais vantagens e desvantagens do processo SLA são apresentadas na Tabela 2.5

Tabela 2.5- Principais vantagens e desvantagens do processo SLA.

<u>Vantagens</u>	<u>Desvantagens</u>
Obtenção de peças de geometrias complexas	Necessidade de suportes estruturais
Boa precisão dimensional	Contracções e empenos dos modelos obtidos
Obtenção de peças com muito bons detalhes	Utilização de materiais tóxicos
Muito bom acabamento superficial	Elevado custo das resinas
Obtenção de modelos parcialmente ocos, reduzindo o seu custo de produção e permitindo a sua utilização em fundição por modelos perdidos	Necessidade de pós-cura

2.3.2.5.1.2. Estereolitografia por Infravermelhos

O processo de estereolitografia por infravermelhos consiste na utilização de radiação infravermelha produzida por um laser de CO₂ para curar resinas contendo determinadas percentagens de termo-iniciador (Jardini *et al*, 2004; André *et al*, 1985). O controlo da zona de cura é feito através da adição de determinadas quantidades de sílica, agente absorvedor de calor (Jardini *et al*, 2003). Do ponto de vista económico este processo é mais vantajoso do que a estereolitografia convencional dada a substituição do laser ultravioleta.

2.3.2.5.1.3. Estereo-Termo-Litografia

O conceito estereo-termo-litografia foi desenvolvido por Bártolo (Bártolo, 2001) e utiliza simultaneamente efeitos térmicos (produzidos por exemplo por radiação infravermelha) e radiação ultravioleta, para iniciar o processo de cura de uma resina termoendurecível contendo pequenas quantidades de termo-iniciador e foto-iniciador. A concentração de ambos os iniciadores é criteriosamente seleccionada, de modo a se evitar qualquer mecanismo de polimerização, devido apenas aos efeitos em separado da temperatura e da radiação ultravioleta. Contudo

na zona de intersecção dos dois efeitos a população de espécies iniciadoras da reacção de polimerização é suficientemente elevada para iniciar a reacção. Por outro lado o aumento de temperatura produzido por acção da radiação infravermelha é utilizado para desencadear as reacções de polimerização termo iniciadas mas também para acelerar todo o processo de cura. As principais vantagens da estereo-termo-litografia, relativamente aos processos anteriormente descritos são maior rapidez de construção, melhor qualidade das peças produzidas, melhor controlo do processo de cura. Este processo tem vindo a ser desenvolvido no sentido de poder vir a possibilitar a construção de modelos, esculpindo-os no interior da tina contendo a resina, o que o transformará num verdadeiro sistema tridimensional de construção, isto é os modelos deixam de ser construídos por camadas. Deste modo, para além de se reduzir o chamado efeito de escada que hoje se observa em nos modelos obtidos por estereolitografia, elimina-se também o processo de deposição e estabilização de camadas que em algumas aplicações estereolitográficas representa mais de metade do tempo total de fabricação.

2.3.2.5.2. Processos de irradiação por máscara

Os processos de irradiação por máscara inicialmente propostos por Fudim (Fudim, 1987, 1998) e Pomerantz (Pomerantz *et al*, 1987a,b), consistem na utilização de uma máscara (imagem negativa da secção transversal desejada) produzida por técnicas xerográficas, interposta entre uma lâmpada de ultravioletas e a camada de resina que se pretende polimerizar. Deste modo, consegue-se polimerizar cada camada com uma única exposição luminosa. No entanto estes processos são menos eficientes do ponto de vista energético que os processos de irradiação directa, existindo igualmente evidências experimentais que mostram que a radiação monocromática produzida por lasers solidifica de forma mais uniforme camadas espessas de resina.

2.3.2.6. Micro-estereolitografia

A micro-estereolitografia corresponde a uma evolução dos processos estereolitográficos visando a obtenção de micro-componentes (Figura 2.11).

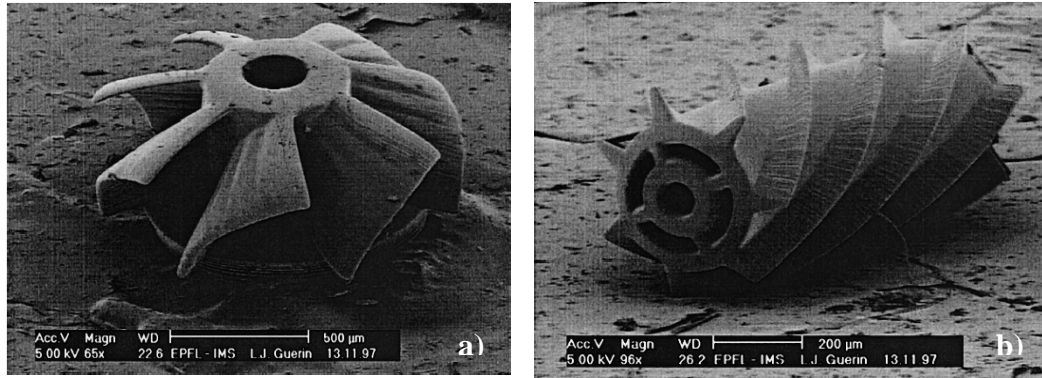


Figura 2.11: Componentes obtidos por micro-estereolitografia - a) Micro-Turbina; b) Engrenagem com dentes helicoidais (Bertsch et al, 1999).

De acordo com a estratégia de construção utilizada a micro-estereolitografia classifica-se em:

- Processos de construção vectorizada.
- Processos integrantes.

Os processos de construção vectorizada compreendem duas técnicas distintas de fabricação:

- Fabricação com superfície estrangida.
- Fabricação com superfície livre.

O processo de fabricação com superfície constrangida foi desenvolvido por Takagi (1993) e por Ikuta (1993a, b) (Tabela 2.6). Neste processo cada camada de resina é polimerizada por um feixe laser traçando vectorialmente a secção correspondente a cada camada através de uma janela transparente, mantendo-se o foco de radiação estacionário e deslocando-se a plataforma no plano de construção (Figura 2.12). A existência de um adequado sistema óptico permite focar o feixe de radiação em pontos de dimensões micrométricos. Durante a translação da plataforma o feixe luz é ocultado por acção de um obturador evitando-se assim polimerizações indesejadas.

Tabela 2.6. Características dos primeiros sistemas de fabricação com superfície constrangida.

	Processo proposto por Takagi (1993)	Processo proposto por Ikuta (1993a,b)
Designação do processo	Foto-formação	Processo IH
Fonte Luz	Laser He-Cd, UV (325nm)	Lâmpada Xénon, UV
Tipo de constrangimento	Janela Quartzo	Janela transparente
Mecanismo de construção	Ascendente	Descendente
Dimensões máximas das peças a obter	20 x 20x 20 mm	10 x 10 x 10 mm
Resolução máxima	5 µm	8 µm
Tipo resina	Acrílica	Não especificada

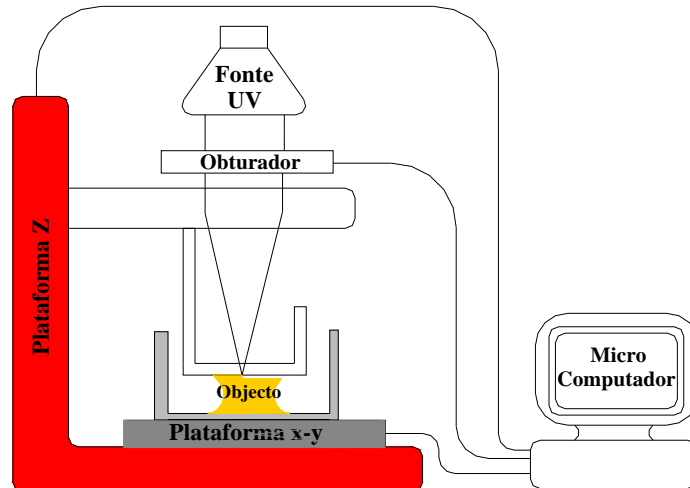


Figura 2.12: Processo de construção com superfície constrangida.

O processo de fabricação com superfície livre é em tudo semelhante ao processo descrito anteriormente, com exceção da superfície da resina líquida não ser constrangida (Figura 2.13). Este facto obriga à existência de um nivelador para o controlo da espessura de cada camada a polimerizar o que influencia de forma negativa o tempo de construção. Devido a este facto esta técnica desenvolvida por Zissi (1997) e Zhang (1998) utiliza resinas de muito baixa viscosidade (Tabela 2.7).

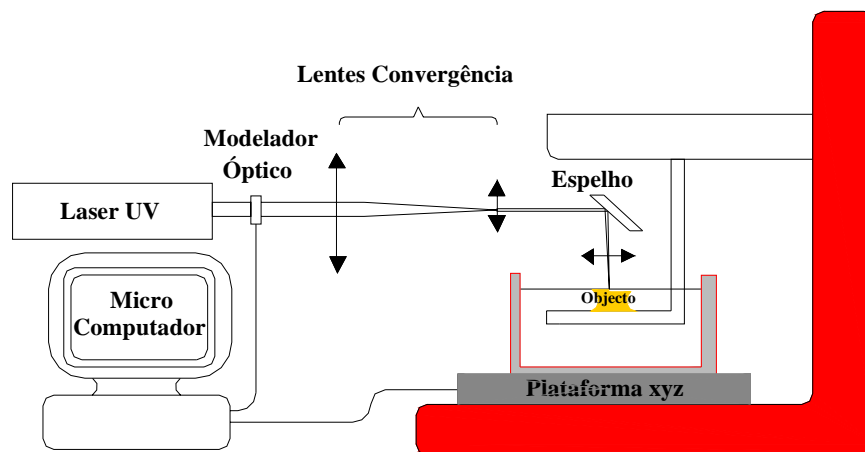


Figura 2.13: Processo de construção com superfície livre.

Tabela 2.7. Características dos primeiros sistemas de fabricação com superfície livre.

	Processo proposto por Zissi (1997)	Processo proposto por Zhang (1998)
Nome do processo	Micro-estereofotolitografia	Micro-estereolitografia
Fonte Luz	Laser de Árgon	Laser de Árgon
Monitorização da Superfície	Laser diodo	Câmara de CCD
Resolução máxima	20 μm	1-2 μm
Tipo resina	Resina base Acrílica	Resina base Acrílica

O processo integrante de micro-estereolitografia (Figura 2.14) corresponde a uma técnica mais recente que utiliza um gerador padrão dinâmico para modelar o feixe de luz proveniente da fonte de radiação segundo a imagem de cada camada a construir (Bertsch *et al*, 1997). Esta imagem é em seguida reduzida e focada sobre a superfície da resina a solidificar através de um sistema óptico apropriado. Este processo, caracteriza-se por elevadas velocidades de construção e ausência de polimerizações indesejadas devido ao facto da densidade do fluxo de luz incidente sobre a superfície da resina ser baixo quando comparado com os processos anteriores. A resolução máxima é da ordem dos 5 μm .

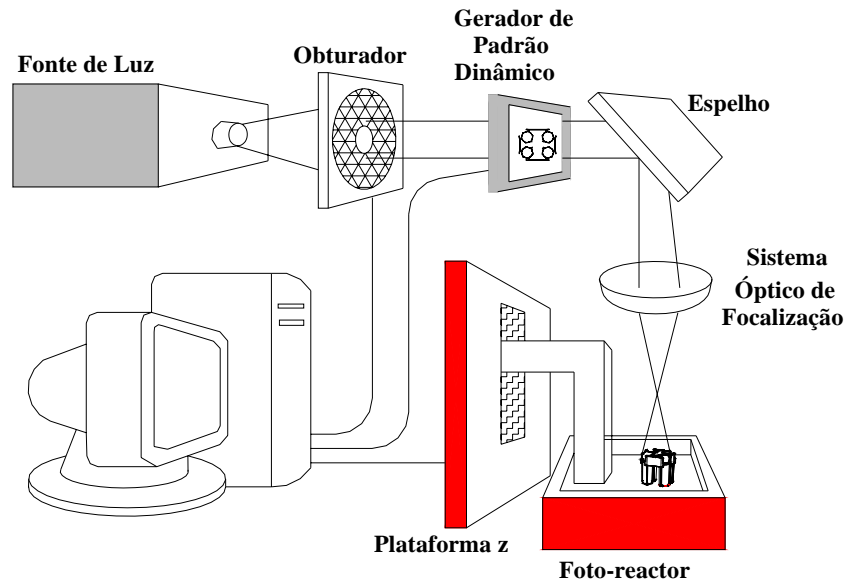


Figura 2.14: Processo de micro-estereolitografia integrante.

2.4. Conclusões

As tecnologias de prototipagem rápida constituem importantes ferramentas de apoio ao processo de desenvolvimento de produto contribuindo de forma significativa para o aumento da flexibilidade, competitividade e capacidade de inovação por parte das empresas. As principais tecnologias de prototipagem rápida são descritas apresentando-se as principais vantagens e desvantagens associadas. Particular destaque é dado ao conjunto de técnicas utilizando princípios estereolitográficos dada a sua importância comercial e ao facto de constituir a tecnologia estudada neste trabalho de investigação. A Tabela 2.8 resume as características mais importantes dos actuais sistemas de prototipagem rápida comercialmente disponíveis.

Dada a importância crescente da utilização de produtos de dimensões reduzidas especialmente no domínio das aplicações médicas, micro-informáticas e da micro-electrónica, a micro-estereolitografia constitui uma tecnologia emergente e de elevado potencial de crescimento. Esta tecnologia utiliza resinas termoendurecíveis de muito baixa viscosidade. Contudo a necessidade de se obter micro componentes com elevadas propriedades mecânica exige a utilização de

resinas reforçadas com cargas metálicas. Tal constitui um importante problema no que à viscosidade e ao processo de cura diz respeito.

Nos próximos Capítulos descreve-se o comportamento fotoquímico e reológico de sistemas poliméricos reforçados e não reforçados para aplicações estereolitográficas.

Tabela 2.8- Análise comparativa dos principais processos de prototipagem rápida.

Tecnologia	Estereolitografia		Sinterização selectiva por laser	Extrusão	Impressão tridimensional	Laminagem
	SL		SLS	FDM	3DP	LOM
Fabricante	Sony	3D Systems	3D Systems	Stratasys	Z Corporation	Cubic Technologies
Características qualitativas gerais						
Dimensões máximas (x-y-z,	990x790x508	508x508x610	381x330x458	610x508x610	508x610x406	813x559x508
Velocidade	Muito boa	Boa	Razoável	Baixa	Excelente	Boa
Precisão	Muito boa	Muito boa	Boa	Satisfatória	Satisfatória	Satisfatória
Acabamento superficial	Muito bom	Muito bom	Satisfatória	Satisfatória	Satisfatória	Satisfatória para pobre
Pontos fortes	Peças de muito grande dimensão, Velocidade, Precisão.	Peças de grande dimensão, Precisão.	Precisão, Materiais.	Preço, materiais, Ambiente escritório	Velocidade, Preço, Cor, Ambiente escritório	Custo material, Peças de muito grande dimensão,
Pontos fracos	Pós-processamento Materiais tóxicos.	Pós-processamento Materiais tóxicos.	Tamanho e peso, Preço sistemas, Acabamento Superficial	Velocidade	Limitação materiais, Peças frágeis, Acabamento.	Estabilidade das peças, Precisão e acabamento.
Preço do sistema	165000 € a 600000 €	57000 € a 600000 €	230000 €	19000 € a 230000 €	23000 € a 53000 €	91000 € a 82000 €
Custo Material (€/kg)						
Plásticos	125 - 185	125 - 185	50 - 100	190 - 310		15
Metal			45 - 50			

2.5. Referências

- Ahn, S. -H., Lee, C. S. e Jeong, W. (2004) “Development of translucent FDM parts by post-processing”, *Rapid Prototyping Journal*, 10, 218-224.
- André, J. -C., Cabrera, M., Jezequel, J. Y., Méhauté, A. e Witte, O. (1985) “Procédé pour réaliser un modèle de pièce industrielle et dispositif de mise en oeuvre de ce procédé”, *Patente Française n° 2 583 333*.
- Bártolo, P. J. (2001) “Optical approaches for macroscopic and microscopic engineering”, *Tese de Doutorado*, Universidade de Reading, Reino Unido
- Bártolo, P. J. (2001) “Optical approaches to macroscopic and microscopic engineering”, *Tese de Doutorado*, Universidade de Reading, Reino Unido.
- Bártolo, P. J. e Mitchell, G. (2003) “Stereo-thermal-lithography: A new principle for rapid prototyping”, *Rapid Prototyping Journal*, 9, 150-156
- Bártolo, P. J., Jardini, A. L. e Scarparo, M. A. (2004) “Stereolithographic processes: materials, techniques and applications”, *Proceedings of the 10th European Forum on Rapid Prototyping*, Paris, França
- Bertsch, A., Lorenz, H. e Renaud, P. (1999) “3D microfabrication by combining micro-stereolithography and thick resist UV lithography”, *Sensors and Actuators*, 73, 14-23
- Bertsch, A., Zissi, S., Jézéquel, J. Y., Corbel, S. e André, J. C (1997) “Microstereophotolithography using a liquid crystal display as dynamic mask-generator”, *Microsystem Technologies*, 42-47
- Bullinger, H. -J., Warschat, J. e Fischer, D. (2000) “Rapid product development – an overview”, *Computers in Industry*, 42, 99-108.
- Carrión, A. (1997) “Technology forecast on ink-jet head technology applications in rapid prototyping”, *Rapid Prototyping Journal*, 3, 99-115.
- Chua, C. K, Leong, K. F. e Lim, C. S. (2003) “Rapid Prototyping – Principles and Applications”, World Scientific Publishing, Singapura.
- Chua, C. K., Teh, S. H. e Gay, R. K. L. (1999) “Rapid prototyping versus virtual prototyping in product design and manufacturing”, *Int J Adv Manuf Technol*, 15, 597-603.
- Crump, S. S. (1989) “Apparatus and method for creating three-dimensional objects”, *Patente Norte Americana n° 5 121 329*.

Deckard, C. R. (1986) “Method and apparatus for producing parts by selective sintering”, *Patente Norte Americana n° 4 863 538*.

Feygin, M., Shkolnik, A., Diamond, M. e Dvorskiy, E. (1997) “Laminated object manufacturing system”, *PCT WO 97/39903*.

Fudim, E. V. (1987) “Method and apparatus for production of three-dimensional objects by photosolidification”, *Patente Norte Americana n° 4 801 477*.

Fudim, E. V. (1988) “Apparatus for production of three-dimensional objects by photosolidification”, *Patente Norte Americana n° 5 135 379*.

Gans, B. –J., Duineveld, P. C. e Schubert, U. S. (2004) “Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments”, *Advanced Materials*, 16, 203-213.

Grimm, T. (2004) “User’s Guide to Rapid Prototyping”, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan.

Hull, C. W. (1986) “Method and apparatus for production three-dimensional objects by stereolithography”, *Patente Europeia n° 0 171 069*.

Ikuta, K. e Hirowatari, K. (1993a) “Real three-dimensional microfabrication using stereo lithography and metal molding”, *Proceedings of the IEEE international Workshop on MicroElectro Mechanical Systems (MEMS ‘93)*, 42–47.

Ikuta, K., Maruo, S. e Kojima, S. (1993b) “New microstereolithography for freely movable 3D microstructure”, *Proceedings of the IEEE international Workshop on Micro Electro Mechanical systems (MEMS ‘93)*, 290–295.

Jardini, A. L. Filho, R. M., Scarparo, M. A., Andrade, S. R. e Moura, L. F. (2004) “ Infrared stereolithography: Prototype construction using special combination of compounds and laser parameters in localised curing process”, *Int J Materials and Product Technology*, 21, 241-254

Jardini, A. L. Maciel, R. , Scarparo, M. A., Andrade, S. R. e Moura, L. F. (2003) “ The development in infrared stereolithography using thermosensitive polymers”, *Proceedings of the 1st International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*, Leiria, Portugal

Jun, C. –S., Kim, D. –S., Lee, H. –C., Hwang, J. e Chang, T. –C. (2001) “Surface slicing algorithm based on topology transition”, *Computer-Aided Design*, 33, 825-838.

Kalpakjian, S. e Schmid, S. R. (2000) “Manufacturing engineering and technology”, Prentice Hall, Londres.

Klosterman, D., Chartoff, R., Graves, G. e Osborne, N. (1998) “Direct fabrication of ceramics and composites through laminated object manufacturing (LOM)”, *Proceedings International SAMPE Symposium and Exhibition*, 43, 693-705.

Kruth, J.P., Wang, X., Laoui, T. e Froyen, L. (2003) “Lasers and materials in selective laser sintering”, *Rapid Prototyping Journal*, 24, 357-371.

Lewis, J. A. (2002) “Direct-write assembly of ceramics from colloidal inks”, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, 6, 245-250.

Ma, D., Lin, F. e Chua, C. K. (2001) “Rapid prototyping applications in medicine. Part 2: STL file generation and case studies”, *Int J Adv Manuf Technol*, 18, 118-127.

Onuh, S. O. e Yusuf, Y. Y. (1999) “Rapid prototyping technology: applications and benefits for rapid product development”, *Journal of Intelligent Manufacturing*, 10, 301-311.

Pham, D. T. e Dimov, S. S. (2003) “Rapid Manufacturing – technologies and applications”, em *Rapid Response Solutions to Product Development*, Editado por S. T. Tan, I. Gibson e Y. H. Chen, Professional Engineering Publishing, Suffolk.

Pomerantz, I., Cohen-Sabban, J., Bieber, A., Kamir, J., Katz, M. e Nagler, M. (1987a) “Three-dimensional modelling apparatus”, *Patente Europeia n° 0250 121*.

Pomerantz, I., Cohen-Sabban, J., Bieber, A., Kamir, J., Katz, M. e Nagler, M. (1987b) “Three dimensional modelling apparatus”, *Patente Norte Americana n° 4 961 154*.

Rodriguez, J. F., Thomas, J. P. e Renaud, J. E. (2003) “Mechanical behaviour of acrylonitrile butadiene styrene fused deposition materials modeling”, *Rapid Prototyping Journal*, 4, 219-230.

Sachs, E. M., Haggerty, J. S., Cima, M. J. e Williams, P. A. (1993) “Three-dimensional printing techniques”, *Patente Norte Americana n° 5 340 656*.

Shi, Y., Li, Z., Sun, H., Huang, S. e Zeng, F. (2004) “Development of a polymer alloy of polystyrene (PS) and polyamide (PA) for building functional part based on selective laser sintering”, *Proc. Instn Mech. Engrs, Part L*, 218, 299-306.

Takagi, T. e Nakajima, N. (1993) “Photoforming applied to fine machining”, *Proceedings of the 4th International symposium on Micro Machine and Human Science (MHS'93)*, 173-178.

Tan, C. L. e Vonderembse, M. A. (2006) “Mediating effects of computer-aided design usage: From concurrent engineering to product development performance”, *Journal of Operations Management* (em impressão).

Tolochko, N., Mozzharov, S., Laoui, T. e Froyen, L. (2003) “Selective laser sintering of single- and two-component metal powders”, *Rapid Prototyping Journal*, 9, 68-78.

Wu, Y. F., Wong, Y. S., Loh, H. T. e Zhang, Y. F. (2004) “Modelling cloud data using an adaptive slicing approach”, *Computer-Aided Design*, 36, 231-240.

Xu, L., Li, Z., Li, S. e Tang, F. (2006) “A decision support system for product design in concurrent engineering”, *Decision Support Systems* (em impressão).

Yang, Z. Y., Chen, Y. H. e Sze, W. S. (2001) “Determining build orientation for layer-based machining”, *Int J Adv Manuf Technol*, 18, 313-322.

Yau, H. -T., Kuo, C. -C e Yeh, C. -H. (2003) “Extension of surface reconstruction algorithm to the global stitching and repairing of STL models”, *Computer-Aided Design*, 35, 477-486.

Yoo, J., Cima, M., Sachs, E. e Suresh, S. (1995) “Fabrication and microstructural control of advanced ceramics components by three dimensional printing”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 16, 755-762.

Zhang, X., Jiang, X. N. e Sun, C.(1998) ”Micro-stereolithography for MEMS”, *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) ASME* 66, 3-9.

CAPÍTULO 3:

MATERIAIS

3.1. Introdução

Os sistemas poliméricos utilizados em aplicações estereolitográficas consistem em (Hagiwara, 2001):

- Oligómero ou pré-polímero.
- Foto-iniciador.
- Aditivos.

Este Capítulo descreve os principais componentes dos sistemas poliméricos estudado neste trabalho de investigação. De modo a avaliar diferentes mecanismos de polimerização foram utilizadas resinas de Poliéster Insaturado com maior ou menor grau de diluição em Estireno, resinas de Viniléster e resinas Epóxicas, deste modo é possível estudarem-se reacções de polimerização por radicais livres e reacções catiónicas (Tabela 3.1). Foram ainda considerados sistemas híbridos.

Tabela 3.1 Comparação entre sistemas Radicalares e sistemas Catiónicos (Boey et al, 2002; Nguyen et al, 2005):

Sistemas Radicalares	Sistemas Catiónicos
Sistemas de menor custo	Sistemas mais dispendiosos
Menores propriedades mecânicas	Melhores propriedades mecânicas
Maiores contracções	Menores contracções
Reacção inibida por O ₂	Reacção inibida por H ₂ O
Maior eficiência energética	Menor eficiência energética

3.2. Pré-Polímero

3.2.1. Resina de Poliéster Insaturada

As resinas de poliésteres insaturados (Figura 3.1) são copolímeros lineares contendo ligações duplas carbono-carbono e polimerizam através de reacções radiculares mediante a adição de iniciadores adequados (termo-iniciadores ou foto-iniciadores). Estas resinas termoendurecíveis são obtidas por esterificação de glicóis (álcoois difuncionais), ácidos dicarboxílicos e anidridos saturados e insaturados capazes de reticular com outro monómero insaturado formando copolímeros termoendurecíveis sem formação de bi-produtos voláteis (Boening, 1964; Strong, 1996).

Na figura 3.1 representa-se a estrutura química de um poliéster insaturado

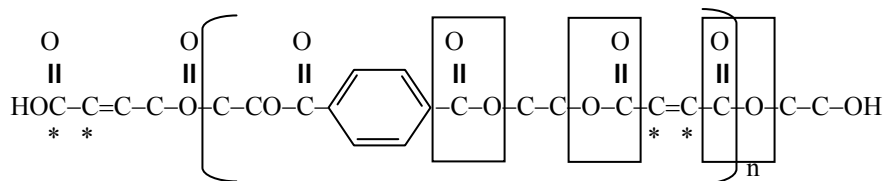
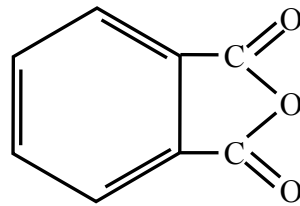


Figura 3.1: Estrutura química do Poliéster insaturado.

Uma vez obtidas, as resinas de poliéster insaturado são dissolvidas num monómero de baixo peso molecular (um diluente reactivo), usualmente estireno, de modo a baixar a viscosidade da resina e a facilitar o seu manuseamento (Strong, 1996; Qazvini e Mohammadi, 2005). São igualmente adicionadas pequenas quantidades de inibidores, aceleradores de reacção e materiais de enchimento tais como, estabilizadores de UV e temperatura, retardadores de chama e antioxidantes. As resinas de poliéster insaturado podem ainda ser reforçadas com fibras ou partículas (Moura *et al*, 2005).

As resinas de poliéster insaturadas, classificam-se em (Boening, 1964; Strong, 1996):

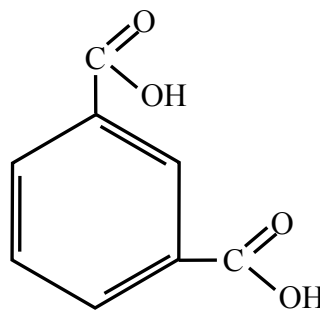
- Resinas ortoftálicas (Figura 3.2) – resinas produzidas a partir de anidrido de ftálico e que se caracterizam pelo seu baixo custo, baixas propriedades mecânicas e baixa resistência à temperatura e exposição ambiental.



Anidrido de ftálico

Figura 3.2: Estrutura química do anidrido de ftálico.

- Resinas isoftálicas (Figura 3.3) – resinas produzidas a partir do ácido isoftálico e que se caracterizam por uma elevada resistência, estabilidade térmica, dureza e flexibilidade.



Ácido isoftálico

Figura 3.3: Estrutura química do ácido isoftálico.

Devido à sua estabilidade dimensional, baixa viscosidade, isolamento elétrico, excelentes propriedades mecânicas, boas propriedades químicas e relativo baixo

custo, as resinas de poliéster insaturado são largamente utilizadas em aplicações industriais, sendo cerca de 80% destas resinas são reforçadas com fibra de vidro.

O seu processamento pode ser realizado através de uma grande variedade de técnicas, nomeadamente, moldação por contacto, moldação por compressão, moldação por injeção, laminação contínua, pultrusão, modelação por transferência, enrolamento filamentar, moldação por injeção a baixa pressão (Gibson, 1994; Rouison *e tal*, 2004; Ohmori *e tal*, 2006).

As principais aplicações das resinas de poliéster insaturado são (Gibson, 1994):

- construção de barcos.
- peças de automóveis, camiões e aviões.
- tanques de armazenamento.
- painéis de edifícios.
- equipamentos eléctricos.
- equipamentos resistentes à corrosão.
- electrodomésticos, etc.

3.2.1.1. Resina de poliéster insaturada utilizada

A resina de poliéster insaturado seleccionada neste estudo foi uma resina isoftálica de designação comercial **Crystic 272**, fornecida pela Scott Bader (Figura 3.4). A existência do anel aromático no ácido isoftálico torna a estrutura

polimérica desta resina mais rígida mas igualmente mais compatível com o estireno.

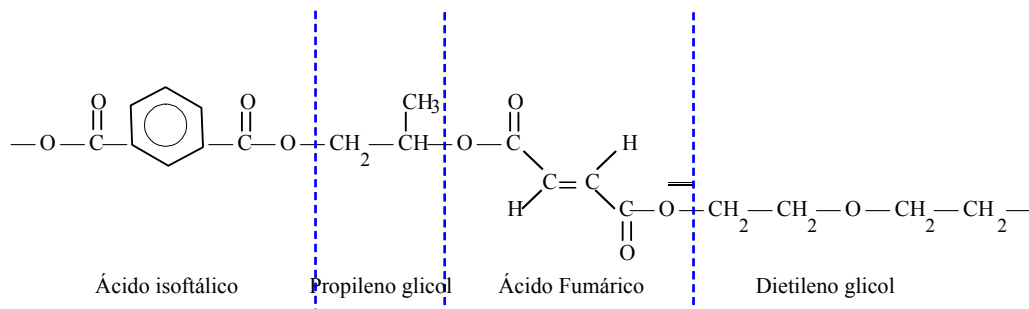


Figura 3.4: Estrutura química da resina.

As principais características desta resina são:

- Elevada resistência mecânica.
- Possibilidade de utilização em contacto com água potável.
- Utilização em aplicações de elevado desempenho.
- Excelentes propriedades físicas e químicas após reticulação.
- Processibilidade numa larga gama de temperaturas.
- Baixo custo.
- Baixa viscosidade.

Na tabela 3.2 apresentam-se as principais propriedades desta resina:

Tabela 3.2. Principais propriedades da resina Crystic 272.

Propriedades:		
Aparência		claro, amarelado
Viscosidade a 25°C	37.35 sec ⁻¹	350
Gravidade específica a 25°C	(g/cm ³)	1.10
Conteúdo volátil	(wt %)	41
Conteúdo Estireno	(wt%)	37
Valor ácido KOH/g	(mg)	18

3.2.2. Resina epoxídica

As resinas epoxídicas mais comuns são éteres glicídicos de álcoois ou fenólicos (Strong, 1996). As resinas epoxídicas no seu estado puro e à temperatura ambiente não reagem umas com as outras, sendo possível o seu armazenamento durante anos.

Um grupo epoxídico consiste num átomo de oxigénio e dois átomos de carbonos dispostos em forma de anel (Figura 3.5).

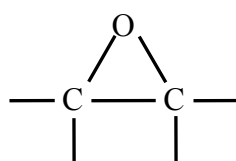


Figura 3.5: Estrutura química do grupo epoxídico.

As principais vantagens das resinas epoxídicas são, as suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, baixa viscosidade e baixa contracção. As principais desvantagens são o seu elevado custo, toxicidade e condições de

processamento que incluem elevadas temperaturas ou intensidades de radiação e pressões de consolidação. Os principais métodos de processamento são a moldação por saco de vácuo, moldação em autoclave, moldação por compressão e enrolamento filamental (Moura *et al*, 2005).

As principais aplicações das resinas epoxídicas são (Åström, 1997):

- Iates e veículos corrida de elevado desempenho.
- Equipamentos desportivos.
- Recipientes de pressão.
- Naves espaciais.
- Aplicações militares.

3.2.2.1. Resina Epóxidica utilizada

A resina epoxídica utilizada é uma resina de elevado módulo de elasticidade à temperatura ambiente, de designação comercial EC 130 LV (Camattini spa). Esta resina é bastante utilizada na produção de laminados à base de tecidos de fibra de vidro, carbono e kevlar. Na Tabela 3.3. apresenta-se as suas principais propriedades:

Tabela 3.3- Principais propriedades da resina EC 130 LV.

Propriedades:		
Aparência		Violeta
Viscosidade a 25°C	(mPa.s)	1200 - 1600
Densidade a 25°C	(g/ml)	1,14 - 1.16
Peso de epóxi equivalente		165 - 175

As resinas epóxicas são formadas por uma estrutura molecular longa com grupos reactivos epóxicos nas extremidades. A ausência de grupos éster torna estas resinas particularmente resistentes a fenómenos de hidrólise. A ausência dos grupos éster significa que as resinas epóxicas são particularmente boas a resistir à água. Na Figura 3.6 apresenta-se a estrutura química típica de uma resina epóxica.

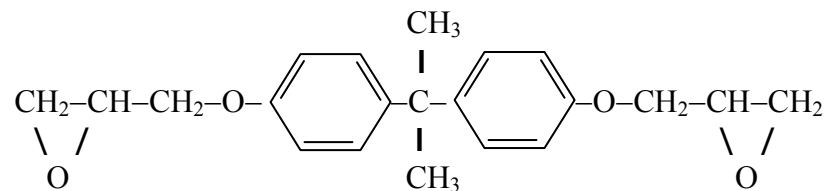


Figura 3.6: Estrutura química típica de resinas epóxicas.

3.2.3. Resina viniléster

As resinas de viniléster são produzidas pela reacção de uma resina de viniléster insaturada com uma resina de epóxido (Åström, 1997; Moura *et al*, 2005). Estas resinas apresentam como características uma excelente resistência química, elevada tensão de rotura e baixa viscosidade. As resinas de viniléster foram desenvolvidas para o fabrico de compósitos destinadas a ambientes corrosivos (Åström, 1997).

3.2.3.1. Resina viniléster utilizada

A resina utilizada é uma resina epoxi-éster bisfenólica de designação comercial **Dion 9100** (Reichhold). Trata-se de uma resina de alta resistência a produtos químicos, particularmente ácidos, alcalinos e agentes oxidantes, de excelente resistência ao impacto e fadiga, sendo por isso mesmo adequada a aplicações destinadas a ambientes corrosivos ciclos térmicos. A resina **Dion 9100** é bastante utilizada na produção de laminados reforçados com fibra de vidro.

As principais características desta resina são:

- Muito boa estabilidade a altas temperaturas
- Resistência a uma larga variedade de ambientes corrosivos
- Resistente à fadiga
- Bom período de armazenamento
- Possível utilização no contacto com alimentos e bebidas
- Possibilidade de utilização em contacto com a água potável

A estrutura das resinas de viniléster é similar à estrutura das resinas de poliésteres insaturado, diferindo apenas na localização dos grupos reactivos, que no primeiro caso se situam nos extremos da cadeia molecular. A Figura 3.7 mostra a estrutura química de uma resina de viniléster.

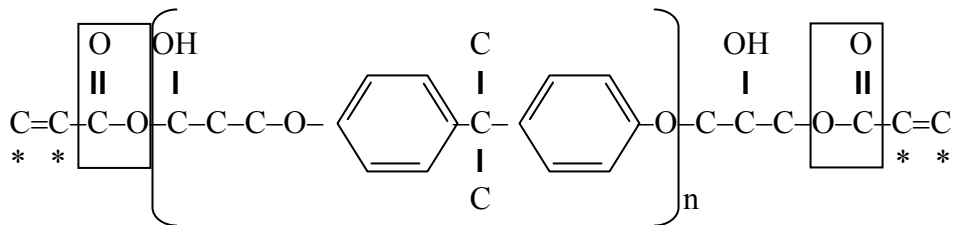


Figura 3.7: Estrutura química do viniléster.

Na Tabela 3.4 apresentam-se as principais propriedades da resina Dion 9100.

Tabela 3.4- Principais propriedades da resina Dion 9100.

Propriedades:		
Aparência		Líquido âmbar claro, odor
Viscosidade a 23°C	(mPa.s)	600
Gravidade específica a 25°C	(g/cm ³)	1,02 - 1.08
Conteúdo volátil	(wt %)	44
Conteúdo Estireno	(wt %)	44
Valor ácido KOH/g	(mg)	9

3.2.4. Foto-iniciador

3.2.4.1. Introdução

O foto-iniciador é um constituinte fundamental do sistema polimérico que ao absorver um fóton de luz sofre uma alteração electrónica originando espécies reactivas capazes de iniciar ou catalizar as reacções químicas de polimerização (Crivello e Dietliker, 1998). Os foto-iniciadores utilizados em aplicações estereolitográficas classificam-se em:

- Foto-iniciadores radicalares.
- Foto-iniciadores catiónicos.

Os foto-iniciadores radicalares, encontram a sua principal aplicação em formulações baseadas no estireno e na polimerização radicalar de acrilatos (Andrzejewska, 2001). Os foto-iniciadores catiónicos, produzem quer ácidos de Brönsted ou Lewis, sendo usados como iniciadores para polimerizar catiónicamente, resinas epoxídicas ou resinas capazes de sofrerem reticulação por intermédio de reacções de policondensação (Andrzejewska, 2001).

3.2.4.2. Interação entre Luz e Foto-iniciador

Os mecanismos de polimerização radiação UV tem adquirido uma importância crescente ao possibilitarem uma economia considerável devido à alta produtividade e qualidade do material curado (Fouassier, 1995; Bhattacharya, 2000; Andrzejewska, 2001). Sendo o foto-iniciador o componente responsável pela fotoquímica do processo e consequentemente pela reacção de polimerização, é importante o conhecimento da fotoquímica (Figura 3.8) assim como das reacções químicas envolvidas no processo de polimerização e respectivas variáveis.

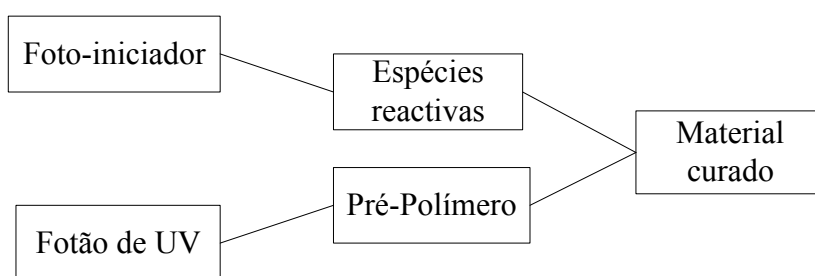


Figura 3.8: Mecanismo de foto-polimerização por UV.

Quando os fótons de luz incidem sobre a matéria estes podem ser transmitidos, absorvidos ou reflectidos. No caso dos foto-iniciadores, estes absorvem fótons de radiação e através de mecanismos de foto-fragmentação, transferência de electrões, etc., produzem radicais ou catiões tal como se indica na Figura 3.9 (Fouassier, 1995; Decker, 1996).

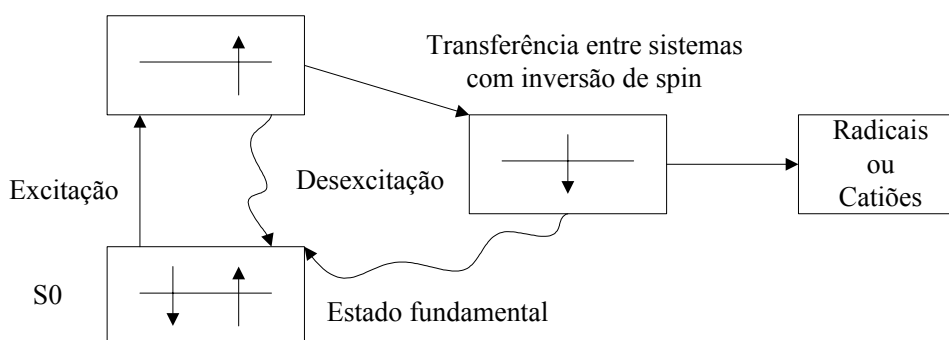


Figura 3.9: Interação entre Luz e Foto-iniciador.

Tabela 3.5 - Valores do espectro da radiação electromagnética da luz visível (Campos, 2005).

Ultravioleta (UV)	< 400 nm
Violeta	400 - 450 nm
Azul	450 - 500 nm
Verde	500 - 570 nm
Amarelo	570 - 590 nm
Laranja	590 - 620 nm
Vermelho	620 - 760 nm
Infravermelho (IR)	> 760 nm

Tabela 3.6 - Tipos de radiação UV e respectivos valores do espectro (Campos, 2005).

Tipo de Luz Ultravioleta	Comprimento de Onda (λ)
UV V	400 – 450 nm
UV A	315 – 400 nm
UV B	280 – 315 nm
UV C	200 – 280 nm
UV vácuo	40 – 200 nm

Na Figura 3.11 apresenta-se uma análise comparativa do espectro de radiação associado a diferentes tipos de lâmpadas ultravioletas (Campos, 2005). O conhecimento deste espectro é particularmente importante para a selecção do fotoiniciador.

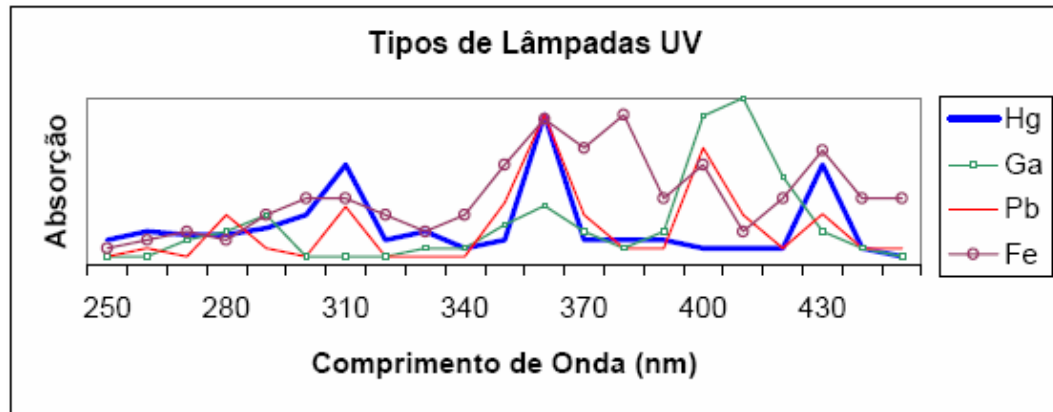


Figura 3.11: Comparação entre o espectro de diferentes tipos de lâmpadas de UV (lâmpadas de Hg, lâmpadas de Ga, lâmpadas de Pb, lâmpadas de Fe).

O princípio de absorção da luz ultravioleta pelo foto-iniciador é definido pela lei de Beer- Lambert:

$$I = I^0 \cdot 10^{-\epsilon c d} \quad (3.2)$$

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I^0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3.3)$$

onde:

A – Absorvência (fotões absorvidos pelo foto-iniciador).

T – Transmitância (luz não absorvida pelo foto-iniciador).

I – Intensidade de luz ultravioleta transmitida.

I⁰ – Intensidade de incidência da luz ultravioleta (fotões emitidos pela lâmpada).

ϵ – coeficiente de extinção molar do foto-iniciador ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

c – concentração de foto-iniciador presente no material irradiado.

d – espessura da camada de material irradiado.

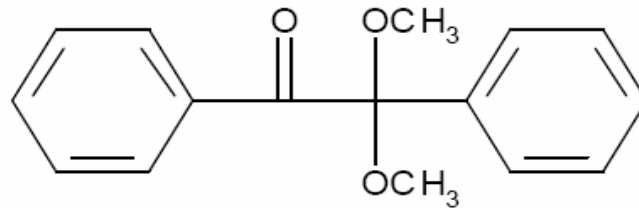
Importa igualmente mencionar que para além da iniciação da reacção a velocidade de polimerização (cura), depende de:

- Especificações da lâmpada.
- Irradiação- é descrita como sendo o numero de fotões por unidade de área, que irradiam a superfície do material. Este valor varia com a potência da lâmpada, reflector e a distância entre a lâmpada e o material a ser curado, sendo expresso em W/cm^2 ou mW/cm^2 .
- Energia de radiação UV – é a quantidade total de energia que chega a superfície do material por unidade de área. Este valor varia com a velocidade ou tempo de exposição, sendo expresso em mJ/cm^2 ou J/cm^2 .
- Espessura da camada – Quanto maior for a espessura de camada, maior é a dificuldade de cura devido à redução de valores de intensidade de radiação em profundidade tal como descrito pelo modelo de Beer Lambert.

Aumentando-se a concentração de foto-iniciador consegue-se aumentar a velocidade de cura para camadas de menor espessura. Isto acontece porque ao aumentar-se a concentração de foto-iniciador, aumenta-se a capacidade de absorção de fotões nas zonas mais superficiais da camada o que resulta numa diminuição de absorção em profundidade.

3.2.4.3. Foto-iniciadores utilizados

Neste trabalho foram utilizados dois tipos diferentes de foto-iniciador. Para as reacções radiculares utilizou-se o foto-iniciador de designação comercial Irgacure 651 (Ciba-Geigy), de designação química 2,2- dimetoxi-2-fenilacetofenona (Figura 3.12).



2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano-1-ona

Figura 3.12: Representação química do foto-iniciador Irgacure 651.

Trata-se de um foto-iniciador que se apresenta sobre a forma de pó, sendo altamente eficiente em termos de absorção de radiação ultravioleta e utilizado na cura de poliéster insaturados ou acrílicos. Na Figura 3.13 apresenta-se o espectro de absorção deste foto-iniciador para diferentes concentrações em solução de acetronitrilo.

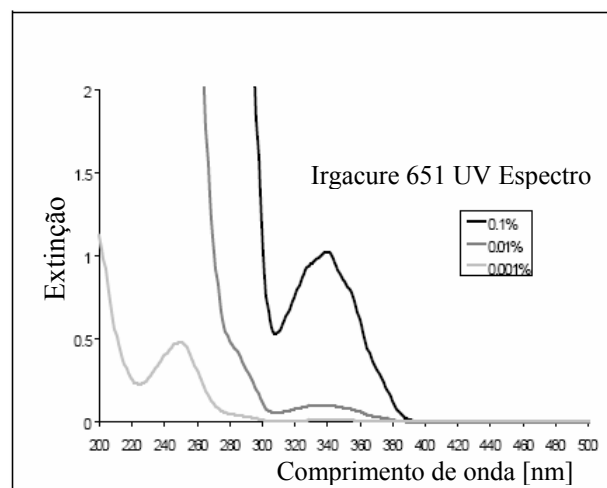
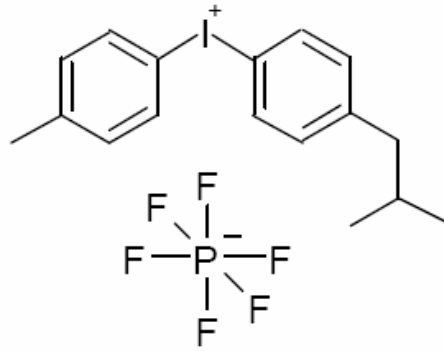


Figura 3.13: Espectro de absorção do foto-iniciador Irgacure 651 (% em Acetronitrilo).

Para a polimerização da resina epoxídica foi utilizado o foto-iniciador designado comercialmente por Irgacure 250 (Ciba-Geigy), de designação química Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl) phenyl]-,hexafluorophosphate(1-) (Figura 3.14)



Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl) phenyl],hexafluorophosphate(1-)

Figura 3.14: Estrutura química do foto-iniciador Irgacure 250.

Trata-se de um foto-iniciador que se apresenta no estado líquido bastante utilizado na polimerização catiónica de resinas epoxídicas ou sistemas foto-curáveis baseados no oxetano. Na Figura 3.15 apresenta-se o espectro de absorção deste foto-iniciador para diferentes concentrações em solução de acetronitrilo.

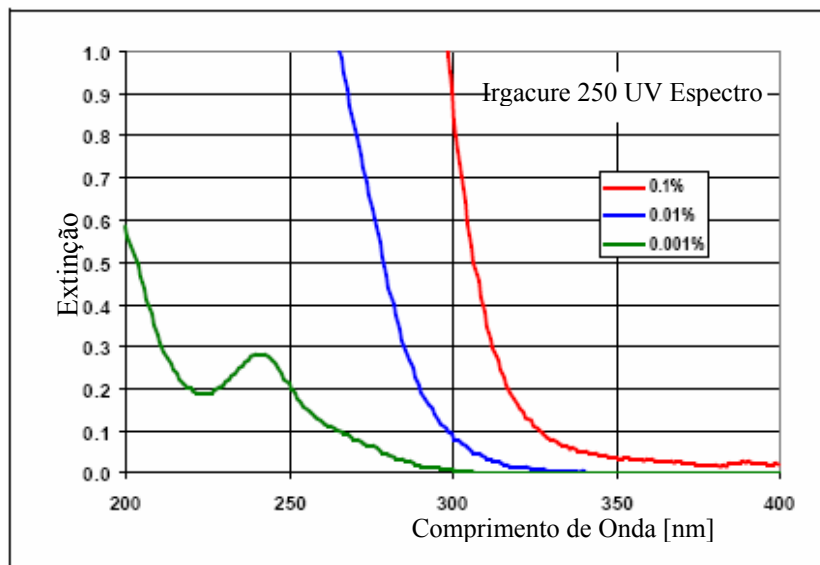


Figura 3.15: Espectro de absorção do foto-iniciador Irgacure 250 (% em Acetronitrilo).

3.3. Conclusão

Para se proceder ao estudo detalhado do processo de cura de resinas termoendurecíveis com ou sem reforço descrito no Capítulo 4 foram utilizadas duas classes de resinas (radicalares e catiónicas). Estas resinas foram combinadas com iniciadores comercialmente disponíveis. As principais características dos sistemas químicos utilizados foram descritos neste Capítulo. Outros sistemas poliméricos, que não os aqui apresentados poderiam igualmente ter sido utilizados. Tal deve-se ao facto das resinas termoendurecíveis apresentarem no geral o mesmo tipo de comportamento durante a reacção de polimerização tal como se discutirá no Capítulo seguinte.

Os sistemas poliméricos actualmente utilizados em aplicações estereolitográficas são sistemas híbridos o que se justifica pelo facto de se pretender obter um bom balanço entre velocidades de polimerização, propriedades mecânicas, contracções e custos.

3.4. Referências

- Andrzejewska, E. (2001) “Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers”, *Progress in Polymer Science*, 26, 605-665.
- Åström, B. T. (1997) “Manufacturing of Polymer Composites”, Chapman & Hall, Cheltenham.
- Bhattacharya, A. (2000) “Radiation and industrial polymers”, *Progress in Polymer Science*, 25, 371-401.
- Boening, H. V. (1964) “Unsaturated polyesters: Structure and Properties”, Elsevier, Amsterdam.
- Boey, F., Rath, S. K., Ng, A. K. e Abadie, M. J. M. (2002) “Cationic UV cure kinetics for multifunctional epoxies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 518-525.
- Campos, A. C. S. (2005) “A importância do fotoiniciador no sistema de formulação de tintas e vernizes curáveis por radiação UV”, *Disponível em*

www.Atbc.com.br/artigos/fotoiniciadorescurauv.pdf. (acesso em Fevereiro de 2006)

Crivello, J. V. e Dietliker, K. (1998) “Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization”, Wiley.

Decker, C. (1996) “Photoinitiated crosslinking polymerization”, *Progress in Polymer Science*, 21, 593-650.

Fouassier, J. P. (1995) “Photoinitiators, photopolymerization and photocuring – fundamentals and applications”, Hauser, Munich.

Gibson, R. F. (1994) “Principles of Composite Material Mechanics”, McGraw-Hill, New Jersey.

Hagiwara, T. (2001) “Recent Progress of Photo-Resin for Rapid Prototyping – Resin for Stereolithography”, *Macromol. Symp.*, 175, 397-402.

Moura, M. F. S. F., Morais, A. B. e Magalhães, A. G. (2005) “Materiais Compósitos”, Publindústria, Porto.

Nguyen, L. H., Straub, M. e Gu, M. (2005) “Acrylate-Based Photopolymer for Two-Photon Microfabrication and Photonic Applications”, *Advanced Functional Materials*, 15, 209-216.

Ohmori, K., Hayashi, S. e Yoshizawa, S. (2006) “Injection-molded Sm-Fe-N anisotropic magnets using unsaturated polyester resin”, *Journal of alloys and compounds*, 408/412, 1359-1362.

Qazvini, N. T. e Mohammadi, N. (2005) “Dynamic mechanical analysis of segmental in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content”, *Polymer*, 46, 9088-9096.

Rouison, D., Sain, M. e Couturier, M. (2004) “Resin transfer molding of natural reinforced composites: cure simulation”, *Composites Science and Technology*, 64, 629-644.

Strong, A. B. (1996) “Plastics: Materials and Processing”, Prentice-Hall, New Jersey.

CAPÍTULO 4:

MECANISMOS DE CURA E ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. Introdução

A primeira abordagem, no desenvolvimento de um novo sistema polimérico, é reunir a informação adequada para descrever as reacções cinéticas que ocorrem durante a cura da resina termoendurecível seleccionada.

Os polímeros termoendurecíveis apresentam como sua principal característica, serem formados por uma estrutura molecular reticulada de ligações covalentes primárias. Estes materiais apresentam a desvantagem em relação aos materiais termoplásticos de não poderem ser reaquecidos e refundidos, pois as ligações cruzadas covalentes impedem que se restaure o estado fluído que existia antes da resina ter sido curada. As resinas termoendurecíveis são convertidas em redes tridimensionais através de uma reacção de polimerização conhecida como cura. Esta reacção determina a morfologia da resina, o que vai promover as propriedades físicas, eléctricas e mecânicas das resinas termoendurecíveis curadas.

São muitas as vantagens que obtemos quando utilizamos estes materiais, tendo estes uma estabilidade térmica elevada, rigidez elevada, estabilidade dimensional elevada, boa resistência à fluência e à deformação sob carga, peso muito baixo e boas propriedades de isolamento térmico e eléctrico.

Este capítulo é dividido em duas partes:

- Aspectos teóricos de cura.
- Resultados experimentais e conclusões.

Na primeira parte deste capítulo, apresenta-se a descrição dos princípios fundamentais de cura, associados à polimerização de resinas poliméricas de poliéster insaturado e epoxídicas, utilizadas neste estudo.

Os dois sistemas de polimerização envolvidos neste estudo são:

- Mecanismo de polimerização radicalar.
- Mecanismo de polimerização catiónica.

4.2. Polimerização radicalar

No processo de polimerização radicalar as espécies activas que são responsáveis pelo crescimento das cadeias moleculares são radicais (espécies moleculares com numero de electrões impar).

A polimerização radicalar é uma reacção em cadeia que consiste em três etapas sequenciais (Flory, 1953; Odian, 1991; Colombani, 1997):

- Iniciação do monómero activo.
- Propagação ou crescimento da cadeia activa por adição sequencial de monómeros.
- Terminação da cadeia activa.

Iniciação

A iniciação consiste na formação de espécies activas (radicais) a partir de moléculas estáveis presentes na mistura polimérica. Na polimerização por radicais livres a iniciação consiste em duas etapas (Flory, 1953; Odian, 1991; Andrzejewska, 2001):

- Dissociação do iniciador para formação de radicais.
- Reacção de adição de uma molécula de monómero ao radical.

A dissociação consiste na quebra de uma ligação química do iniciador, **I**, e pode ser representada por (O dian, 1991):



sendo k_d a constante de dissociação, cuja dependência com a temperatura é dada pela equação Arrhenius (O dian, 1991):

$$k_d = A \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (4.2)$$

em que **A**, **-E_d**, **R**, **T**, são respectivamente, o factor de frequência específico para cada reacção, a energia de activação para a dissociação, a constante do gás perfeito e a temperatura absoluta.

A reacção entre uma molécula de monómero e o radical formado, **R·**, é representada por (O dian, 1991; Stevens, 1999):



onde k_i é a constante de iniciação.

Propagação

A reacção de propagação consiste no ataque de uma molécula de monómero, **M**, por um radical, com a formação de um novo radical de maiores dimensões (macro-radical), sendo representada por (Flory, 1953; O dian, 1991; Stevens, 1999):



•
•
•



em que k_p é a constante de propagação e $P \cdot$ é uma espécie activa em crescimento (macro-radical).

Terminação

A terminação é a cessação do crescimento de uma cadeia por destruição do seu centro activo e compreende diferentes mecanismos. Um importante mecanismo de terminação ocorre quando a propagação de dois macro-radicaís, $P_x \cdot$ e $P_y \cdot$, com diferentes graus de polimerização se combinam de modo a formarem o polímero final, $P_{(x+y)}$. Este mecanismo pode ser ilustrado pela seguinte equação (Odian, 1991; Stevens, 1999):



A terminação pode também ocorrer através de uma reacção de desproporcionação dando lugar a duas cadeias poliméricas, P_x e P_y . A reacção de desproporcionação ocorre quando uma cadeia em crescimento subtrai um radical a outra cadeia em crescimento resultando na terminação das duas. Como consequência, uma cadeia terminada terá um grupo carbónico insaturado enquanto a outra terá um completamente saturado. Em ambos os casos a terminação leva ao desaparecimento de dois radicaís. A reacção de desproporcionação pode ser apresentada por (Odian, 1991; Stevens, 1999):



Nas equações 4.6 e 4.7, k_{tc} e k_{td} representam respectivamente, a constante de terminação por combinação e constante de terminação por desproporção.

4.2.1. Cinética da Polimerização Radicalar

4.2.1.1. Taxa de Iniciação

Durante a etapa de iniciação a variação da concentração de iniciador, $[I]$ é descrita pela seguinte equação (Flory, 1953; Odian, 1991; Stevens, 1999):

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (4.8)$$

Uma vez que a polimerização consiste na sucessiva adição de moléculas de monómero à cadeia de polímero e tendo em conta o facto de que dois radicais são produzidos em cada etapa de dissociação do iniciador, a taxa de iniciação é dada por (Flory, 1953; Odian, 1991; Stevens, 1999):

$$R_i = 2f k_d [I] \quad (4.9)$$

onde f representa a eficiência do iniciador, sendo o seu valor normalmente inferior a 1, devido à possibilidade de recombinação de radicais. Tipicamente a eficiência de iniciador varia entre 0,3 e 0,8. O factor 2 aparece devido ao facto de dois radicais serem produzidos no processo de dissociação.

4.2.1.2. Taxa de Propagação

Durante as reacções de iniciação e propagação promove-se o consumo de monómeros. Consequentemente, a taxa de variação da concentração de monómero, corresponde á soma das taxas de iniciação, R_i e propagação, R_p ,

descrita pela seguinte equação (Flory, 1953; Odian, 1991; Stevens, 1999; Andrzejewska, 2001):

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (4.10)$$

Como o numero de moléculas de monómero que reagem na etapa de iniciação é insignificante quando comparado com o numero de moléculas que reagem na etapa de propagação, a taxa de iniciação é desprezível. Consequentemente, a taxa de polimerização pode ser representada simplesmente pela taxa de propagação, de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (4.11)$$

Compreendendo a fase de propagação um elevado numero de mecanismos individuais de propagação de iguais constantes de propagação, a taxa de polimerização pode ser descrita por (Flory, 1953; Odian, 1991; Stevens, 1999; Andrzejewska, 2001):

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p [M][P\cdot] \quad (4.12)$$

ou

$$R_p = k_p [M][P\cdot] \quad (4.13)$$

onde $[P\cdot]$ é a concentração de macro-radicaís.

4.2.1.3. Taxa de Terminação

A taxa de terminação corresponde á diminuição temporal da concentração de macro-radicaís, resultantes de mecanismos de combinação e desproporcionalção, sendo dado por meio da seguinte equação (Flory, 1953; Odian, 1991; Stevens, 1999; Andrzejewska, 2001):

$$R_t = 2k_t[P\cdot]^2 \quad (4.14)$$

sendo a constante de terminação, k_t , a soma das constantes de terminação por combinação e desproporcionalção ($k_t = k_{tc} + k_{td}$). O factor 2 na equação (4.14) surge porque são consumidos dois radicaís em cada etapa de terminação.

Assumindo que o estado estacionário é atingido (a taxa de iniciação é igual a taxa de terminação), a expressão para a concentração de radicaís é dada por:

$$[P\cdot] = \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (4.15)$$

substituindo a equação (4.15) em (4.13) obtém-se para a taxa de polimerização a seguinte expressão (Dube *et al*, 1991; Odian, 1991):

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (4.16)$$

ou,

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (4.17)$$

A equação (4.17) permite concluir que a reacção de polimerização (ou taxa de polimerização) é directamente proporcional à concentração do monómero e à raiz quadrada da concentração de iniciador.

No caso de reacções foto-iniciadas a expressão da taxa de polimerização deve de ser modificada de modo a incluir o efeito da intensidade de radiação e eficiência quântica do sistema polimérico, sendo assim dada pela seguinte equação (Bártolo, 2001)

$$R_p = K_p [M] \left(\frac{\varepsilon \theta I_{\text{int}} [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

Em que ε é o coeficiente de extinção do iniciador, θ é a eficiência quântica da iniciação (numero de espécies iniciadoras produzidas por fotão de luz absorvida) e I_{int} a intensidade da luz incidente por unidade de área. De notar que a taxa de iniciação é igualmente dependente quer da intensidade de radiação quer da eficiência quântica de acordo com a seguinte expressão (Fouassier, 1995):

$$R_i = 2 \varepsilon \theta [I] \quad (4.19)$$

4.3. Polimerização Catiónica

A polimerização catiónica é um tipo de reacção com características semelhantes às da polimerização por radicais (ver secção 4.2), com a diferença de que os centros activos são neste caso iões. Devido ao tipo de centro activo a cinética da polimerização, contrariamente à polimerização por radicais, é altamente dependente da polaridade do meio (Flory, 1953; Odian, 1991).

As espécies iniciadoras de reacções de polimerização catiónica podem ser ácidos protónicos fortes (H_2SO_4 , Cl_3OOH , etc.), ácidos de Lewis (BF_3 , AlCl_3 , etc.), ou alogenetos de alquilo ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$) (Crivello, 1998). Enquanto que os ácidos

protónicos fortes actuam por cedência de um protão ao monómero dando assim origem a um ião (carbocatião), os ácidos de Lewis necessitam em regra da presença de uma base de Lewis ou de um outro dador de protões (co-catalizador).

A etapa de iniciação envolve sempre a transferência de um ião e a formação de um par iónico (ião sinal contrário ou contra-ião). Por outro lado ao contrário da polimerização por radicais a terminação nunca se dá por combinação entre duas cadeias activas, mas por reacção unimolécula entre a cadeia e o seu contra-ião, ou por reacção de transferência com o solvente. Deste modo, em muitos casos as taxas de iniciação e terminação não são iguais e como tal cálculos em condições não estacionarias são habitualmente recolhidos (O'dian, 1991).

O mecanismo de polimerização catiónica consiste num conjunto de reacções elementares tais como iniciação, propagação e terminação, que pode ocorrer por reacção de transferência com o monómero ou rearranjo do par iónico com formação de uma ligação dupla, terminação propriamente dita (Nowers e Narasimhan, 2006).

Iniciação



em que **I**, **R⁺**, **A⁻**, **M**, são respectivamente o iniciador, o catião, o anião e o monómero.

Propagação

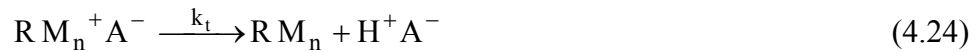


Mecanismo de Transferência



onde $k_{tr,M}$ é a constante da reacção de transferência com o monómero.

Terminação



ou



em que P^+ , P , H^+A^- e A_c são respectivamente o carbocatião, polímero, ácido fraco, um ácido ou uma base fraca.

4.3.1. Cinética da Polimerização Catiónica

As taxas de iniciação, propagação, terminação e de transferência são dadas, respectivamente por:

$$R_i = k_i [M] [R^+ A^-] \quad (4.26)$$

$$R_p = k_p [R M_n^+ A^-] [M] \quad (4.27)$$

$$R_t = k_t \left[R M_n^+ A^- \right] \quad (4.28)$$

$$R_{tr} = k_{tr} \left[R M_n^+ A^- \right] [M] \quad (4.29)$$

a taxa de polimerização é dada por meio da seguinte equação:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \sum_{n=1}^{\infty} \left[R M_n^+ \right] = k_p [M] [M^+] \quad (4.30)$$

No caso de se assumir o estado estacionário (nem sempre válido neste tipo de reacções) e que a terminação ocorre apenas por rearranjo iónico a taxa de polimerização é dada por:

$$R_p = \left(\frac{k_i k_p}{k_t} \right) \left[R^+ A^- \right] [M]^2 \quad (4.31)$$

Através da equação (4.31) observa-se que a taxa de polimerização é proporcional a $[M]^2$. No caso de só haver terminação propriamente dita. Contudo no caso de só haver transferência para o monómero a taxa de polimerização passa a ser proporcional a $[M]$.

De forma semelhante ao mecanismo de polimerização radicalar, a dependência da taxa de polimerização catiónica com a intensidade de radiação em reacções foto-iniciadas é dada por:

$$R_p = \left(\frac{k_i k_p}{k_t} \right) \left[R^+ A^- \right] [M]^2 \quad (4.32)$$

4.4. Mecanismo de cura

O mecanismo de cura ou solidificação de resinas líquidas termoendurecíveis envolve mecanismos de polimerização radicalar, catiónica ou híbrida com formação de uma estrutura polimérica altamente reticulada, sendo iniciadas mediante o fornecimento de uma apropriada forma de energia (calor, luz ou um potencial eléctrico). A Figura 4.1 ilustra o processo de cura.

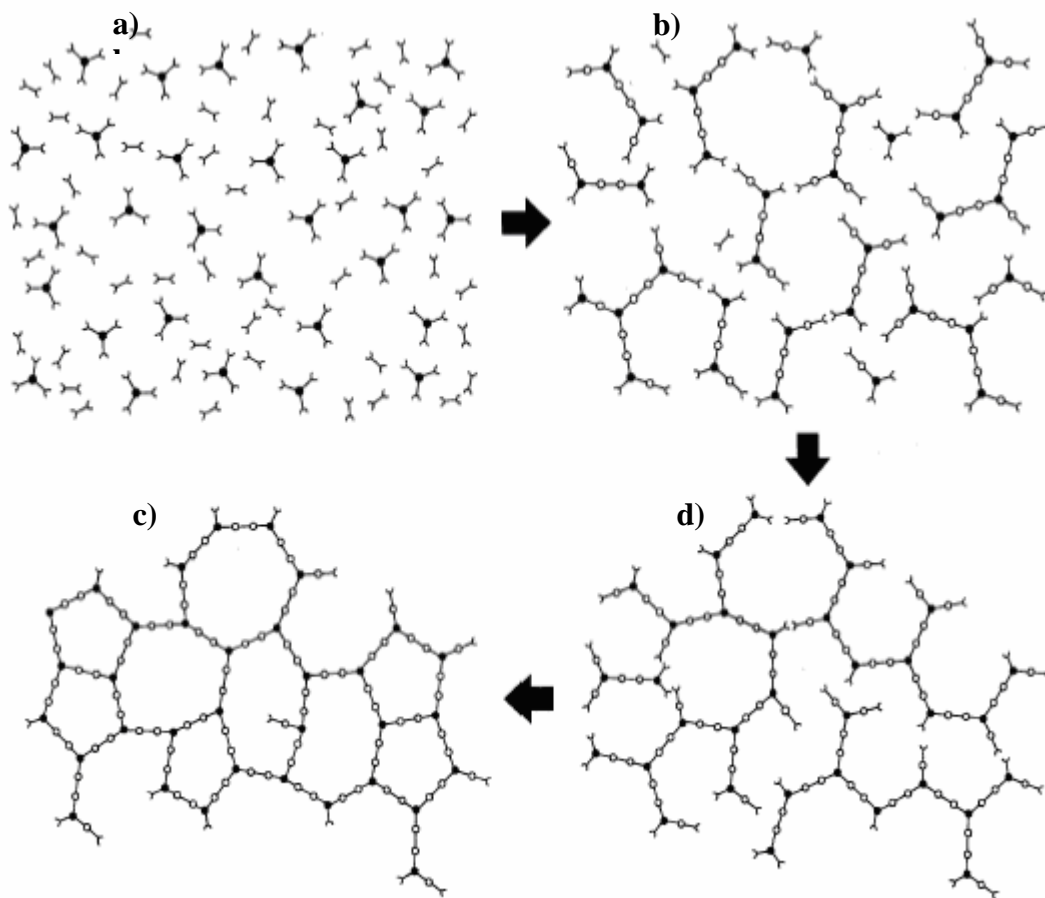


Figura 4.1: Mecanismo de cura. a) resina líquida (monómeros); b) e c) crescimento das cadeias poliméricas; d) polímero reticulado (Rubio, 2002).

Durante o processo de cura das resinas o peso molecular do polímero aumenta assim como a sua massa volúmica e propriedades mecânicas (Dakin, 1996). Numa

primeira fase deste processo coexistem estruturas de baixo peso molecular constituindo a parte solúvel do sistema com estruturas de maior peso molecular e insolúvel (gel). A medida que o processo de cura vai decorrendo a percentagem de material solúvel diminui aumentando a fase gel, sólida e insolúvel (Ganglani *et al*, 2002).

O processo de cura é caracterizado por dois fenómenos fundamentais (Oyanguren e Williams, 1993; Stone *et al*, 2000):

- Gelificação.
- Vitrificação.

Do ponto de vista macroscópico a gelificação está associada a um aumento súbito e significativo da viscosidade do meio e à perda da capacidade da resina em fluir (Kenny *et al*, 1989). Do ponto de vista molecular a gelificação corresponde à formação incipiente de moléculas com elevado peso molecular. A gelificação marca assim a transição entre o estado líquido e a fase gel.

A vitrificação, é um fenómeno distinto da gelificação e corresponde à formação de um sólido vítreo, devido ao aumento quer da densidade de reticulação, quer do peso molecular do polímero a ser curado (Oyanguren e Williams, 1993; Núñez *et al*, 1998). A vitrificação pode ocorrer em qualquer etapa da reacção com formação de regiões vítreas previamente gelificadas ou não. Normalmente este fenómeno ocorre contudo após a gelificação e caracteriza-se por uma significativa redução da mobilidade das cadeias poliméricas fruto da redução de volume livre existente no sistema (aumento da temperatura de transição vítrea). A vitrificação corresponde assim a uma transição do estado líquido ou maleável (borracha) para o estado vítreo (Oyanguren e Williams, 1993; Núñez *et al*, 1998). Até à vitrificação o processo de cura é controlado cineticamente por reacções químicas (Núñez *et al*, 1998; Bártolo, 2001), sendo as taxas de reacção descritas pelas equações apresentadas nas secções 4.2 e 4.3. Após vitrificação a reacção passa a

ser controlada por difusão das cadeias poliméricas (Teil *et al*, 2004). Este facto para além de originar uma significativa redução na reacção de conversão (responsável por exemplo por fenómenos de terminação unimolécula) determina ainda o grau final de conversão obtido conduzindo à formação de estruturas não homogéneas e à alteração das propriedades físicas e durabilidade do polímero curado. Ao contrário da gelificação a vitrificação é um processo reversível, podendo a taxa de reacção ser novamente acelerada por fornecimento adicional de energia através de uma operação de pós-cura (Pang e Gillham, 1990; Núñez *et al*, 2001).

4.4.1. Análise do processo de cura

Vários modelos de simulação e diagramas comportamentais tem sido propostos para descrever o processo de cura de termoendurecíveis. Contudo os principais estudos têm se centrado em processo termicamente iniciados.

4.4.1.1. Diagramas de cura

Os diagramas de cura são importantes ferramentas que descrevem as principais transições que tem lugar durante a reacção de cura: gelificação, vitrificação, cura incompleta e degradação. Estes diagramas, desenvolvidos para análises de processos termicamente iniciados classifica-se em:

- diagrama TTT (Tempo-Temperatura-Transições).
- diagrama CHT (Transições por aquecimento contínuo).
- diagrama CTT (Conversão-Temperatura-Transição).

4.4.1.2. Diagrama de cura TTT

O diagrama de cura isotérmico TTT constitui uma ferramenta excelente para compreender a cura de materiais termoendurecíveis (Pang e Gillham, 1990;.

Núñez *et al*, 2001; Teil *et al*, 2004; Yu *et al*, 2006). Este diagrama (Figura 4.2) apresenta o tempo necessário para atingir as principais transições que ocorrem durante o processo de cura isotérmica. Estas transições e os fenômenos que ocorrem durante o processo de cura, influenciam as propriedades finais do material.

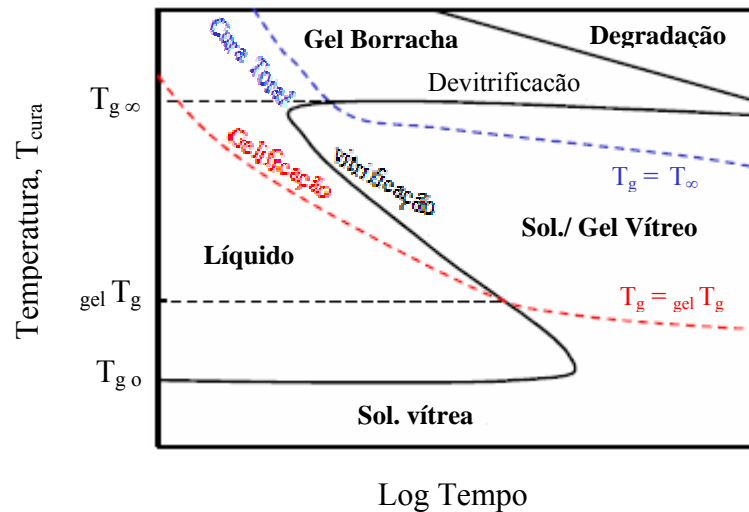


Figura 4.2: Diagrama de cura TTT generalizado para sistemas termoendurecíveis.

O diagrama TTT descreve as transições entre o estado líquido e o comportamento tipo borracha e entre o comportamento tipo borracha e um sólido vítreo. As três temperaturas críticas indicadas neste diagrama são (Pang e Gillham, 1990; Núñez *et al*, 2001; Teil *et al*, 2004; Yu *et al*, 2006):

- T_{g0} - Temperatura de transição vítrea do material no estado líquido.
- ${}_{gel}T_g$ - Temperatura correspondente ao instante em que a gelificação e a vitrificação são coincidentes.
- T_{∞} - Temperatura de transição vítrea do material totalmente curado.

As principais regiões indicadas no diagrama TTT correspondem a (Pang e Gillham, 1990;. Núñez *et al*, 2001; Teil *et al*, 2004; Yu *et al*, 2006):

- $T_{\text{cura}} < T_{g0}$

Para uma temperatura abaixo de T_{g0} , não ocorre nenhuma reacção de polimerização.

- $T_{g0} < T_{\text{cure}} < T_{g \text{ gel}}$

Entre T_{g0} e $T_{g \text{ gel}}$, apenas se observa o fenómeno de vitrificação. Nesta região a resina líquida reagirá sem gelificação até que a temperatura de transição vítrea atinja a temperatura de cura, a altura em que ocorre o fenómeno de vitrificação. Devido a este fenómeno a mobilidade das cadeias poliméricas é substancialmente reduzida e a reacção passa a ser controlada pela difusão das espécies reactivas (Núñez *et al*, 1998).

- $T_{g \text{ gel}} < T_{\text{cure}} < T_{g \infty}$

Para temperaturas entre $T_{g \text{ gel}}$ e $T_{g \infty}$, o líquido viscoso muda para um fluido viscoelástico, depois para um material com comportamento tipo borracha e finalmente para um sólido vítreo. Neste caso a gelificação precede a vitrificação.

- $T_{\text{cura}} > T_{g \infty}$

Neste caso não se observam fenómenos de vitrificação. Contudo se as temperaturas de cura forem demasiado elevadas podem ocorrer fenómenos de degradação.

4.4.1.3. Diagrama de cura CHT

Os diagramas de cura de transformação contínua por aquecimento (CHT), indicam o tempo e temperatura necessários para atingir fases similares durante o decorrer de curas térmicas com aquecimento contínuo a diferentes taxas de aquecimento, tal como se ilustra na Figura 4.3 (DeMeuse *et al*, 1997; Montserrat e Martín, 2002). Estas fases são definidas pelas curvas de gelificação e vitrificação. Quando um material reactivo é aquecido desde uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea (T_{g0}), passa tipicamente por uma divitrificação inicial, que marca a transição entre o estado vítreo e o estado líquido. Contudo, se a taxa de aquecimento de tal maneira rápida que a temperatura de transição vítrea do polímero nunca atinge a temperatura de cura, não ocorreram fenómenos de vitrificação.

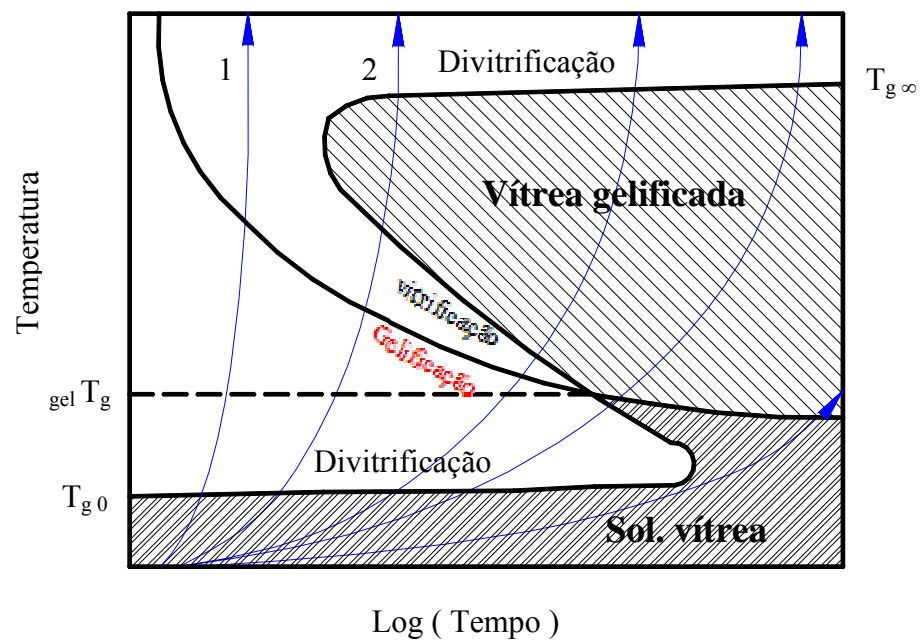


Figura 4.3: Diagrama de cura CHT generalizado para sistemas termoendurecíveis.

4.4.1.4. Diagrama de cura CTT

Os diagramas de cura de transformação temperatura-conversão foram desenvolvidos por Adabbo (Adabbo e Williams, 1982; Riccardi *et al*, 1984). A Figura 4.4 ilustra as diferentes fases e transições ocorridas no processo de cura e representadas sob a forma de um diagrama CTT. Neste diagrama α_g corresponde à fração de conversão para um determinado valor de temperatura de transição vítrea, α_{gel} corresponde à fração de conversão para $_{gel}T_g$ e T_d é a temperatura de decomposição.

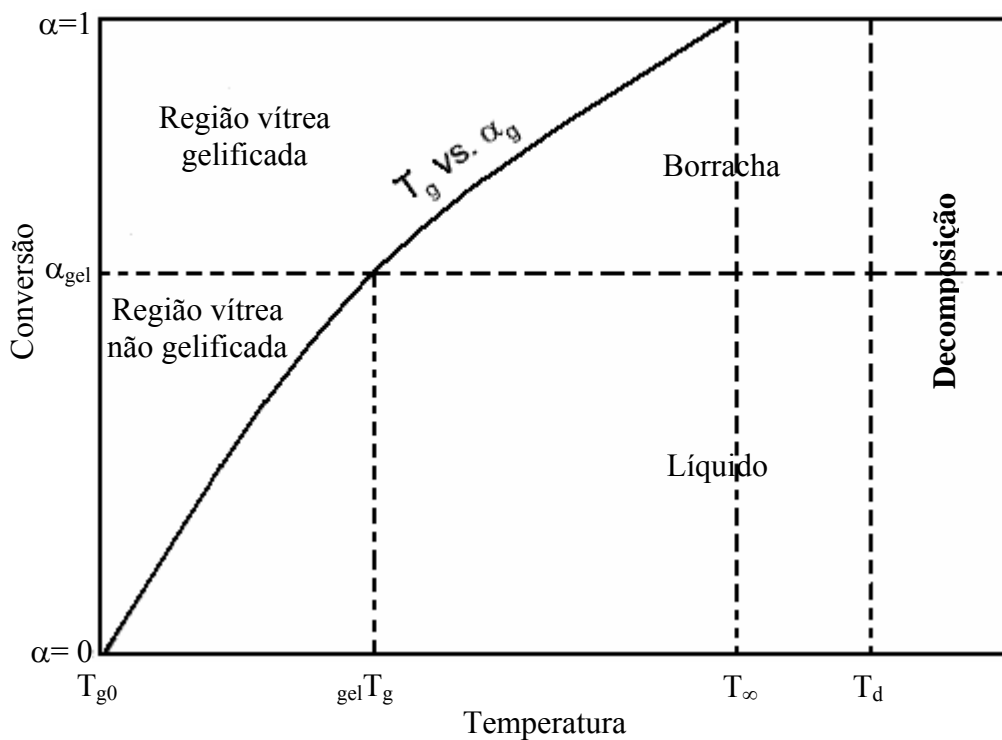


Figura 4.4: Diagrama de cura CTT generalizado para sistemas termoendurecíveis.

4.4.2. Simulação do processo de cura

Vários modelos de simulação do processo de cura têm sido propostos, podendo ser classificados em dois grandes grupos (Batch e Macosko, 1992; Zetterlund e Johnson, 2002; Bártolo, 2006a):

- Modelos mecanicísticos
- Modelos fenomenológicos

Os modelos mecanicísticos baseiam-se nas equações químicas que descrevem os processos de polimerização sendo por isso precisos. Contudo a sua implementação computacional requer grandes simplificações que desviam estes modelos da realidade. Por outro lado muitos dos parâmetros necessários para a sua implementação são de difícil implementação. Os modelos fenomenológicos foram desenvolvidos assumindo que uma única reacção pode representar todo o processo de cura. Estes modelos foram inicialmente propostos para curas termicamente iniciadas sendo descritos genericamente por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.33)$$

onde, $d\alpha/dt$ é a taxa de reacção, k a constante de reacção, T a temperatura e $f(\alpha)$ uma função de conversão.

A constante de reacção é dada pela lei de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{R T_{\text{abs}}}\right) \quad (4.34)$$

sendo, k_0 uma constante, E a energia de activação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

A função de conversão é habitualmente dada por:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (4.35)$$

onde, α é a fracção de conversão e m e n correspondem as ordens de reacção.

Para aplicações estereolitográficas Bártolo (2006a, b) estendeu a modelo anterior e corrigiu algumas das suas limitações, nomeadamente incorporando efeitos de vitrificação e terminação unimolécula. O modelo proposto é dado por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{1 + \exp[\zeta(\alpha - \alpha_d)]} \varphi I^p \exp\left(\frac{-E}{RT_{abs}}\right) [\beta]^q \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (4.36)$$

onde, ζ é a constante de difusão, α_d corresponde ao valor crítico de fracção de conversão a partir do qual a reacção passa a ser controlada por fenómenos de difusão das cadeias poliméricas, φ é uma constante, I a intensidade de radiação e β a concentração de iniciador.

4.5. Análise Experimental

4.5.1. Procedimento

Para o estudo do processo de cura de diferentes sistemas poliméricos para aplicações estereolitográficas foi inicialmente construído um dispositivo adequado como se indica na Figura 4.5. Este dispositivo apresenta uma plataforma onde foi colocado uma lâmpada de UV (CAMAG UV lamp de 4W potência emitindo num comprimento de onda de 366nm). As amostras de resina são colocadas numa plataforma metálica móvel de modo a poder-se avaliar a influência da intensidade de radiação. Entre a lâmpada e a zona de cura existe um dispositivo de fecho (*shutter*) que permite seleccionar tempos precisos de exposição. Devido ao facto da radiação ultravioleta ser perigosa o dispositivo de cura está envolto, por razões

de segurança num manto plástico negro. Todas as reacções foram efectuadas em atmosfera não controlada e à temperatura ambiente. Dada a limitação da lâmpada ultravioleta que cessa a emissão de luz após 10 minutos e considerando-se um tempo de estabilização da lâmpada de aproximadamente 2 minutos, foi imposto para análise de cada reacção, um tempo de exposição máximo de 7 minutos.

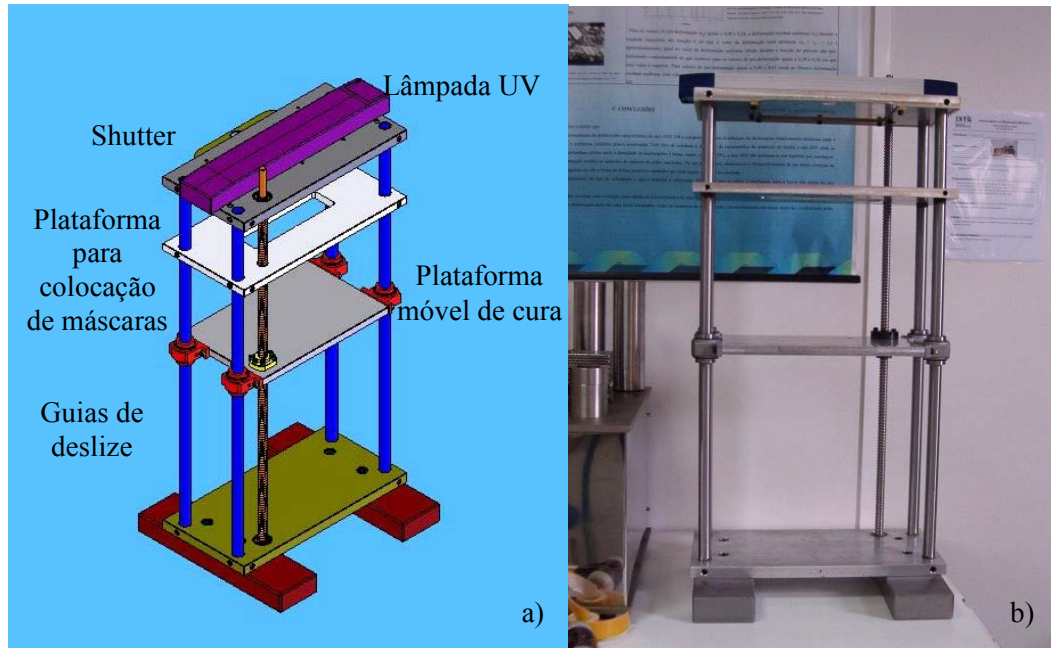


Figura 4.5: a) Modelo CAD b) Dispositivo fabricado para o processo de cura.

O perfil de irradiação à superfície das amostras de resina I_s segue uma distribuição Gaussiana de acordo com:

$$I_s(x, y) = I_0 \exp\left(-2 \cdot \frac{P(x, y)}{R}\right)^2 \quad (4.37)$$

em que, I_0 corresponde à intensidade máxima de irradiação, P_{xy} representa um ponto à superfície da resina e R corresponde ao afastamento no plano em relação ao ponto de máxima intensidade. A diminuição da intensidade de irradiação em profundidade obedece à lei de Beer-Lambert (ver Capítulo 3).

Nas Figuras 4.6 e 4.7 ilustra-se o efeito da variação da intensidade de radiação numa camada de resina de 1 mm de espessura contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651(coeficiente de absorção de 5 (% em peso de foto-iniciador *cm)⁻¹).

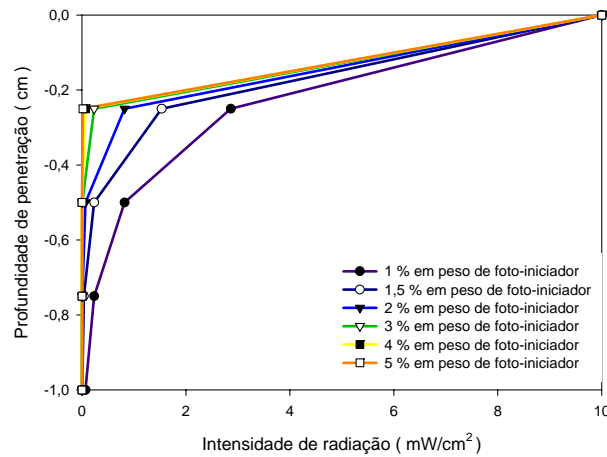


Figura 4.6: Variação da intensidade de radiação com a profundidade de penetração para amostras contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651. Intensidade máxima de radiação à superfície de 10 mW/cm².

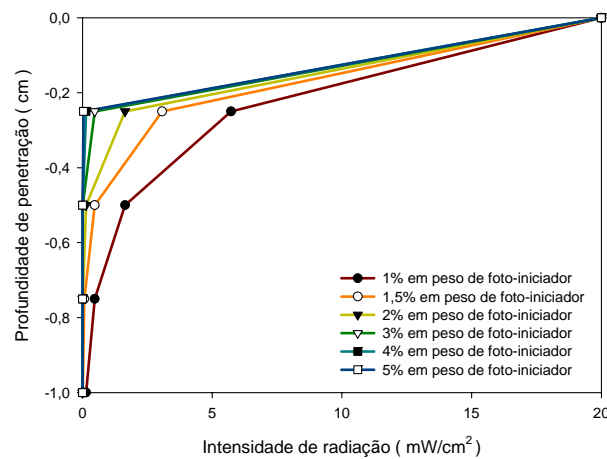


Figura 4.7: Variação da intensidade de radiação com a profundidade de penetração para amostras contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651. Intensidade máxima de radiação à superfície de 20 mW/cm².

O trabalho experimental desenvolvido pretendeu avaliar o efeito de:

- intensidade de radiação.
- concentração de iniciador.
- grau de diluição.

sobre as reacções de polimerização foto-iniciadas de sistemas radicalares, catiónicos e híbridos. Estes parâmetros foram investigados considerando-se as seguintes situações:

- **Caso 1:** Efeito da intensidade de radiação sobre o processo de cura de amostras de resina de poliéster insaturado contendo 3% em peso de foto-iniciador.
- **Caso 2:** Efeito da concentração de iniciador sobre o processo de cura de amostras de poliéster insaturado curadas a diferentes intensidade de radiação.
- **Caso 3:** Efeito da concentração de iniciador sobre o processo de cura de amostras de resina de viniléster curadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.
- **Caso 4:** Efeito da concentração de iniciador sobre o processo de cura de amostras de resina epóxidicas curadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.
- **Caso 5:** Efeito do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado sobre o processo de cura.
- **Caso 6:** Efeito da adição de iniciador radicalar sobre o processo de cura de resinas epóxidicas.
- **Caso 7:** Cura de sistemas poliéster-viniléster.
- **Caso 8:** Cura de sistemas poliéster-epóxidica.

As amostras de resina ($\approx 1 \text{ mm}$ de espessura) foram curadas à temperatura ambiente em atmosfera não controlada. A percentagem de material solidificado ou fracção de material curado foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{W_f}{W_i} \quad (4.38)$$

em que α representa a fracção de conversão, W_i corresponde ao peso da amostra inicial de resina e W_f corresponde ao peso final de material sólido obtido por filtragem após colocação da amostra curada em solvente.

4.5.2. Resultados

4.5.2.1. Caso 1: efeito da intensidade de radiação

Amostras de resina de poliéster insaturado CRYSTIC 272[®] (Scott Badder), contendo 3% em peso de foto-iniciador Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a diferentes valores de intensidade de radiação - 0,64 mW/cm²; 0,97 mW/cm²; 2,24 mW/cm² - correspondentes, respectivamente, às seguintes distâncias entre a superfície da resina e a lâmpada: 130mm, 90mm, 40mm.

A variação da fracção de material curado com o tempo de irradiação para diferentes de valores de intensidade de radiação é indicada na Figura 4.8. Os valores apresentados nos gráficos indicados nesta figura mostram que, após um período de indução (devido aos efeitos do inibidor presente na resina e da acção de inibição sobre o processo de cura exercido pelo O₂ dissolvido nas amostras), mais evidente para baixas intensidades de radiação, a fracção de material curado aumenta rapidamente até se atingir um patamar correspondente ao máximo valor de material solidificado. O progressivo abrandamento das velocidades de polimerização para valores próximos deste patamar deve-se a fortes limitações na mobilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento da densidade de reticulação. Durante o processo de cura, o volume livre disponível diminui, diminuindo em consequência a mobilidade das cadeias poliméricas e aumentando a temperatura de transição vítrea do sistema. Fruto de severas restrições da mobilidade das cadeias participantes na formação da rede polimérica (fenómeno de vitrificação), a taxa de reacção diminui drasticamente ocorrendo fenómenos de

terminação unimolecular. Este fenómeno é menos significativo para elevados valores de intensidade de radiação permitindo a obtenção de valores mais elevados de fracção de material curado.

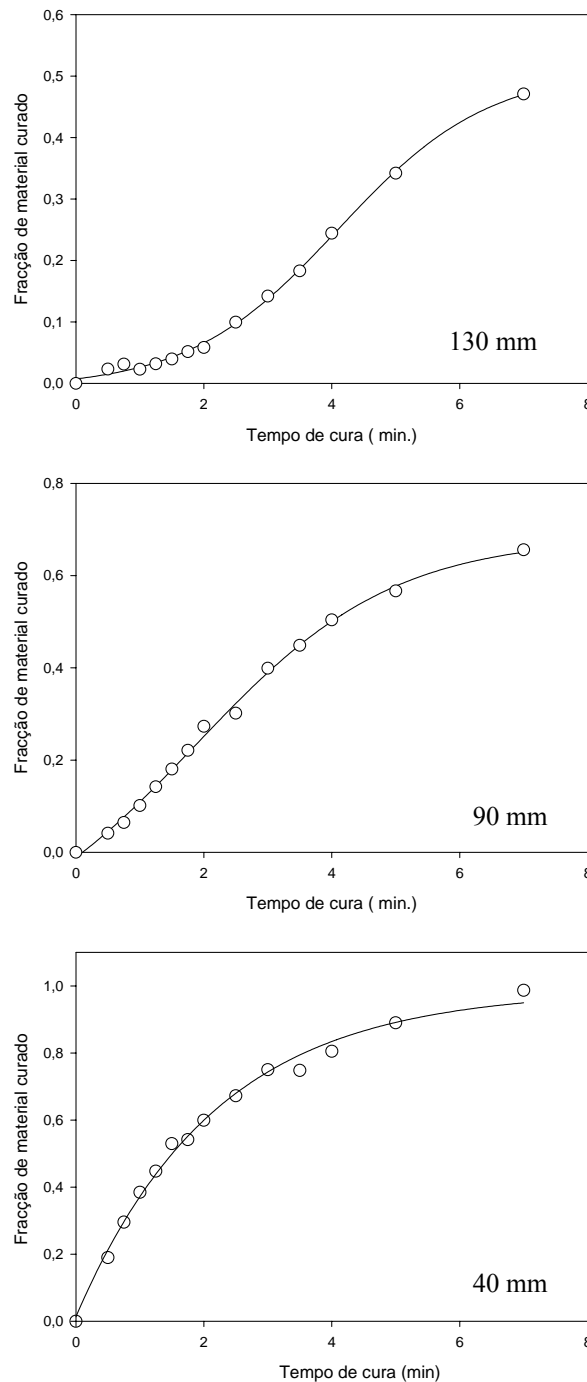


Figura 4.8: Caso 1: Variação da fracção de material curado vs tempo de cura para diferentes intensidades de radiação.

Na Figura 4.9 comparam-se os efeitos da intensidade de radiação e de tempo de exposição sobre o processo de cura, podendo verificar-se que:

- O aumento da intensidade de radiação acelera o processo de cura, isto é, um dado valor de fracção de material curado é obtido num instante de tempo mais curto quando as amostras são irradiadas em intensidades mais elevadas.
- Os fenómenos de vitrificação são menos significativos à medida em que se aumenta a intensidade de radiação, isto é, o aumento da intensidade de radiação traduz-se num aumento da energia posta em jogo no processo de polimerização o que se traduz numa maior mobilidade das cadeias poliméricas e no aumento da percentagem de material solidificado.

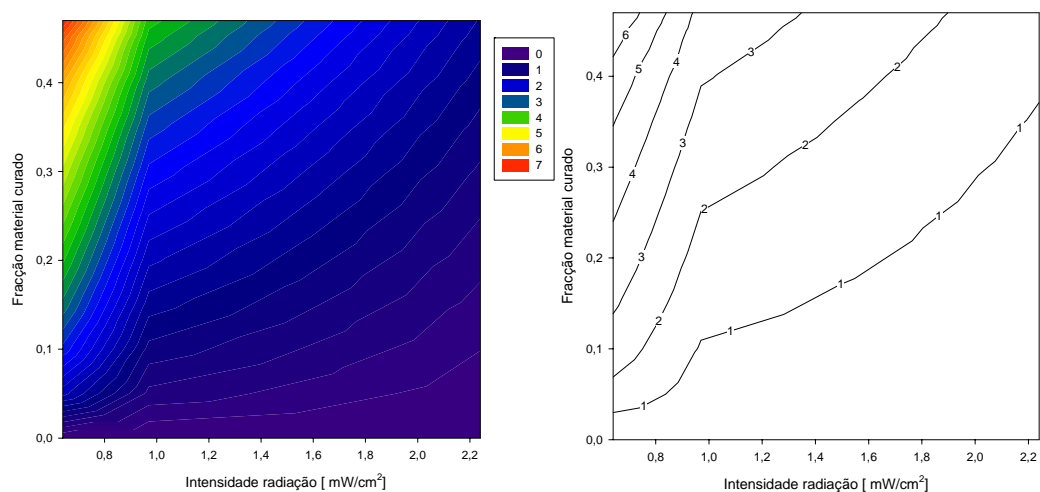


Figura 4.9: Influência do tempo e intensidade de radiação sobre o processo de cura.

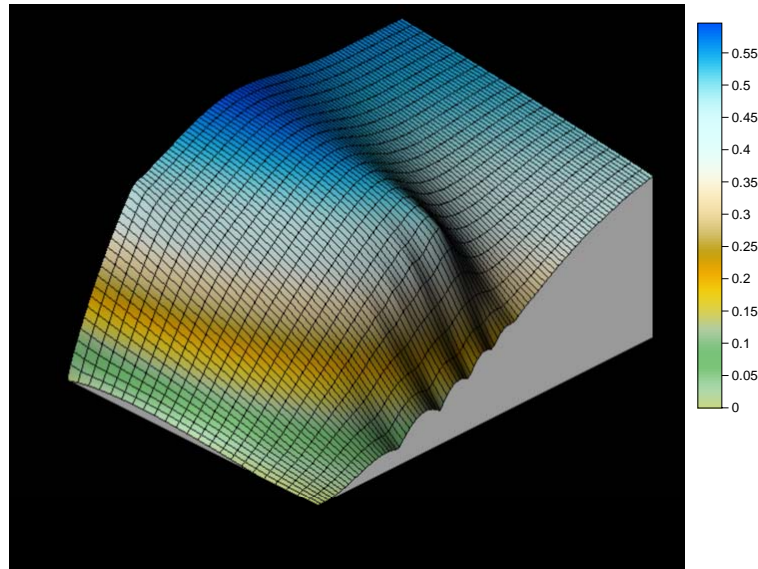


Figura 4.9 (Cont.): Influência do tempo e intensidade de radiação sobre o processo de cura.

4.5.2.2. Caso 2: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado

Amostras de resina de poliéster insaturado CRYSTIC 272[®] (Scott Badder), contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a diferentes valores de intensidade de radiação - 0,42 mW/cm²; 0,64 mW/cm²; 0,97 mW/cm²; 2,24 mW/cm² - correspondentes, respectivamente, às seguintes distâncias entre a superfície da resina e a lâmpada: 170 mm, 130mm, 90mm e 40mm. Os resultados apresentados (Figuras 4.10 a 4.13) mostram que de um modo geral o aumento da concentração de iniciador acelera o processo de cura, aumenta a fracção de material curado e reduz necessidades de pós-cura. Verifica-se igualmente que o aumento da concentração de iniciador reduz o período de indução. Tal é particularmente significativo quando o efeito do aumento da concentração de iniciador é conjugado com o aumento da intensidade de radiação. Contudo para um dado valor de espessura e de intensidade de radiação verifica-se igualmente (Figura 4.14) a existência de um valor crítico de concentração de iniciador a partir do qual o efeito do aumento da concentração de

iniciador se traduz por uma redução global da fracção de material curado. Este efeito, previsto pelo modelo de Beer-Lamber, resulta do facto da absorção da radiação ser bastante grande à superfície da resina reduzindo a profundidade de penetração da radiação. Deste modo obtêm-se elevados valores de fracção material curado à superfície e baixos valores em profundidade, o que globalmente se traduzira numa redução de material solidificado no volume irradiado.

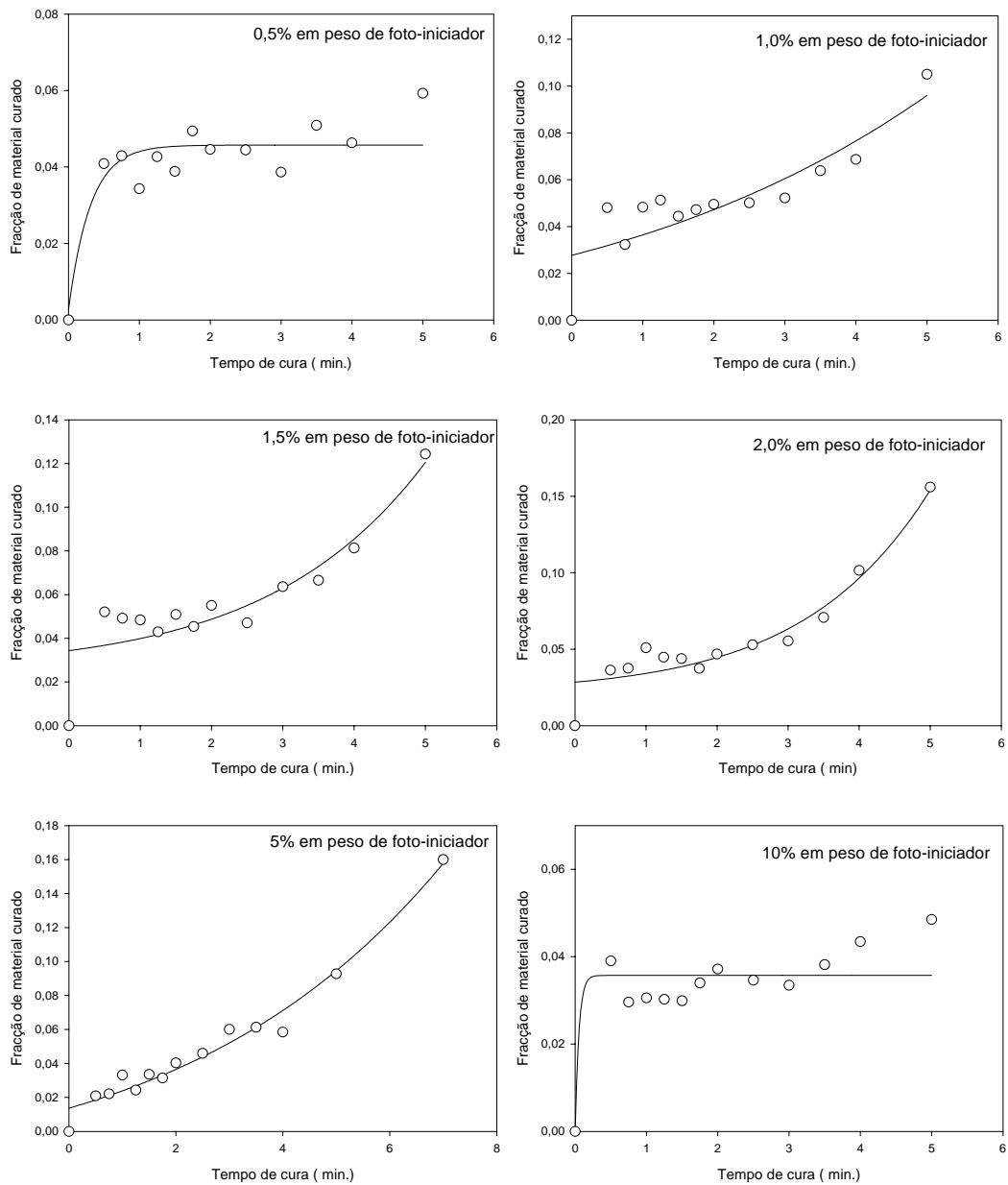


Figura 4.10: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a $0,42 \text{ mW/cm}^2$.

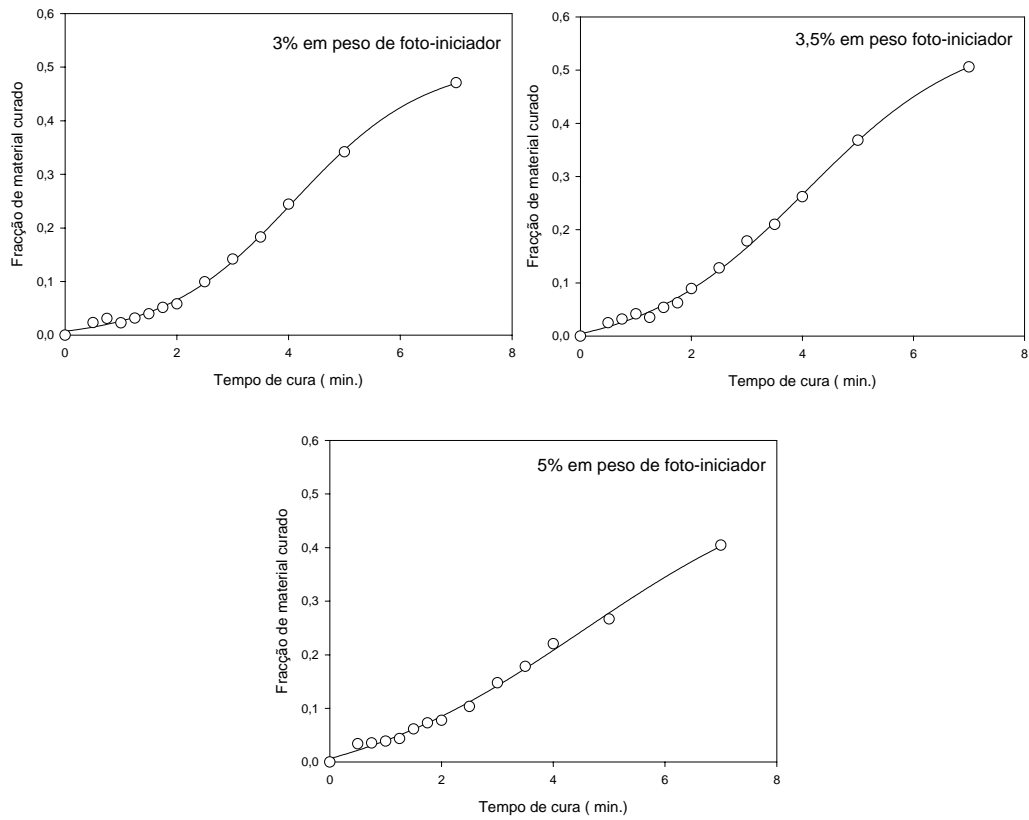


Figura 4.11: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a $0,64 \text{ mW/cm}^2$.

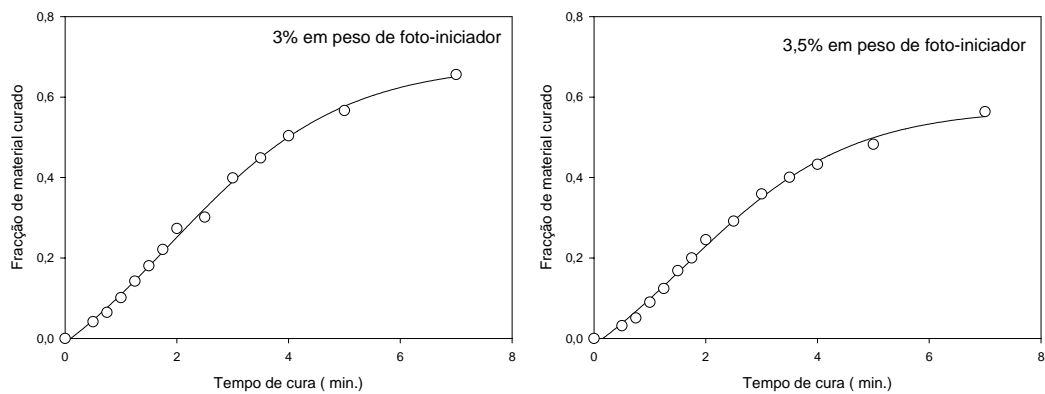


Figura 4.12: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a $0,97 \text{ mW/cm}^2$.

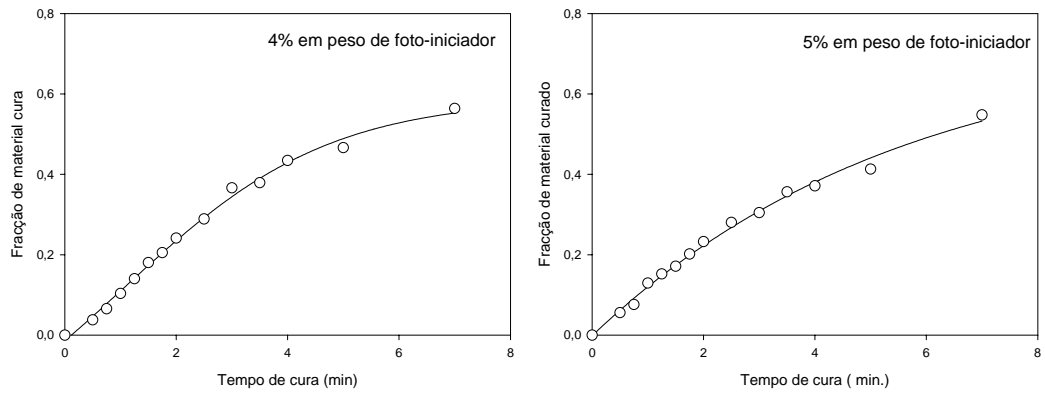


Figura 4.12 (Cont.): Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a $0,97 \text{ mW/cm}^2$.

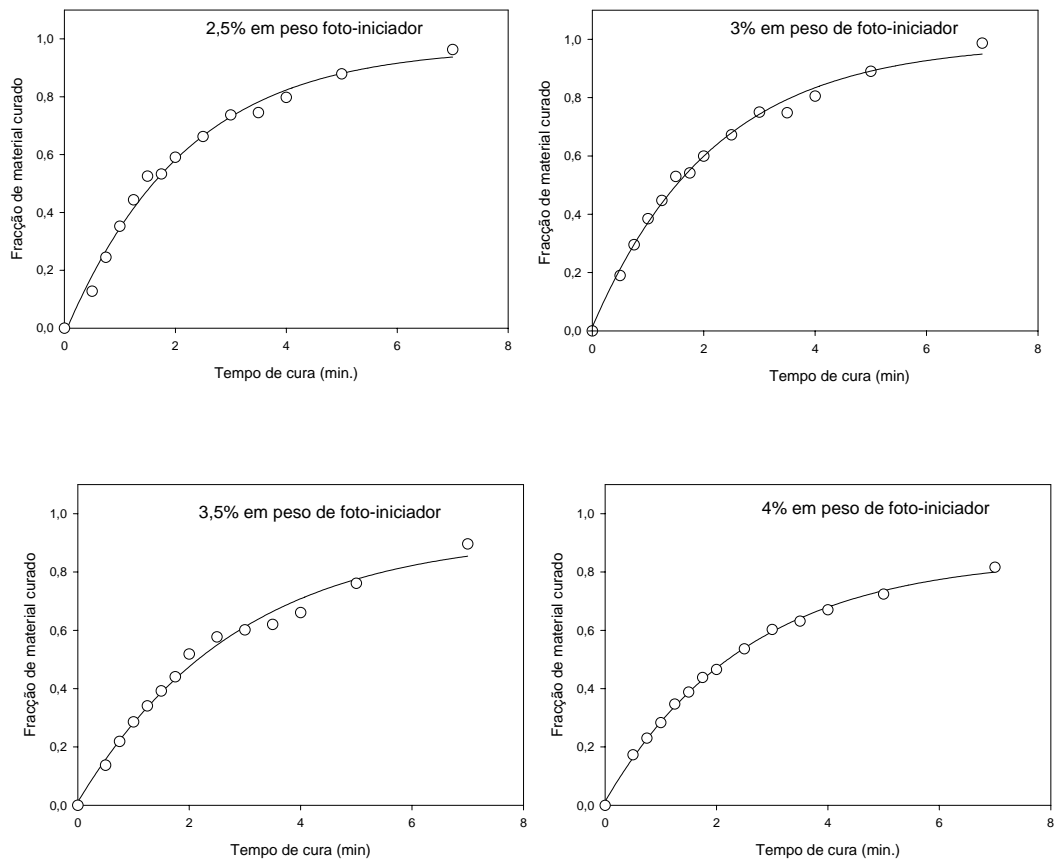


Figura 4.13: Caso 2- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de poliéster insaturado irradiadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.

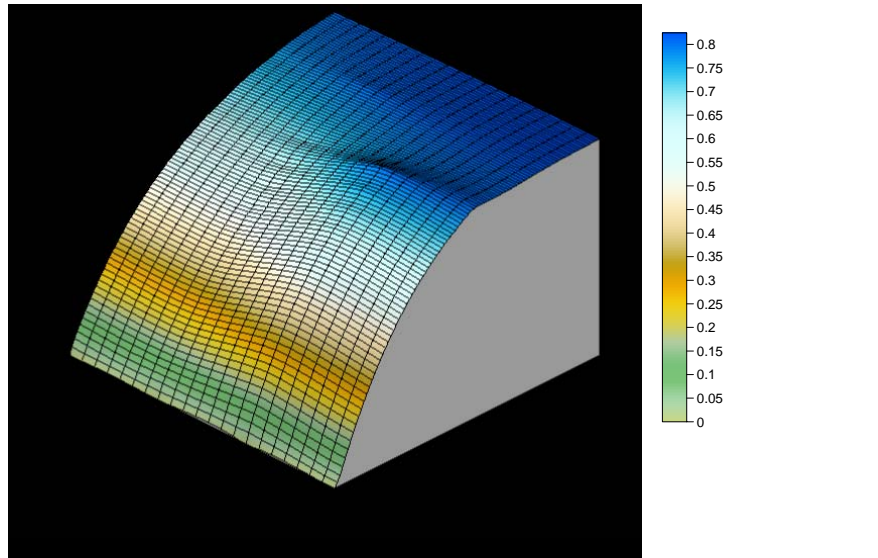
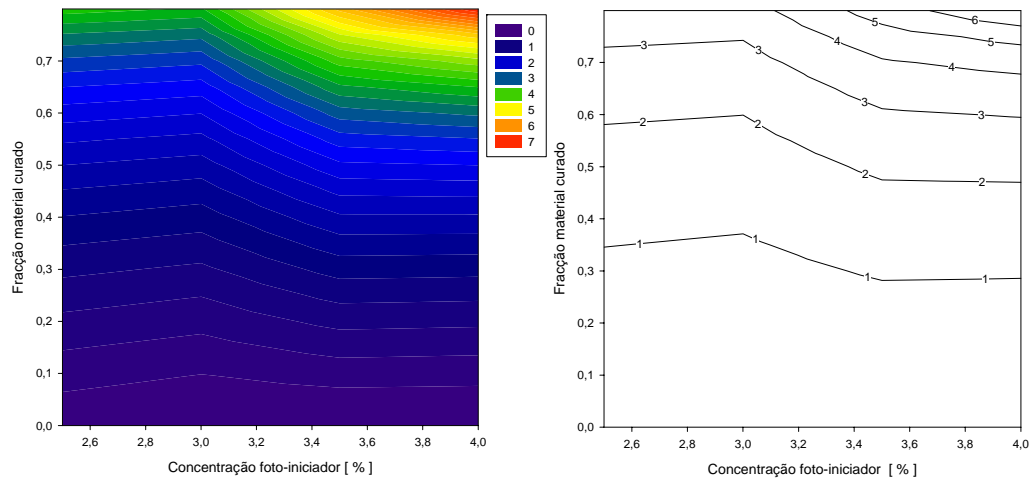


Figura 4.14: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

4.5.2.3. Caso 3: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster

Amostras de resina de viniléster Dion 9100 (Reichold), contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a 2,24 mW/cm².

De modo semelhante aos resultados obtidos na cura de resinas de poliéster insaturado verifica-se que o aumento da concentração de iniciador (até um valor crítico) acelera a reacção de cura e aumenta a fracção de material curado (Figura 4.15). O valor crítico, aproximadamente 3% em peso de foto-iniciador, a partir do qual existe uma inflexão neste comportamento, é igual ao valor obtido na cura em iguais circunstâncias de resinas de poliéster insaturado, como se mostra na Figura 4.16. Tal está de acordo com a equação de Beer-Lamber que estabelece uma relação entre a intensidade de radiação e a profundidade de penetração função apenas das características do iniciador. Os resultados apresentados na Figura 4.15 mostram ainda que em iguais circunstâncias a cura da resina de viniléster é mais lenta que a de poliéster insaturado.

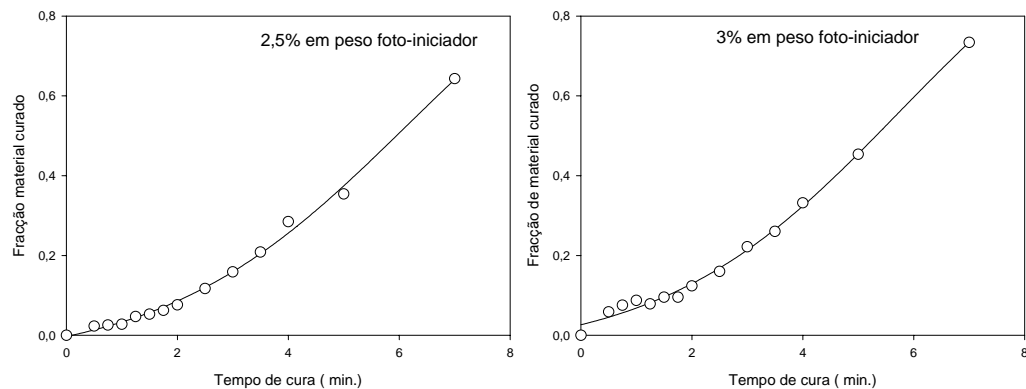


Figura 4.15: Caso 3- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster irradiadas a 2,24 mW/cm².

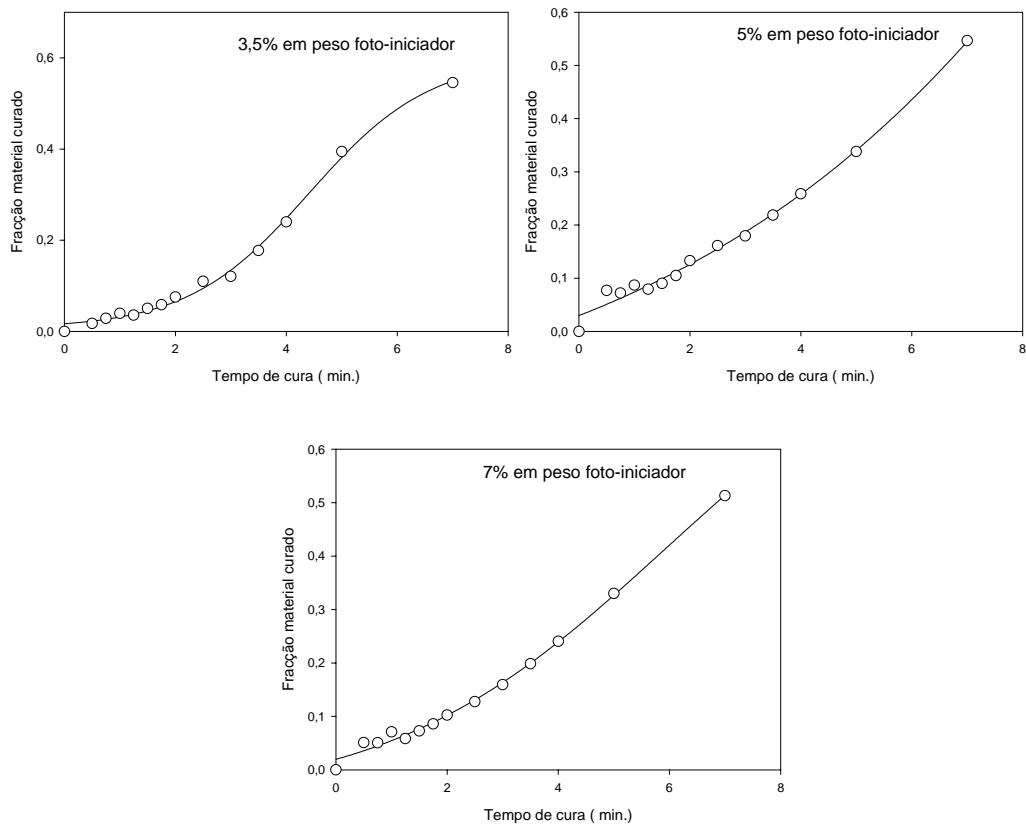


Figura 4.15 (Cont.): Caso 3- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas de viniléster irradiadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.

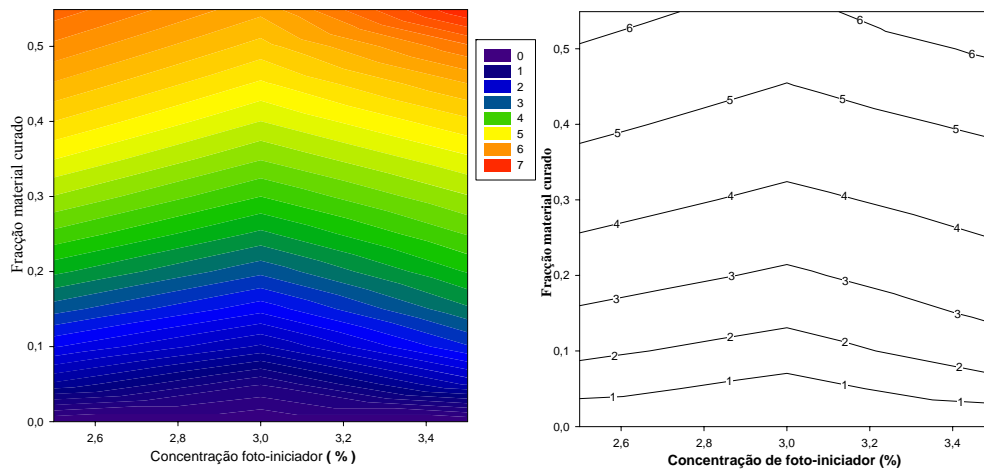


Figura 4.16: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

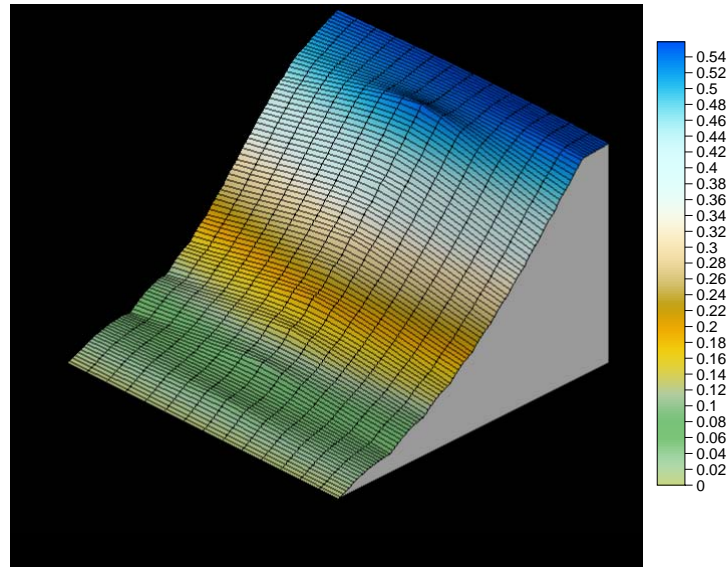


Figura 4.16 (Cont.): Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

4.5.2.4. Caso 4: efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas epóxicas

Amostras de resina epóxica EC 130 LV (Camattini spa), contendo diferentes concentrações de foto-iniciador Irgacure 250 (Ciba-Geigy), foram curadas a 2,24 mW/cm².

Os resultados apresentados na Figura 4.17 traduzem a influência do aumento da concentração de foto-iniciador sobre o processo de cura de resina epóxica e revelam um comportamento semelhante aos apresentados nas secções anteriores. Tal como outros estudos já haviam apresentado os resultados indicados mostram que o processo de cura catiónica é, nas mesmas condições de irradiação, substancialmente mais lento.

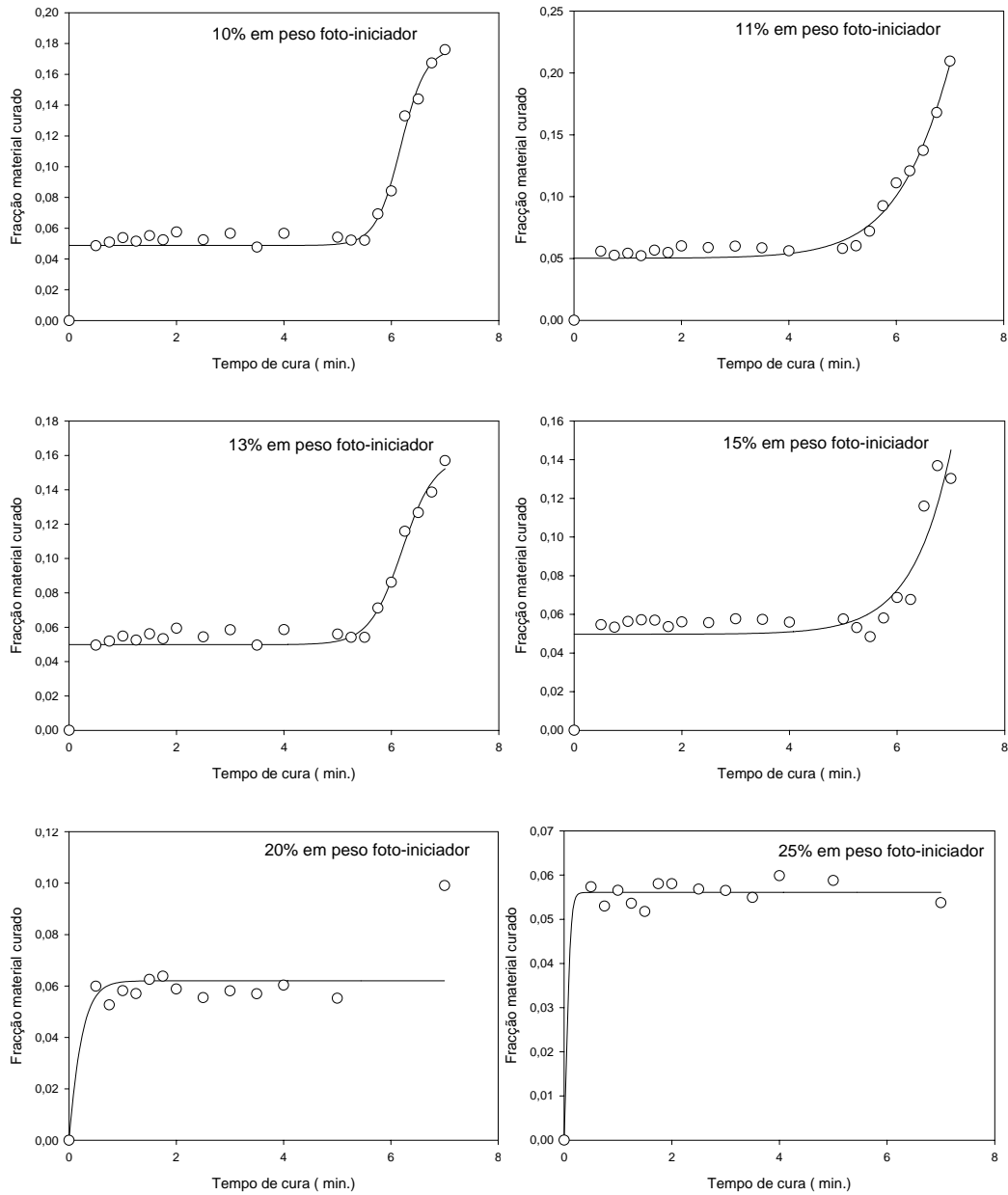


Figura 4.17: Caso 4- Efeito da concentração de iniciador no processo de cura de resinas epóxicas irradiadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.

4.5.2.5. Caso 5: efeito do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado no processo de cura

Amostras de resina de poliéster insaturado CRYSTIC 272[®] (Scott Badder), contendo diferentes percentagens de estireno (37% e 70% em peso) e uma

concentração de 3% de foto-iniciador Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a 2,24 mW/cm².

Estudos anteriores sobre o mecanismo de polimerização de resinas de poliéster insaturado sugerem que a homopolimerização do estireno é significativa relativamente à copolimerização entre o estireno e o poliéster insaturado. Contudo a reactividade da homopolimerização do estireno é bastante inferior à copolimerização estireno poliéster. Por outro lado a reacção de homopolimerização de cadeias de poliéster é bastante mais difícil que as reacções anteriores devido à relativa imobilidade apresentada pelas longas cadeias de poliéster. No entanto, quando a concentração de poliéster é superior à de estireno a reacção de homopolimerização entre cadeias de poliéster torna-se mais favorável que as reacções de copolimerização entre poliéster e estireno.

Vários autores (Sanchez *et al.*, 2000; Hsu e Lee, 1993) têm demonstrado que a reacção de cura de resinas de poliéster insaturado diluídas em estireno resultam na formação de estruturas heterogéneas e que a concentração de estireno tem uma forte influência sobre a cinética de cura e as propriedades mecânicas das estruturas curadas. Resinas de poliéster insaturado muito diluídas tendem a formar estruturas que do ponto de vista morfológico foram classificadas por Yaung e Lee (1988) como estruturas do tipo coral devido ao predomínio inicial das reacções de homopolimerização entre o estireno com formação de cadeias de poliestireno que servem de ponte a estruturas do tipo micro-gel altamente reticuladas (Figura 4.18a). No caso de resinas de poliéster contendo menores concentrações de estireno as estruturas do tipo micro-gel são mais compactas, o grau de agregação entre elas é maior e durante o processo de cura essas estruturas crescem sobrepostas (Figura 4.18b)

Os resultados experimentais obtidos e indicados nas Figuras 4.19 e 4.20 revelam que o aumento da concentração de estireno ou seja, do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado se traduz numa redução significativa da velocidade do processo de cura. Tal deve-se a prevalência de reacções de homopolimerização do

estireno (que não contribuem para a formação de material sólido) sobre as reacções de copolimerização estireno-poliéster e de homopolimerização de cadeias de poliéster. Contudo, apesar do aumento da concentração de estireno se traduzir numa redução da velocidade de cura os patamares finais de fracção de material curado são muito próximos.

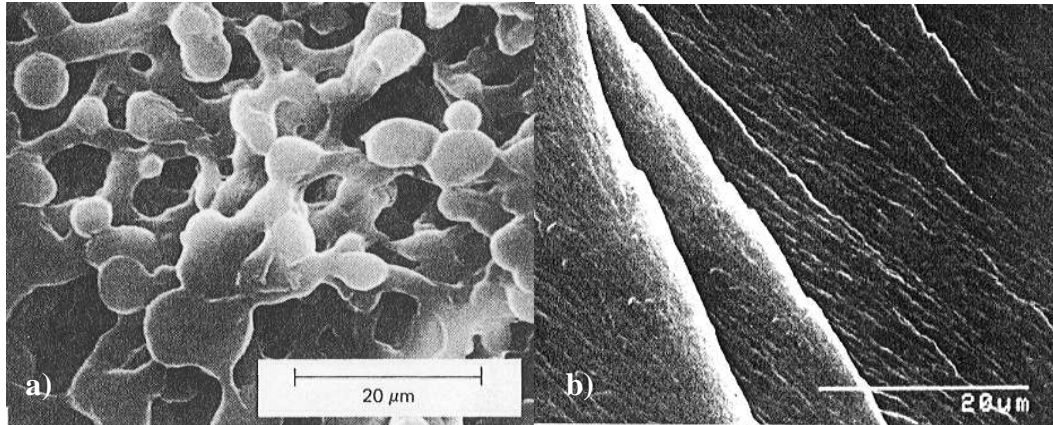


Figura 4.18: a) Estrutura morfológica tipo coral características de resinas de poliéster insaturado muito diluídas. b) Estrutura morfológica compacta característica de resinas de poliéster insaturado pouco diluídas.

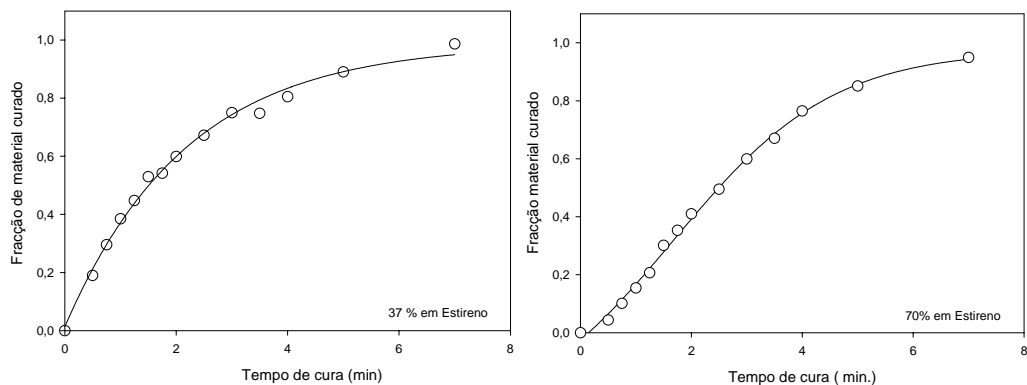


Figura 4.19: Efeito do grau de diluição de resinas de poliéster insaturado sobre o processo de cura. Amostras contendo 3% foto-iniciador e curadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$.

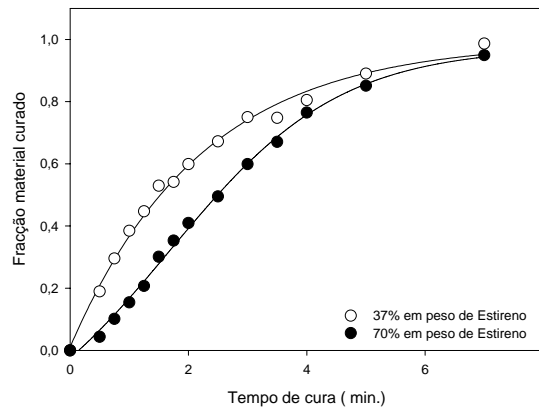


Figura 4.20: Comparação da cinética de cura para resinas de poliéster insaturado com diferentes graus de diluição, curados a 2,24 mW/cm².
Influência do tempo e da percentagem de Estireno sobre o processo de cura.

4.5.2.6. Caso 6: Efeito da adição de iniciador radicalar sobre o processo de cura de resinas epóxicas

Amostras de resina epóxica EC 130 LV (Camattini spa), contendo diferentes concentrações de foto-iniciador catiónico Irgacure 250 (Ciba-Geigy) e diferentes concentrações de foto-iniciador radicalar Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a 2,24 mW/cm².

Os resultados apresentados na Figura 4.21 e 4.23 traduzem a influência da adição de diferentes percentagens de foto-iniciadores radicalar e catiónico. Os resultados apresentados mostram que a adição de um foto-iniciador radicalar a um catiónico acelera de forma significativa o processo de cura. Tal deve-se ao facto dos radicais produzidos a partir de foto-iniciadores radicalares participarem na geração de espécies reactivas catiónicas por redução de sais de ionodiuó (Pappas, 1989). Contudo, devido a efeito de atenuação da radiação ultravioleta existe um valor crítico para a concentração de iniciador radicalar. A aproximação de concentrações de foto-iniciadores catiónicos e radicalares tende a traduzir-se numa diminuição da fracção de material curado. De salientar que para um valor de

concentração de foto-iniciador radicalar superior à concentração de catiónico a percentagem de material curado decresce para um mesmo intervalo de tempo.

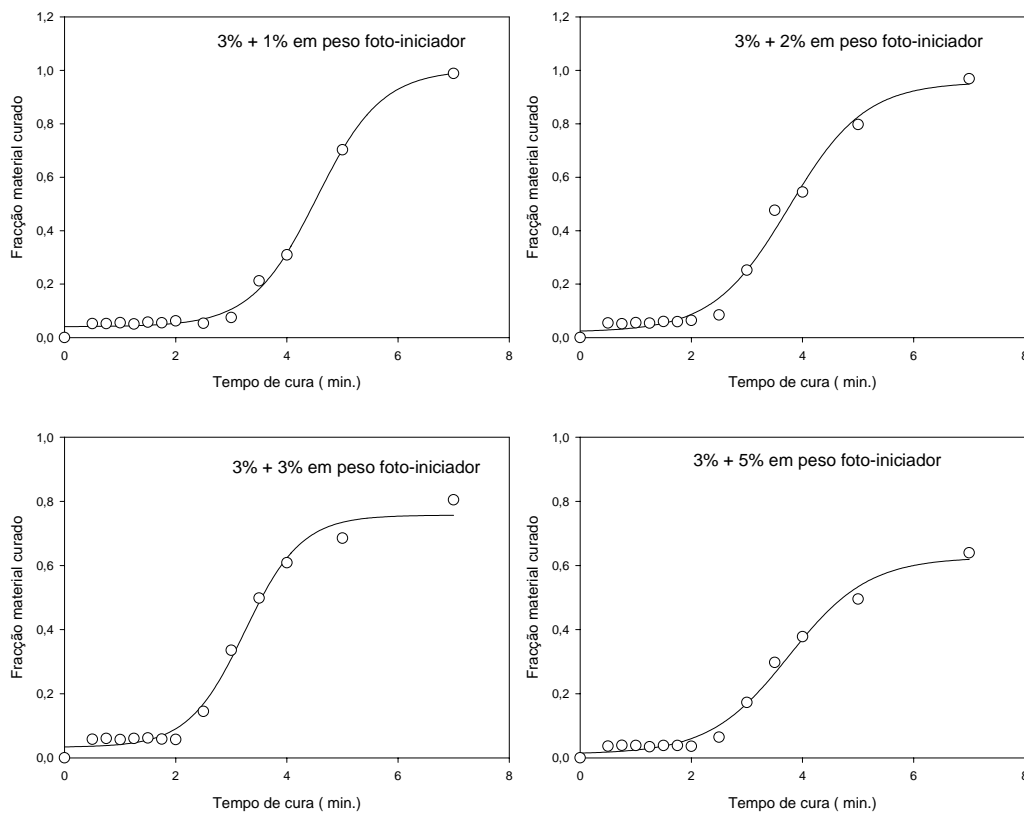


Figura 4.21: Caso 6: Efeito da adição de iniciador radicalar sobre o processo de cura de resinas epóxicas contendo 3% de iniciador catiónico.

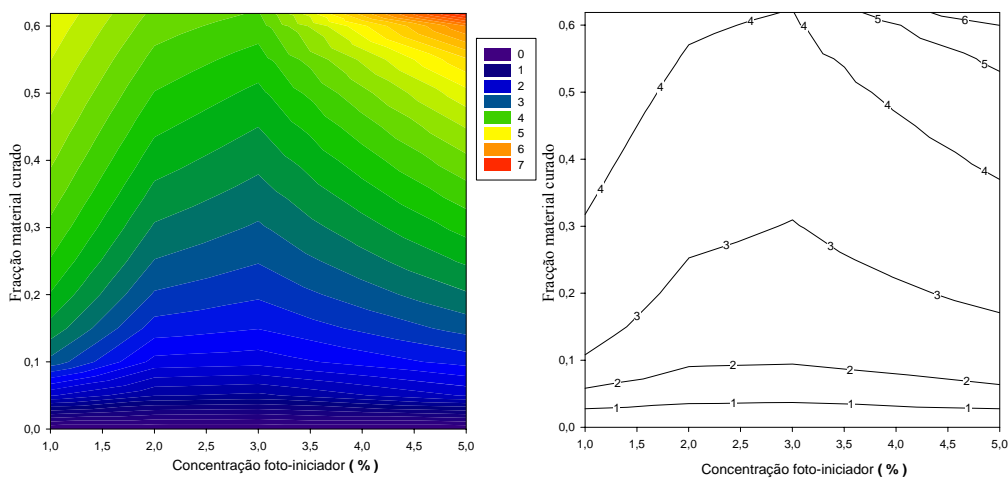


Figura 4.22: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

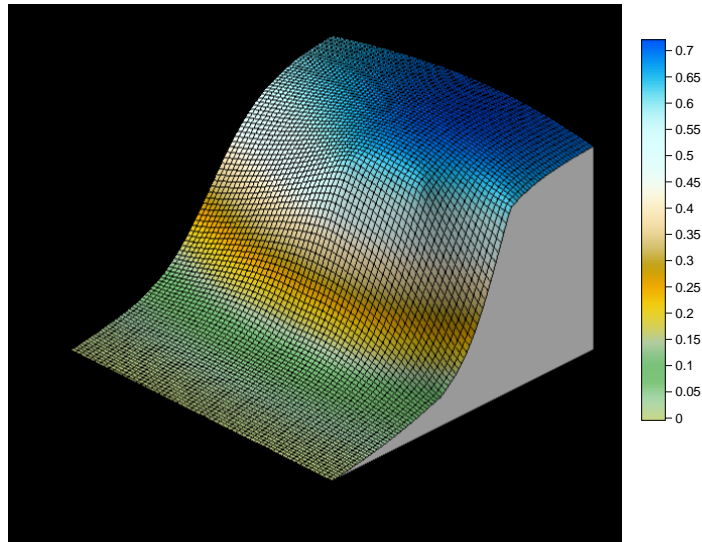


Figura 4.22(Cont.): Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

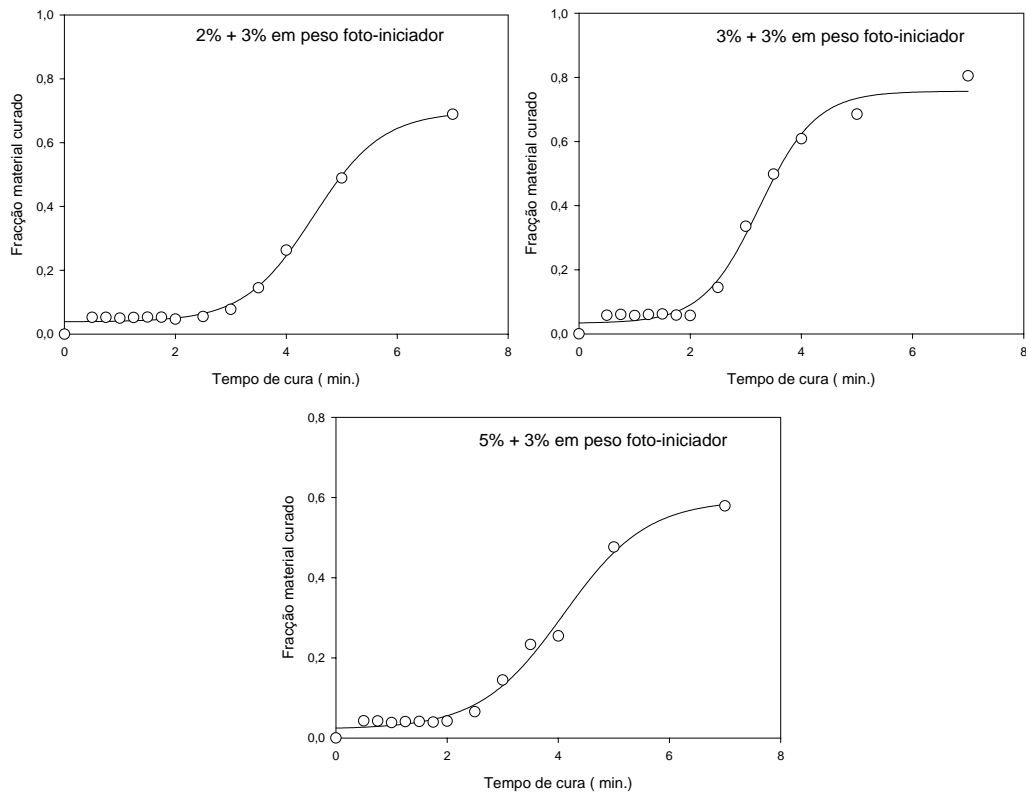


Figura 4.23: Caso 6: Efeito da concentração de iniciador catiónico sobre o processo de cura de resinas epóxicas contendo 3% de iniciador radicalar.

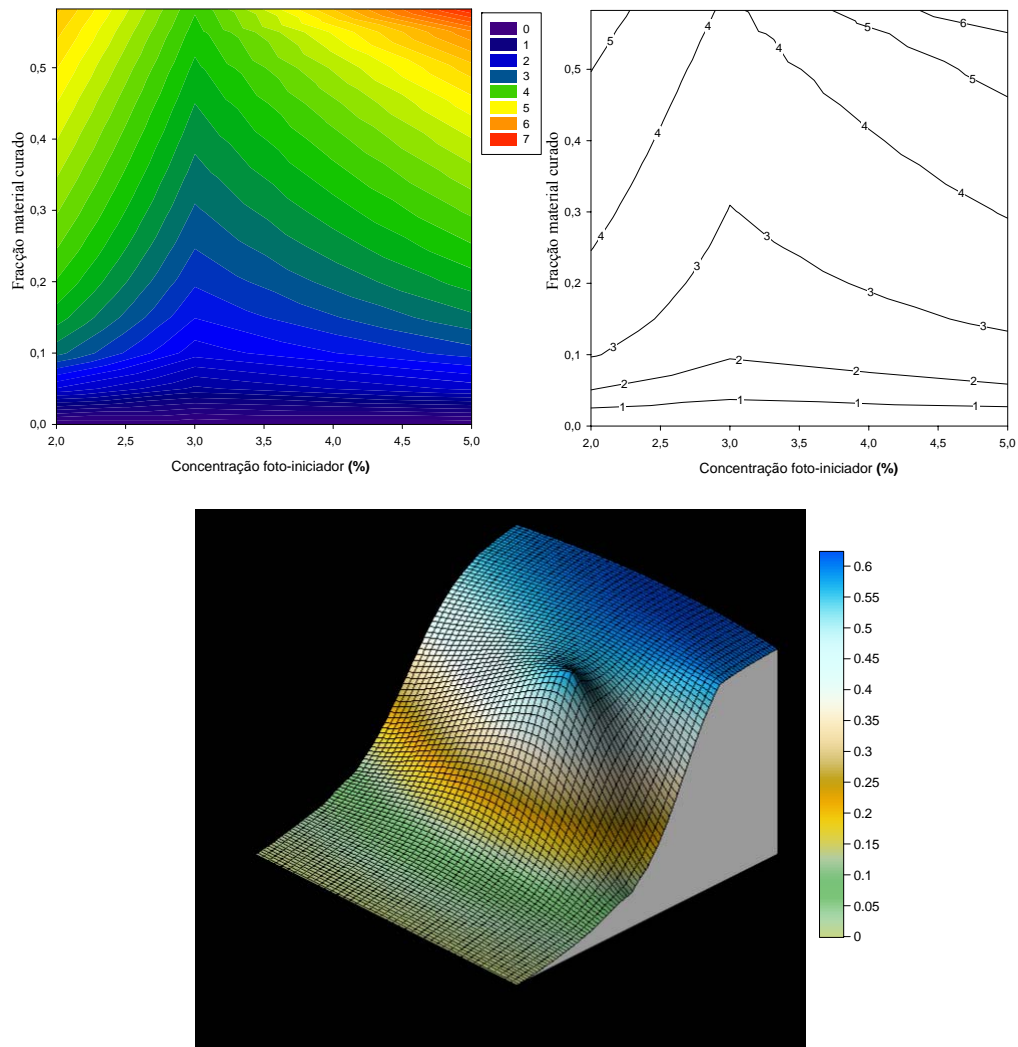


Figura 4.24: Influência do tempo e da concentração de iniciador sobre o processo de cura.

4.5.2.7. Caso 7: Cura de sistemas poliéster-viniléster

Amostras de resina com diferentes percentagens de poliéster insaturado CRYSTIC 272[®] (Scott Badder) e viniléster Dion 9100 (Reichold), contendo uma concentração de 3% de foto-iniciador Irgacure 651 (Ciba-Geigy), foram curadas a 2,24 mW/cm².

Os resultados apresentados na Figura 4.25 traduzem a influência do aumento da percentagem de resina de poliéster insaturado sobre a fracção de material curado

da misturada. Os resultados apresentados mostram que a reacção é mais rápida e a fracção de material curado é maior quando se aumenta a percentagem de poliéster insaturado. A adição de resinas de viniléster a sistemas de poliéster insaturado corresponde a uma forma interessante de obter produtos com melhores propriedades mecânicas e menores contracções. Esta adição deverá ser feita de modo a que a percentagem de viniléster no sistema polimérico seja inferior à de poliéster insaturado de modo a não tornar a reacção demasiado lenta.

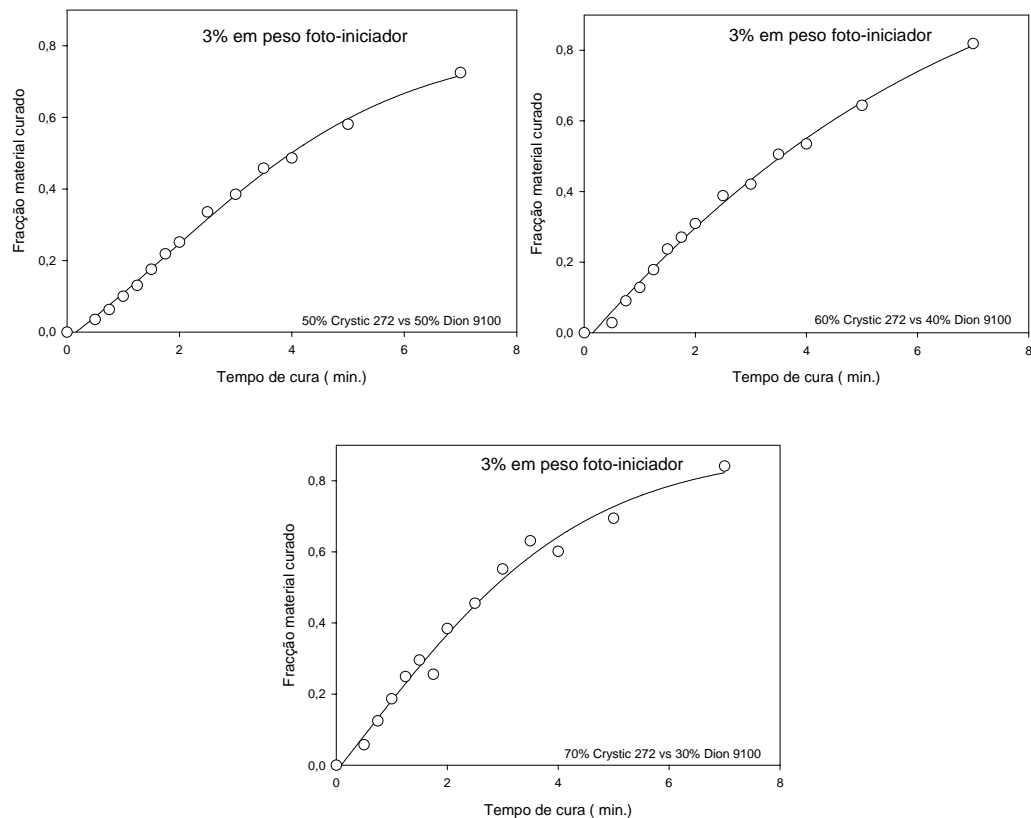


Figura 4.25: Caso 7: Cura de misturas contendo diferentes proporções poliéster-viniléster e 3% de foto-iniciador.

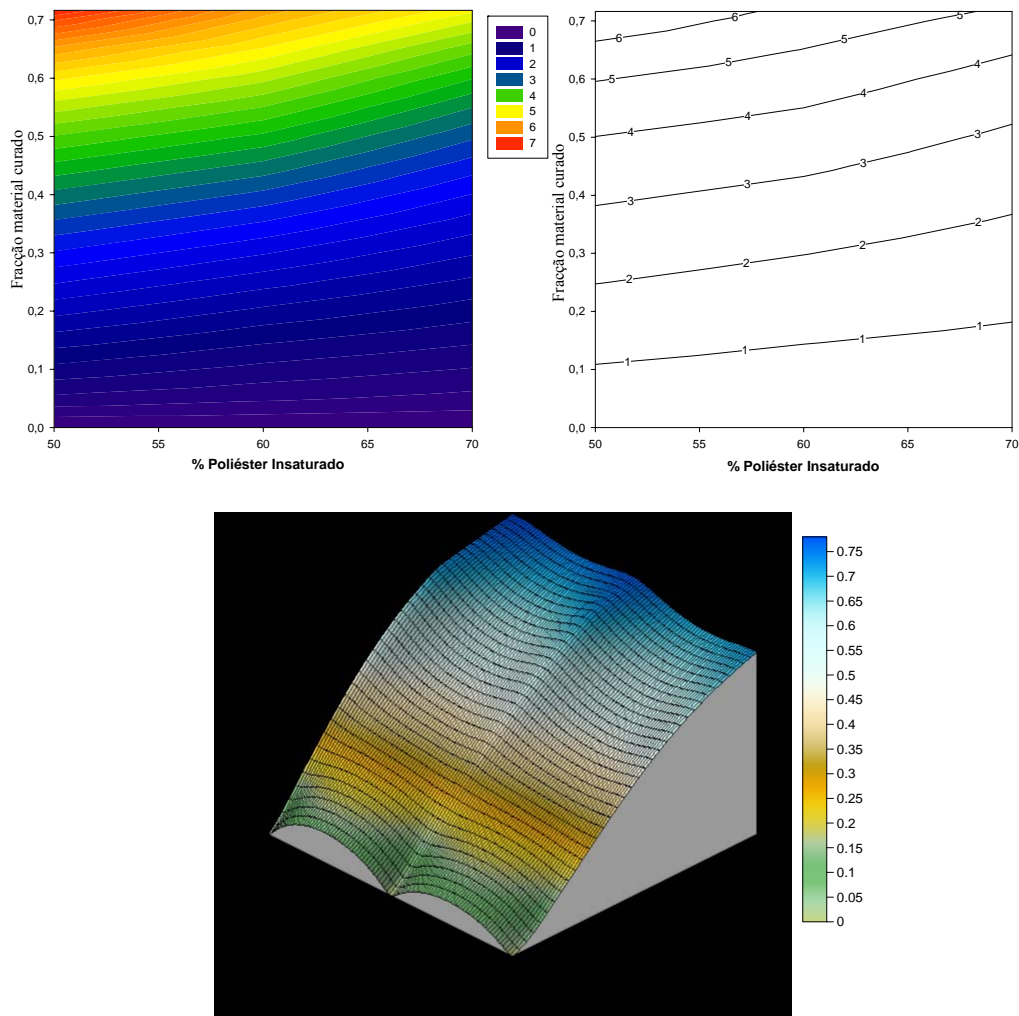


Figura 4.26: Influência do tempo e da percentagem de poliéster Insaturado sobre o processo de cura.

4.5.2.8. Caso 8: Cura de sistemas poliéster-epóxidica

Amostras de resina com diferentes percentagens de poliéster insaturado CRYSTIC 272[®] (Scott Badder) e resina epóxidica EC 130 LV (Camattini spa), contendo uma concentração de 3% de foto-iniciador Irgacure 250 (Ciba-Geigy) e 2% de foto-iniciador Irgacure 651, foram curadas a 2,24 mW/cm².

Os resultados apresentados na Figura 4.27 traduzem a influência do aumento da percentagem de resina de poliéster insaturado sobre a fracção de material curado da mistura. Os resultados apresentados mostram que a reacção é mais rápida e a

fracção de material curado é maior quando se aumenta a percentagem de poliéster insaturado. A utilização de sistemas híbridos resina epóxidica-poliéster envolvendo mecanismos de cura catiónico e radicalar é actualmente muito utilizada em sistemas estereolitográficos. Tal deve-se ao facto de se obterem produtos com melhores propriedades mecânicas e menores contracções que os obtidos através da cura de sistemas radicalares, do sistema polimérico ser menos sensível a fenómenos de inibição pelo oxigénio que os sistemas radicalares e da reacção de cura ser mais rápida comparativamente aos sistemas catiónicos. A proporção entre componentes catiónicos e radicalares depende do balanço pretendido em termos de custos, tempos de fabricação, qualidade das peças produzidas e propriedades mecânicas.

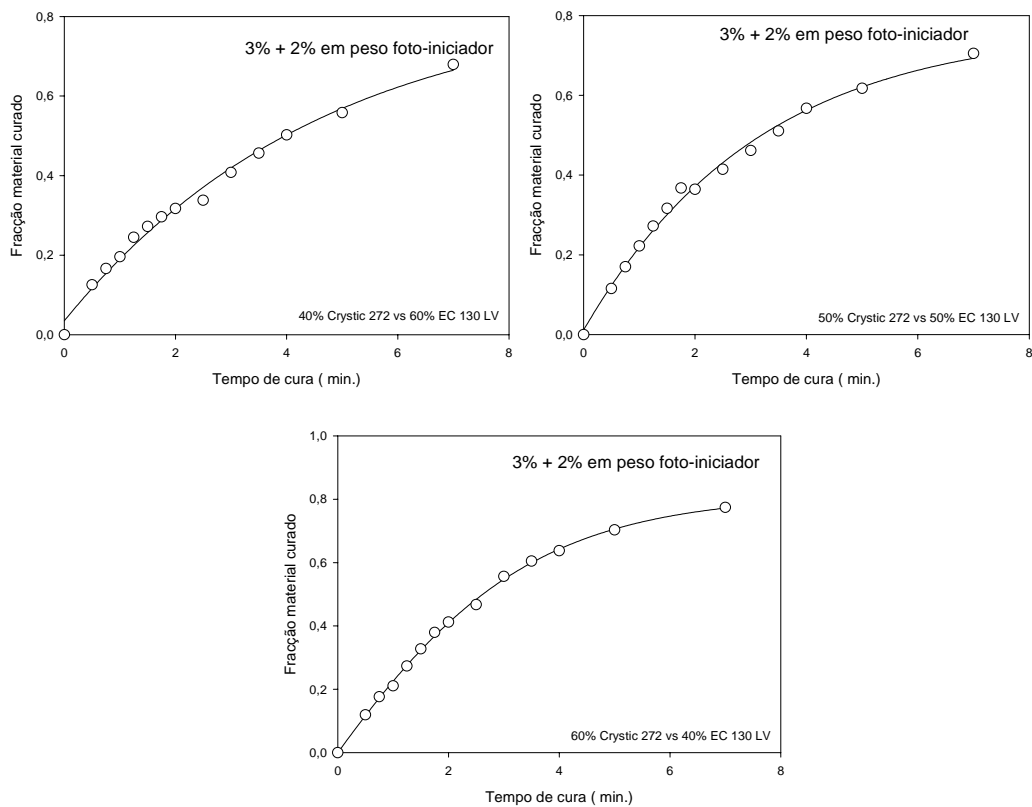


Figura 4.27: Caso 8: Cura de misturas contendo diferentes proporções poliéster-epóxidica e 3% de foto-iniciador catiónico e 2% radicalar.

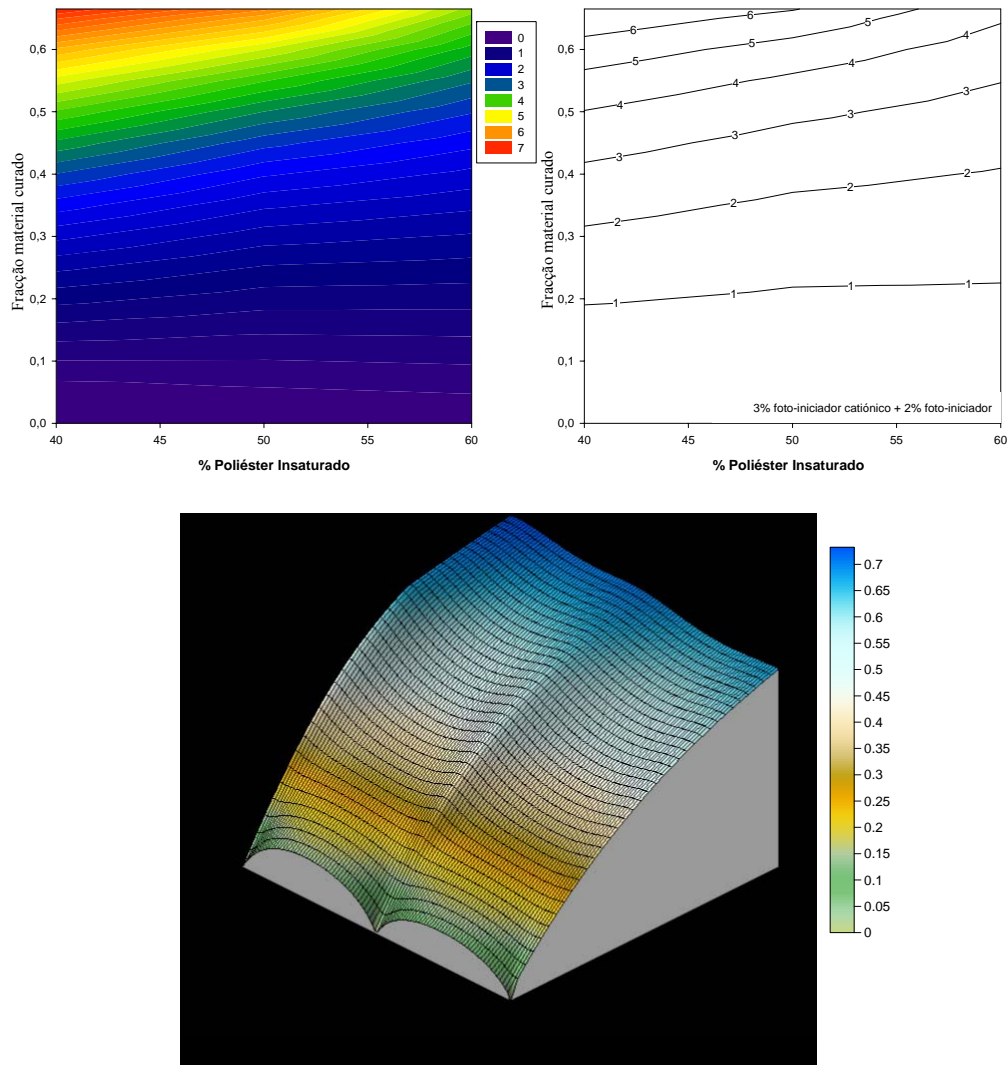


Figura 4.28: Influência do tempo e da percentagem de poliéster Insaturado sobre o processo de cura.

4.5.2.9. Sistemas híbridos resinas epóxicas-poliéster reforçados

Amostras de resinas híbridas de composição igual à descrita no ponto anterior, foram reforçadas com 60% em peso de cargas metálicas (Cobalto e Carboneto de Tungstênio) e curadas a $2,24 \text{ mW/cm}^2$. No caso de pó de Carboneto de tungstênio (WC), foram utilizadas três diferentes granulometrias de modo a analisar-se o

efeito da dimensão das partículas sobre o processo de cura, os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Resultados experimentais

Tipo de Cargas	Cobalto	WC		
Granulometria [μm]	1,5	6	2,5	0,8
Fracção Material Curado	0,62	0,65	0,63	0,38

Os resultados indicados na Tabela 4.1 mostram que a adição de reforço ao sistema polimérico se traduz numa redução significativa da fracção de material curado, o que se deve a efeitos de difracção de radiação e consequente inibição da energia que localmente é posta em jogo no processo de cura. A diminuição da granulometria, para a mesma percentagem em peso de reforço, traduz-se numa maior compactação de partículas de reforço, o que aumenta a difracção de radiação, reduzindo a fracção de material curado. Os resultados mostram ainda um comportamento muito semelhante para valores próximos de dimensão de grão entre o Cobalto e o Carboneto de Tungsténio. Tal dever-se-á á proximidade de valores de índice de refracção de radiação que estes materiais apresentam.

Nas Figuras 4.29 e 4.30 apresentam-se alguns filmes obtidos.



Figura 4.29: Amostra de material curado com carga de Carboneto de Tungsténio de granulometria 6 μm .



Figura 4.30: Amostras de material curado com carga de Carboneto de Tungstênio de diferentes granulometrias. Amostras 5 e 6 (granulometria de 2,5 μm) e amostras 9 e 10 (granulometria de 6 μm).

4.6. Comportamento reológico

Para a análise da viscosidade dos diferentes sistemas poliméricos, diversos ensaios foram realizados com um reômetro de pratos cilíndricos concêntricos apresentado na Figura 4.31. Os reômetros de pratos paralelos são frequentemente usados para medir as propriedades de polímeros fundidos e sistemas poliméricos multi-fases, caso dos compósitos e misturas. Durante os ensaios de viscosidade realizados para a obtenção da viscosidade dos sistemas poliméricos estudados, foram utilizados dois pratos paralelos concêntricos de 40mm com uma separação constante entre eles de 0.6mm, entre os quais foi colocada a amostra a analisar.



Figura 4.31: Reômetro de pratos cilíndricos concêntricos da marca Streestech (viscosidades a variar de 0.1 a 106 Pa.s).

Os estudos reológicos aqui apresentados foram realizados para duas temperaturas constantes (25°C e 50°C), variando a frequência de oscilação entre os valores de 0.05 e 100 Hz.

4.6.1 Análise reológica

A reologia é o estudo do escoamento e deformação do material. Existem três tipos de resposta reológica: elástica, viscosa e viscoelástica.

O comportamento elástico é descrito pela lei de Hooke que estabeleça uma relação directa de proporcionalidade entre a deformação e a tensão. No comportamento viscoso, o material deforma mediante a aplicação de uma tensão, contudo após remoção da tensão o material não retorna à sua forma original, No caso mais simples este comportamento é descrito pela lei de Newton que estabelece uma proporcionalidade directa entre a tensão e a taxa de deformação. Os comportamentos elásticos e viscosos correspondem a respostas extremas. O comportamento viscoelástico corresponde a uma resposta intermédia, isto é, engloba simultaneamente características viscosa e elásticas.

Como os materiais utilizados em aplicações estereolitográficas são viscoelásticos, torna-se necessário compreender a variação da viscosidade em função da deformação e frequência. Tal permitirá uma melhor compreensão do escoamento de resina líquida sobre a camada previamente curada durante as operações de recobrimento (recoat). À medida que a viscosidade do material aumenta o tempo necessário para tal operação aumenta igualmente de forma substancial. Contudo o aumento da viscosidade resulta numa diminuição de contracções e conseqüentemente no aumento da qualidade das peças produzidas.

Na Figura 4.32 ilustra-se a dependência entre a viscosidade e a frequência. As variações da viscosidade com o aumento da frequência são muito pouco significativas.

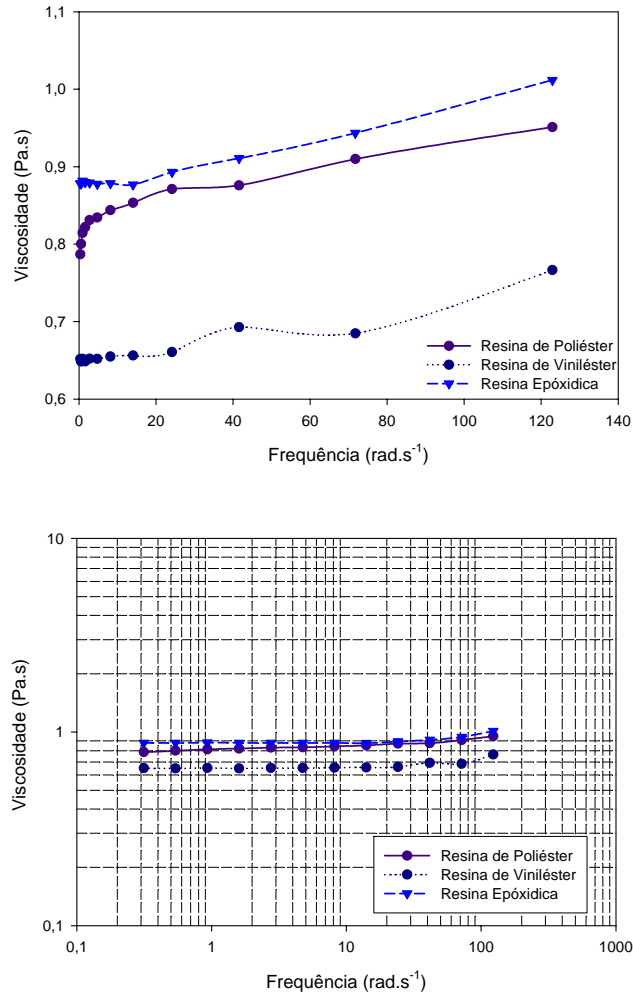


Figura 4.32: Influência da frequência na viscosidade de diferentes sistemas poliméricos.

A adição de partículas de reforço aumenta a viscosidade do sistema polimérico. Contudo, como se indica na Figura 4.33, para a mesma percentagem em peso de reforço, a viscosidade será tanto maior quanto menor for a granulometria do pó. A utilização de pós de reforço de menor densidade traduz-se, quando adicionados na mesma percentagem em peso, num aumento significativo da viscosidade, tal como se indica nas Figuras 4.34. No caso da resina reforçado com Cobalto verifica-se uma redução significativa da viscosidade com a frequência até valores próximos de $\log 5 \text{ rad.s}^{-1}$ (comportamento pseudoplástico), a partir do qual a viscosidade é praticamente constante. O aumento da temperatura provoca, tal como esperado, uma diminuição da viscosidade (Figura 4.35). Com excepção das resinas

reforçadas com Cobalto todos os sistemas utilizados são, do ponto de vista reológico, adequados para aplicações estereolitográficas uma vez que não apresentam viscosidades superiores a 3 Pa.s, valor habitualmente considerado para o estabelecimento das respectivas formulações poliméricas.

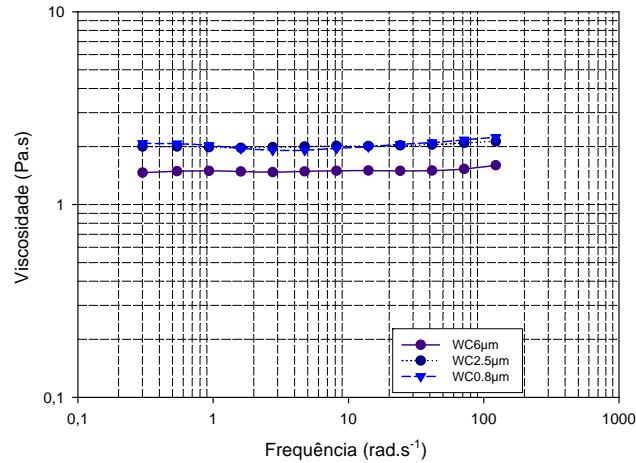


Figura 4.33: Influência da adição de 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 µm, 2.5 µm, 0,8 µm) na viscosidade de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica.

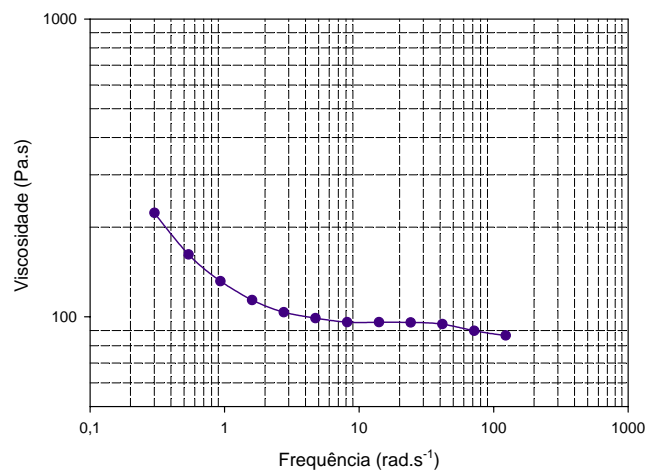


Figura 4.34: Influência da adição de 60% em peso de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 µm) na viscosidade de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica.

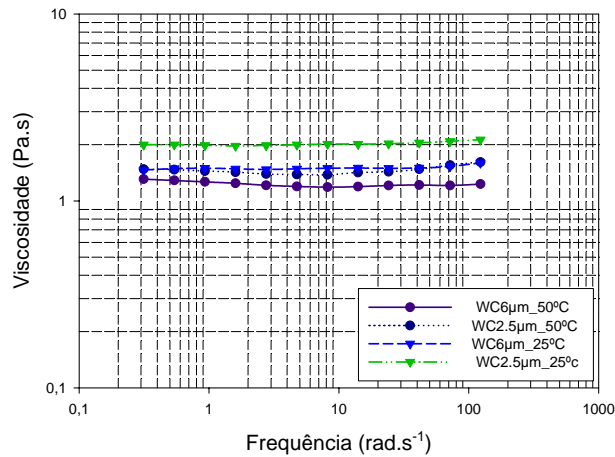


Figura 4.35: Influência do aumento da temperatura na viscosidade de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 µm, 2.5 µm).

As Figuras 4.36 a 4.43 ilustram a variação do módulo conservativo e do módulo dissipativo com a frequência. Os resultados mostram uma dependência linear entre o módulo conservativo e a frequência e uma variação linear entre o módulo dissipativo e a frequência. Para cada sistema polimérico o módulo dissipativo apresenta valores superiores aos do módulo conservativo o que traduz uma importância dos efeitos viscoso sobre as características elásticas da resina. A adição de reforços traduz-se por uma significativa alteração das características viscosas da resina como se pode observar pelo aumento do módulo dissipativo. Para a mesma percentagem em peso de reforço quanto maior for a dimensão das partículas maior será o valor dos módulos. Este efeito é particularmente significativo para o módulo dissipativo. Por outro lado verifica-se igualmente que a diminuição da densidade das partículas de reforço se traduz, para a mesma percentagem em peso num aumento significativo dos módulos conservativo e dissipativo. Neste caso a relação do módulo dissipativo com a frequência tende a ser linear.

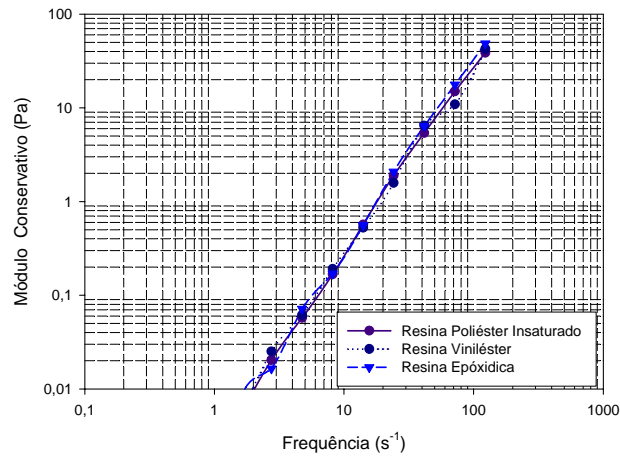


Figura 4.36: Influência da frequência no módulo conservativo para diferentes sistemas poliméricos.

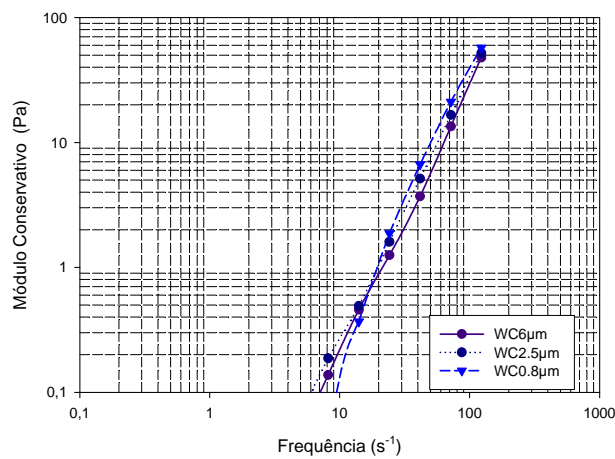


Figura 4.37: Influência da adição de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 µm, 2,5 µm, 0,8 µm) no módulo conservativo para sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%.

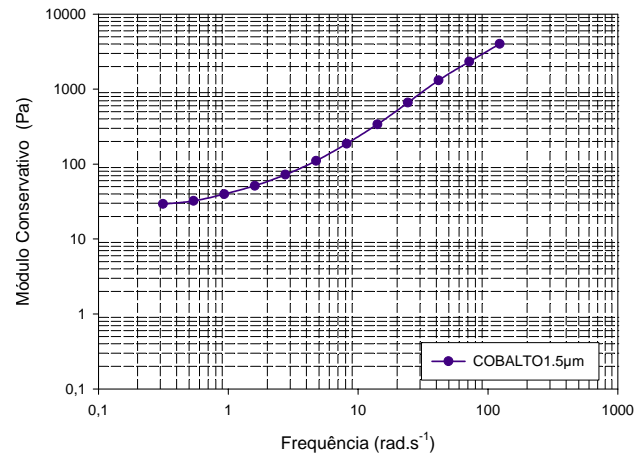


Figura 4.38: Influência da adição de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 µm) no módulo conservativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxicida. A percentagem em peso de reforço é de 60%.

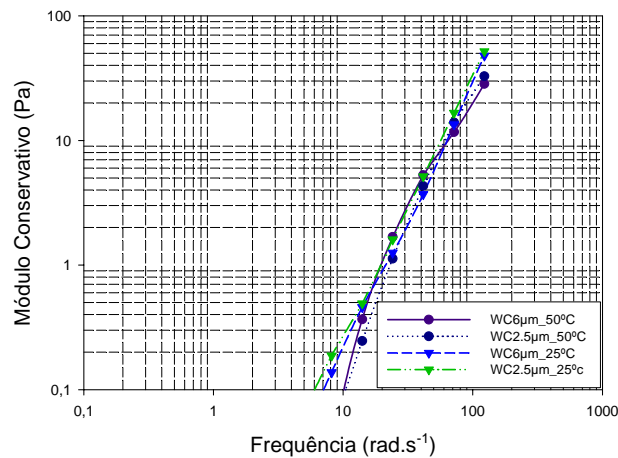


Figura 4.39: Influência do aumento da temperatura no módulo conservativo de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 µm, 2.5 µm).

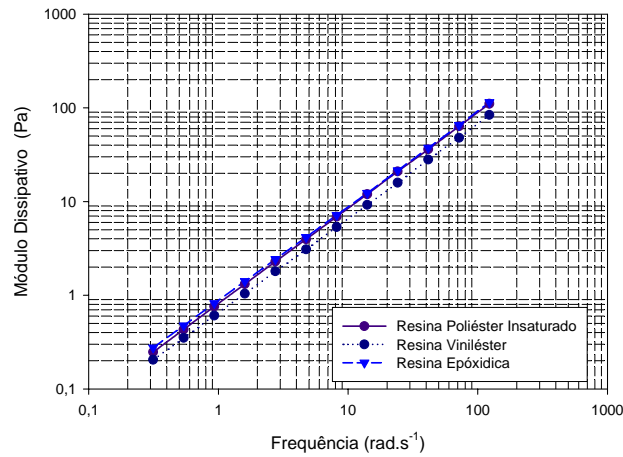


Figura 4.40: Influência da frequência no módulo dissipativo para diferentes sistemas poliméricos.

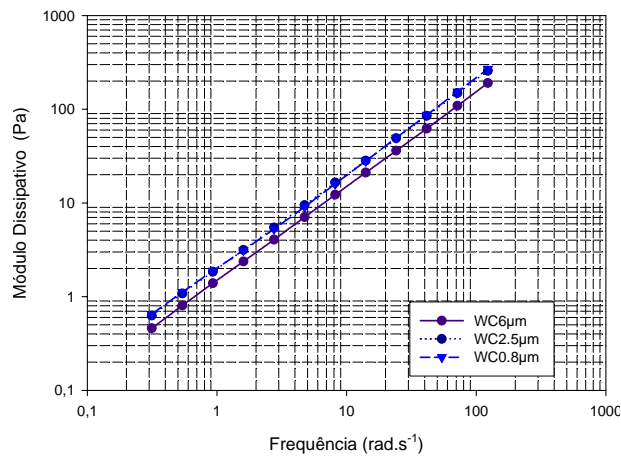


Figura 4.41: Influência da adição de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 μm, 2.5 μm, 0,8 μm) no módulo dissipativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxidica. A percentagem em peso de reforço é de 60%.

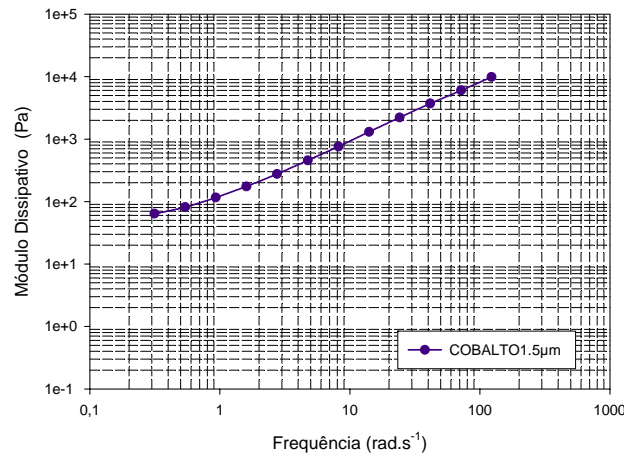


Figura 4.42: Influência da adição de cargas de Cobalto (granulometria de 1.5 μm) no módulo dissipativo de sistemas híbridos contendo 60% em peso de poliéster insaturado e 40% em peso de resina epóxicida. A percentagem em peso de reforço é de 60%.

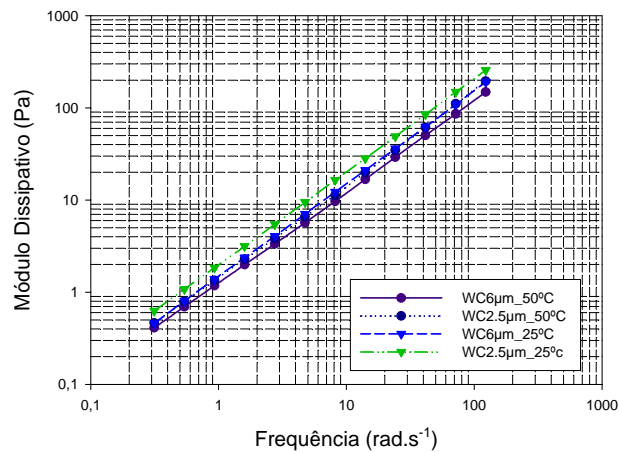


Figura 4.43: Influência do aumento da temperatura no módulo dissipativo de sistemas híbrido com 60% em peso de cargas de Carboneto de Tungstênio (granulometrias de 6 μm , 2.5 μm).

4.7. Conclusões

O presente Capítulo apresenta um extenso estudo sobre a cinética de cura e características reológicas de diversos sistemas poliméricos com ou sem reforço. Este estudo assume particular importância para o projecto e optimização de sistemas estereolitográficos em que se pretende:

- Aumentar a qualidade dos produtos obtidos através de um maior controlo do processo de cura.
- Aumentar as propriedades mecânicas através da utilização de partículas de reforço metálicas.
- Diminuição de custos de equipamento e sistemas poliméricos utilizados através do desenvolvimento de estratégias de construção que envolvam menores intensidades de radiação (lâmpadas ou lasers de menor potência) e da utilização de sistemas poliméricos híbridos.
- Diminuição dos tempos de fabricação de protótipos, por exemplo através da redução do tempo de recoat, mediante a utilização de sistemas poliméricos reforçados de baixa viscosidade.

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- Os sistemas poliméricos radiculares apresentam velocidades de solidificação superiores aos sistemas catiónicos.
- As reacções de cura caracterizam-se por um tempo inicial de indução e por fenómenos de vitrificação associados ao aumento do peso moleculares das cadeias poliméricas. Estes efeitos podem ser reduzidos através do aumento da concentração de iniciador e do aumento da intensidade de radiação.

- O fenómeno de vitrificação é particularmente importante na medida em que determina a percentagem final de material curado e conseqüentemente a necessidade de operações de pós-cura.
- As reacções de polimerização catiónica podem ser aceleradas através da adição de iniciador radicalar.
- Para uma dada espessura de resina existe um valor crítico de concentração de iniciador a partir do qual a percentagem de material curado decresce.
- A adição de partículas de reforço reduz a profundidade da penetração de radiação. Para resinas reforçadas com a mesma percentagem em peso de cargas metálicas este efeito é particularmente significativo em partículas de menor granulometria.
- A viscosidade de sistemas poliméricos com e sem reforço é praticamente independente da taxa de deformação.
- O módulo conservativo varia não linearmente com a frequência e apresenta valores significativamente inferiores ao módulo dissipativo que apresenta uma variação linear com a frequência. Tal mostra a predominância de efeitos viscosos.

4.8. Referências

Adabbo, H. E. e Williams, R. J. J. (1982) "The evolution of thermosetting polymers in a conversion-temperature phase diagram", *Journal of Applied Polymer Science*, 27,1327-1334.

Andrzejewska, E. (2001) "Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers", *Progress in Polymer Science*, 26, 605-665.

Bártolo, P. J. (2001) “Optical approaches to macroscopic and microscopic engineering”, *Tese de Doutorado, Universidade de Reading, Reino Unido*.

Bártolo, P. J. (2006a) “Photo-curing modelling: direct irradiation”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, (em impressão).

Bártolo, P. J. (2006b) “Computer simulation of stereolithographic curing reactions: phenomenological versus mechanistic approaches”, *Annals of the CIRP*, (em impressão).

Batch, G. L. e Macosko, C. W. (1992) “Kinetic model for crosslinking free radical polymerization including diffusion limitations”, *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1711-1729.

Colombani, D. (1997) “Chain-growth control in free radical polymerization”, *Progress in Polymer Science*, 22, 1649-1720.

Crivello, J. V. e Dietliker, K. (1998) “Photoinitiators for free radical, cationic and anionic photopolymerization”, Wiley.

Dakin, V. I. (1996) “Radiation-induced network formation in polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1355-1363.

DeMeuse, M. T., Gillham, J. K. e Parodi, F. (1997) “Evolution of Properties of an Isocyanate/Epoxy Thermosetting System During Cure: Continuous Heating (CHT) and Isothermal Time-Temperature- Transformation (TTT) Cure Diagrams”, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 15-25.

Dube, M. A., Rilling, K. e Penlidis, A. (1991) “A kinetic investigation of butyl acrylate polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 2137-2145.

Flory, P. J. (1953) “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Londres.

Fouassier, J. P. (1995) “Photoinitiators, photopolymerization and photocuring – fundamentals and applications”, Hauser, Munich.

Ganglani, M., Carr, S. H. e Torkelson, J. M. (2002) “Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset”, *Polymer*, 43, 2747-2760.

Hsu, C. P. e Lee, L. J. (1993) “Free-radical crosslinking copolymerization of styrene/unsaturated polyester resins: 1. Phase separation and microgel formation”, *Polymer*, 34, 4496-4505.

Kenny, J. M., Apicella, A. e Nicolais, L. (1989) “A model for the thermal and chemorheological behaviour of thermosets. I: Processing of epoxy-based composites”, *Polymer Engineering and Science*, 29, 973-983.

Montserrat, S. e Martín, J. G. (2002) “Non-isothermal curing of diepoxide-cycloaliphatic diamine system by temperature modulated differential scanning calorimetry”, *Thermochimica Acta*, 388,343-354.

Nowers, J. R. e Narasimhan, B. (2006) “The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system”, *Polymer*, 47, 1108-1118.

Núñez, L. Fraga, F., Castro, A., Núñez, M. R. e Villanueva, M. (2001) “TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler”, *Polymer*, 42, 3581-3587.

Núñez, L. Fraga, F., Núñez, M. R. e Villanueva, M. (1998) “Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System”, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1931-1938.

Odian, G. (1991) “Principles of Polymerization”, Wiley, Nova Iorque.

Oyanguren, P. A. e Williams, R. J. J. (1993) “Cure of Epoxy Novolacs with Aromatic Diamines. I. Vitrification, Gelation, and Reaction Kinetics”, *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 1361-1371.

Pang, K. P. e Gillham, J. K. (1990) “Competition between cure and thermal degradation in a high Tg epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature”, *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 909-933.

Pappas, S. P. (1989) “Photoinitiated cationic polymerization”, em *Photopolymerization and photoimaging science and thecnology*, Editado por Norman S. Allen, Elsevier, Londres.

Riccardi, C. C., Adabbo, H. E. e Williams, R. J. J. (1984) “Curing reaction of epoxy resins with diamines”, *Journal of Applied Polymer Science*, 29,2481-2490.

Rubio, M. V. A. (2002) “Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo « resol » con substitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados”, *Tese de Doutoramento*, Universidade Complutense de Madrid, Espanha.

Sanchez, E. M. S., Zavaglia, C. A. C., Felisberti, M. I. (2000) “Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties”, *Polymer*, 41, 765-769.

Stevens, M. P. (1999) “Polymer chemistry: An introduction”, Oxford University Press, Oxford.

Stone, M. A., Fink, B. K. e Bogetti, T. A. (2000) “Thermo-chemical response of vinyl-ester resin”, *Polymer Engineering and Science*, 40, 2489-2497.

Teil, H., Page, S. A., Michaud, V. e Mâson, J.-A. E. (2004) “TTT-cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitriification, Curing Kinetics Model, and Monitoring of the Glass transition Temperature”, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1774-1787.

Yu, H., Mhaisalkar, S. G., Wong, E. H. e Khoo, G. Y. (2006) “Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of a fast cure non-conductive adhesive”, *Thin Solid Films*, (em impressão).

Zetterlund, P. B. e Johnson, A. F. (2002) “Free volume-based modelling of free radical crosslinking polymerisation of unsaturated polyesters”, *Polymer*, 43, 2039-2048.

CAPÍTULO 5:

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

A estereolitografia é uma importante tecnologia de prototipagem rápida destinada à obtenção de protótipos em resina termoendurecível. Várias tem sido as estratégias propostas para a obtenção de modelos por estereolitografia. Estas técnicas foram apresentadas com detalhe no Capítulo 2.

A fabricação de protótipos por estereolitografia envolve uma transformação de resinas líquidas por acção de radiação, através de mecanismos de polimerização. Estes, tal como descrito no Capítulos 3 e 4, podem ser:

- Polimerização por radical livres.
- Polimerização catiónica.

A polimerização por radicais livres tem sido o mecanismo dominante no domínio das aplicações estereolitograficas. Contudo, embora requerendo menores valores de energia a polimerização por radicais livres é fortemente inibida pelo oxigénio dissolvido na amostra, para além de que as resinas envolvidas apresentam piores propriedades mecânicas e contracções. Deste modo o trabalho de investigação descrito nesta tese passou pelo estudo de sistemas híbridos envolvendo mecanismos de polimerização radical e catiónica. O processo de cura foi estudado com detalhe e os resultados apresentados no Capítulo 4 mostram a existência de dois fenómenos importantes:

- Gelificação.
- Vitrificação.

A gelificação associada à formação das primeiras estruturas insolúveis é facilmente identificada através da primeira inflexão observada na curva sigmoidal

que descreve a percentagem de material curado ao longo do tempo. Este fenómeno provoca alterações significativas na viscosidade da resina e na sua processabilidade, não sendo no entanto particularmente importante, ao contrário de outros processos tecnológicos, tais como, a moldação com reacção ou a injeção, em aplicações estereolitográficas.

A vitrificação associada ao aumento de peso molecular, dimensão das cadeias poliméricas e viscosidade e à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, provoca uma redução das taxas de polimerização e fenómenos de terminação unimolecular. A ocorrência prematura deste fenómeno pode levar a uma forte necessidade de operações de pós-cura e conseqüentemente a fenómenos adicionais de contracção e empenos, não só devidos ao carácter exotérmico da reacção de polimerização mas também à evaporação de componentes de baixo peso molecular.

O estudo realizado permitiu concluir que:

- O aumento da intensidade de radiação provoca uma aceleração do processo de cura e uma redução de fenómenos de vitrificação, isto é, um aumento da percentagem de material curado.
- O aumento da concentração de iniciador provoca, até um valor crítico para uma dada espessura de camada, um aumento da taxa de reacção com conseqüente aumento da percentagem de material curado e redução de fenómenos de vitrificação.
- Os sistemas poliméricos catiónicos polimerizam, nas mesmas condições de intensidade de radiação e concentração de iniciador, de forma substancialmente mais lenta que os sistemas radicalares. Contudo a adição de iniciador radicalar (até um determinado valor crítico) acelera a

reação. Tal deve-se ao facto dos radicais produzidos a partir de foto-iniciadores radicalares participarem na geração de espécies reactivas catiónicas.

O controlo da viscosidade é particularmente importante na medida em que determina de forma significativa o tempo de construção de protótipos. De modo a baixar-se a viscosidade dos sistemas poliméricos utilizados procedeu-se à análise da cura de resinas diluídas em estireno. Os resultados obtidos mostram que o aumento da concentração em estireno se traduz numa redução de velocidade do processo de cura. Contudo os patamares finais de fracção de material curado são muito próximos. Tal deixa antever ser possível aumentar o grau de diluição de resinas, por exemplo altamente reforçadas, sem perda das suas características finais e tempo de processamento, através por exemplo do aumento da intensidade de radiação.

A obtenção de protótipos funcionais em metal através da utilização de técnicas estereolitográficas constituiu um importante domínio de investigação para o desenvolvimento desta tecnologia de protótipagem rápida. Neste sentido estudou-se o comportamento reológico e da cinética de cura de resinas reforçadas com cargas metálicas de Cobalto e Carboneto de Tungsténio. Diversas granulometrias e densidades de pó foram utilizadas. Os resultados apresentados no Capítulo 4 mostram que a adição de reforço ao sistema polimérico se traduz numa redução da fracção de material curado. A diminuição da granulometria para a mesma percentagem em peso de reforço, traduz-se numa maior compactação de partículas nas resina e, conseqüentemente, numa redução da fracção de material curado. A adição de reforço aumenta igualmente a viscosidade do sistema polimérico. Contudo, para a mesma percentagem em peso de reforço a viscosidade será tanto maior quanto menor for a granulometria do pó. Os resultados experimentais mostram ainda que a viscosidade dos sistemas poliméricos utilizados é praticamente independente da frequência e que o módulo conservativo varia

linearmente com a frequência e apresenta valores significativamente inferiores ao módulo dissipativo que apresenta uma variação linear com a frequência.

Atendendo a que as viscosidades dos sistemas poliméricos reforçados utilizados neste estudo (com a exceção do Cobalto), apresentam valores perfeitamente aceitáveis para aplicações estereolitográficas, os resultados obtidos são bastante promissores quanto à utilização destes sistemas na medida em que as velocidades de cura e a percentagens de material curado podem eventualmente ser aumentadas através do aumento da intensidade de radiação. Resta analisar aspectos relacionados com a precisão de cura.

5.2. Trabalhos Futuros

O trabalho de investigação desenvolvido deverá no futuro ser complementado com:

- Avaliação do efeito da temperatura como agente acelerador do processo de cura.
- Análise do desenvolvimento morfológico das estruturas poliméricas ao longo do processo de cura e estabelecimento de uma inter relação entre morfologia, propriedades mecânicas e cinética de cura.
- Estabelecimento de uma relação entre a variação da temperatura de transição vítrea e a variação da fracção de material curado, propriedades mecânicas e térmicas e contracção associada ao mecanismo de cura.
- Realização de estudos da cinética de cura e da precisão de cura através da utilização de um sistema estereolitográfico e de maiores valores de intensidade de radiação.