

Priscila Klauss

PROCESSOS DE CURA E DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA
DA RESINA RENSHAPE™ SL 5260 UTILIZADA EM FABRICAÇÃO
RÁPIDA POR ESTEREOLITOGRAFIA

Florianópolis – SC

Março – 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
LABORATÓRIO DE PROJETO E FABRICAÇÃO DE COMPONENTES DE
PLÁSTICOS INJETADOS

PROCESSOS DE CURA E DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA RESINA
RENSHAPE™ SL 5260 UTILIZADA EM FABRICAÇÃO RÁPIDA POR
ESTEREOLITOGRAFIA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Priscila Klauss

Orientador: Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria

Florianópolis, março de 2006.

**PROCESSOS DE CURA E DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA RESINA
RENSHAPÉ™ SL 5260 UTILIZADA EM FABRICAÇÃO RÁPIDA POR
ESTEREOLITOGRAFIA**

Priscila Klauss

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da Banca Examinadora para a obtenção do título *de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais*, área de concentração Polímero.

Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Valdir Soldi
Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedicatória

“Este trabalho é dedicado aos meus pais, Vilson e Ligia, e minha irmã Ana Paula. Pelo incentivo, apoio e por vibrarem pelas minhas conquistas como se fossem deles. A minha avó Irma que é um exemplo de força”.

Obrigada. Amo vocês.

Agradecimentos

Ao professor Gean Salmoria pela oportunidade de realizar este trabalho, pela paciência e dedicação.

Ao professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires pela amizade e ensinamentos.

Ao professor Guilherme Barra pelo apoio e amizade.

Aos amigos do Cimject: Peixoto, Fred, Lelo, Lafratta, Mathias, Félix, Cristiano, Pereira, Clauber, Andrei, Bruno, Rafael e Rodrigo pela amizade e troca de conhecimentos. Especial a Janaína que se tornou uma grande amiga.

À Eliane, professor Miguel e Ângelo pelas análises de Infravermelho e RMN.

Ao Vanderlei pelas análises de Infravermelho.

À Marly pelas análises Termogravimétricas, pela amizade e preocupação.

À CAPES e a UFSC.

Ao PGMAT e ao Rogério.

A todos os professores da banca, por aceitarem fazer parte da mesma.

À Jerusa e ao Marco por toda ajuda e amizade.

Às minhas amigas: Dilma, Daliana, Anaelka, Cíntia, Misleine, Biana e Eliandra, que sempre me incentivaram e tiveram paciência de me ouvir.

À dinda Liane e ao Alexandre que me incentivaram a conquistar os meus objetivos.

Ao Feijão por todo o amor e compreensão.

A Deus por tudo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO	7
1.1 Enfoque e Justificativa do Trabalho.....	7
1.2 Objetivos	8
1.2.1 Objetivo Geral.....	8
1.2.2 Objetivos Específicos	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 Prototipagem Rápida.....	10
2.2 Estereolitografia	11
2.3 Resina Termofixas.....	14
2.3.1 Resina Acrilato	15
2.3.2 Resina Epóxi.....	17
2.4 Fotopolimerização	20
2.4.1 Fotopolimerização por Radicais Livres	21
2.4.2 Fotopolimerização Catiônica.....	23
2.5 Cinética de reação de degradação	25
2.5.1 Método Integral (OZAWA).....	28
2.5.2 Método Diferencial (Freeman – Carrol).....	30
3 METODOLOGIA	31
3.1 Resina Fotopolimérica e Máquina de Estereolitografia	31
3.2 Caracterização Estrutural da Resina RenShape™ SL 5260	31
3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	31
3.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	31
3.3 Estudo da Cinética de Cura	32
3.4 Decomposição Térmica da Resina da Resina Líquida e Curada	32
3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)	32
3.4.2 Caracterização dos Produtos Gasosos de Decomposição.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Caracterização Estrutural da Resina RenShape™ SL 5260	34
4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	34
4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	35
4.2 Estudo da Cinética de Cura	39
4.3 Decomposição Térmica da Resina Líquida e Curada	45
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)	45
4.3.2 Cinética de Decomposição Térmica	48
4.3.3 Caracterização dos Produtos Gasosos da Resina.....	52
5 CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado da fabricação por adição de camadas.....	10
Figura 2 - Aplicações de prototipagem rápida em diferentes áreas [Wohlers, 1998].	11
Figura 3 - Máquina de estereolitografia.....	12
Figura 4 - Esquema do processo de fabricação por estereolitografia [FUH, 1997]...	13
Figura 5 - Monômero acrilato.....	15
Figura 6 - 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)-fenilpropano] (BisGMA) [SANDER, 1996].....	16
Figura 7 - Bisfenol A dimetacrilato etoxilado (BisEMA) [SIDERIDOU, 2004].	16
Figura 8 - 1,6-bis-(metacriloxi-2-etoxiaminocarbonila)-2,4,4-trimetil hexano (UDMA) [SIDERIDOU, 2004].	17
Figura 9 - Trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) [SIDERIDOU, 2004].....	17
Figura 10 - Monômero epóxi, onde R representa uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática.	18
Figura 11 - Resina epóxi a base de Bisfenol A.....	19
Figura 12 - Resina epóxi á base de Bisfenol F e/ou Novolac.....	19
Figura 13 - Resina epóxi flexível.....	20
Figura 14 - Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero com ligações cruzadas [FERNANDES, 2001].....	21
Figura 15 - Representação do processo de iniciação por fragmentação [WEISS, 1997].....	21
Figura 16 - Polimerização por radicais livres de uma resina acrilato [WEISS, 1997].	22
Figura 17 - Ilustração da seqüência de reações durante a fotopolimerização [FERNANDES, 2003].	23
Figura 18 - Esquema representando os grupos (a) epóxi e (b) éter-vinílico [JACOBS, 1992].....	24
Figura 19 - Ilustração da reação de abertura do anel epóxi de propagação da polimerização catiônica [JACOBS, 1992].....	24
Figura 20 - Polimerização catiônica de uma resina epóxi usando sal de sulfonium como fotoiniciador. (Ar = aril, M = metal) [WEISS, 1997].....	25
Figura 21 - Gráfico de Ozawa obtido a partir de termogramas registrados com diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40 °C/min) para um dado processo de degradação.	29
Figura 22 - Ilustração do sistema para obtenção de espectros IV de produtos gasosos [GIACOMELLI, 2005].	33
Figura 23 - Espectro de Infravermelho da resina líquida.	34
Figura 24 - Espectro de RMN de ¹ H 400 MHz da Resina RenShape™ SL 5260 – líquida.	35
Figura 25 – Espectro de RMN de ¹³ C 400MHz da resina RenShape™ SL 5260 – líquida.	36
Figura 26 - Espectro de DEPT 400MHz da Resina RenShape™ SL 5260 – líquida.	36
Figura 27 – Espectro de RMN heteronuclear ¹ H – ¹³ C da Resina RenShape™ SL 5260.	37
Figura 28 – Espectro de RMN de ¹³ C 400MHz no estado sólido (MAS) da resina RenShape™ SL 5260 – curada.	38
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹ H e de ¹³ C (dept) 200 MHz da Resina Somos 7110 – líquida [SALMORIA, 2002].....	39

Figura 30 – Espectro de infravermelho da resina, cuja banda hachurada corresponde ao estiramento C = C, após 21 minutos de exposição a luz UV.....	40
Figura 31 – Curva de conversão de ln área em função do tempo de exposição a radiação UV do grupo acrilato.	41
Figura 32 – Espectro de infravermelho da resina, cuja banda hachurada corresponde ao estiramento do grupo epóxi, após 21 minutos de exposição a luz UV.....	42
Figura 33 - Curva de conversão de ln área em função do tempo de exposição a radiação UV do grupo epóxi.	43
Figura 34 – Gráfico representativo da reação de polimerização do epóxi e do acrilato em relação ao tempo.	44
Figura 35 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina líquida RenShape™ SL 5260 com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	46
Figura 36 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina líquida Somos 7110 com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	47
Figura 37 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina curada RenShape™ SL 5260 com taxa de aquecimento de 10°C/min.	48
Figura 38 – Curvas termogravimétricas da resina líquida obtida com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20° C/min.....	49
Figura 39 – Curvas termogravimétricas da resina curada obtida com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.....	50
Figura 40 – Variação da Energia de ativação em função da fração de perda de massa para a resina RenShape™ SL 5260 líquida e curada.	51
Figura 41 – Espectro de infravermelho dos produtos gasosos de decomposição da resina líquida.	54
Figura 42 - Espectro de infravermelho dos produtos gasosos de decomposição da resina curada.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Siglas	Significado
PR	Prototipagem Rápida
CAD -	<i>Computer Aided Design</i> - Fabricação Auxiliada por Computador
CAE -	<i>Computer Aided Engineering</i> – Engenharia Auxiliada por Computador
CAM -	<i>Computer Aided Manufacturing</i> – Fabricação Auxiliada por Computador
SL -	<i>Stereolithography</i> - Estereolitografia
UV -	<i>Ultraviolet Radiation</i> - Radiação Ultravioleta
ABS -	Copolímero de acrílonitrila – butadieno - estireno
BisGMA -	2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)-fenilpropano]
BisEMA -	Bisfenol A dimetacrilato etoxilado
TEGMA -	Trietilenoglicol Dimetacrilato
UDMA -	1,6-bis-(metacriloxi-2-etoxiaminocarbonila)-2,4,4-trimetil hexano
DGEBA -	Diglicidil Éter de Bisfenol A
IR -	Espectroscopia de Infravermelho
FTIR -	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN -	Ressonância Magnética Nuclear
TG -	Análise Termogravimétrica
DTG -	Primeira Derivada da Curva de Análise Termogravimétrica
Ea -	Energia de Ativação
R	Constante dos gases
n -	Ordem da reação
A -	Fator pré-exponencial
α -	Fração de perda de massa
TMS -	Tetrametilsilano
Φ -	Taxa de aquecimento

RESUMO

A estereolitografia é uma das tecnologias mais utilizadas na prototipagem rápida. Esta técnica consiste na fabricação, em camadas, de protótipos através da polimerização, ou cura, de resinas fotossensíveis por um feixe de laser. Dentre os diversos fatores que contribuem para a obtenção de objetos com qualidade, a composição da resina pode ser considerado um dos principais. Sendo assim, o conhecimento da composição, da cinética de cura da resina e do processo de decomposição desta, permite estimar o comportamento de peças, ferramentas e modelos de estereolitografia sob condições de trabalho.

Neste trabalho, o material de estudo foi a resina RenShape™ SL 5260, empregada em máquinas de estereolitografia que utilizam o laser de He-Cd e operam a 365 nm. A resina RenShape™ SL 5260 foi caracterizada pelas técnicas espectroscópicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear, indicando a presença de grupos funcionais epóxi e acrilato, assim como, grupos aromáticos. A espectroscopia de Infravermelho foi utilizada para avaliar o processo de cura da resina. Os dados obtidos através da cinética de cura indicaram que os grupos acrilato curam cerca de 3,7 vezes mais rápido que os grupos epóxi. A análise termogravimétrica foi utilizada para o estudo da decomposição térmica da resina. A desconvolução das curvas termogravimétricas da resina líquida apresentou cinco estágios de decomposição e para a resina curada somente três. Os valores de Energia de ativação obtidos pelos métodos de Ozawa e Freeman - Carrol confirmam a alta estabilidade da resina curada em altas temperaturas comparada com a resina líquida. Os resultados obtidos através da análise de infravermelho dos gases envolvidos na decomposição da resina auxiliaram na compreensão dos diferentes estágios para a resina líquida e curada.

ABSTRACT

The stereolithography is one of the technologies more used in the rapid prototyping field. This technique consists in the manufacture layer by layer from polymerization or cure of photosensitive resins by laser beam (He-Cd). The composition of the resin can be considered one of the main factors that contribute for the quality object. The knowledge of composition and the cure kinetic of the resin, as well as, the process of decomposition, allow estimate the behavior of the stereolithography parts, tools and models under work conditions.

In this work the study material was the resin RenShape™ SL 5260, which is used in stereolithography machines. This machine use a laser beam He-Cd ($\lambda=365\text{nm}$). The RenShape™ SL 5260 resin was characterized by Infrared (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy, indicating the presence of epoxy and acrylate functional groups, as well as, aromatics groups. The Infrared spectroscopy was used to evaluate the cure process. The results obtained through cure kinetic showed the acrylate groups cure about 3,7 times more faster than the epoxy groups. The termogravimetric analyses were used to study the resin thermal decomposition. The deconvolution of the termogravimetric curves of the liquid resin showed five stages of decomposition and the cured resin showed three. The activation energy (E_a) values obtained by Ozawa and Freeman-Carrol methods confirmed the high stability for cured resin in comparison to the liquid resin. The results obtained through infrared analyses of gas products involved in the resin decomposition assisted in the understanding of the different stages to liquid and cured resin.

1 INTRODUÇÃO

1.1 *Enfoque e Justificativa do Trabalho*

Com o passar dos anos, o mercado tem exigido cada vez mais que as empresas procurem meios de obter produtos de forma mais rápida, com menores custos e melhor qualidade. Segundo BAXTER (1998), no desenvolvimento de novos produtos, as principais decisões são tomadas no início do projeto. Nessa etapa, os gastos com o desenvolvimento ainda são relativamente pequenos e a relação custo/benefício é bem mais favorável do que nos estágios posteriores, onde a introdução de mudanças pode implicar em custos elevados. Com o objetivo de reduzir o tempo gasto, especialmente durante a fase de desenvolvimento de um novo produto, surgiram diversas tecnologias como os sistemas CAD, CAE e CAM e a prototipagem rápida (RP).

A Prototipagem Rápida permite criar objetos sólidos, por adição de camadas, diretamente a partir de dados gerados em sistema CAD. As principais diferenças entre os processos de Prototipagem Rápida são: o tipo de material utilizado na fabricação e o princípio físico-químico do processamento para a construção do modelo sólido [SALMORIA, 2002]. A maioria destas técnicas ainda é bastante limitada em relação à variedade de materiais para a construção dos protótipos. Embora seja possível a verificação geométrica e dimensional, testes funcionais de protótipos muitas vezes não são possíveis devido às diferentes propriedades físicas (mecânicas, térmicas e elétricas) entre os protótipos e a peça de produção [JACOBS, 1992].

Sistemas de Prototipagem Rápida surgiram inicialmente em 1987 com o processo de estereolitografia (*Stereolithography - SL*) da empresa americana 3D Systems e desde então, tem sido marcada por um aperfeiçoamento contínuo.

O processo de estereolitografia consiste na fabricação, em camadas, de peças através da polimerização, ou cura, de resinas fotossensíveis por um feixe de laser, resultando em objetos com relativa estabilidade térmica e precisão dimensional, usados na fabricação de protótipos [SALMORIA et. al, 2002].

O desempenho dos objetos gerados pelo processo de SL depende da disponibilidade de sistemas poliméricos de alta qualidade, ou seja, após o processo de cura, a peça deve apresentar precisão e estabilidade dimensional, assim como

propriedades físicas e químicas [JACOBS, 1992]. Dentre os diversos fatores que contribuem para obtenção de peças com determinadas características, a composição da resina pode ser considerado um dos principais fatores.

Para protótipos funcionais, como moldes para injeção de termoplásticos (ferramental rápido) ou modelos metalúrgicos, um conhecimento sobre a composição e a cinética de cura da resina assim como, sobre as propriedades mecânicas e térmicas, é importante para estimar o comportamento do molde ou do modelo SL sob as condições de trabalho [SALMORIA, 2005].

Os diferentes graus de cura (65 a 90%), apresentados pelos protótipos SL, estão relacionados com a formulação da resina e com os parâmetros de processo de construção utilizados. Dependendo das dimensões da peça, o grau de cura pode diferenciar na parte interna e externa [COLTON, 1999], o que influencia diretamente nas propriedades térmicas e mecânicas desta.

O entendimento das etapas envolvidas na fabricação das peças, assim como, da composição da resina, do processo de fotopolimerização e do comportamento térmico é imprescindível na busca de melhor qualidade no processo e na utilização de ferramentas e modelos fabricados por estereolitografia, justificando assim, o desenvolvimento de pesquisas nesta área.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo investigar o processo de cura e de decomposição térmica da resina RenShape™ SL 5260, utilizada em fabricação rápida por estereolitografia.

1.2.2 Objetivos Específicos

Este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a estrutura química da resina RenShape™ SL 5260 (líquida e curada) através de métodos analíticos como as espectroscopias de Infravermelho e de Ressonância Magnética Nuclear;

- Investigar o processo de cura da resina RenShape™ SL 5260 utilizando a técnica espectroscópica de Infravermelho;
- Estudar a decomposição térmica da resina líquida e curada através de Termogravimetria com análise dos gases, por espectroscopia de Infravermelho, buscando uma correlação entre a estrutura e o comportamento térmico da resina RenShape™ SL 5260;
- Relacionar a composição química da resina com as propriedades químicas, térmicas e mecânicas, levantadas através deste e de outros trabalhos realizados no laboratório CIMJECT.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Prototipagem Rápida

A técnica de prototipagem rápida consiste no desenvolvimento do produto ou o componente que se deseja obter, através do sistema CAD 3D, que gera modelos tridimensionais de geometrias complexas. Baseado nos dados do sistema, a peça é seccionada em inúmeras fatias finas por programas específicos [FERNANDES, 2001]. Em um sistema de prototipagem rápida, as fatias são construídas umas sobre as outras, gerando-se assim o protótipo, ou a peça propriamente dita. A figura 1 mostra um esquema simplificado da fabricação por adição de camadas.

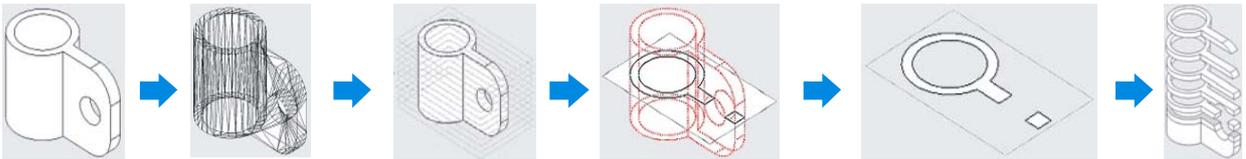


Figura 1 - Esquema simplificado da fabricação por adição de camadas.

No processo de ferramental rápido (*rapid tooling*), as tecnologias de prototipagem rápida são utilizadas de forma direta ou indireta para a obtenção de “modelos protótipos”, que podem ser utilizados, por exemplo, para moldar peças plásticas. Desta forma, as peças-protótipos, podem ser adquiridas em maior número utilizando-se o mesmo material e o mesmo processo empregado na produção em série (GOMIDE, 2000). Assim, a prototipagem rápida é utilizada na confecção de protótipos como também, na fabricação de ferramentais para a produção de uma pequena série de produtos [SALMORIA, 2002].

A prototipagem rápida vem sendo largamente utilizada nos setores automotivo, aeroespacial, médico e no desenvolvimento de projetos de produtos de consumo em geral, como demonstra a figura 2.

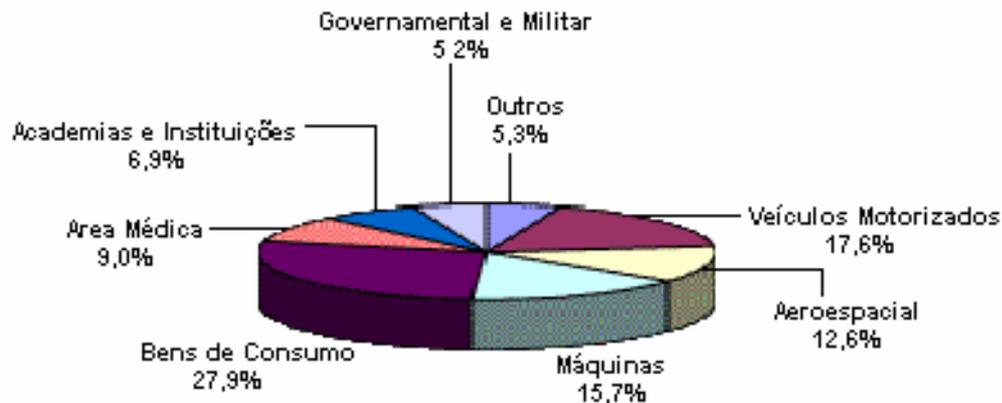


Figura 2 - Aplicações de prototipagem rápida em diferentes áreas [Wohlers, 1998].

Existem diversos sistemas que compõem a prototipagem rápida, sendo estes classificados de acordo com a forma inicial do material utilizado, como pó, sólido e líquido. O pó é utilizado nas técnicas de Sinterização a Laser Seletivo (SLS), Impressão Tridimensional (3DP) e Fabricação Topográfica de Sólidos (TSF). O material sólido é empregado em sistemas como Deposição e Fusão de Materiais (FDM), Laminação de Objetos para Modelos (LOM) e Tecnologia de Laminação de Papel (PLT). O material no estado líquido é utilizado nas técnicas de *Solid Ground Curing* (CGC) e Estereolitografia (SL). Outra forma de classificação dos processos de prototipagem rápida é feita em relação ao material empregado, como metais, polímeros termofixos, polímeros termoplásticos de engenharia, cera, cerâmica ou diferentes compósitos (FERNANDES, 2001).

Em função do objeto de estudo deste trabalho ser uma resina utilizada em estereolitografia, esta técnica será apresentada mais detalhadamente.

2.2 Estereolitografia

A estereolitografia (*SL-Stereolithography*), criada pela empresa americana 3D Systems, é uma das tecnologias mais utilizadas na prototipagem rápida, por apresentar elevada precisão dimensional de seus protótipos (na faixa de centésimos de milímetros) e atualmente, é utilizada como referência para as demais tecnologias que estão em desenvolvimento [BADOTTI, 2003]. A estereolitografia permite avaliar um modelo protótipo em poucas horas trazendo à realidade o desenho projetado servindo como modelo para a criação de moldes. Desta forma, permite a

identificação de erros de desenvolvimento e funcionalidade, que posteriormente podem prejudicar o desenvolvimento do novo produto, aumentando os custos à medida que se avançam as etapas do projeto. Segundo Wohlers (1998), o custo das mudanças de projeto ao longo do ciclo de desenvolvimento do produto, aumenta aproximadamente em cerca de uma ordem de magnitude conforme se passa de uma fase para a seguinte.

Desde o início, a estereolitografia vem sofrendo melhorias, que ocorrem desde otimizações nos *softwares* CAM, usados para gerar os programas que controlam a máquina, até variações nos tipos de resinas que podem ser utilizados no equipamento para confeccionar os protótipos [BADOTTI, 2003].

A fabricação do protótipo de polímero inicia-se com a confecção do desenho da peça desejada, utilizando um sistema CAD 3D, que possibilita analisar a orientação espacial da peça, determinar pontos críticos de maior e menor precisão, como no caso de circunferências e orifícios. A próxima etapa consiste no “fatiamento” do desenho em CAD em finas seções transversais. Estando esta última etapa concluída, as informações são enviadas para a máquina de estereolitografia (figura 3). Um esquema simplificado do funcionamento do processo pode ser visualizado na figura 4.

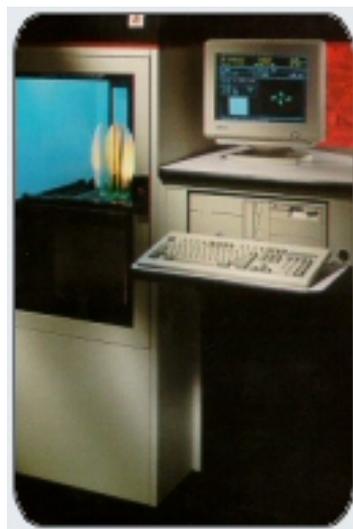


Figura 3 - Máquina de estereolitografia.

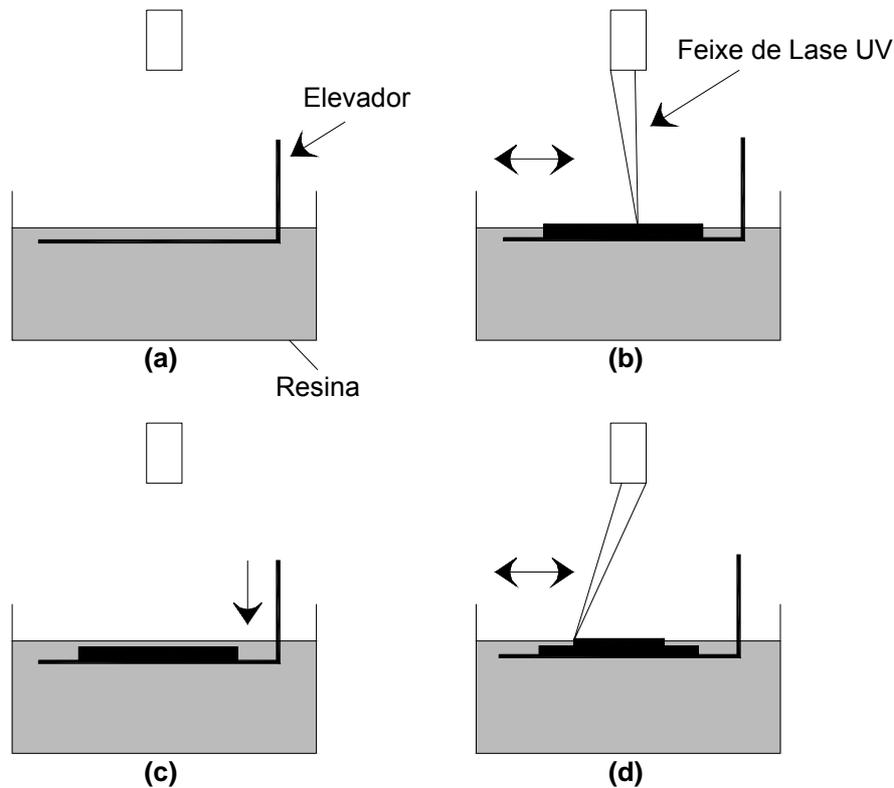


Figura 4 - Esquema do processo de fabricação por estereolitografia [FUH, 1997].

O equipamento constitui-se de um reservatório contendo resina fotossensível, (sendo as mais utilizadas as resinas à base de epóxi-acrilato, com propriedades físicas e químicas variáveis) e uma plataforma onde é feita a construção do modelo (a). Esta plataforma se movimenta na direção vertical (sentido de fabricação), à medida que o equipamento vai fazendo a leitura das camadas individualmente (b). O processo de estereolitografia utiliza um *laser* com comprimento de onda na faixa do ultravioleta (UV) e um conjunto de espelhos galvanométricos para traçar as seções transversais (fatias) do modelo sobre a superfície da resina fotocurável, solidificando o material. A fatia curada é baixada iniciando-se sobre esta, a solidificação da nova camada de resina líquida de mesma espessura, determinada pelo *software*(c). Novamente o *laser* traça cada camada da peça repetindo o processo de cura (d) [CHEACH, 1997].

Após a conclusão, esta é submetida a uma etapa de pós-processamento, onde é realizada a limpeza da peça para a retirada de excesso de resina, pós-cura por radiação ultravioleta e/ou térmico e operações de acabamento superficial compreendendo lixamento, polimento, jateamento de areia, pintura, etc [JACOBS, 1992].

O processo de pós-cura é necessário, pois a peça, após a sua construção, apresenta regiões não curadas ou parcialmente curadas. Isto é resultado da potência e velocidade do laser, profundidade de cura e sobrecura, diâmetro do feixe de laser utilizados na máquina de estereolitografia, espessura da camada e também, é devido às propriedades químicas da resina fotocurável [CHEAH, et. al, 1997; FUH, et.al, 1999].

2.3 Resina Termofixas

Termofixos são polímeros que não são capazes de tornarem-se fluídos depois de polimerizados, pois há formação de uma estrutura tridimensional, reticulada com ligações cruzadas (*crosslinking*) entre as cadeias macromoleculares que impede o deslizamento de umas sobre as outras. O processo de formação das ligações cruzadas é denominado de cura. Como exemplo de polímero termorrígido destaca-se a baquelite e a resina epóxi [Canevarolo, 2001].

O primeiro polímero termofixo sintético foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido pela reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produz um produto sólido, resina fenólica, hoje conhecida por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor [Canevarolo, 2001].

A densidade das ligações cruzadas influencia nas propriedades viscoelásticas e mecânicas do polímero. O grau de ligações cruzadas dos termofixos fornece propriedades específicas, tais como: elevada dureza, estabilidade dimensional e comportamento frágil à temperatura ambiente.

As resinas comerciais podem ser polimerizadas por radiações eletromagnéticas, como raios gama e raios-X, ultravioleta (UV) e radiação visível. Atualmente o processo de cura mais empregado é o realizado por feixe de elétrons e por radiação ultravioleta.

O material mais utilizado no processo de estereolitografia é um composto formado por uma resina a base de epóxi-acrilato, acrescida de aditivos que proporcionam algumas propriedades desejadas e foto-iniciadores, necessários para ativar o processo de fotopolimerização [JACOBS, 1996].

2.3.1 Resina Acrilato

O primeiro fotopolímero utilizado por estereolitografia era baseado na química do acrilato. A velocidade de polimerização deste é geralmente maior quando comparado com outros fotopolímeros [JACOBS, 1992].

Os monômeros acrilato são possui alta reatividade e versatilidade devido ao grupo ácido carboxílico (-COOH) ligado à dupla ligação carbono - carbono [JACOBS, 1992]. A Figura 5 representa o monômero acrilato, onde R pode ser H ou outro radical.

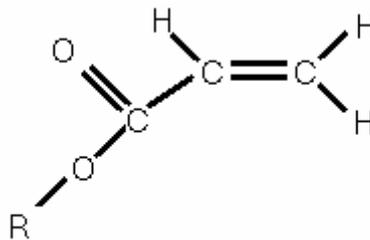


Figura 5 - Monômero acrilato.

Resinas acrílicas são consideradas resinas nobres, de excelente resistência química, graças às ligações carbono-carbono, muito mais resistente do que ligações éster presentes em resinas alquídicas e poliésteres [CORREA, 2003].

Os acrilatos são substâncias químicas conhecidas por polimerizarem facilmente quando expostos a uma radiação apropriada na presença de radicais livres fotoiniciadores [SALMORIA, 2002], que são caracterizados pela presença de um átomo contendo somente um elétron em um dado orbital.

As resinas a base de acrilato são largamente utilizadas na área odontológica. Bis-GMA (Bisfenol A glicol dimetacrilato), desenvolvido por Raphael L. Bowen, em 1962, é obtido através da reação do DGEBA (éter diglicídico de bisfenol A) com o monômero olefínico metacrilato de metila (figura 6) [SANDNER; 1996; LUIZ, 2004].

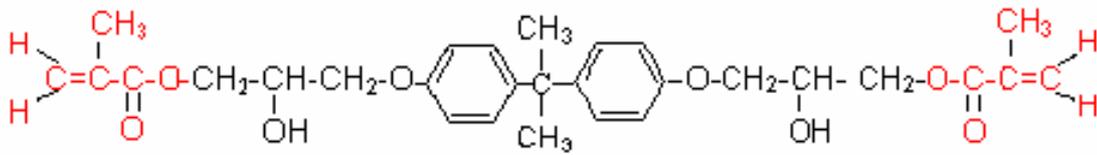


Figura 6 - 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)-fenil]propano (BisGMA) [SANDER, 1996].

O monômero Bis-GMA possui uma estrutura com baixa mobilidade e alta rigidez [ASMUSSEN, 1998], devido aos grupos aromáticos presentes na molécula. Apresenta contração de polimerização em torno de 6%, devido ao extenso comprimento da cadeia. As hidroxilas (-OH) pendentes na porção alifática da molécula promovem ligações intermoleculares de hidrogênio, aumentando a interação entre as cadeias e, conseqüentemente, o aumento da viscosidade do monômero [LUIZ, 2004]. A alta viscosidade também é o resultado da existência de anéis aromáticos presentes na cadeia principal da molécula assim como, o peso molecular razoavelmente alto.

O Bis-EMA (figura 7) possui uma estrutura semelhante ao Bis-GMA. O que os difere é a substituição dos dois grupos -OH presentes no monômero Bis-GMA por -H, que promove a diminuição da viscosidade [SIDERIDOU, 2004]. A viscosidade e a temperatura de transição vítrea também podem ser reduzidas com o aumento do número de etilenoglicol (O-CH₂-CH₂) em cada lado da cadeia (n) [CORREA, 2003].

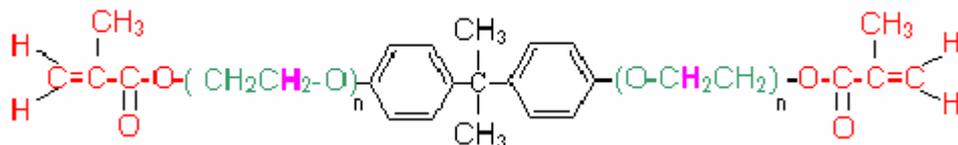


Figura 7 - Bisfenol A dimetacrilato etoxilado (BisEMA) [SIDERIDOU, 2004].

O monômero UDMA (figura 8) apresenta uma estrutura alifática de alto peso molecular, que promove baixa contração durante o processo de polimerização e maior flexibilidade a cadeia [ASMUSSEN, 1998; LUIZ, 2004]. Os grupamentos uretano (NHCOO), na cadeia principal da molécula, tendem a se ligar por ligações

de hidrogênio a cadeias adjacentes, fazendo com que a viscosidade seja maior do que a do oligômero BisEMA, porém, ainda menor que a do BisGMA, porque a ligação intermolecular oriunda dos grupos NH e C=O é mais fraca do que a ligação formada pelos grupamentos hidroxila do BisGMA [CORREA, 2003].

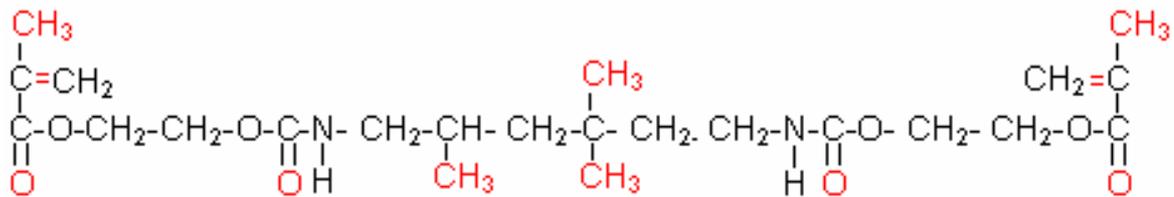


Figura 8 - 1,6-bis-(metacriloxi-2-etoxiaminocarbonila)-2,4,4-trimetil hexano (UDMA) [SIDERIDOU, 2004].

A alta viscosidade e os múltiplos grupos funcionais presentes nos monômeros de Bis-GMA e UDMA requerem o uso de um monômero diluente com baixa viscosidade, como o TEGDMA (figura 8) [FLOYD, 2005; SIDERIDOU, 2004]. Este é capaz de diminuir a viscosidade da mistura orgânica, para que possa haver a incorporação de partículas inorgânicas como reforço mecânico ao polímero a ser formado [LUIZ, 2004].

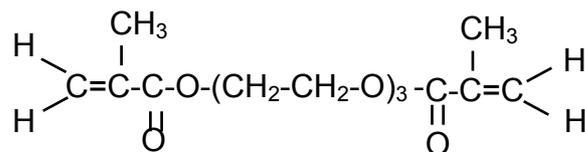


Figura 9 - Trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) [SIDERIDOU, 2004].

O conhecimento das propriedades físicas e químicas destes monômeros, bem como das misturas orgânicas obtidas com os mesmos, pode ser essencial na caracterização de um polímero.

2.3.2 Resina Epóxi

As resinas epóxi tiveram um crescimento marcante entre 1960 e 1970, com novas aplicações desenvolvidas na área automobilística, compósitos industriais e

indústria aeroespacial. A versatilidade alcançada pode ser explicada pelo fato de vários constituintes poderem ser adicionados às resinas epóxi como enchimentos, solventes, diluentes, aceleradores, plastificantes, facilitando a processabilidade, aumentando o tempo de vida útil às resinas, e melhorando a relação custo/desempenho [SILAEX QUIMICA].

Resinas epóxi possuem muitas características notáveis, incluindo a dureza, o baixo encolhimento durante a cura devido à ausência de materiais voláteis, excelente resistência térmica e química, especialmente aos solventes e a água [ROSU, 2004; MILES 1965]. Possuem também boas propriedades elétricas e mecânicas, e apresentam alta adesividade a todas as superfícies, pois são de natureza polar [MILES 1965; CHATTOPADHYAY, 2005], o que justifica sua larga utilização em processo como a estereolitografia. Entretanto, são frágeis e possuem pouca resistência à propagação de rachaduras, baixa resistência ao impacto na forma não modificada, e para certas aplicações, como para a produção de filmes finos, devem ser modificadas com flexibilizantes [ROSU, 2004; PENN, 1998].

As resinas epóxi são caracterizadas por apresentarem um anel com três membros, conhecido como epóxi, oxirano ou grupo etoxileno, conforme ilustrado na figura 10:

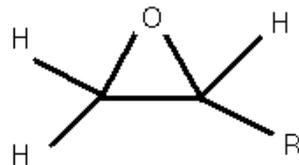


Figura 10 - Monômero epóxi, onde R representa uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática.

A capacidade de o anel epóxi formar ligações cruzadas com uma grande variedade de substratos leva a formação de uma rede tridimensional, constituindo um material insolúvel e infusível [ALCÂNTARA, 2003]. Resinas epóxi, com ligações cruzadas são utilizadas como adesivos, matriz para compostos reforçados com fibras e revestimentos [PENN, 1998; SCHROEDER, 1987; LIN, 1999]

A primeira resina epóxi comercial foi o produto da reação de Epicloridrina e BISFENOL A originando assim a resina mais comum conhecida como Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).

Segundo Alcântara (2003), 90% das resinas disponíveis comercialmente são preparadas a partir da reação do bisfenol A e epicloridrina.

Principais resinas epóxi comercializadas atualmente são:

- Resinas epóxi à base de Bisfenol A: são as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo, proveniente da reação de Epicloridrina e Bisfenol A (figura 11);

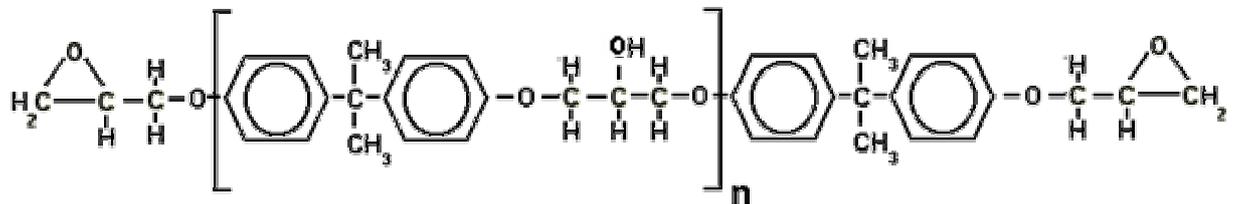


Figura 11 - Resina epóxi a base de Bisfenol A.

- Resinas epóxi à base de Bisfenol F e/ou Novolac: a troca do Bisfenol A pelo Bisfenol F (figura 12) propiciam as resinas epóxi maior *crosslink* e melhores desempenhos mecânicos, químicos e térmicos, principalmente quando curado com aminas aromáticas ou anidridos. Os anéis aromáticos presentes na estruturas das resinas conferem rigidez mecânica e estabilidade térmica ao material [PEN, 1998].

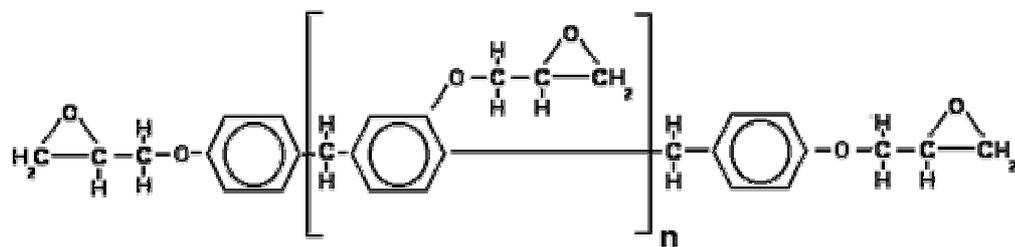


Figura 12 - Resina epóxi á base de Bisfenol F e/ou Novolac.

- Resinas epóxi flexíveis: são resinas que possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. Possuem baixa reatividade e normalmente são utilizados como flexibilizantes reativos em outras

resinas melhorando a resistência a impacto com acréscimo da flexibilidade (figura 13) [SILAEX QUÍMICA];

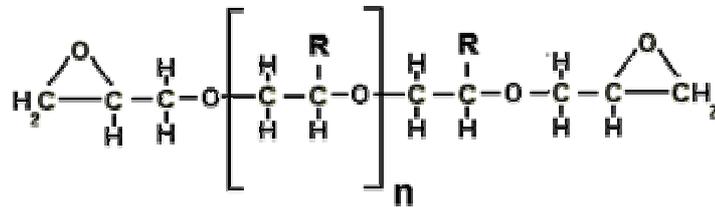


Figura 13 - Resina epóxi flexível.

A presença de uma quantidade específica de segmentos alifáticos na estrutura química de uma rede curada resulta em um material com menor rigidez e menor temperatura de transição vítrea, quando comparado com estruturas que possuem anéis aromáticos ou anéis saturados [PENN, 1998].

2.4 Fotopolimerização

Segundo FUH (1997), a polimerização envolve a ligação entre pequenas moléculas (monômeros) formando uma grande molécula (polímero), formado de várias unidades monoméricas. A polimerização por radiações é conhecida por fotopolimerização, ou cura. Para que uma resina possa ser utilizada em estereolitografia é imprescindível que esta seja curável por radiação UV [FERNANDES, 2001; JACOBS, 1992].

Os monômeros possuem grupos funcionais através dos quais ocorre a polimerização. A funcionalidade de um monômero é dada pelo número desses grupos funcionais existentes na molécula [FAZENDA, 1993].

A fotopolimerização é uma função dos parâmetros físico - químicos dos fotoiniciadores, dos componentes da resina e aditivos, e parâmetros de processo como potência e comprimento de onda do UV, temperatura e condições ambientais [CHEACH, 1997].

A figura 14 representa a polimerização de monômeros multifuncionais que resulta em um polímero com ligações cruzadas. A reação química dos grupos vinílicos, definidos como sendo monômeros contendo uma dupla ligação carbono-carbono, permite que cada átomo de carbono da ligação dupla, carbono-carbono

forme uma nova ligação com o carbono de outro monômero. A distância média dos grupos diminui, resultando em um aumento na densidade (retração) [FERNANDES, 2001].

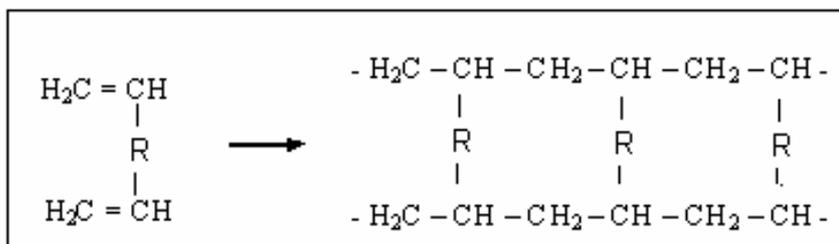


Figura 14 - Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero com ligações cruzadas [FERNANDES, 2001].

2.4.1 Fotopolimerização por Radicais Livres

A formação de radicais livres pode ocorrer através de dois mecanismos. Um deles ocorre quando o fotoiniciador excitado gera espécies de radicais livres através da fragmentação homolítica. A descrição generalizada desta iniciação é apresentada na figura 15.

O processo de fotopolimerização é uma reação exotérmica. Sob irradiação UV, os radicais livres (P^{\bullet}) são formados de um foto-iniciador (I) que absorve fótons a uma certa frequência, onde h representa a constante de Planck, ν é a frequência do fóton e $h\nu$ é a energia do fóton.

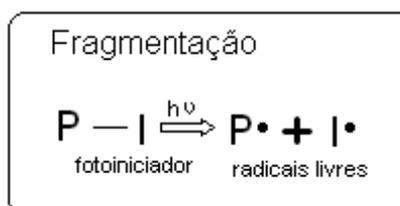


Figura 15 - Representação do processo de iniciação por fragmentação [WEISS, 1997].

Neste processo de polimerização, as ligações deixam de ser ligações fracas de Van der Waals entre as moléculas de monômero e passam a formar ligações covalentes (ligações cruzadas) no polímero. A distância média entre os grupos diminui, resultando em um aumento na densidade (encolhimento) [FUH, 1997].

Outro mecanismo pode ocorrer através da transferência de elétrons de um estado excitado para um átomo de hidrogênio doador. A figura 16 apresenta o esquema da polimerização de radicais livres de resinas acrilatos.

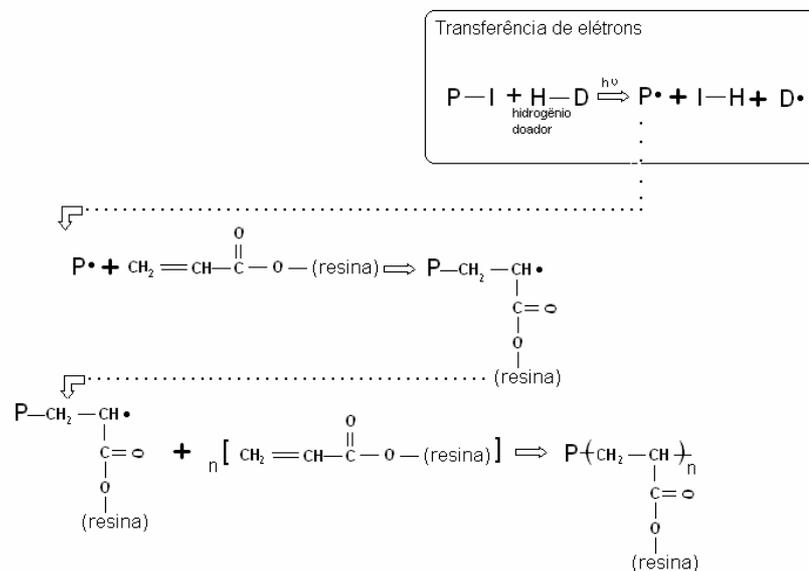


Figura 16 - Polimerização por radicais livres de uma resina acrilato [WEISS, 1997].

A fotopolimerização da resina que ocorre durante o processo de estereolitografia está ilustrada na figura 17. As moléculas de fotoiniciadores, P, presentes no material misturadas com os monômeros, M, absorvem fótons a uma determinada frequência, provenientes da incidência do *laser* da máquina de estereolitografia, gerando assim uma espécie de fotoiniciador excitado P*. Uma pequena fração de P* é convertida em uma molécula iniciadora reativa (radical livre), P•, depois de passado por várias etapas complexas de transformações. Essas moléculas reagem com uma molécula do monômero para formar um iniciador de polimerização, P - M•, iniciando assim, o processo de formação das cadeias poliméricas. Os monômeros adicionais continuam reagindo durante a propagação da cadeia, PMMMMM•, até a inibição da cadeia pelo processo terminal da reação de

polimerização. À medida que as reações ocorrem, a resina torna-se sólida, aumentando a sua resistência mecânica e densidade [JACOBS, 1996].

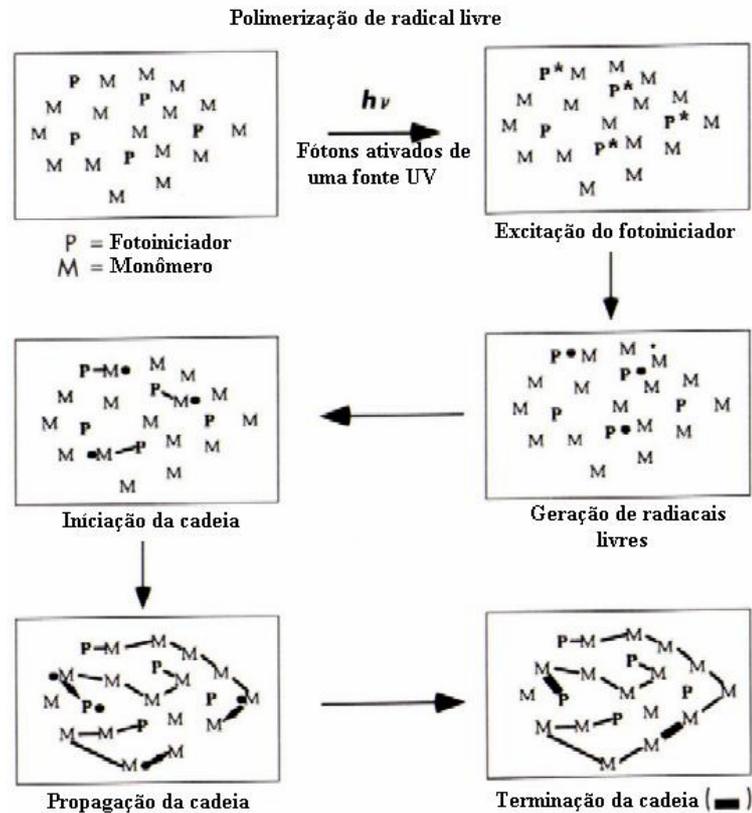


Figura 17 - Ilustração da seqüência de reações durante a fotopolimerização [FERNANDES, 2003].

2.4.2 Fotopolimerização Catiônica

Nos últimos anos, o crescente interesse na fotopolimerização catiônica está relacionado à eficiência dos fotoiniciadores e as vantagens distintas desse método de cura por radiação. A fotopolimerização catiônica, iniciada por UV, é aplicada em diversas áreas, como revestimentos, tintas, adesivos e eletrônicos [DECKER, 1999].

Segundo JACOBS (1996) há duas classes de monômeros fotopolimerizados cationicamente: os epoxies e os viniléter, demonstrados na figura 18.

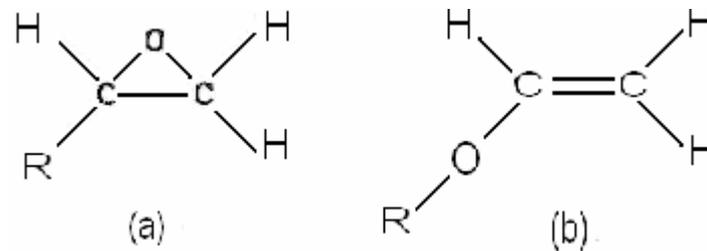


Figura 18 - Esquema representando os grupos (a) epóxi e (b) éter-vinílico [JACOBS, 1992].

Os grupos epóxidos se submetem a fotopolimerização por um mecanismo catiônico e são menos reativos [DECKER, 2001].

Os monômeros do epóxi formam polímeros pela reação de abertura de seus anéis na presença de fotoiniciador, como mostra a figura 19. A abertura do anel é conhecida por alterar minimamente o seu volume na reação (menor contração), pois o número e tipo de ligações químicas são essencialmente idênticos antes e após as reações. Isto não ocorre com os acrilatos, pois estes convertem uma dupla ligação em duas ligações simples (JACOBS, 1992). Os monômeros éter-vinílicos não possuem uma estrutura cíclica como o epóxi, mas uma estrutura com duplas ligações que podem ser quebradas cationicamente, devido a forte tendência de doar elétrons do átomo de oxigênio adjacente.

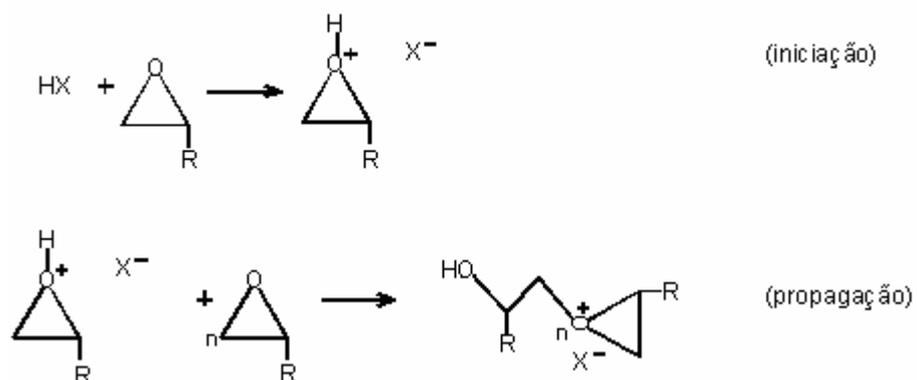


Figura 19 - Ilustração da reação de abertura do anel epóxi de propagação da polimerização catiônica [JACOBS, 1992].

A figura 20 representa a reação de fotólise de um sal de onium que resulta na formação de um ácido de Lewis que atua como iniciador. Exemplos de fotoiniciadores para polimerização catiônica incluem uma variedade de sais de diazonium, diarildonium e poliarilsulfonium [WEISS, 1997].

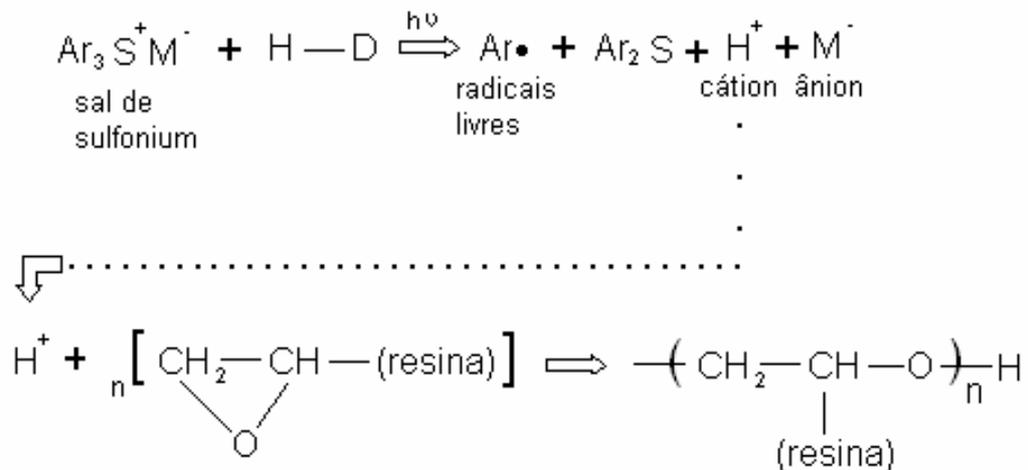


Figura 20 - Polimerização catiônica de uma resina epóxi usando sal de sulfonium como fotoiniciador. (Ar = aril, M = metal) [WEISS, 1997].

2.5 Cinética de reação de degradação

Instrumentos termoanalíticos podem ser usados para investigar a cinética da reação de degradação de uma ampla variedade de materiais, incluindo os polímeros. Os dois caminhos básicos para determinar os parâmetros cinéticos são os métodos isotérmicos (ou dinâmico) e os não-isotérmicos. Em um experimento isotérmico a amostra é rapidamente levada à temperatura predeterminada onde o instrumento termoanalítico monitora o comportamento do sistema em função do tempo. Métodos não-isotérmicos registram o comportamento da amostra, normalmente quando ela é aquecida a uma taxa de aquecimento constante [ZACCARON, 2005; SEVERGNINI, 2002].

Os métodos não-isotérmicos são preferidos pelo fato das análises dinâmicas serem mais rápidas e os resultados são considerados mais fáceis de interpretar; os processos reacionais podem ser acompanhados em uma ampla faixa de

temperatura; vários estágios da reação podem ser observados em um único experimento e há vários métodos de interpretação dos dados.

A velocidade da reação é determinada pela diminuição da concentração do reagente ou do aumento da concentração do produto. A velocidade da reação é dada por:

$$\frac{d[X]}{dt} = -kf([X]) \quad (1)$$

onde $[X]$ é a concentração do reagente e k é o coeficiente de velocidade, dado pela equação de Arrhenius (2). Um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ é linear. De acordo com essa equação o coeficiente linear corresponde ao fator pré-exponencial e o angular a energia de ativação.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Onde A é o fator pré-exponencial (fração de colisões que tem energia suficiente para reagir), E_a é a energia de ativação, T a temperatura da amostra e R é a constante dos gases.

Em análise termogravimétrica, o progresso da reação é seguido pelo monitoramento da fração de material consumido (α) em função da temperatura:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3)$$

onde m_i , m e m_f são a massa inicial, massa residual após tempo t e a massa final da amostra, respectivamente.

O cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de degradação são baseados nos dados adquiridos nas curvas termoanalíticas. Visto que a mudança de massa representa com mais confiança a evolução de conversão do reagente havendo uma absoluta correlação numérica com a propriedade medida (α), o progresso da reação pode ser observado [SEVERGNINI, 2002].

A expressão para a velocidade da reação em sistemas afins é dada pela equação:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T)f[\alpha(t)] \quad (4)$$

A forma funcional de $f[\alpha(t)]$ mais comum para reações no estado sólido é definida pela equação 5, onde n é a ordem de reação, assumindo-se ser constante durante toda a reação.

$$f[\alpha(t)] = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

A equação 4 é geralmente reescrita:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} (1 - \alpha) \quad (6)$$

Sob condições dinâmicas a temperatura da amostra é assumida como sendo função somente do tempo e igual à temperatura do forno [$dt = \psi(T)dT$]. Substituindo-se na equação 6 têm-se:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \psi(T)Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT \quad (7)$$

onde ψ é uma função que descreve a temperatura em função do tempo.

A integração da equação 7 reproduz uma curva termogravimétrica de uma dada amostra. A integração pode ser obtida se o programa de aquecimento da forma $T = T_{\text{inicial}} + \Phi.t$ for usado, onde T_{inicial} e Φ (taxa de aquecimento) são constante.

A equação 7 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\phi} e^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} dT \quad (8)$$

2.5.1 Método Integral (OZAWA)

Doyle desenvolveu um método para derivar os dados cinéticos de curvas termogravimétricas baseadas na suposição que uma simples curva termogravimétrica não isotérmica é equivalente à um grande numero de curvas isotérmicas. A equação é reescrita na forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (9)$$

Na taxa de aquecimento Φ , substituindo a equação de Arrhenius em k e integrando a equação anterior, obtém-se a equação 10:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = -\frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT \quad (10)$$

A função $p\left(\frac{Ea}{RT}\right) = \frac{R}{E} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT$ (11) é introduzida e os valores de $p\left(\frac{Ea}{RT}\right)$ são

calculado para uma faixa de valores experimentais $10 \leq Ea / RT \leq 30$. Quando $Ea / RT \geq 20$, uma aproximação linear é assumida:

$$\log p\left(\frac{Ea}{RT}\right) \approx -2,315 - 0,4567\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (12)$$

Este método foi simplificado por Ozawa (OZAWA,1965) e aplicado à degradação randômica de polímeros onde a proporção de amostra remanescente é definida em termos da razão de ligações quebradas. Para uma dada fração de massa, o lado esquerdo da equação 10 é constante:

$$\left(\frac{AEa}{\phi_1 R}\right) p\left(\frac{Ea}{RT_1}\right) = \left(\frac{AEa}{\phi_2 R}\right) p\left(\frac{Ea}{RT_2}\right) = \dots \quad (13)$$

Substituindo a aproximação de Doyle, é definido que:

$$-\log \phi - 0,4567 \left(\frac{Ea}{RT_1}\right) = -\log \phi_2 - 0,4567 \left(\frac{Ea}{RT_2}\right) = \dots \quad (14)$$

Portanto um gráfico de $\log \Phi$ versus $1/T$, à uma dada fração de massa, originam obrigatoriamente uma linha reta, cuja inclinação fornece energia de ativação, Ea como ilustra a figura 21 (HATAKEYAMA, 1994; GIACOMELLI, 2005).

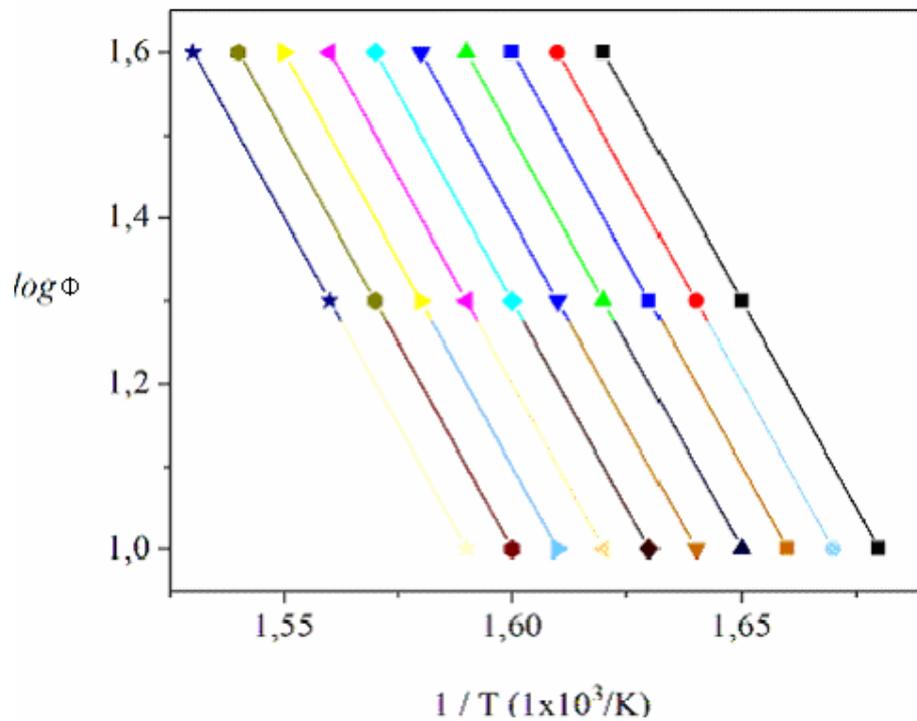


Figura 21 - Gráfico de Ozawa obtido a partir de termogramas registrados com diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40 °C/min) para um dado processo de degradação.

2.5.2 Método Diferencial (Freeman – Carrol)

O método de Freeman – Carrol tem como base a equação

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} (1-\alpha), \text{ que pode ser reescrita na forma logarítmica como:}$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n[\ln(1-\alpha)] + \ln A - \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (15)$$

Diferenciando a equação 15 com respeito à $\ln(1-\alpha)$ obtém-se a equação 16 que representa a função de uma reta do tipo $y = A+Bx$:

$$\frac{d\left[\ln\frac{d\alpha}{dt}\right]}{d[\ln(1-\alpha)]} = n - \frac{Ea}{R} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d[\ln(1-\alpha)]} \quad (16)$$

sendo a ordenada o termo $\frac{d\left[\ln\frac{d\alpha}{dt}\right]}{d[\ln(1-\alpha)]}$ e a abscissa o termo $\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d[\ln(1-\alpha)]}$. Este gráfico resulta em uma reta onde o coeficiente angular é $\left(\frac{-Ea}{R}\right)$ e o coeficiente linear é n . A ordem da reação e a Energia de ativação são calculados com uma única curva experimental [SEVERGNINI, 2002].

3 METODOLOGIA

3.1 *Resina Fotopolimérica e Máquina de Estereolitografia*

Como material de estudo deste trabalho utilizou-se a resina RenShape™ SL 5260 a base de epóxi - acrilato. A formulação desta foi desenvolvida para ser empregada em máquinas de estereolitografia que utilizam o laser de He-Cd e operam a 325 nm. Segundo o fabricante, a resina simula o material termoplástico ABS e produz protótipos com as seguintes características: boa durabilidade, elevada rigidez e boa performance em elevadas temperaturas.

A peça, utilizada para o estudo do material curado, foi construída pela máquina de estereolitografia modelo SLA – 250/30, fabricada pela empresa 3D Systems Inc. (Califórnia, EUA). Esse modelo utiliza laser de Hélio - cádmio (He-Cd), com comprimento de onda de 325 nm, potência de 30mW e diâmetro do feixe de 0,25 mm.

3.2 *Caracterização Estrutural da Resina RenShape™ SL 5260*

3.2.1 *Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)*

A espectroscopia na região do infravermelho da resina líquida foi realizada em um equipamento Perkin – Elmer, model 16PC, com resolução de 4cm^{-1} , na região de 4000 a 400cm^{-1} .

3.2.2 *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

Os experimentos de RMN, para a resina líquida e curada, foram realizados em um espectrofotômetro Varian 4000 Mercury Plus 400 MHz. Os espectros da resina líquida foram obtidos para uma solução de 30% de resina em DCCl_3 , utilizando 128 transientes (nt ou *scans*). Para a obtenção do espectro da resina curada utilizou-se 128 transientes (nt), um tempo de contato (cntct) 800 s e tempo de relaxação 2,0 s.

3.3 Estudo da Cinética de Cura

Para o estudo do processo de cura da resina, utilizou-se uma lâmina de silício e sobre esta se pôs uma fina camada de resina. Obteve-se o primeiro gráfico da resina líquida e após, a resina foi curada em diferentes tempos em uma câmara UV, fabricada no laboratório CIMJECT. Esta câmara constitui-se de oito lâmpadas fluorescentes Philips, modelo TKL 40w/05, que emite uma radiação ultravioleta concentrada na faixa de 300 a 460 nm. Para a obtenção dos espectros de infravermelho da resina utilizou-se o espectrofotômetro Perkin Elmer – modelo 16. O *software* Origin 7.5 foi utilizado para a desconvolução e integração de área dos picos nos espectros.

3.4 Decomposição Térmica da Resina da Resina Líquida e Curada

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de decomposição térmica sob atmosfera de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Shimadzu mod. TGA-50. Experimentos não – isotérmicos foram realizados da temperatura ambiente até 600° C, com taxas de aquecimento de 5,10 e 20 °C/min. O fluxo de nitrogênio foi mantido a 50 mL/min.

Para o estudo da energia de ativação da resina RenShape™ SL 5260 utilizou-se dois métodos matemáticos: método de Ozawa e o método de Freeman – Carrol [SERVEGNINI, 2002].

3.4.2 Caracterização dos Produtos Gasosos de Decomposição

Para o estudo dos produtos da decomposição utilizou-se o espectrofotômetro Perkin Elmer – modelo 16 e acoplado a este um sistema constituído por um forno tubular Lindberg/Blue modelo TF55035A conectado por uma linha de gás a uma cela cilíndrica e janelas de KBr. Essa é aquecida com uma cinta térmica e acomodada num espectrofotômetro de FTIR conectado a um computador. Os valores são obtidos por um controlador de fluxo Shimadzu modelo TC-40 conectado a linha de gás entre o cilindro e o forno, como demonstra a figura 21 [SERVEGNINI, 2002].

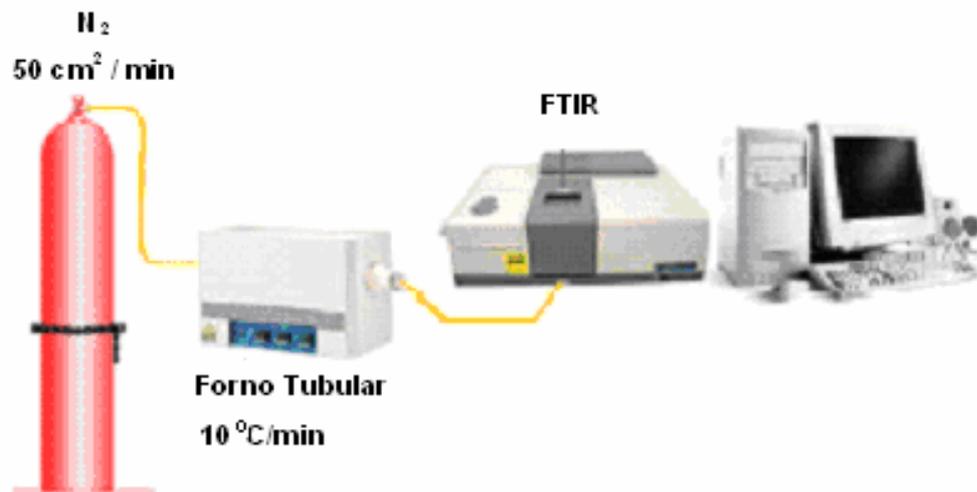


Figura 22 - Ilustração do sistema para obtenção de espectros IV de produtos gasosos [GIACOMELLI, 2005].

Para este estudo, a resina, líquida e curada, foi colocada em um porta amostra de cerâmica. A taxa de aquecimento foi 10 °C/min e os valores das temperaturas foram pré-estabelecidos pela técnica termogravimétrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Estrutural da Resina RenShape™ SL 5260

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A figura 22 apresenta o espectro de Infravermelho da resina líquida, na região de 4000 a 500 cm^{-1} . Observa-se banda larga em 3503 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do grupo hidroxila, e duas bandas intensas em 2929 cm^{-1} e 2863 cm^{-1} referentes aos estiramentos dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. A banda em 1731 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo $\text{C} = \text{O}$ de éster e em 1634 cm^{-1} ao estiramento do grupo $\text{C} = \text{C}$ presentes nos grupos acrilato. As bandas em 1265 cm^{-1} , 909 cm^{-1} e 801 cm^{-1} referem-se ao estiramento $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ dos grupos éteres presentes na molécula do epóxi. As bandas em 1180 e 1104 cm^{-1} referem-se ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$. A banda em 1452 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo CH_2 .

As bandas apresentadas são características dos grupos presentes nas moléculas do epóxi e acrilato, concordando com resultados encontrados na literatura.

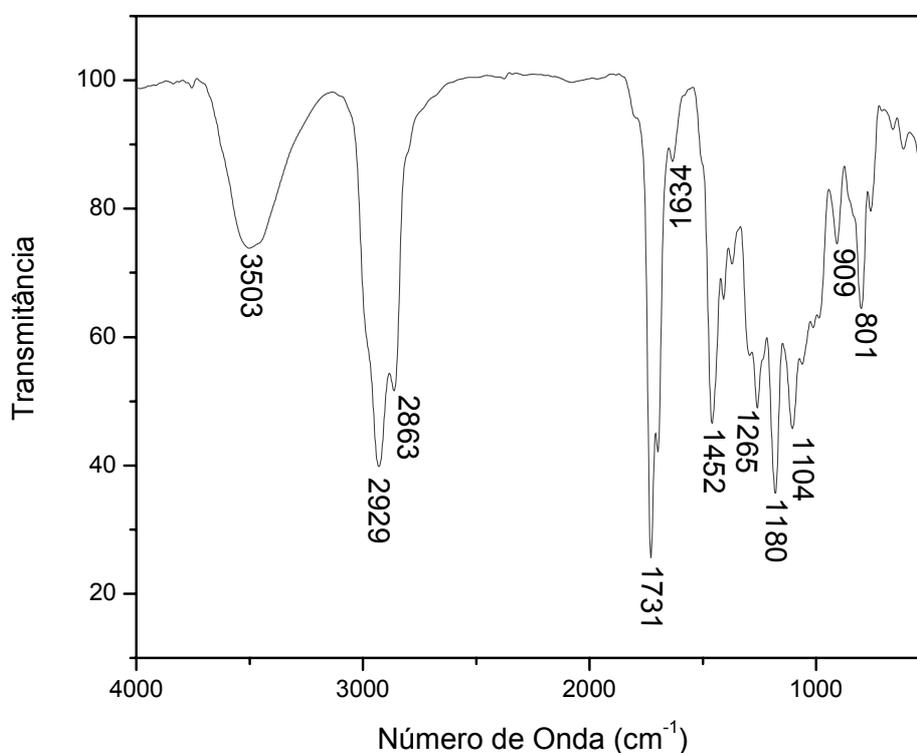


Figura 23 - Espectro de Infravermelho da resina líquida.

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de ^1H RMN da resina líquida diluída em 30% em clorofórmio é mostrado na figura 23. Através deste espectro é possível identificar hidrogênios referentes aos grupos metil, metileno, olefínicos e aromáticos. Os deslocamentos químicos são relativos ao TMS.

A região de 1.0 ppm a 2.7 ppm refere-se a hidrogênios alquílicos de grupos CH_3 , CH_2 e CH . Os deslocamentos em 2.8 e 3.0 ppm referem-se aos hidrogênios $-\text{OCH}_2$ e $-\text{OCH}$ do grupo epóxi, respectivamente [LIN, 1999]. O espectro mostra hidrogênios presentes em 5.7 ppm (dupleto) e 6.3 ppm (dupleto) e em 5.9 ppm (quarteto) que são característicos do grupo vinil terminal [COSKUN, 2001]. Os hidrogênios relacionados aos anéis aromáticos ocorrem em 6.6 e 7.0 ppm (duplo dupleto) [LIN, 1999], característico de um anel para-substituído, possivelmente derivados do bisfenol A, os quais confere melhores propriedades mecânicas e térmicas a resina quando curada. Os demais deslocamentos químicos referem-se aos sinais dos grupos epóxi e acrilato em estruturas alifáticas (tabela 1).

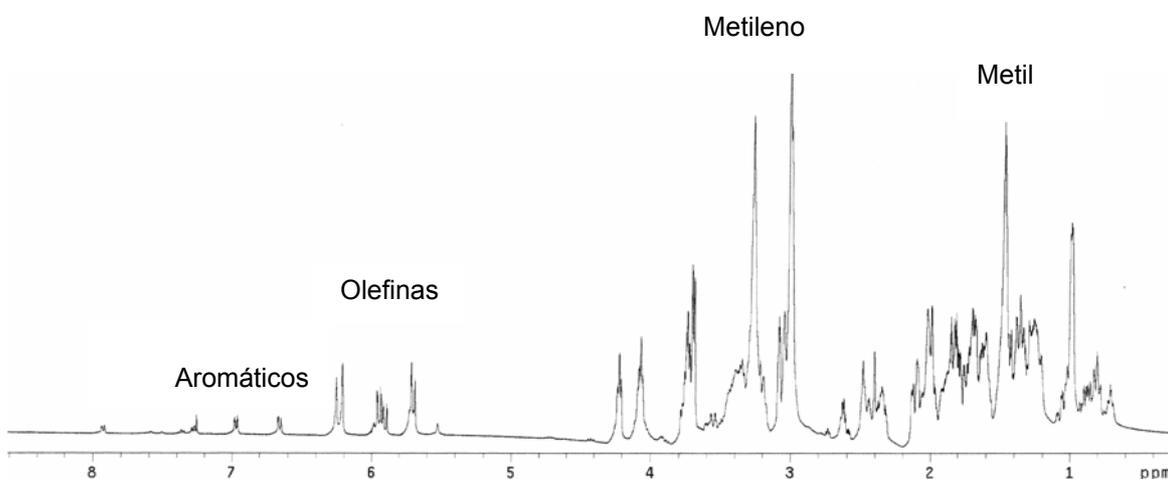


Figura 24 - Espectro de RMN de ^1H 400 MHz da Resina RenShape™ SL 5260 – líquida.

O espectro de ^{13}C RMN da resina líquida é apresentado na figura 24. As regiões de 17 ppm e 20 - 30 ppm referem-se aos carbonos alifáticos CH_3 , CH_2 e em 30 - 40 aos carbonos C-H. Os deslocamentos químicos presentes em 43 e 50 ppm referem-se aos carbonos do grupo epóxi, $-\text{OCH}_2$ e $-\text{OCH}$, respectivamente. Os

sinais nas regiões de 49 a 51 ppm e de 60 a 72 referem-se aos carbonos dos grupos $-\text{OCH}_2$ e $-\text{OCH}$ em estruturas alifáticas. Os sinais presentes em 131 e 127 ppm indicam a presença de carbonos olefínicos e em 110 e 126 ppm indicam a presença de carbonos de anéis aromáticos. Na região de 160 a 170 ppm estão presentes os sinais atribuídos ao carbono $\text{C} = \text{O}$ dos grupos ésteres.

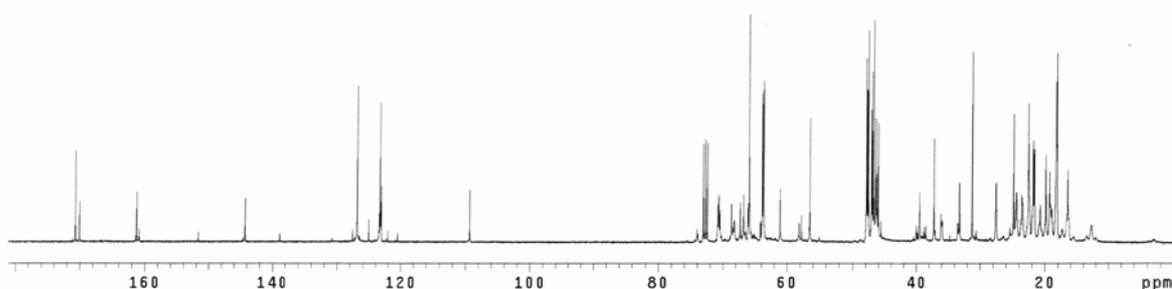


Figura 25 – Espectro de RMN de ^{13}C 400MHz da resina RenShape™ SL 5260 – líquida.

A figura 25 mostra o espectro DEPT para a resina líquida, onde os sinais que estão acima da linha base são atribuídos a CH_2 e os sinais abaixo da linha base os carbonos do CH_3 e CH .

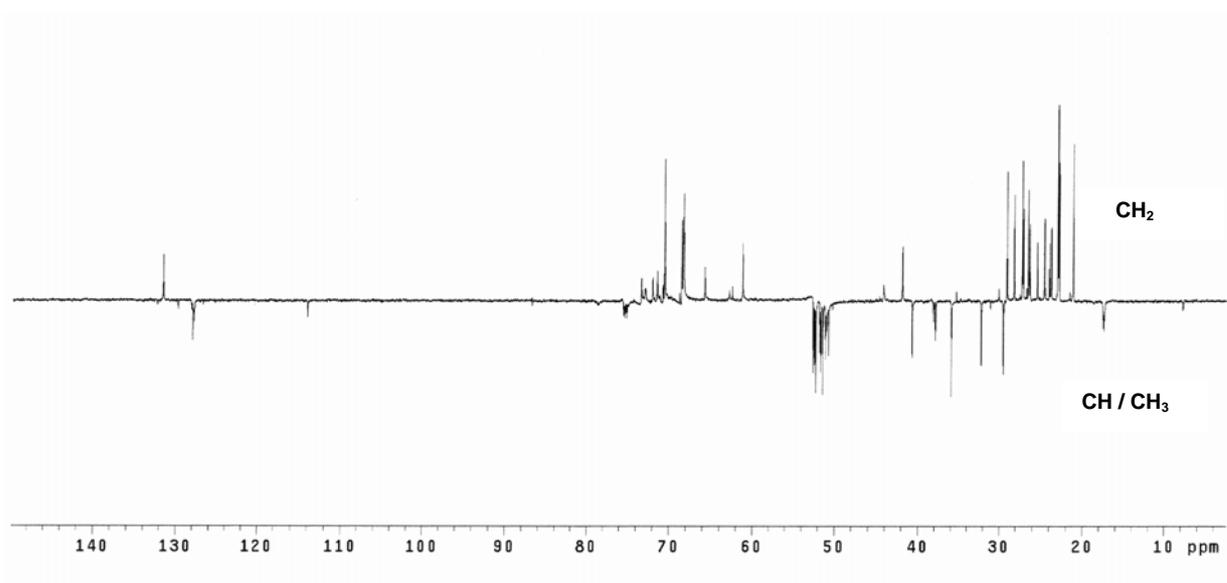


Figura 26 - Espectro de DEPT 400MHz da Resina RenShape™ SL 5260 – líquida.

A figura 26 apresenta o espectro de RMN heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ onde foi possível a correlação entre os carbonos e hidrogênios nos grupamentos químicos.

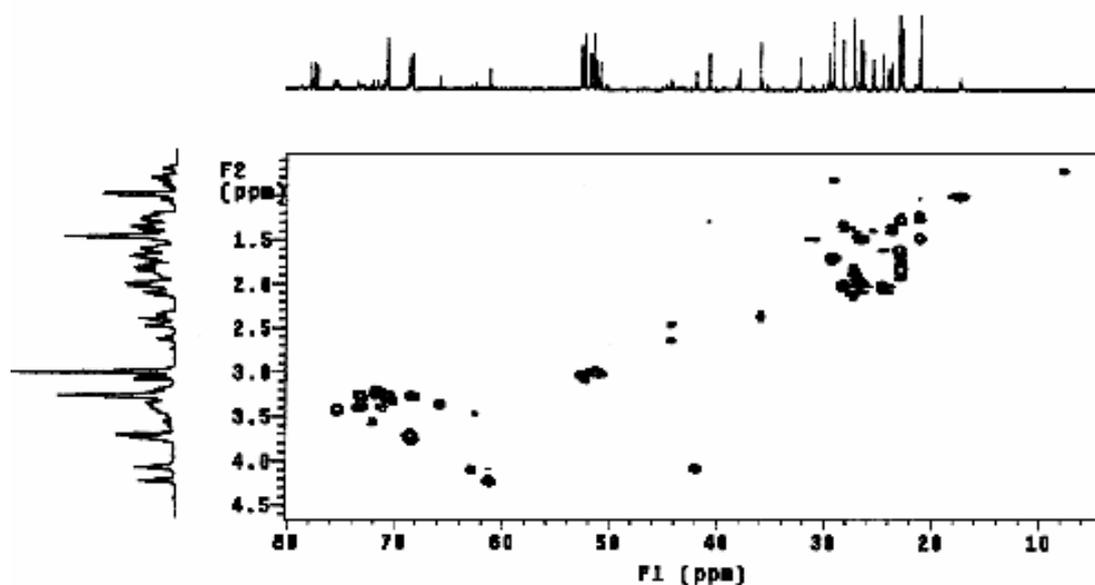


Figura 27 – Espectro de RMN heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ da Resina RenShape™ SL 5260.

A tabela 1 apresenta as atribuições dos sinais de ^1H e ^{13}C RMN para diferentes grupos moleculares obtidos através das técnicas de RMN apresentadas anteriormente.

Tabela 1 - sinais de ^1H e ^{13}C RMN para diferentes grupos moleculares

^1H (ppm)	Grupo	^{13}C
1	CH_3	17
1.2 – 2.2	CH_2	20 – 30
2.3 – 2.7	CH	30 – 40
2.8	OCH_2 (epóxi)	43
3.0	OCH (epóxi)	50
2.9 – 3.1	OCH_2	49 – 51
3.2 – 4.2	OCH	60 – 72
6.6 – 7.0	CH (aromático)	110 e 126
5.7 – 6.3	= CH	127
5.9	= CH_2	131
	C=O	160 e 170

A figura 27 apresenta o espectro de RMN ^{13}C resina RenShapeTM SL 5260 curada. Neste espectro, apesar da baixa resolução, é possível observar uma diminuição significativa nos sinais referentes aos carbonos olefínicos (grupo $\text{RHC}=\text{CH}_2$) em 127 e 131 ppm, quando comparados com os sinais dos carbonos alifáticos entre 20 e 80 ppm (figura 24), indicando a cura/polimerização dos grupos acrílicos na resina.

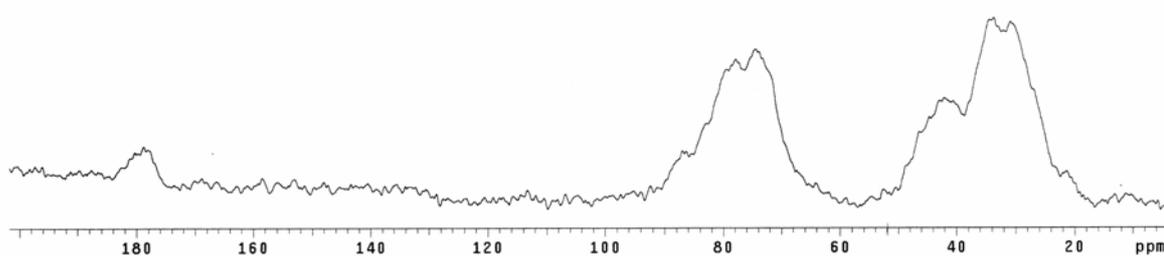


Figura 28 – Espectro de RMN de ^{13}C 400MHz no estado sólido (MAS) da resina RenShapeTM SL 5260 – curada.

Comparando os espectros de RMN ^1H e DEPT da resina RenShapeTM SL 5260 com os espectros da resina Somos 7110 (figura 28) [SALMORIA, 2002], ambas utilizadas em estereolitografia, observa-se uma quantidade menor de grupos aromáticos na resina RenShapeTM SL 5260. Isto justifica o comportamento flexível da resina RenShapeTM SL 5260, simulando o polímero ABS, como proposto pelo fornecedor [HUNTSMAN data sheet]. A maior quantidade de anéis aromáticos na resina Somos 7110 proporciona uma maior rigidez a este material, simulando o polímero Poliestireno, segundo o fornecedor [DSM data sheet].

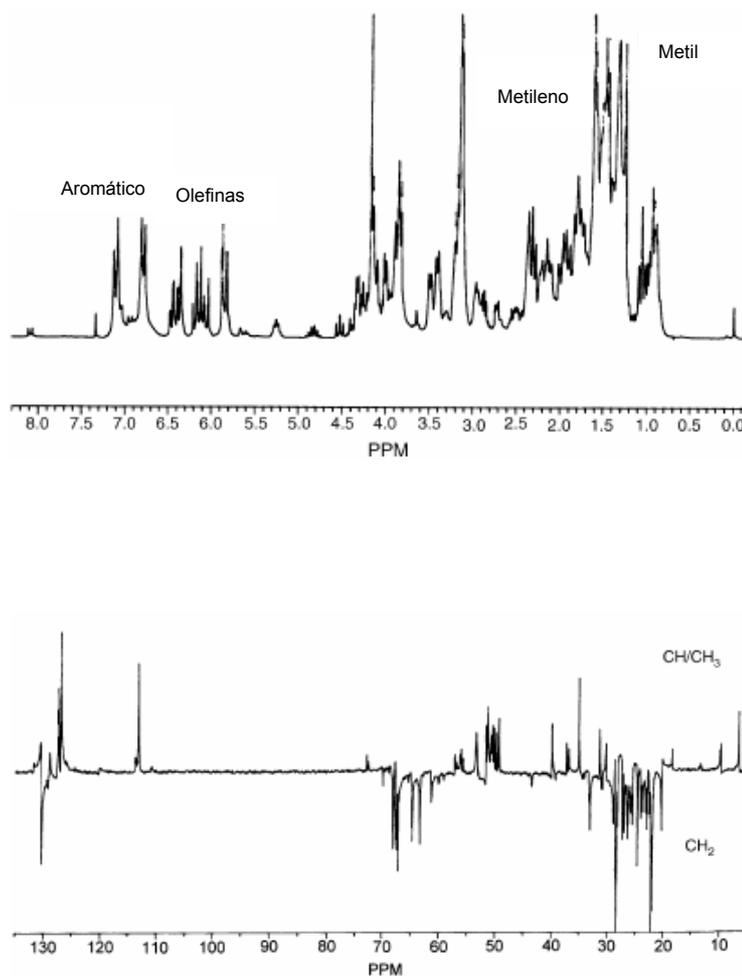


Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H e de ^{13}C (dept) 200 MHz da Resina Somos 7110 – líquida [SALMORIA, 2002].

4.2 *Estudo da Cinética de Cura*

Luz ultravioleta é conhecida por ser uma importante ferramenta para iniciar reações químicas, em particular processos de polimerização. Transforma em segundos a resina líquida em um material polimérico sólido (DECKER, 1999).

O estudo da cinética de cura sob luz UV da resina RenShape™ SL 5260 foi realizado por espectroscopia de infravermelho.

A área da curva, da banda de absorção, referente a vibrações das ligações C=C do grupo acrilato em 1634 cm^{-1} no espectro de infravermelho (figura 29) decresce com o aumento da rede

de ligações cruzadas através das ligações químicas dos componentes da resina. A área da banda do grupo carbonila em 1729 cm^{-1} foi utilizada como padrão para comparação durante o processo de cura, em função deste não participar de nenhuma reação, e a desconvolução Gaussiana dos picos permite uma avaliação da área destes. A figura 30 mostra o perfil de polimerização do monômero acrilato, reportado pela espectroscopia de infravermelho, exposto em diferentes tempos à luz ultravioleta. Após a primeira exposição a reação é progressivamente mais lenta devido ao aumento da viscosidade da resina, como resultado de uma reação química entre grupos ativos multifuncionais presentes no sistema acrílico [MAFEZZOLI, 1998], e conseqüentemente, a restrição na mobilidade das cadeias; tendendo a um máximo de conversão, onde a resina passa do estado líquido para o sólido.

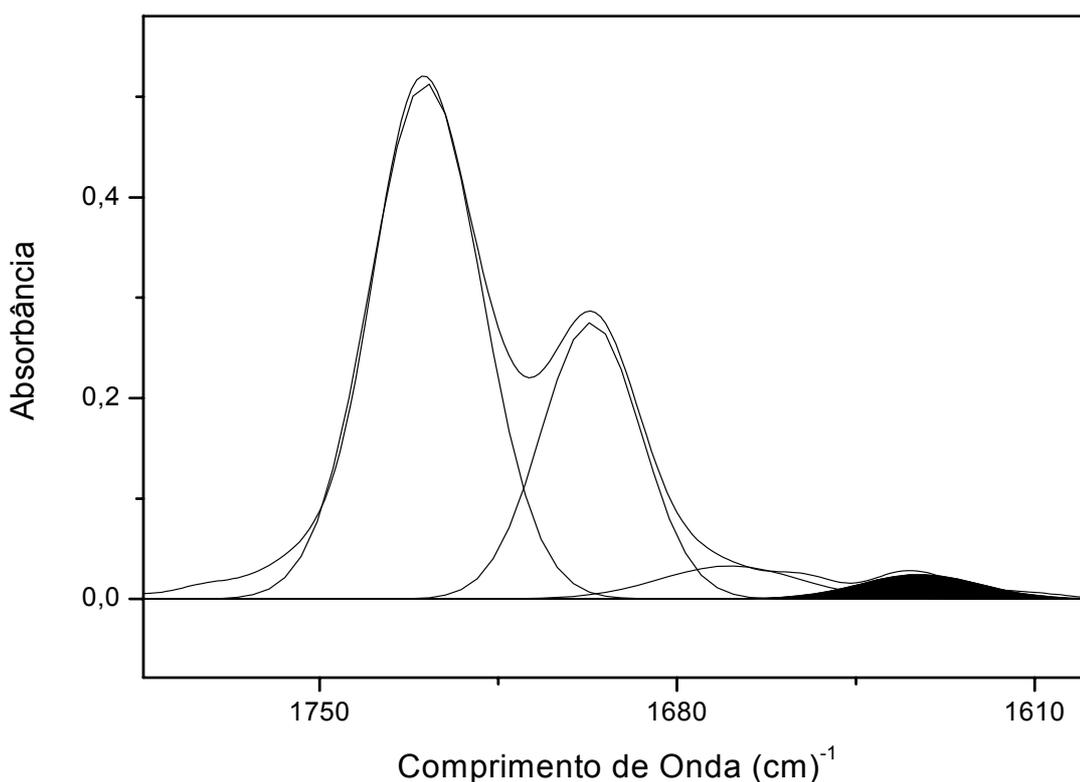


Figura 30 – Espectro de infravermelho da resina, cuja banda hachurada corresponde ao estiramento $C = C$, após 21 minutos de exposição a luz UV.

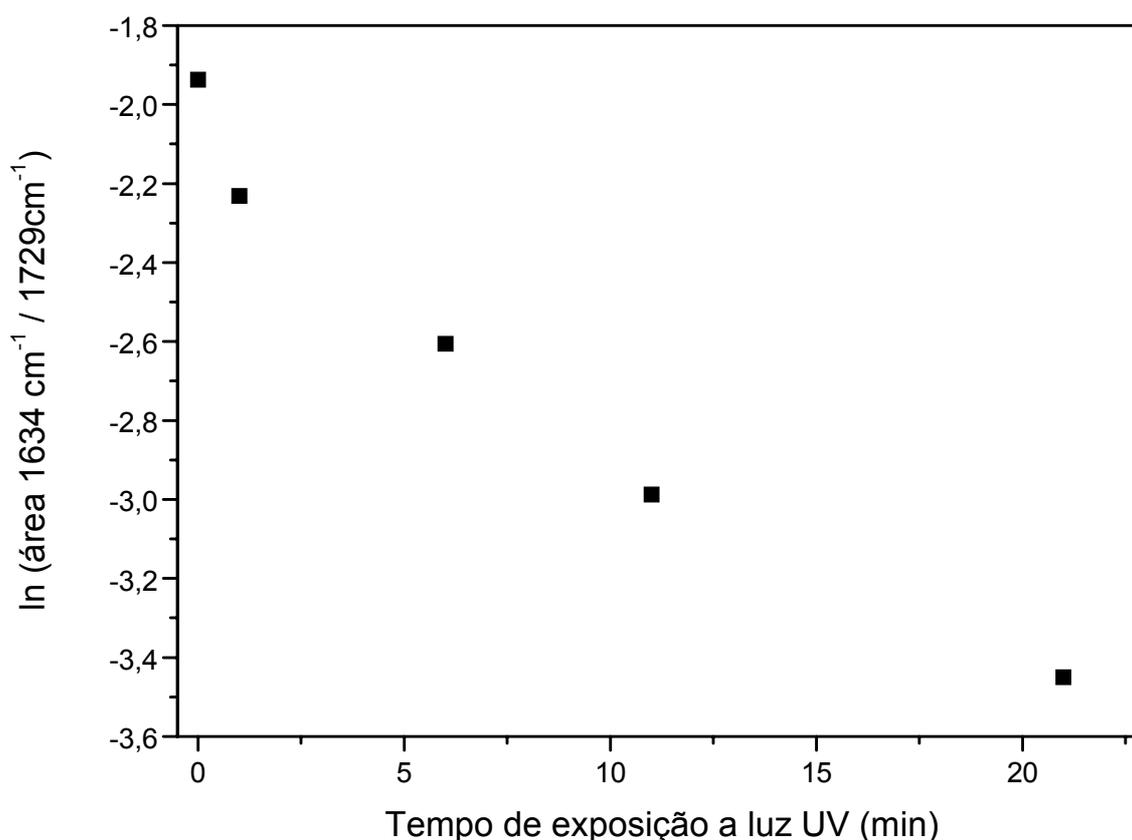


Figura 31 – Curva de conversão de ln área em função do tempo de exposição a radiação UV do grupo acrilato.

A área da curva, referente ao grupo epóxi, na região com comprimento de onda de 2987 cm^{-1} no espectro de infravermelho é apresentado na figura 31. A abertura do grupo epóxi pela incidência de luz ultravioleta, promove a formação de ligações cruzadas modificando as propriedades macroscópicas da resina líquida e curada. A área da banda do grupo CH_3 em 2927 cm^{-1} foi utilizada como padrão para comparação durante o processo de cura, em função deste não participar de nenhuma reação. A figura 32 mostra o perfil de polimerização (decréscimo da intensidade relativa da banda em 2987 cm^{-1}) do monômero epóxi, reportado pela espectroscopia de infravermelho, exposto em diferentes tempos à luz Ultravioleta.

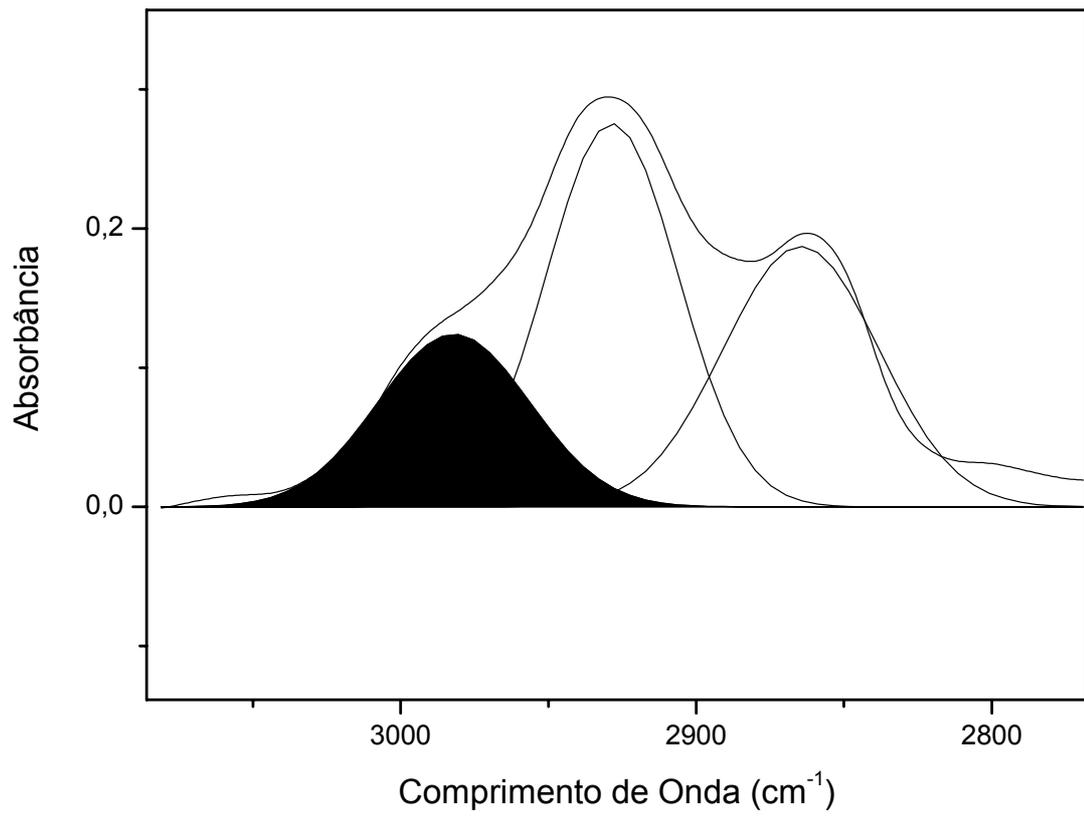


Figura 32 – Espectro de infravermelho da resina, cuja banda hachurada corresponde ao estiramento do grupo epóxi, após 21 minutos de exposição a luz UV.

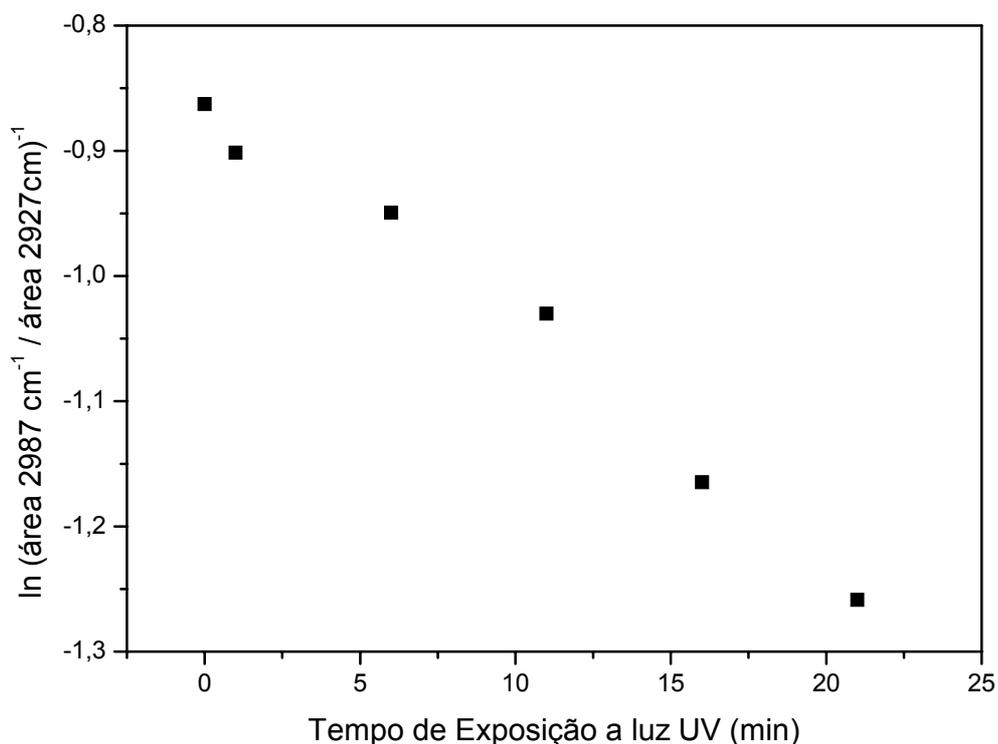


Figura 33 - Curva de conversão de ln área em função do tempo de exposição a radiação UV do grupo epóxi.

Uma característica distinta da polimerização catiônica (epóxi) é que, diferentemente da polimerização por radicais livres (acrilato), a reação da cadeia pode continuar a proceder na ausência de luz UV. Uma curta exposição é suficiente para produzir espécies iniciadoras, deixando que a polimerização ocorra extensivamente após irradiação de luz UV [DECKER, 2001].

Segundo DECKER (2001), o monômero epóxi reage mais lentamente quando comparado com o monômero acrilato. Este comportamento pode ser observado na figura 33.

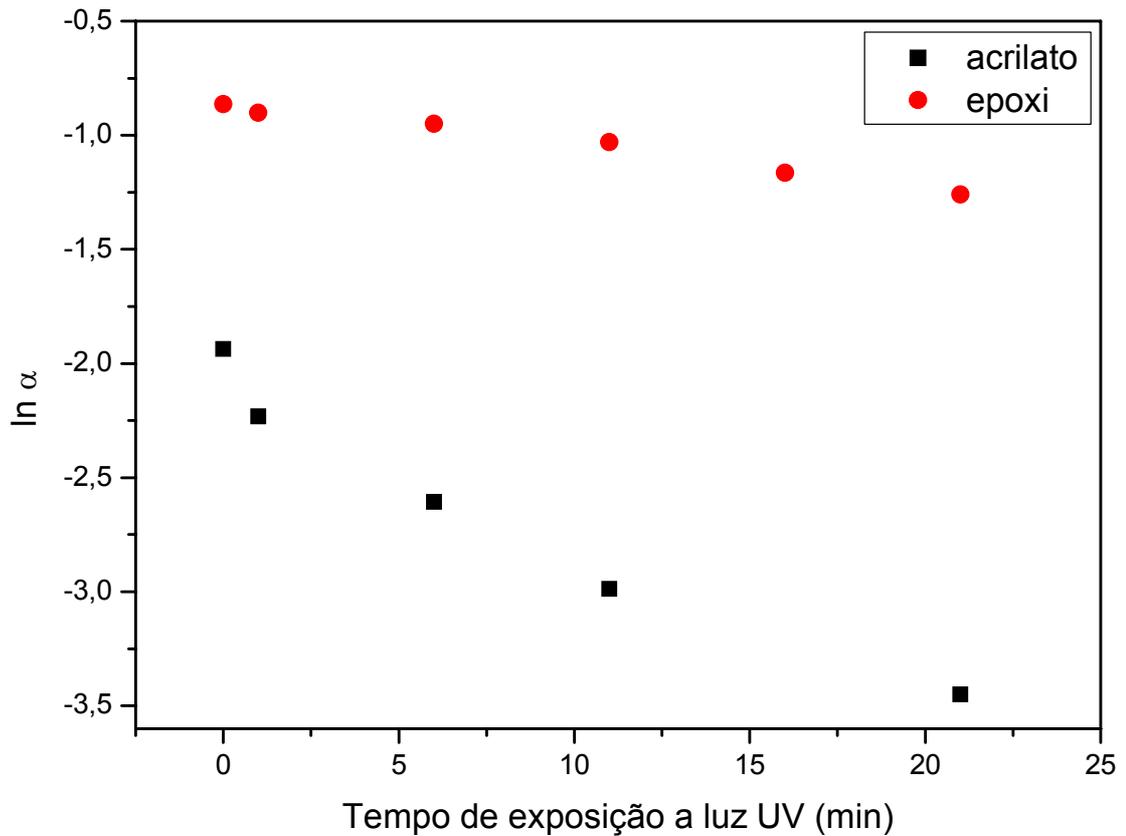


Figura 34 – Gráfico representativo da reação de polimerização do epóxi e do acrilato em relação ao tempo.

Os dados apresentados na curva de conversão (figura 33) em função do tempo de exposição à luz ultravioleta, são obtidos pela equação 1:

$$\ln \alpha = -kt \quad (1)$$

onde α representa a fração de conversão ($\alpha = \frac{A_t}{A_o}$), k é a constante cinética, t é o tempo.

Os valores das constantes cinéticas, calculados para os grupos acrilato e epóxi, são iguais a $6,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Desta forma, o monômero acrilato reage 3,7 vezes mais rápido do que o monômero epóxi.

Segundo DECKER (1999), a polimerização via mecanismo radicalar (acrilato) ocorre cerca de 3 vezes mais rápido do que via mecanismo catiônico (epóxi).

4.3 Decomposição Térmica da Resina Líquida e Curada

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica pode ser utilizada para obtenção de informações a respeito da cinética de decomposição, além de fornecer informações sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra. Atualmente, a introdução de aparelhos de TG de alta resolução permite a determinação de parâmetros cinéticos, como a energia e a ordem de reação para cada estágio de decomposição de materiais formados por múltiplos componentes.

A figura 34 mostra as curvas de decomposição térmica (TG e DTG) obtida com velocidade de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Nesta análise, duas etapas principais (DTG, I e II) de decomposição térmica são observadas. O primeiro decréscimo da massa (etapa I) inicia aproximadamente em 150 °C e atinge a taxa de velocidade máxima de decomposição em 288 °C. Nesta etapa, aproximadamente ocorreu 50% de perda de massa. O segundo processo de perda de massa (etapa II) inicia em 350 °C e a taxa de velocidade máxima de decomposição ocorre em aproximadamente 430 °C. O resíduo final em 505 °C corresponde a 6% da massa inicial da amostra.

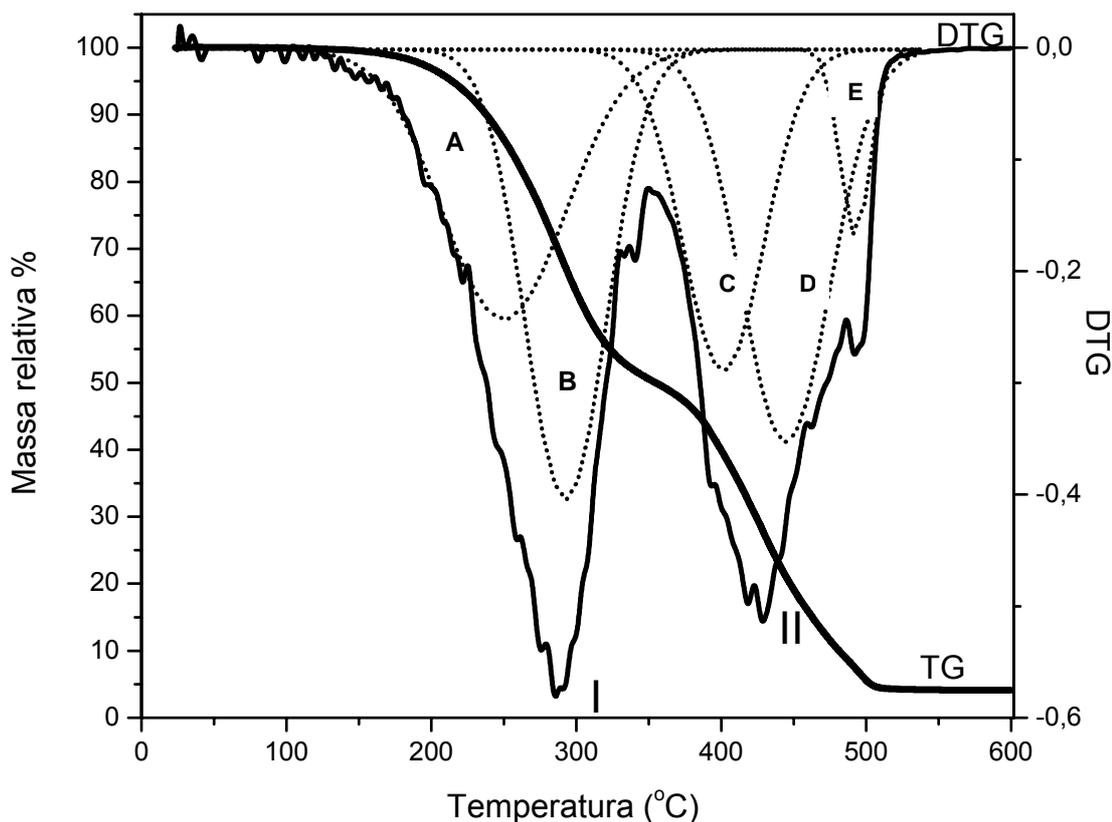


Figura 35 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina líquida RenShape™ SL 5260 com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Através da desconvolução, realizada pelo programa Origin 7.5, é possível observar, na primeira etapa, dois estágios de decomposição e na segunda, três estágios.

Quando comparado as curvas termogravimétricas da resina RenShape™ SL 5260 com a resina Somos 7110 (figura 35) utilizada em estereolitografia [SALMORIA, 2005], pode-se observar que na primeira etapa decompõe-se cerca de 35 % da Resina Somos 7110 enquanto a resina RenShape decompõe em torno de 50%. Desta forma, sugere-se que a resina RenShape compõe-se de uma quantidade maior de componentes instáveis a temperaturas mais baixas nas curvas termogravimétricas, podendo ser atribuído aos monômeros acrílicos, já que monômeros e oligômeros epóxi apresentam maior estabilidade a baixas temperaturas. Segundo CARDENAS (2000), a maior parte dos acrilatos se degradam em duas etapas. Os mecanismos dependem muito do grupo acrilato em

questão. Segundo HU (2003), as ligações insaturadas no final da cadeia causam instabilidade térmica ao PMMA. Se a decomposição não iniciar pelo final da cadeia, pode-se esperar que o polímero tenha uma alta resistência térmica.

PARRA e colaboradores (2002) investigaram o comportamento térmico do epóxi. As curvas de TG / DTG revelaram que a resina epóxi, usada na formulação de revestimentos, são termicamente estáveis até 210 °C e começam a degradar significativamente em torno de 307 °C. Estes autores também citam que a resina epóxi decompõe-se em três eventos, sob atmosfera inerte de nitrogênio. CHIANG (2002) descreveu as propriedades do epóxi puro e epóxi modificado. Os valores da temperatura de decomposição, em 10% de perda de massa, para o epóxi puro e para o epóxi modificado, são 399 e 313 °C, respectivamente. Estas características são observadas nas curvas termogravimétricas da resina RenShape™ SL 5260, podendo atribuir a segunda etapa de decomposição a componentes contendo grupos epóxi.

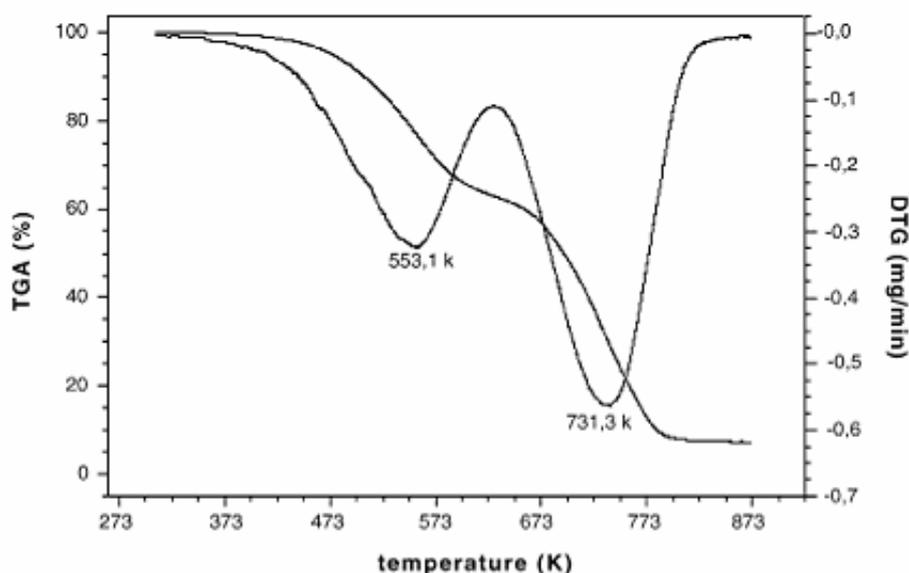


Figura 36 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina líquida Somos 7110 com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A análise de termogravimetria para a resina RenShape™ SL 5260 curada mostrou somente uma etapa de decomposição (figura 36). A desconvolução da curva termogravimétrica, da resina RenShape™ SL 5260 curada apresenta três

estágios de decomposição, como mostrado na figura 36. Na análise termogravimétrica da resina curada, observa-se que 8,92 % da massa inicial permanece como resíduo. As observações feitas demonstram a alta estabilidade da resina curada, devido às ligações cruzadas, quando comparado à resina líquida.

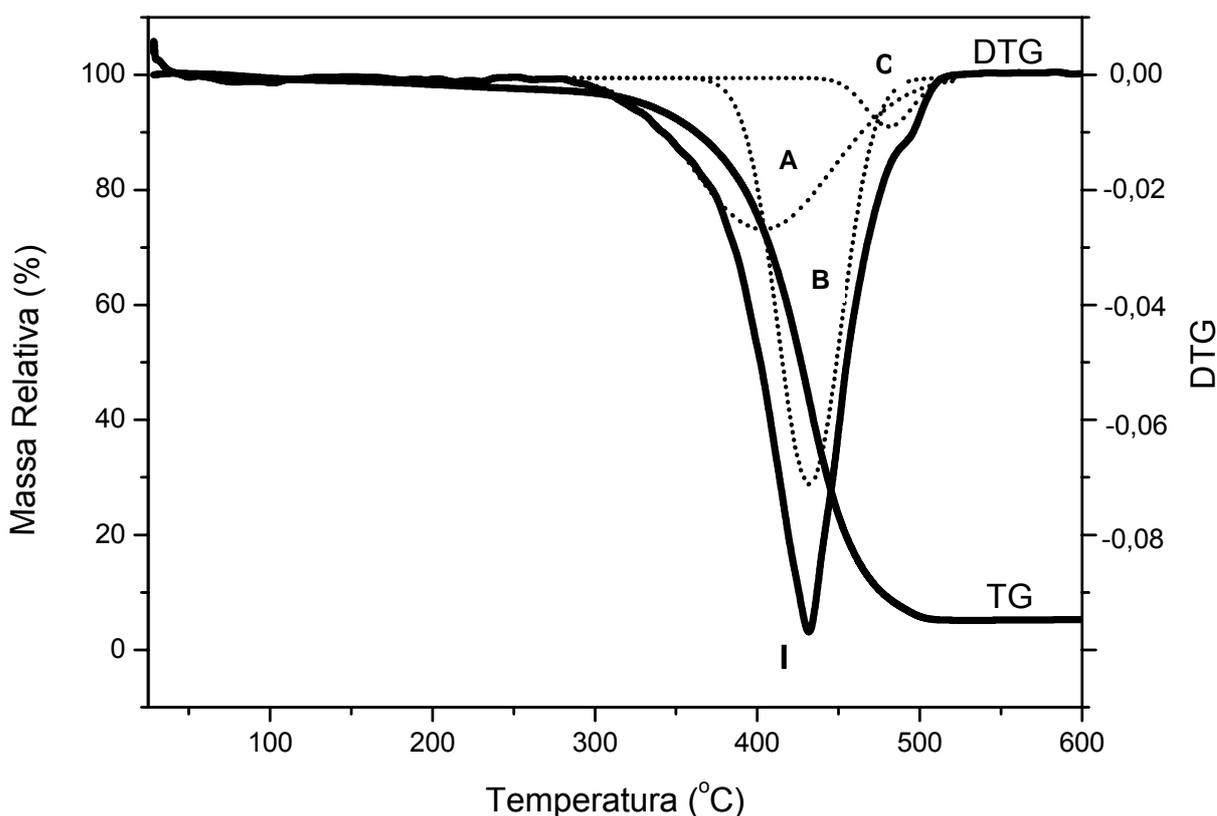


Figura 37 - Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada da resina curada RenShape™ SL 5260 com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3.2 Cinética de Decomposição Térmica

A energia de ativação (E_a) do processo de decomposição foi determinada por dois métodos: Ozawa e Freeman – Carrol.

O método de Ozawa, baseado na equação de Arrhenius, requer a utilização dos dados das curvas termogravimétricas obtidas em diferentes taxas de aquecimento, neste caso 5, 10 e 20 °C / min. As figuras 36 e 37 representam as curvas termogravimétricas para a resina líquida e curada, respectivamente.

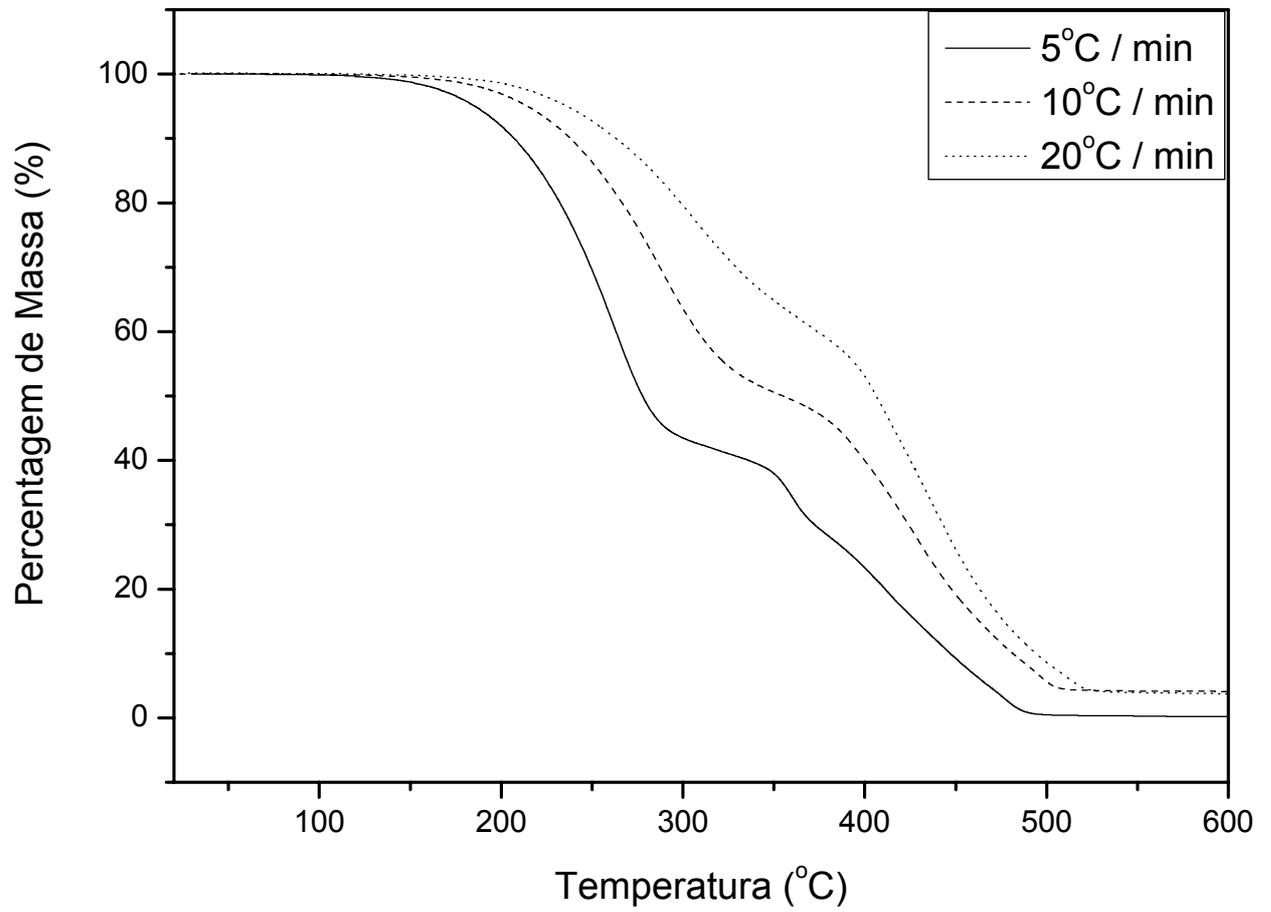


Figura 38 – Curvas termogravimétricas da resina líquida obtida com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20° C/min.

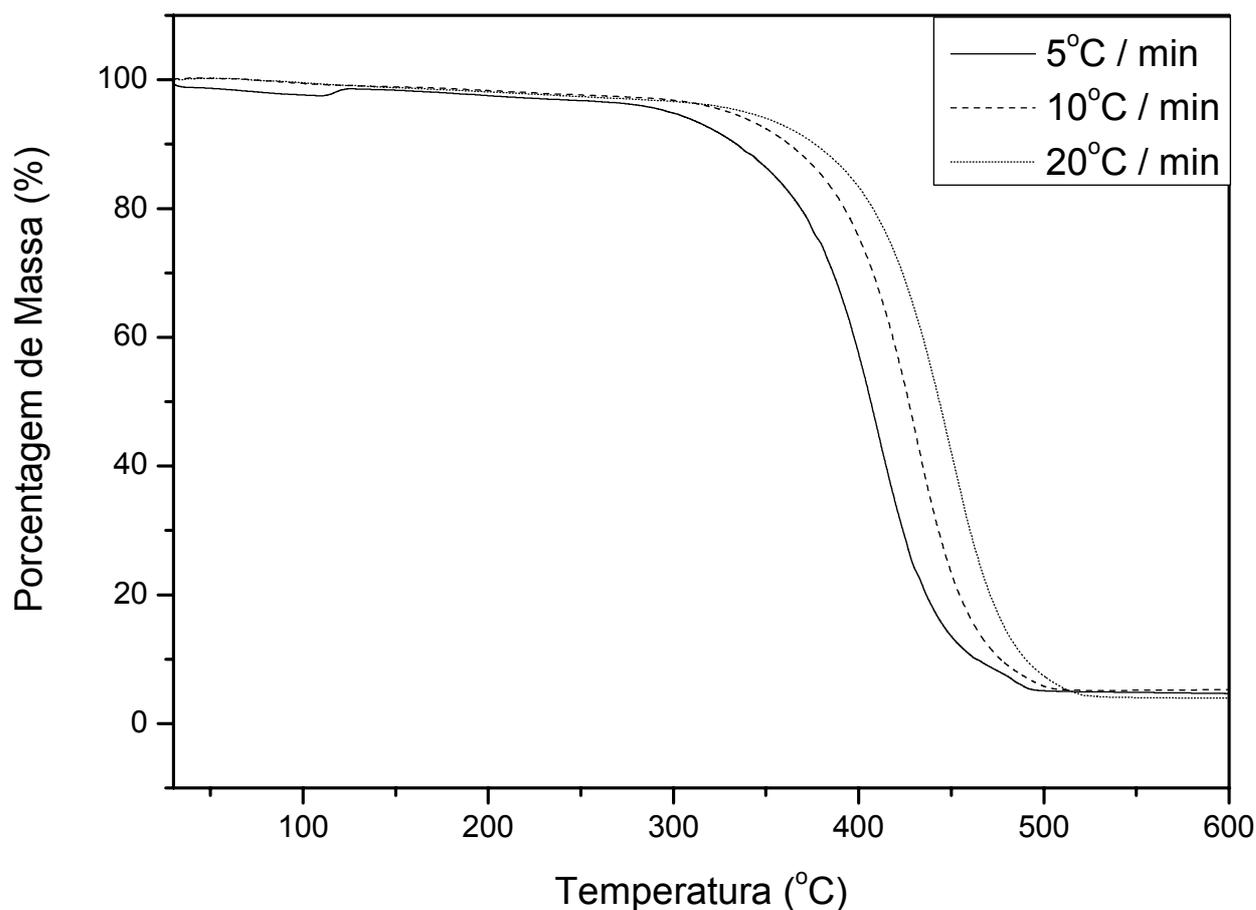


Figura 39 – Curvas termogravimétricas da resina curada obtida com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

As variações das Energias de ativação (E_a), determinadas pelo método de Ozawa, em função da fração de perda de massa (α) para a decomposição da resina RenShape™ SL 5260 líquida e curada são mostradas na figura 38. Devido a existência de duas etapas de decomposição para a resina líquida, o perfil da curva de Energia de ativação em função da fração de perda de massa apresenta dois estágios, correspondendo a diferentes etapas de decomposição. O perfil da curva revela que a estabilidade térmica da resina líquida é menor (i.e., menor E_a) na primeira etapa (49,50 – 33,41 kJ mol⁻¹) e passa a valores mais elevados na segunda etapa (59,40 – 153,76 kJ mol⁻¹).

A resina curada apresentou uma variação de energia de ativação de 95,90 – 242 kJ mol⁻¹ na faixa de fração de perda de massa de 0,1 – 0,9, respectivamente, Indicando maior estabilidade térmica quando comparada a resina líquida.

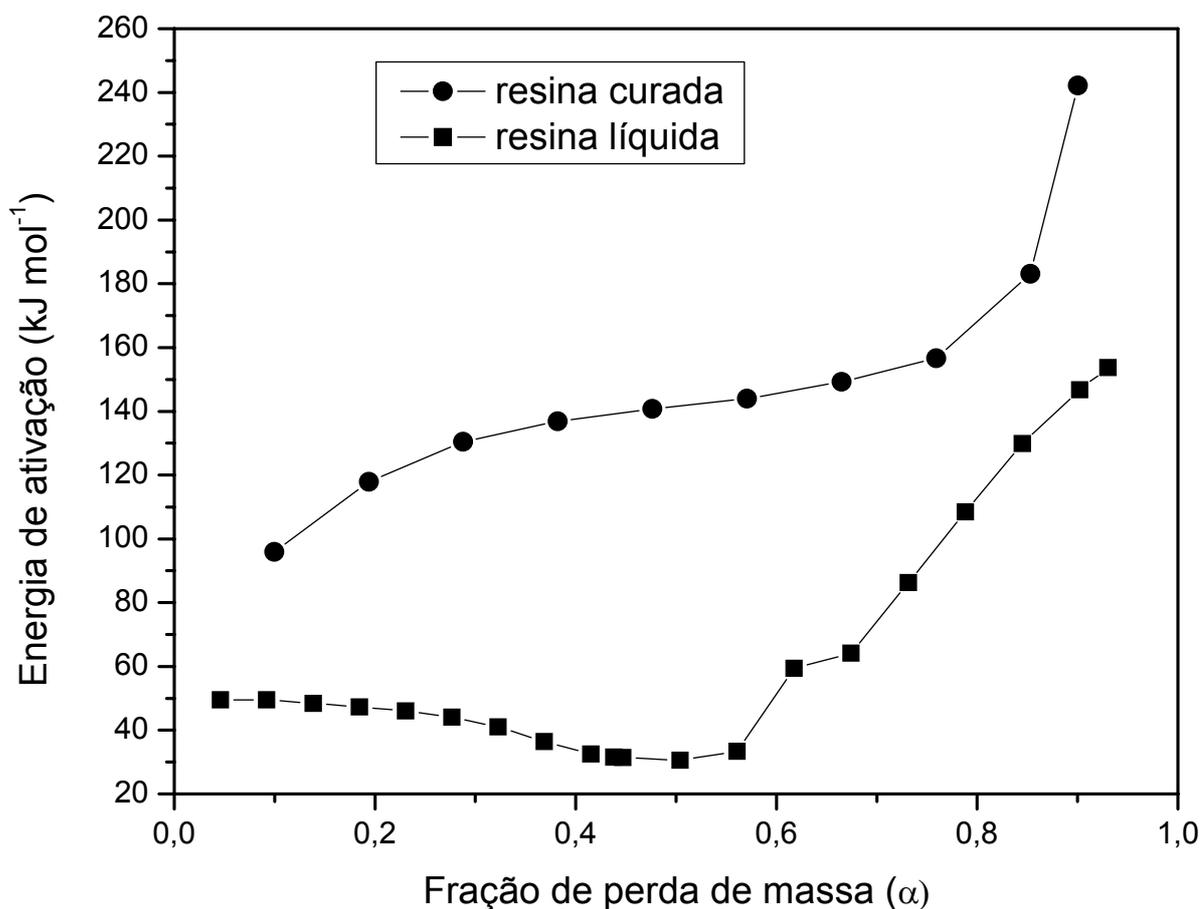


Figura 40 – Variação da Energia de ativação em função da fração de perda de massa para a resina RenShape™ SL 5260 líquida e curada.

Outro método utilizado para o cálculo da energia de ativação foi o método de Freeman – Carrol. Este método pode determinar a Energia de ativação usando somente uma taxa de aquecimento. Para este trabalho utilizou-se a taxa de 10 °C/min e os valores das energias de ativação foram calculados através das curvas de desconvolução. Os valores de E_a , obtidos pelo método de Freeman – Carrol, através dos dados termogravimétricos da resina líquida, foram bastante superiores aos obtidos pelo método de Ozawa: 61,14; 157,82; 205,68; 238,83 e 552,52 kJ mol⁻¹,

para os estágios A, B, C, D e E (figura 34), respectivamente. Para a resina curada obtiveram-se os valores de E_a de 112,80; 288,61 e 368,44 kJ mol^{-1} , para os estágios A, B e C (Figura 35), respectivamente. Segundo Chiang (2002) a energia de ativação para epóxi puro é de 282 kJ mol^{-1} e as energias típicas de C – O e C-H são 284 e 368 kJ mol^{-1} .

Baixos valores de energia de ativação, como 50 kJ mol^{-1} podem estar ligados a volatilização de moléculas de baixo peso (monômeros) e a decomposição de moléculas pouco estáveis (decomposição de acrilatos). Valores de energias de ativação médios (em torno de 150 kJ mol^{-1}), podem estar relacionados a decomposição da cadeia principal em moléculas de média/alta estabilidade térmica, como oligômeros e polímeros epóxi. Valores elevados de Energia de ativação (maior que 250 kJ mol^{-1}) estão relacionados a moléculas bastante estáveis e a fenômenos finais de decomposição que necessitam de muita energia, como a carbonização.

4.3.3 Caracterização dos Produtos Gasosos da Resina

Os espectros de FTIR da resina líquida, entre as temperaturas de 100 °C a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C / min são apresentados na figura 39.

Nestes espectros é possível observar duas etapas de decomposição distintas (I, II). Na primeira etapa entre 100 °C e 240 °C ocorre o aparecimento na região de 1866 cm^{-1} de grupos C = O de anidrido, podendo estar relacionado ao estágio A da primeira etapa de decomposição (I, Figura 34). Como reportado na literatura, esta banda refere-se ao anidrido cíclico, um produto encontrado em reações de decomposição de ésteres acrílicos [SALMORIA, 2005].

Ainda na primeira etapa de decomposição (I), a partir da temperatura de 240 °C é observado surgimento das bandas nas regiões de 2927 e 2869 cm^{-1} , que representam os estiramentos dos grupos C - H. O aparecimento de grupos com ligações C = O, na região de 1727 cm^{-1} , indica a formação de produtos voláteis, como alquil-ésteres e aldeídos. Tal fenômeno pode estar relacionado com o estágio B da primeira etapa de decomposição (I), apresentada na figura 34.

Em temperaturas superiores a 300 °C ocorre o alargamento da banda em 1727 cm^{-1} , o que indica a formação de outros produtos carbonilados. Nas regiões de 2358 e 2170 cm^{-1} surgem bandas referentes a liberação de CO_2 e CO, respectivamente, indicando o rompimento de ligações fortes, provavelmente da

cadeia principal. Em 350 °C há o surgimento da banda em 3453 cm⁻¹, associada a grupos OH. Nesta mesma temperatura, a banda em 1459 cm⁻¹ é associada a CH₂ de produtos alifáticos formados pela cisão da cadeia polimérica principal. Em 1030 cm⁻¹ a banda existente indica a presença de grupos com ligação C – O. Esses produtos liberados a partir de 300 °C, estão provavelmente relacionados ao estágio C da segunda etapa de decomposição da resina líquida (II, Figura 34).

Em 400 °C, surgem bandas em 815 e 665 cm⁻¹, referentes aos grupos C=C e C=O, respectivamente. Como reportado na literatura, em altas temperaturas, ocorre a formação de produtos voláteis insaturados, provavelmente referentes ao estágio D da segunda etapa de decomposição da resina líquida (Figura 34). Em 450 °C a literatura descreve a liberação de produtos gasosos oriundos da decomposição de cadeias poliméricas com grupos =CH₂ simétricos [MARQUES, 2006].

Em temperaturas superiores a 450 °C, os espectros de infravermelho dos produtos gasosos mostram o aparecimento de uma banda em 3017 cm⁻¹ característica de produtos com hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, provavelmente referentes ao estágio E da segunda etapa de decomposição da resina líquida (Figura 34).

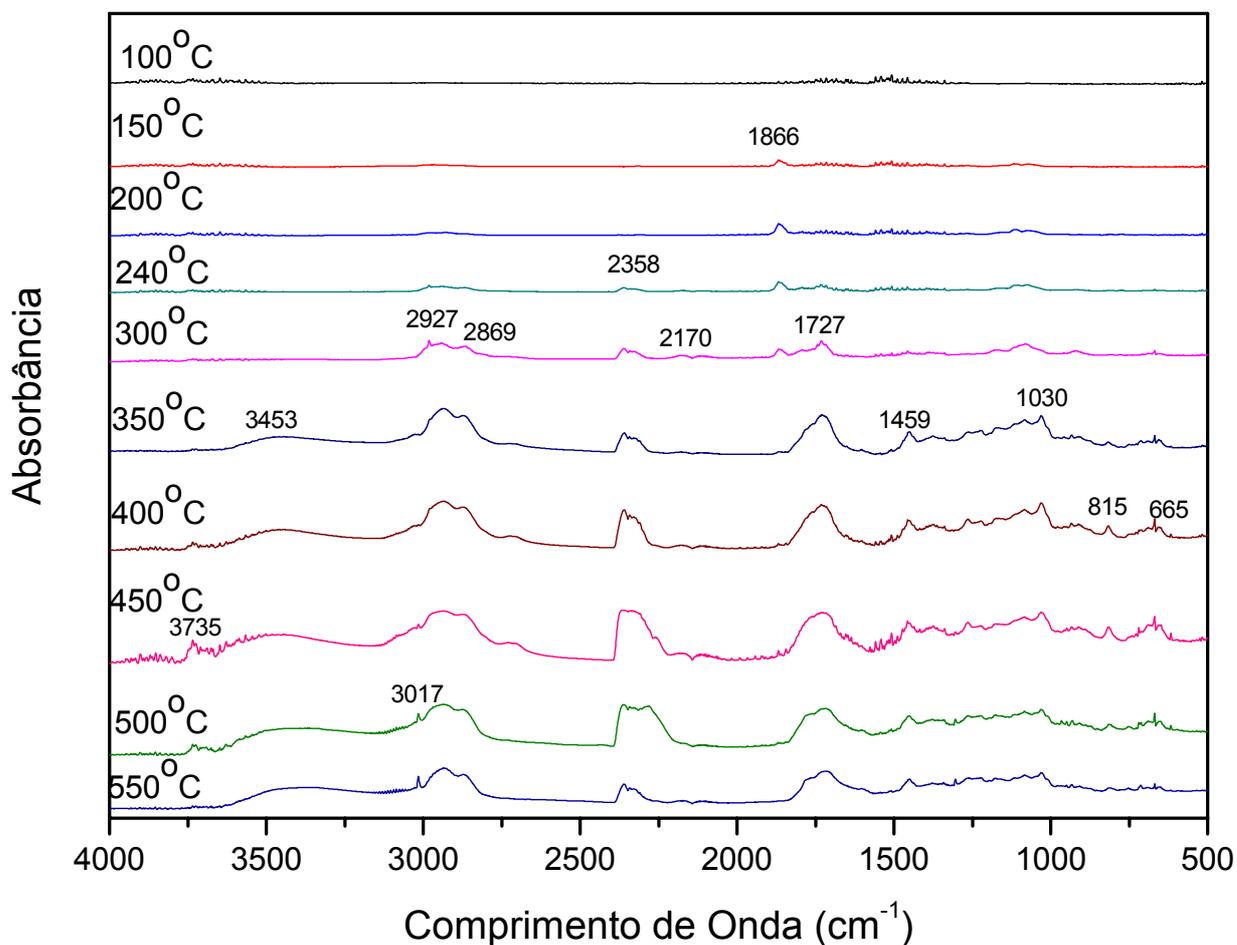


Figura 41 – Espectro de infravermelho dos produtos gasosos de decomposição da resina líquida.

Os espectros de FTIR da resina curada, entre as temperaturas de 100 °C a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min são apresentados na figura 40. Nas temperaturas entre 240 e 350 °C foi observado a presença de banda em 1866 cm⁻¹, referente a formação de anidrido cíclico, porém em menor quantidade que na análise da resina líquida. Estes produtos estão, provavelmente, relacionados ao estágio A da primeira e única etapa de decomposição da resina curada (I, Figura 36).

De 350 a 500 °C, bandas em 3453, 3018, 2927, 2869, 2706, 2358, 2170, 1727, 1459, 813 e 665 cm⁻¹, referentes as ligações O - H, C - H, C = O e C = C dos grupos já citados na decomposição da resina líquida, que aparecem novamente para a

resina curada, provavelmente referentes a produtos liberados no estágio B da única etapa de decomposição da resina curada (I, Figura 36).

Em temperaturas superiores a 450 °C, os espectros de infravermelho dos produtos gasosos mostram o aparecimento de uma banda em 3017 cm⁻¹ característica de produtos com hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, provavelmente referentes ao estágio C da etapa I de decomposição da resina curada (Figura 36).

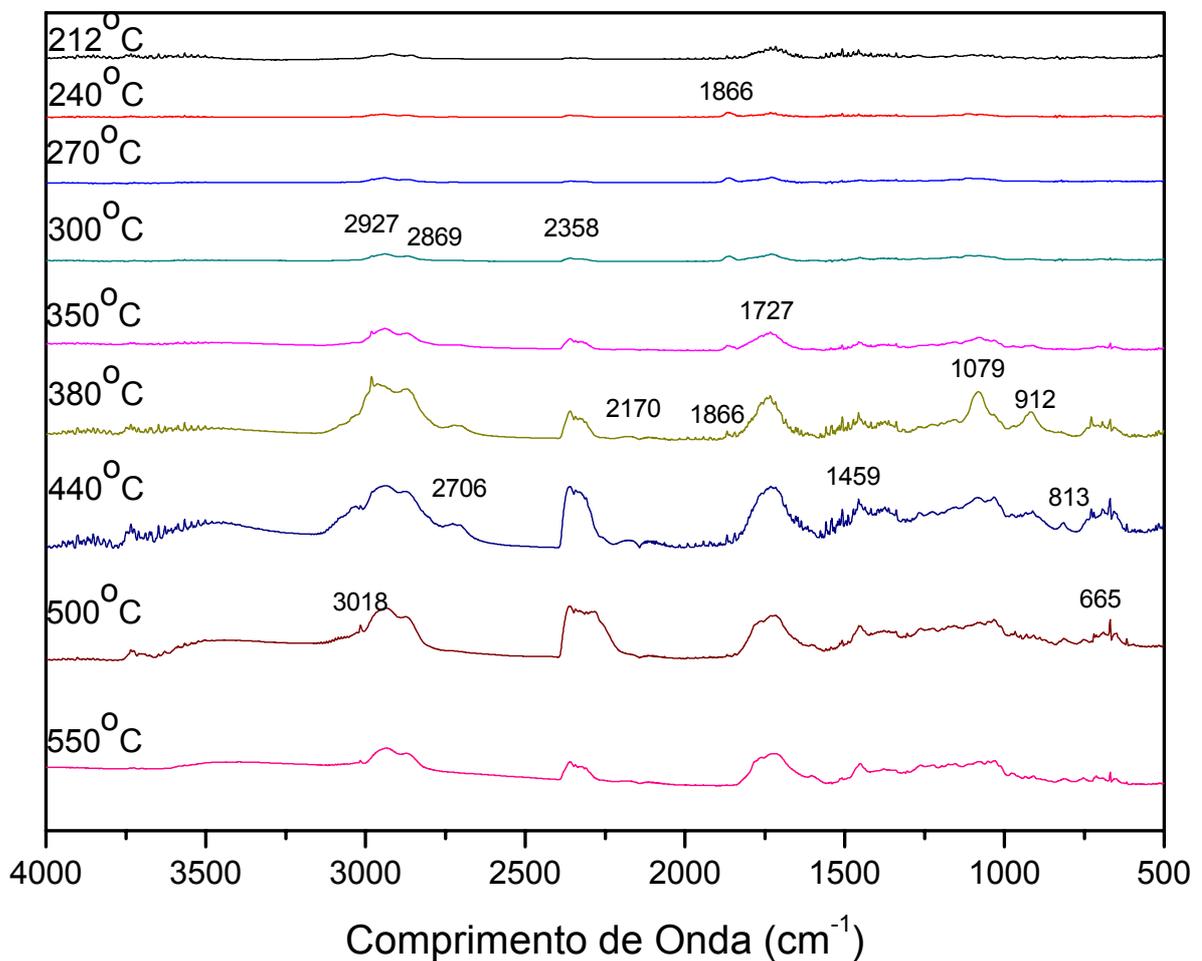


Figura 42 - Espectro de infravermelho dos produtos gasosos de decomposição da resina curada.

5 CONCLUSÕES

A caracterização estrutural da resina fotopolimérica RenShape™ SL 5260 , utilizada em estereolitografia, através dos métodos de Infravermelho e RMN, demonstraram a presença de grupos acrilato e epóxi. A técnica de RMN possibilitou a observação de uma quantidade relativa menor de anéis aromáticos, quando comparados com a resina Somos 7110. Isto confirma a característica de um material flexível, simulando o polímero ABS, como indicado pelo fabricante. Os sinais nos espectros de RMN dos anéis aromáticos são característicos de anéis para-substituídos desta forma, sugerindo que a resina RenShape™ SL 5260 seja composta por epóxi de bisfenol A.

No estudo da cinética de cura pode-se observar que a área da banda do espectro de infravermelho, referente as vibrações das ligações C=C do grupo acrilato em 1634 cm^{-1} decresce com o aumento da rede de ligações cruzadas. A área da banda do espectro de infravermelho referente ao grupo epoxi, na região de 2987 cm^{-1} também demonstra decréscimo após tempo de exposição a luz ultravioleta. As bandas características do anel epóxi e das duplas ligações do grupo acrilato apresentam redução da intensidade das suas áreas devido à diminuição de sua concentração quando ocorre a reticulação do material. Os valores das constantes cinéticas para os grupos acrilato e epóxi são iguais a $6,8 \times 10^{-2}$ e $1,8 \times 10^{-2}$, respectivamente. Desta forma, os grupos acrilato reagem 3,7 vezes mais rapidamente que os grupos epóxi, sendo este valor reportado pela literatura como cerca de 3 vezes.

Nos estudos sobre a decomposição térmica da resina, a comparação entre as análises termogravimétricas da resina RenShape™ SL 5260 e da resina Somos 7110, mostrou que a resina RenShape perde cerca de 50% na primeira etapa de decomposição enquanto que a resina Somos 7110 perde 35%. Esta diferença sugere que a resina RenShape™ SL 5260 compõe-se de uma quantidade maior de componentes mais instáveis a baixa temperaturas, como os grupos acrilato alifáticos, justificando a flexibilidade do material. De acordo com a literatura, os componentes epóxi iniciam a decomposição em temperaturas superiores a 300°C podendo, desta forma, atribuir a segunda etapa de decomposição aos grupos epóxi.

As análises termogravimétricas da resina curada demonstraram alta estabilidade deste material, devido às ligações cruzadas, quando comparada a resina líquida.

O método de Ozawa foi utilizado para a obtenção da energia de ativação da decomposição da resina líquida e curada. Na primeira etapa de decomposição da resina líquida foram encontrados valores de energia de ativação de 49,50 – 33,41 kJ mol⁻¹, indicando instabilidade térmica que pode ser atribuído a ruptura de ligações fracas. Na segunda etapa de decomposição ocorre um aumento da energia de ativação de 59,40 a 153,76 kJ mol⁻¹, relacionando a decomposição de estruturas mais estáveis. A resina curada apresentou uma única etapa de decomposição, variando a energia de ativação de 95,90 – 242 kJ mol⁻¹, que indica, como esperado, maior estabilidade térmica quando comparado com a resina líquida.

O método de Freeman – Carrol foi o outro método utilizado para a obtenção da energia de ativação. Os valores apresentados para a resina líquida foram superiores ao método de Ozawa: 61,14; 157,82; 205,68; 238,83 e 552,52 kJ mol⁻¹, devido ao princípio utilizado nos cálculos da Energia de ativação. Os valores de Energia de ativação para a resina curada também foram superiores por este método: 112,80; 288,61 e 368,44 kJ mol⁻¹.

A caracterização dos produtos gasosos da resina líquida confirmou as duas etapas de decomposição distintas. Para a resina líquida a primeira região ocorre entre 100 °C e 240 °C, havendo a formação de grupos C = O na região de 1866 cm⁻¹, característico de anidrido cíclico, um produto encontrado em reações de decomposição de éster metacrilato. A segunda etapa é observada a partir de 300 °C. Nesta temperatura observa-se o surgimento de bandas em 2927 e 2869 cm⁻¹ que representam o estiramento de grupos C-H. Em 2358, 2170 cm⁻¹ ocorre a decomposição de grupos CO₂ e CO, respectivamente, indicando a ruptura de ligações fortes. Em 1727 cm⁻¹ ocorre a decomposição do grupo C = O, o alargamento da banda com o aumento da temperatura indica a formação de produtos voláteis, como ésteres e anidridos. A partir da temperatura de 400° C surgem bandas em 815 e 665 cm⁻¹, referente aos grupos C = C e CO₂, respectivamente.

Nos espectros da resina curada observa-se os mesmos produtos de decomposição e o aparecimento das bandas em 1079 cm⁻¹, atribuída ao grupo C – O e em 912 cm⁻¹ do grupo CH₂ / CH₃.

Os estudos realizados sobre a caracterização estrutural por técnicas espectroscópicas, a cinética de cura e a decomposição térmica vieram reforçar os conhecimentos teóricos e principalmente práticos no grupo que trabalha com materiais para fabricação rápida por estereolitografia no laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetado - CIMJECT, especialmente realçando a importante relação entre a estrutura, processabilidade e desempenho dos materiais para fabricação rápida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCANTARA, R. M. **Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de pseudo Redes Poliméricas Interpenetradas (pseudo - RPIs) `a Base de Resina Epóxi para Aplicação na Área Odontológica**. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003.

ASMUSSEN, E., PEUTZFELDT, A. **Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites**. Dental Materials, v. 14, p. 51 – 56, 1998.

BADOTTI, A.V.B. **Avaliação do Processo de Metalização Superficial Aplicado a Peças Obtidas por Estereolitografia**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003.

BAXTER, M. **Projeto de produto: guia pratico para o desenvolvimento de novos produtos**. 1.ed. , Edgard Blücher Editora Ltda, São Paulo – SP, 1998.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros**. Editora Artliber. São Paulo, 2001.

CÁRDENAS, G., MUNÕS, C., CARBACHO, H. **Thermal properties and TGA – FTIR studies of polyacrilic and polymethacrylic acid doped with metal clusters**. European Polymer Journal, v. 36, p. 1091 – 1099, 2000.

CHATTOPADHYAY, D.K., PANDA, S.S., RAJU, K. V. S. N. **Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings**. Progress in Organic Coating, v. 54, p. 10-19, 2005.

CHEACH, C.M., et al. **Characteristics of Photopolimeric Material Used in Rapid Prototypes. Part I. Mechanical Properties in the Green State**. Journal of Materials Processing Technology, v.67, p.41-45, 1997.

CHEACH, C.M., et.al. **Characteristics of Photopolymeric Material Used in Rapid Prototypes. Part II – Mechanical Properties at Post-Cure State**. Journal of Materials Processing Technology, v. 67, p.46-49, 1997.

CHIANG, C., et. Al. **Flame retardance and thermal degradation of new epoxy containing silicon and phosphorus hybrid ceramers prepared by the sol-gel method.** Polymer Degradation and Stability, v. 77, p. 273 – 278, 2002.

COLTON, J. ; BLAIR,B. **Experimental Study of Post-Build Cure of Stereolithography Polymer for Injection Molds,** Rapid Prototyping Journal, MCB University Press,v. 5, n.2, p.72 - 81,1999.

CORREA, I. C. **Análise do Grau de Conversão de uma Resina Experimental Fotopolimerizável: um Estudo Espectrométrico em Função de Diferentes Fotoiniciadores e Fontes de Luz.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo -SP, 2003.

COSKUN, M., SOYKAN, C., AHMEDZADE,M., DEMIRELLI, K. **Preparation and thermal degradation of poly (p – substituted phenacyl methacrylates).** Polymer Degradation and Stability, v. 72, p. 69 – 74, 2001.

DECKER, C. **High-speed curing by laser irradiation.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 151, p. 22 – 28, 1999.

DECKER, C., NGUYEN THI VIET,T., WEBWR-KOEHL,E. **UV-Radiation Curing of Acrylate/Epoxy Systems.** Elsevier Polymer v. 42 , p. 5531 - 5541,2001.

DSM Somos. Product Data: Somos 7110. Endereço Eletrônico: www.dsmsomos.com (acessado em janeiro de 2006).

EQUIPAMENTOS da Prototipagem Rápida. Endereço eletrônico <http://www.cimject.ufsc.br> (acessado em 26/12/2004).

FAZENDA, J.M.R., et al. **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia.** Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. vol.1, 1993, São Paulo – SP.

FERNANDES, G. A. **Resina fotopolimérica SOMOS 7110 para estereolitografia.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

FLOYD, C. J. E., DICKENS, S.H. **Network of Bis-GMA and UDMA based resin systems.** Academy of Dental Materials. Published by Elsevier Ltd, 2005.

FUH, J.Y.H., et al. **Processing and characterising photo-sensitive polymer in the rapid prototyping process.** Journal of Materials Processing Technology, p. 211-217, 1999.

FUH, J. Y. H., et al. **Post-cure Shrinkage of Photo-Sensitive Material Used in Laser Lithography Process.** Journal of Materials Processing Technology, v. 63, p. 887 – 891, 1997.

GIACOMELLI, V. S. **Morfologia, propriedades térmicas e mecânicas de filmes de proteína isolada de soja / dodecilsulfato de sódio / policaprolactona – triol.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005.

GOMIDE, R.B. **Fabricação de componentes injetados em insertos produzidos por estereolitografia.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2000.

GRELLMANN, D. A. **Utilização das tecnologias de estereolitografia e microfusão para aplicações em prototipagem rápida e ferramental rápido.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2001.

HATAKEYAMA, T., QUINN, F.X. **Thermal Analysis.** John Wiley & Sons Ltd, England, 1994.

HUNTSMAN. Disponível em www.hunstman.com (acessado em dezembro de 2005).

JACOBS, P.F. **Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography.** Michigan – USA: Society of Manufacturing Engineers, 1992.

JACOBS, P.F., **Stereolithography and other RP&M Technologies – from Rapid Prototyping to Rapid Tooling.** Society of Manufacturing Engineers in cooperation with the Rapid Prototyping Association of SME, Dearborn, Michigan, 1996.

LIN, M., WANG, M., CHENG, L. **Photostabilization of an epoxy resin by forming interpenetrating polymer networks with bisphenol a diacrylate.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 66, p. 343 – 347, 1999.

LUIZ, B. K. M. **Análise das Propriedades Micro e Macroscópicas de Material Restaurado Odontológico Fotopolimerizável Submetido a Diferentes Condições no Processo de Reticulação.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002.

LUIZ, B. K. M. **Resina Composta Fotopolimerizável: Propriedades Mecânicas e Análise da Interação Intermolecular Bebidas – superfície.** Projeto de Tese de Doutorado submetido ao Curso de Pós-Graduação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.

MAFFEZZOLI, A., TERZI, R. **Effect of irradiation intensity on the isothermal photopolimerization kinetics of acrylate resin for stereolithography.** *Therochimica Acta*, v. 321, p. 111 – 121, 1998.

MARQUES, P.T., et al. **Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate.** *Polymer Degradations and Stability*, v. 91, p. 726 – 732, 2006.

MILES, D. C., BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros.** p.106 -125, 1965.

OZAWA, T. **A new method of analyzing thermogravimetric data.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881 – 1886, 1965.

PARRA, D.F., et al. **Thermal behavior of the epoxy and polyester powder coatings using thermogravimetry / differential thermal analysis coupled gas chromatography / mass spectrometry (TG/DTA – GC/MS) technique: identification of the degradation products.** *Thermochimica Acta*, v. 386, p. 143 – 151, 2002.

PENN, L.S., WANG, H. **Epoxy Resins.** *Handbook of composites.* Edited by S.T.Petres. Published in 1998 by Chapman & Hall, London.

PENN, L.S. and WANG,H. **Handbook of composites**. Edited by S.T. Peters. Chapman & Hall, London, 1998.

Prototipagem Rápida – Conceitos. Endereço Eletrônico [http:// www.numa.org.br](http://www.numa.org.br) (acessado em 22/12/2004).

ROSU, D., CASCAVAL, C.N., CIOBANU, C., ROSU, L. **An investigation of the thermal degradation of epoxy maleate of bisphenol A**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 72, p.191 – 196, 2004.

SALMORIA, G. V, et al. **Análise Térmica de Corpos Fabricados por Estereolitografia e Pós-Curados por Diferentes Métodos**. Sulmat – Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville-SC, Set.2002.

SALMORIA, G.V. **Caracterização e análise da microestrutura e das propriedades de peças fabricadas por estereolitografia**. Monografia para Concurso de Professor Adjunto. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SALMORIA, G.V, et al. **Stereolithography Somos 7110 Photosensitive Resin: Study of Curing Kinetic Thermal Degradation**. Journal Processing Materials Techonology. v. 168, p.164 -171. 2005.

SALMORIA, G.V., Ahrens,C.H., Fredel,M.,Soldi,V., Pires,A.T.N., **Stereolithography Somos 7110 resin: mechanical behavior and fractography of parts post-cured by different methods**. Polymer Testing, v. 24, p. 157-162, 2005

SANDNER, B., KAMMER, S. **Crosslinking copolymerization of epoxy methacrylates as studies by Fourier transformer Raman spectroscopy**. Polymer, v. 37, p. 4705 – 4712, 1996.

SARTOMER, **Epoxy Acrylate Olygomers**. Product Bulletin. Pennsylvania.

SCHROEDER, J. A., MADSEN,P. A. ,FOISTER, R. T. **Structure / property relationships for a series of crosslinked aromatic / aliphatic epoxy mixtures**. Polymer, v. 28, p. 929 – 940, 1987.

SEVERGNINI, V. L. S. **Estudo da Decomposição Térmica do poli (Cloro de Vinila-co-Acetato de Vinila-co-2-Hidróxipropil Acrilato) e Seus Homopolímeros.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2002.

Silaex Química – Endereço Eletrônico [http:// www.silaex.com.br/epoxi.htm](http://www.silaex.com.br/epoxi.htm) (acessado em dezembro de 2004).

SIDERIDOU, I., ACHILIAS, D. S., KYRIKOU,E. **Thermal expansion characteristics of light-cured dental resin and resin composites.** Biomaterials, v. 25, p. 3087 – 3097, 2004.

WEISS, K. D. **Painted and coatings: a mature industry in transition.** Prog. Polym. Sci, v. 22, p. 203 – 245, 1997.

Protogenic. SLA Resin Specification. Endereço Eletrônico http://128.121.241.241/protogenic/admin/images/SLA_resins.pdf (acessado em dezembro de 2005).