

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**RESINA FOTOPOLIMÉRICA SOMOS® 7110 PARA
ESTEREOLITOGRAFIA: CONDIÇÕES DE PÓS-PROCESSAMENTO E
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TÉRMICA**

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

GERSON AVELINO FERNANDES

FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 2001

**RESINA FOTOPOLIMÉRICA SOMOS® 7110 PARA ESTEREOLITOGRAFIA:
CONDIÇÕES DE PÓS-PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E
TÉRMICA**

GERSON AVELINO FERNANDES

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**, área de concentração **MATERIAIS POLIMÉRICOS**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.



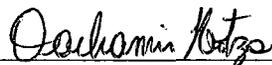
Prof. Carlos Henrique Ahrens, Dr. Eng.

Orientador



Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, Dr.

Co-orientador



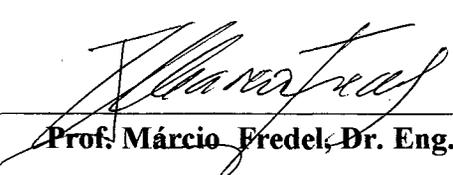
Prof. Dachamir Hotza, Dr.

Coordenador do Curso

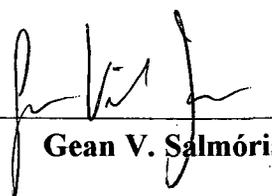
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Valdir Soldi, Dr.



Prof. Márcio Fredel, Dr. Eng.



Gean V. Salmória, Dr.

*Aos meus avós; Appolinário Avelino da Costa
Porto, Luiz Joaquim Fernandes e Ruth de
Oliveira Fernandes;(in memorian).*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Henrique Ahrens, pela sua orientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires e ao recém doutor Gean Salmória, por disponibilizarem seus tempos às minhas dúvidas, tornando possível à finalização deste trabalho.

Aos colegas de mestrado e integrantes do CIMJECT e LABPOL, pelo auxílio e convivência durante o período de realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial ao seu coordenador, Dachamir Hotza e ex-coordenador, Carlos Viana Speller; pela oportunidade de realização do mestrado.

À Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

À Deus, pela força infinita que me conduziu a subir mais um degrau na escada da vida.

“A razão cardeal de toda superioridade humana é sem dúvida a vontade. O poder nasce do querer. Sempre que o Homem aplicar a veemência e a perseverante energia de sua alma a um fim, ele vencerá os obstáculos e, se não atingir o alvo, pelo menos fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS | xi |
| LISTA DE ABREVIATURAS | xii |
| RESUMO | xiii |
| ABSTRACT | xiv |
| 1. INTRODUÇÃO | 01 |
| 1.1 ENFOQUE E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO | 01 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 03 |
| 1.2.1 Objetivo geral | 03 |
| 1.2.2 Objetivos específicos | 03 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 04 |
| 2.1 PROTOTIPAGEM RÁPIDA | 04 |
| 2.1.1 Classificação dos processos de prototipagem rápida | 05 |
| 2.2 A ESTEREOLITOGRAFIA | 07 |
| 2.3 RESINAS PARA ESTEREOLITOGRAFIA | 12 |
| 2.3.1 Fotopolímeros curáveis por radiação ultravioleta | 14 |
| 2.3.2 Fotopolimerização | 15 |
| 2.3.2.1 Fotopolimerização por radicais livres | 16 |
| 2.3.2.2 Fotopolimerização catiônica | 18 |
| 2.3.3 Fotopolímeros usados na estereolitografia | 25 |
| 2.3.3.1 Propriedades dos fotopolímeros usados na estereolitografia | 26 |
| 2.3.3.2 Classificação dos fotopolímeros usados na estereolitografia | 28 |
| 2.4 PÓS-PROCESSAMENTO DE OBJETOS CONSTRUÍDOS NA MÁQUINA DE ESTEREOLITOGRAFIA | 31 |

| | |
|---|----|
| 3. MATERIAIS E METODOLOGIA | 36 |
| 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS | 36 |
| 3.1.1 Resina fotopolimérica a base de epóxi Somos [®] 7110 | 36 |
| 3.1.2 Máquina de Estereolitografia | 37 |
| 3.1.3 Câmara de pós-cura com radiações ultravioleta | 37 |
| 3.2 MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE | 37 |
| 3.2.1 Preparação dos corpo de prova | 37 |
| 3.2.2 Teste de solubilidade | 38 |
| 3.2.3 Densidade | 38 |
| 3.2.4 Espectroscopia de infravermelho | 39 |
| 3.2.5 Espectroscopia de UV-visível | 40 |
| 3.2.6 Análise termogravimétrica [TGA] | 40 |
| 3.2.7 Calorimetria diferencial de varredura [DSC] | 41 |
| 3.2.8 Análise termomecânica [TMA] | 43 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 4.1 Teste de solubilidade | 44 |
| 4.2 Medida de densidade | 45 |
| 4.3 Espectroscopia de infravermelho | 45 |
| 4.4 Espectroscopia de UV-visível | 52 |
| 4.5 Análise termogravimétrica [TGA] | 53 |
| 4.6 Calorimetria diferencial de varredura [DSC] | 56 |
| 4.7 Análise termomecânica [TMA]..... | 62 |
| 5. CONCLUSÕES | 67 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | - Esquema ilustrativo mostrando a classificação da prototipagem rápida baseada na forma inicial do material | 05 |
| Figura 2 | - Esquema representativo da utilização de diferentes materiais na prototipagem rápida | 06 |
| Figura 3 | - Máquina de estereolitografia SLA-250/30 | 08 |
| Figura 4 | - Princípio de construção do processo de estereolitografia | 08 |
| Figura 5 | - Protótipos sendo construídos sobre a plataforma móvel | 09 |
| Figura 6 | - Etapas de fabricação de um objeto pelo processo de estereolitografia | 11 |
| Figura 7 | - Peças com suportes | 12 |
| Figura 8 | - Esquema representativo de materiais poliméricos com ligações cruzadas | 14 |
| Figura 9 | - Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero a partir de um monômero vinílico, onde R denota um radical | 15 |
| Figura 10 | - Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero com ligações cruzadas, onde R denota um radical | 15 |
| Figura 11 | - Esquema ilustrativo mostrando polimerização a partir de um fotoiniciador..... | 16 |
| Figura 12 | - Estrutura molecular generalizada do grupo funcional acrilato | 17 |
| Figura 13 | - Esquema simplificado da seqüência de fotopolimerização por radicais livres ... | 18 |
| Figura 14 | - Estrutura molecular generalizadas dos grupos funcionais do epóxi (a) e do éter-vinílico (b) | 19 |
| Figura 15 | - Esquema ilustrativo mostrando a abertura de anéis da homopolimerização de monômeros epóxi | 19 |
| Figura 16 | - Mecanismo de reação catiônica de resinas fotopoliméricas | 20 |
| Figura 17 | - Estrutura molecular do diaril iodonium hexafluoroantimonato | 21 |
| Figura 18 | - Espectro de absorção UV-visível do catalisador catiônico SarCat [®] CD-1012 em cloreto de metileno | 22 |
| Figura 19 | - Estrutura molecular do triarilsulfonium hexafluorofosfato | 23 |
| Figura 20 | - Espectro de absorção UV-visível do catalisador catiônico SarCat [®] CD-1011 em cloreto de metileno | 24 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 - Geração de um superácido, responsável pela catálise da reação de polimerização, a partir da absorção de radiação UV pelo fotoiniciador | 24 |
| Figura 22 - Mecanismo de polimerização catiônica para o anel do epóxi | 25 |
| Figura 23 - Exemplo de objetos construídos por estereolitografia | 32 |
| Figura 24 - Perfil parabólico do laser na cura do polímero | 33 |
| Figura 25 - Foto da câmara de raios ultravioleta utilizada no processo de pós-cura..... | 33 |
| Figura 26 - Tempo de cura para uma resina à base de acrilato em um PCA-250 | 34 |
| Figura 27 - Esquema das etapas da separação dos componentes da resina | 39 |
| Figura 28 - Esquema representativo das etapas de preparação da resina líquida e dos corpos de prova para o ensaio de DSC..... | 41 |
| Figura 29 - Esquema representativo das dimensões dos corpos de prova | 42 |
| Figura 30 - Espectros de infravermelho para a resina líquida e as fases separadas | 46 |
| Figura 31 - Espectro infravermelho da resina líquida, mostrando em negrito as bandas características do grupo do epóxi | 48 |
| Figura 32 - Espectros de infravermelho da resina líquida e da resina curada com laser | 49 |
| Figura 33 - Espectro infravermelho da resina após o processo de cura, mostrando em negrito as bandas características do grupo do epóxi | 50 |
| Figura 34 - Espectros de infravermelhos dos corpos de prova formados pela cura com laser e pós-curados na câmara de radiações ultravioletas | 51 |
| Figura 35 - Espectro de absorção UV-visível da resina Somos [®] 7110 em dicloro-metano .. | 52 |
| Figura 36 - Curvas de TGA para a resina líquida e a curada | 53 |
| Figura 37 - Derivada primeira das curvas de TGA para a resina líquida e curada | 54 |
| Figura 38 - Cura isotérmica da resina líquida realizada no TGA | 55 |
| Figura 39 - Curva de TGA da resina que passou pelo processo isotérmico | 55 |
| Figura 40 - Termograma da resina líquida Somos [®] 7110 | 56 |
| Figura 41 - Termograma da resina Somos [®] 7110, curada termicamente a 200 °C durante 1h | 57 |
| Figura 42 - Curvas de DSC de um corpo de prova a verde com dimensões definidas como 1 ^a . série | 58 |
| Figura 43 - Curvas de DSC para corpos de prova (3 ^a . série) submetidos a diferentes tempos na câmara de radiação ultravioleta | 59 |
| Figura 44 - Variação da entalpia envolvida no término de cura dos corpos de prova, para as três séries | 60 |
| Figura 45 - Curvas de DSC para um corpo de prova a verde e um curado isotermicamente | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 46 - Ampliação do termograma do corpo de prova curado isotermicamente | 62 |
| Figura 47 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova a verde | 63 |
| Figura 48 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova pós-curados 30 h em UV | 64 |
| Figura 49 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova pós-curados 30 h em UV e termicamente | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1 | - Principais características e diferenças entre os iniciadores catiônicos SarCat [®] CD-1012 e SarCat [®] CD-1011 | 23 |
| Tabela 2 | - Propriedades das resinas Exactomer 2201 e Exactomer 2202 SF..... | 30 |
| Tabela 3 | - Composição aproximada das resinas da série Somos [®] 7100, segundo o fabricante | 36 |
| Tabela 4 | - Dimensões dos corpos de provas construídos na máquina de estereolitografia | 42 |
| Tabela 5 | - Miscibilidade da resina Somos [®] 7110 em diferentes solventes | 44 |
| Tabela 6 | - Densidade da resina Somos [®] 7110 antes e após a cura com laser na máquina de estereolitografia | 45 |
| Tabela 7 | - Bandas características do infravermelho, segundo a Figura 31 | 47 |
| Tabela 8 | - Resultados referentes a análise de deconvolução das curvas que representam o grupo funcional do epóxi | 50 |
| Tabela 9 | - Variação de entalpia, extrapolada para um grama de material, envolvida no término da cura dos corpos de prova, para as três séries | 60 |
| Tabela 10 | - Valor médio dos coeficientes de dilatação de corpos de prova a verdes | 63 |
| Tabela 11 | - Valor médio dos coeficientes de dilatação de corpos de prova pós-curados 30 h com UV | 64 |
| Tabela 12 | - Valor médio dos coeficientes de dilatação de corpos de prova pós-curados 30 h em UV e com calor | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| SIGLAS | SIGNIFICADO |
|--------|--|
| ρ | - Densidade ou massa específica |
| 3D | - Tridimensional |
| 3DP | - <i>Tridimensional Printing</i> ou Impressão Tridimensional |
| AU | - <i>Absorbance's unity</i> ou unidades de absorvância |
| CAD | - <i>Computer Aided Design</i> ou Projeto Auxiliado por Computador |
| CAE | - <i>Computer Aided Engineering</i> ou Engenharia Auxiliada por Computador |
| CAM | - <i>Computer Aided Manufacturing</i> ou Fabricação Auxiliada por Computador |
| C_d | - Profundidade de cura |
| CNC | - <i>Computerized Numerical Control</i> ou Controle Numérico Computadorizado |
| D_p | - Profundidade de penetração |
| E_c | - Exposição crítica |
| FDM | - <i>Fused Deposition Modeling</i> ou Fusão e Deposição de Materiais |
| LOM | - <i>Laminated Object Manufacturing</i> ou Laminação de Objetos para Modelos |
| PCA | - <i>Post Curing Apparatus</i> ou Câmara de pós-cura |
| SGC | - <i>Solid Ground Curing</i> |
| SL | - <i>StereoLithography</i> ou Estereolitografia |
| SLA | - <i>StereoLithography Apparatus</i> ou Máquina de estereolitografia |
| SLS | - <i>Selective Laser Sintering</i> ou Sinterização a Laser Seletivo |
| STL | - <i>StereoLithography files</i> ou arquivo padrão para estereolitografia |
| TGA | - <i>Thermogravimetric Analysis</i> ou Análise termogravimétrica |
| TMA | - <i>Thermomechanical Analysis</i> ou Análise termomecânica |
| UV | - <i>Ultraviolet radiation</i> ou Radiação ultravioleta ou luz ultravioleta |

RESUMO

A prototipagem rápida pelo processo de estereolitografia (processo de construção por cura de camadas sobrepostas) é relativamente nova e teve início no final da década de 80. A prototipagem rápida permite a fabricação de ferramentas (*rapid tooling*) utilizadas no processamento de materiais poliméricos. O bom desempenho dessas ferramentas rápidas construídas por estereolitografia depende do projeto desenvolvido e também do conhecimento das propriedades das resinas utilizadas. Devido ao desenvolvimento dessa resina ser recente, encontra-se poucos dados disponíveis na literatura. Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar a resina fotopolimérica Somos 7110 e avaliar suas propriedades térmicas. Com o grau de reticulação foram relacionados os seguintes parâmetros: a influência do tempo de exposição à radiação ultravioleta e as geometrias na etapa de pós-cura. Também foram realizados outros ensaios complementares que tiveram como intuito avaliar a degradação térmica e as etapas de processamento e pós-processamento. A cura da resina pode ocorrer sob ação da luz ultravioleta ou do calor, com cinéticas aparentemente diferentes. As peças fabricadas por estereolitografia apresentaram uma boa resistência à degradação térmica até 300 °C. Peças que não passaram pelo processo de pós-cura mostraram uma contração significativa na faixa de 40 a 60 °C, devido à cura incompleta durante o processo de fabricação.

ABSTRACT

Rapid prototyping, via stereolithography process (SL) is relatively new and has been developing since late 1980's. The SL process consist of built a part, designed in a CAD system, using a photopolymer resin that cures when a laser beam moves over its surface, tracing the geometry of each part's cross-section. Rapid prototyping is also applied to manufacture inserts to be used in the injection molding process. This is known as Rapid Tooling (RT). The good performance of a SL insert – a fast tool constructed by stereolithography process – relays on the developed design and on the available information about the used photopolymer resins' properties. Due to the recent development of these resins, there are just a few data available in the literature. The present work has, as main objective, characterize the photopolimeric resin Somos 7110 and to evaluate its thermal properties. The cure degree was related with: the influence of the ultraviolet light exposure time, and the geometries in the post-cure step. Also, others experiments were carried out to evaluate the thermal degradation and the process and post-processing stages. The resin's cure can occur under ultraviolet light or heat, with apparently different kinetics. The SL parts presented a good resistance to the thermal degradation up to 300 °C. Parts that did not pass the post-cure phase, had shown a significant shrinkage in the range of 40 to 60 °C, due to the incomplete cure during the manufacturing process.

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENFOQUE E JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A prototipagem rápida tem sido marcada por um aperfeiçoamento contínuo desde o seu surgimento no mercado, em 1988. Este aperfeiçoamento tem sido proporcionado por vários setores da indústria representados por hardware, software, processos de fabricação e materiais usados na construção dos protótipos.

Apesar da importância de cada setor e todos estarem interligados, o surgimento em 1993 das resinas fotopoliméricas à base de epóxi, desenvolvidas pela Ciba-Geigy para a fabricação de protótipos por estereolitografia, é considerado por vários especialistas como o segundo progresso mais significativo na história da prototipagem rápida, depois do desenvolvimento da estereolitografia por Charles Hull em 1986 [1].

A Ciba-Geigy desenvolveu as primeiras resinas à base de epóxi, SL 5170 e SL 5180, que originavam objetos com uma boa precisão dimensional e com propriedades mecânicas próximas ao do poliestireno [1]. Nestes últimos anos, surgiram outras resinas à base de epóxi, como as da família SOMOS[®] 7100, que superam as propriedades dessas primeiras, dependendo da aplicação e propriedades que são requisitadas em cada caso. Para aplicações onde a prototipagem rápida é utilizada para a fabricação de ferramentas (rapid tooling), como moldes para a injeção de termoplásticos, o conhecimento das propriedades térmicas e mecânicas dessas resinas é de importância fundamental para assegurar o bom desempenho da ferramenta.

Muitas das propriedades desses fotopolímeros, que no processo de estereolitografia dão origem a peças constituídas por multicamadas, não foram totalmente estudadas. A natureza interdisciplinar desse campo é outra característica da tecnologia empregada no desenvolvimento dos fotopolímeros da estereolitografia. As áreas de estudo que envolvem fotopolímeros, a química orgânica e a físico-química devem estar juntas para decifrar o mecanismo dinâmico implícito no comportamento dos fotopolímeros da estereolitografia. Essa característica

interdisciplinar dificulta o estudo e o desenvolvimento das resinas empregadas na estereolitografia.

De acordo com a formulação da resina e do processo de construção utilizado, a peça pode sair da máquina de estereolitografia com diferentes graus de cura (65 a 90%). Dependendo das dimensões da peça, o grau de cura pode ser diferente na parte interna e externa do protótipo, conforme descrito por COLTON e BLAIR [2]. Esse grau de cura diferenciado afeta diretamente as propriedades mecânicas e o comportamento térmico das peças construídas. O estudo da influência da etapa de pós-cura no grau de cura final da peça é uma área de interesse na engenharia de materiais, sendo encontradas poucas informações sobre as resinas à base de epóxi devido ao seu desenvolvimento recente. Um outro detalhe importante é que nem sempre as câmaras de pós-cura são semelhantes no que diz respeito à potência fornecida para o processo, dificultando uma comparação entre os resultados de diferentes pesquisadores. Devido a esses motivos, existe no cenário da prototipagem rápida, uma discussão sobre a real necessidade da pós-cura na estereolitografia. Na prática, alguns fornecedores de serviços descartam esta etapa, mas isso não pode ser tomado como regra para todo o tipo de resina.

Segundo GOMIDE e GRELLMANN [3, 4, 5], a resistência máxima à tração, para o corpo de prova construído com resina Ciba SL 5170, não é afetado de forma significativa pelo tempo de pós-cura, independente do processo de pós-cura térmica ou com radiação ultravioleta.

A resina Somos[®] 7110, utilizada neste trabalho e segundo o fabricante, apresenta significativa mudança de suas propriedades mecânicas após tratamento de pós-cura em câmara de UV [6]. A dureza (Shore D) é afetada significativamente pela etapa de pós-cura e pelo tempo de exposição para a resina Somos[®] 7110 [2]. Essas características demonstram a necessidade da realização de pesquisas nessa área, visando avaliar a real influência da etapa de pós-cura em peças de estereolitografia, principalmente como ferramentas para processamento, a exemplo do molde para a injeção de termoplásticos.

Dentro do processo de prototipagem rápida, tempo é um fator importante. Em muitos casos é preciso construir e entregar um protótipo (ou uma peça) ao cliente em questão de dias ou até mesmo, horas. Qualquer passo que possa ser reduzido ou eliminado, sem afetar o desempenho da peça, trará benefícios ao setor [7]. Possuir um entendimento maior dessa etapa de pós-cura e ter um conhecimento da composição da resina, dos mecanismos envolvidos na fotopolimerização, aliado ao fato de existir poucos dados e recomendações fornecidas pelos

fabricantes dessas resinas, foram fatores que justificaram o desenvolvimento de pesquisas nesta área e são indispensáveis para a busca de uma melhoria do processo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da etapa de pós-cura no processo de fabricação e nas propriedades micro e macroscópicas das peças construídas por estereolitografia, a partir da resina Somos[®] 7110.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos mais específicos tem-se:

- Identificar os principais componentes da resina Somos[®] 7110 por técnicas espectroscópicas;
- Avaliar o comportamento térmico da resina Somos[®] 7110 e dos corpos de prova através de análises térmicas;
- Determinar a influência da etapa de pós-cura por radiação ultravioleta e temperatura, em corpos de prova com diferentes dimensões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROTOTIPAGEM RÁPIDA

A fabricação de protótipos teve início com a prototipagem manual há muitos séculos, utilizando-se de técnicas artesanais trabalhosas e demoradas. No início dos anos 80 surgiram técnicas mais modernas e rápidas devido ao aprimoramento de computadores e softwares. Com o aumento gradual da aplicação de CAD/CAE/CAM, surgiu a prototipagem virtual que utiliza um modelo computacional que pode ser tensionado, testado, analisado e modificado como se fosse um protótipo físico. Neste período também aumentou a complexidade dos protótipos construídos.

A prototipagem rápida foi desenvolvida no final dos anos 80 a partir prototipagem virtual. Nesta técnica a construção de protótipos é realizada usando processos de manufatura por camadas. A peça, modelada em 3D no CAD, é "fatiada" para se obter as curvas de níveis que serão utilizadas para gerar uma peça física, camada por camada.

Devido à grande economia relacionada ao reduzido tempo de fabricação, especialmente para geometrias complexas, o aparecimento da prototipagem rápida tem sido considerado um marco em termos de tecnologias de manufatura.

No início, a prototipagem rápida enfatizava principalmente a obtenção de protótipos para visualização, ou seja, sem considerar muito a função e a performance. As poucas opções de materiais limitavam a sua aplicação para testes funcionais. Atualmente, novas exigências relacionadas aos protótipos estão surgindo. Entre elas, inclui-se melhoria da qualidade, necessidade de executar testes funcionais e maior número de protótipos para uso por vários profissionais dentro da empresa e também fora dela, a exemplo de fornecedores, ferramentarias e clientes.

Para atender a algumas dessas exigências, não só as tecnologias de prototipagem rápida têm sido constantemente melhoradas para permitir a construção de protótipos mais precisos, mais rápidos e com mais opções de materiais, mas também estão sendo desenvolvidos

os processos de ferramental rápido (*rapid tooling*). Em ferramental rápido, os processos de prototipagem rápida são usados direta ou indiretamente para obtenção de “moldes protótipos” usados, por exemplo, para moldar peças de plásticos. Neste processo, as peças-protótipos podem ser obtidas em maior número utilizando-se o mesmo material e processo empregados na produção em série [8]. Assim, a prototipagem rápida é utilizada tanto na confecção de protótipos quanto na fabricação de ferramentais para a produção de uma pequena série de produtos.

2.1.1 Classificação dos processos de prototipagem rápida

Conforme as exigências relacionadas aos protótipos, têm sido desenvolvidos vários tipos de processos de prototipagem rápida. Alguns processos são mais empregados que outros devido a vários fatores, como: o desempenho do protótipo, a velocidade de construção e o custo do processo. Uma das melhores formas de se classificar os inúmeros sistemas de prototipagem rápida é pela forma inicial do material usado, baseado em: pó, sólido e líquido [8, 9]. (Figura 1).

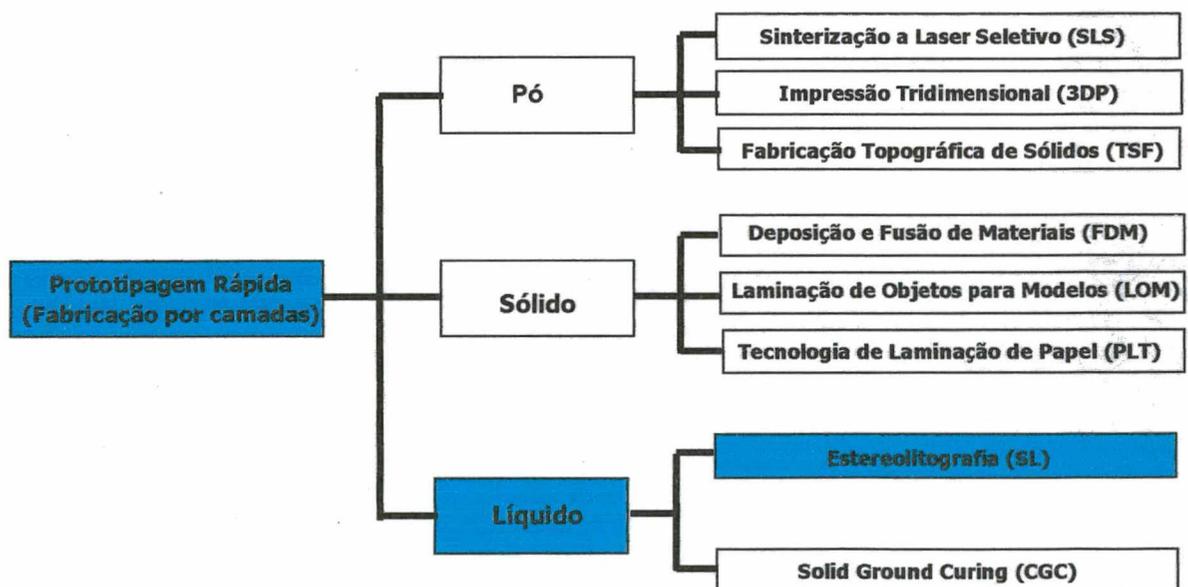


Figura 1 – Esquema ilustrativo mostrando a classificação da prototipagem rápida baseada na forma inicial do material [9]

Os processos de prototipagem rápida, podem também ser classificados em relação ao material empregado, que podem ser: metais, polímeros termofixos, polímeros termoplásticos de engenharia, cera, cerâmica ou diferentes compósitos [7, 10, 11].

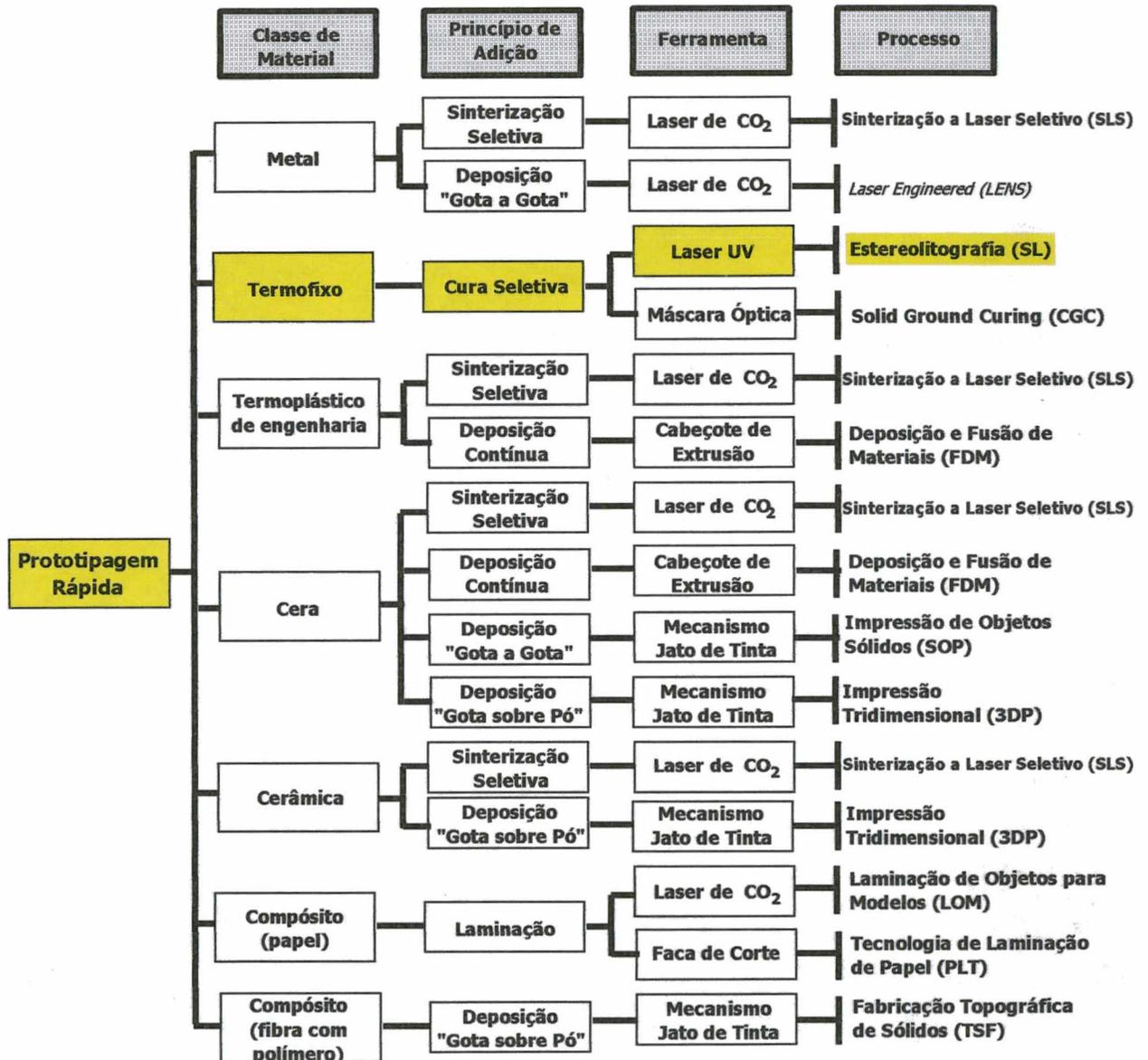


Figura 2 – Esquema representativo da utilização de diferentes materiais na prototipagem rápida [7]

Em função do objeto de estudo deste trabalho ser uma resina empregada na estereolitografia, esta técnica será apresentada mais detalhadamente no item a seguir. As demais técnicas de prototipagem rápida poderão ser encontradas na literatura apresentada na revisão bibliográfica [7, 8, 9, 10 e 11].

2.2 A ESTEREOLOGRAFIA

A estereolitografia foi o primeiro processo de fabricação por prototipagem rápida sendo atualmente o mais difundido [12]. Foi desenvolvido em 1988 pela 3D Systems Inc., EUA, e permite a confecção rápida de objetos sólidos tridimensionais, em resinas à base de epóxi ou acrilatos. A grande vantagem da estereolitografia é a liberdade geométrica, onde a construção de uma peça é independente de sua complexidade.

O processo inicia-se com o projeto da peça em um sistema CAD 3D, como nos demais processos de prototipagem rápida. Com a disponibilidade do arquivo CAD, este é trabalhado de forma a analisar a orientação espacial da peça, bem como determinar pontos críticos de maior ou menor precisão, como no caso de circunferências e orifícios. Em seguida, são gerados automaticamente suportes que visam auxiliar na fabricação da peça. O passo seguinte é a etapa de fatiamento, onde o modelo eletrônico da peça, em CAD, é fatiado em finas seções transversais (normalmente de 0,10 a 0,15 mm de espessura) ao sentido de fabricação. Para cada camada é gerado automaticamente, um programa de CNC, com um código específico. O programa final, contendo as informações para a construção de todas as camadas da peça, é transferido para a máquina de estereolitografia (Figura 3), composta basicamente por um tanque ou reservatório contendo resina fotossensível, uma plataforma móvel na direção vertical (sentido de fabricação), um sistema de espelhos móveis (controlado por CNC) e um laser com comprimento de onda na faixa do ultravioleta, como mostra a Figura 4.

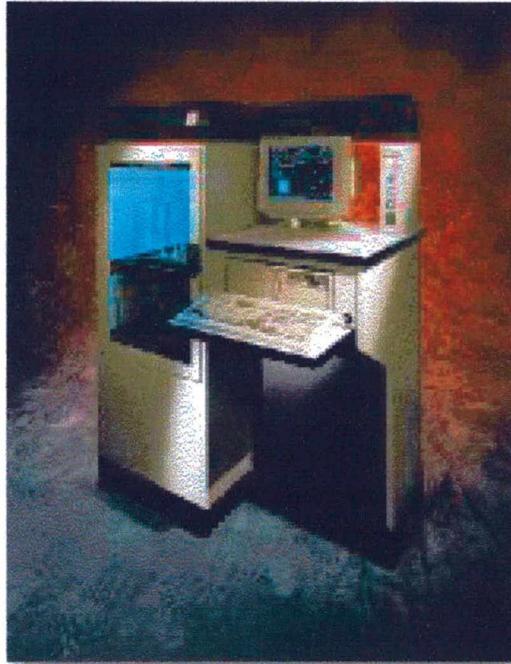


Figura 3 – Máquina de estereolitografia SLA-250/30 [13]

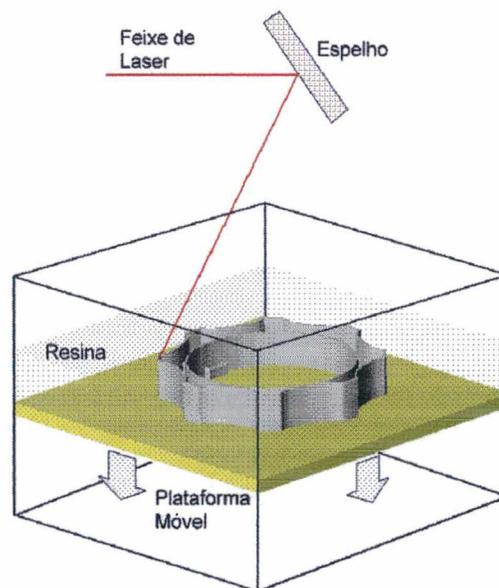


Figura 4 – Princípio de construção do processo de estereolitografia [7]

A construção do objeto é feita sobre a plataforma, que se movimenta verticalmente, dentro do tanque preenchido com a resina fotocurável (Figura 4 e Figura 5). Essa construção acontece na medida em que o equipamento vai fazendo a leitura das camadas individualmente e emitindo um feixe de laser ultravioleta que é guiado por um sistema de espelhos galvanométricos [3].

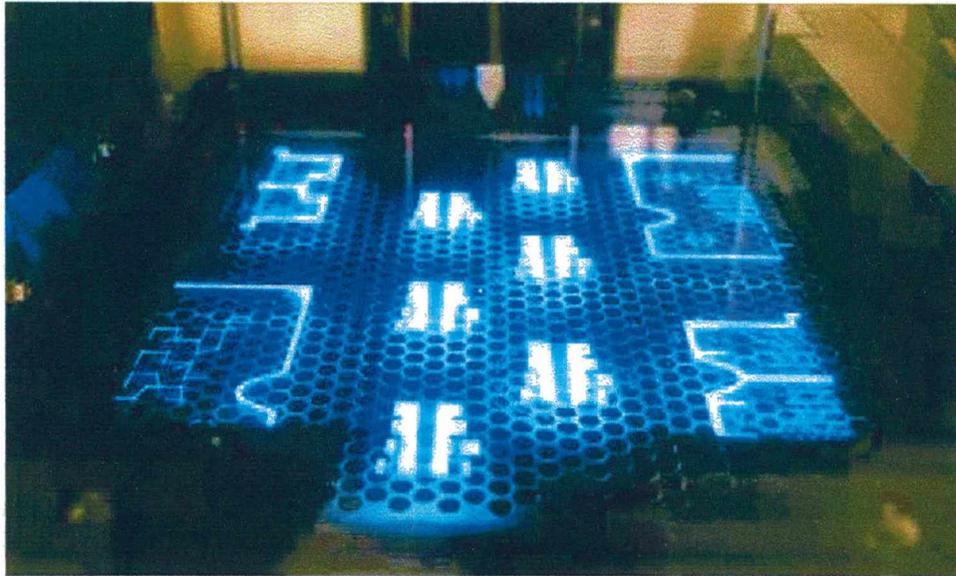


Figura 5 – Protótipos sendo construídos sobre a plataforma móvel [13]

Os raios laser são feixes luminosos especiais de grande intensidade, capazes de percorrer longas distâncias sem se espalhar (luz coerente). Um laser possui normalmente fótons de um mesmo comprimento de onda (luz monocromática) que transportam a mesma energia. A cor da luz reflete a energia dos fótons, que é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Existem dois tipos básicos de laser: o de impulsos e o de emissão contínua. A diferença entre eles é que o primeiro fornece uma certa energia em um tempo muito pequeno, com uma potência extremamente alta; e o segundo, vai emitindo sua energia aos poucos, com uma intensidade muito menor.

Nos lasers a impulsos (material no estado sólido), a emissão se dá da seguinte maneira: a energia acumulada nos átomos de um rubi, por exemplo, é liberada em um tempo muito curto. Já nos lasers de emissão contínua (material no estado gasoso) é diferente: a luz é constantemente refletida de um lado para o outro, dentro de um tubo que contém um gás. A cada passagem do feixe de luz a intensidade aumenta (se não houver algo que absorva a luz, caso contrário a emissão se amortece) [14].

A máquina de estereolitografia SLA 250/30 utiliza um laser de hélio-cádmio. Esse laser é do tipo iônico. A transição entre os níveis ionizados do vapor do metal é utilizada para obter a emissão contínua. O vapor é obtido a partir do pré-aquecimento do metal, e a esse vapor

é acrescentado um gás metaestável, no caso o hélio, que serve de estímulo através das colisões, fazendo com que haja transferência de energia e o vapor passe a emitir o feixe de laser.

Normalmente, em um material, a maioria dos átomos está no estado fundamental, e podem passar a um estado excitado com absorção de energia. Essa energia pode ser produzida por diferentes processos, tais como: pela passagem de uma descarga elétrica no material, pelos choques entre átomos que ocorrem a altas temperaturas, ou ainda pela absorção de luz.

Ocorre a polimerização da resina, conforme deslocamento previamente programado do feixe de laser, formando uma camada da peça, conforme ilustrado na Figura 6, primeira etapa. Devido às características da resina, a polimerização é tridimensional, formando ligações cruzadas. Após a formação da primeira camada, a plataforma desloca-se para baixo, permitindo que a resina líquida cubra a camada recém formada (Figura 6, etapa 2). Em seguida a plataforma sobe até um nível equivalente à espessura da próxima camada (Figura 6, etapa 3). Uma lâmina de varredura (*recoater blade*) move-se através do reservatório, nivelando a camada líquida (Figura 6, etapa 4). Um tempo é reservado para que a superfície da resina se estabilize, antes do laser polimerizar uma nova camada. A operação se repete, camada após camada, até que se finalize a fabricação do objeto (Figura 6, etapa 5). Neste momento, o elevador levanta a plataforma, retirando a peça sólida do interior do reservatório e permitindo que a resina líquida seja drenada, através de orifícios existentes na plataforma móvel (Figura 6, etapa 6).

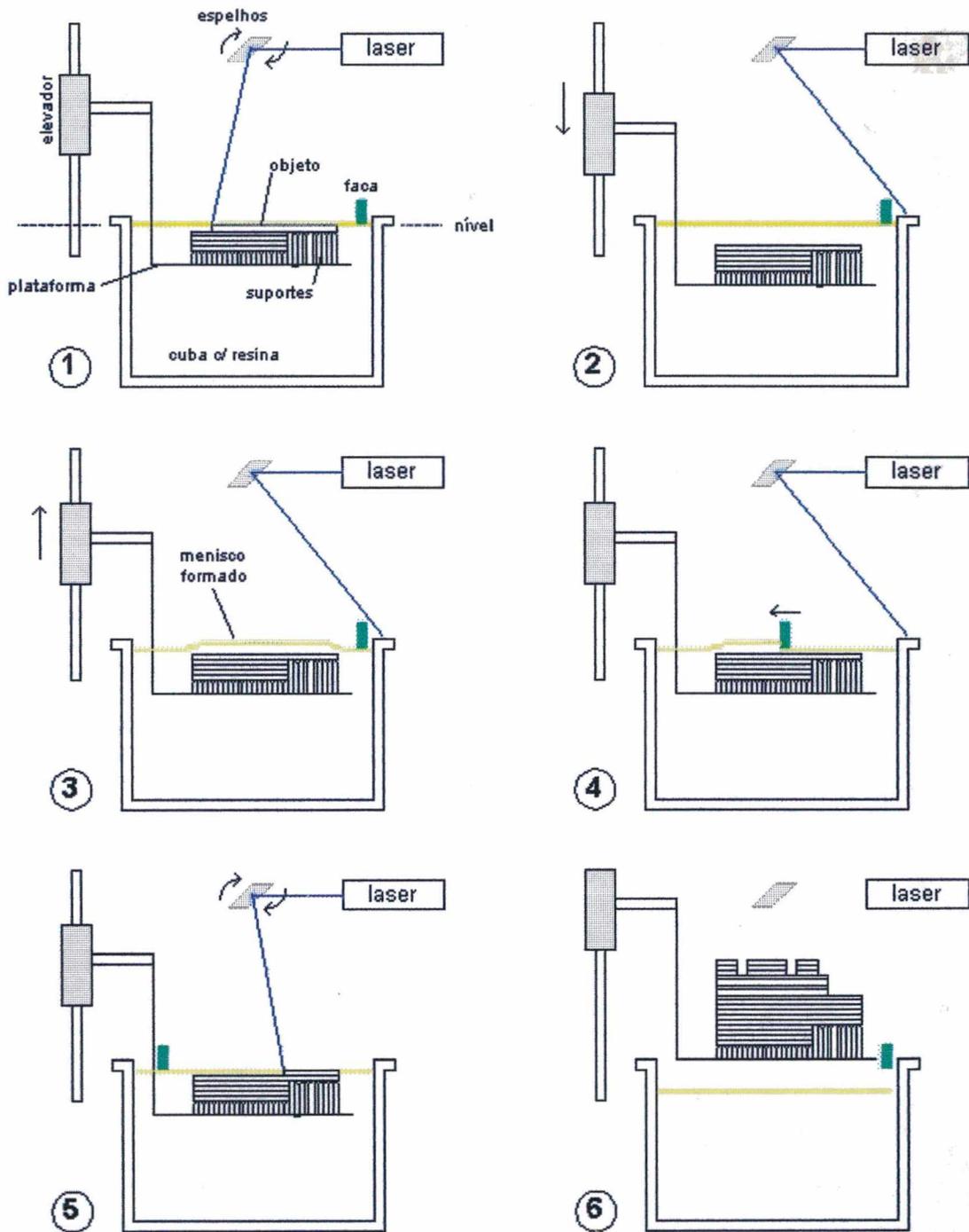


Figura 6 – Etapas de fabricação de um objeto pelo processo de estereolitografia [13]

A estereolitografia requer o uso de suportes para a fabricação do objeto, construídos pela própria máquina durante a fabricação do objeto, conforme mostrado na Figura 6. Estes suportes permitem: i) separar facilmente o objeto da plataforma de construção, após a fabricação; ii) ancorar o objeto firmemente à plataforma, evitando que flutue na resina líquida; iii) suportar

regiões do objeto que não possuem “suportes naturais”; iv) reduzir distorções durante a etapa de construção.[15, 16]

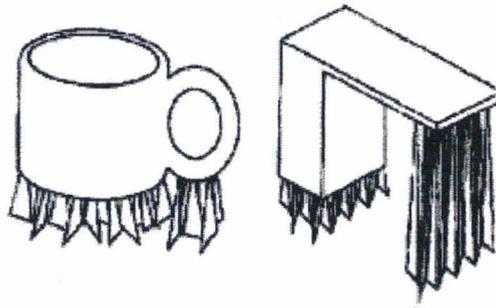


Figura 7 - Peças com suportes [14]

Completada a construção na máquina, o objeto necessita passar por uma etapa de pós-processamento, que envolve a remoção dos suportes, limpeza, pós-cura com radiação ultravioleta e acabamento superficial (se necessário) [1, 3, 4, 5, 7, 16]. Estas etapas serão apresentadas no item 2.4.

2.3 RESINAS PARA ESTEREOLITOGRAFIA

Resinas são compostos precursores de polímeros. Polímero consiste de uma macromolécula formada pela repetição múltipla de unidades monoméricas. A presença de compostos químicos com grupos reativos nas extremidades da cadeia molecular permitem a obtenção de polímeros reticulados, denominado de material polimérico termofixo que fornecem propriedades características ao material. Reduzido grau de ligações cruzadas, conforme ilustração da Figura 8, induz ao material um comportamento semelhante à borracha sendo denominado de material elastomérico. Devido à existência de ligações cruzadas, esses materiais uma vez formados mantêm sua forma tridimensional, não podendo ser moldado em processos posteriores, como nos polímeros termoplásticos, bem como não possuem solubilidade em solventes [17, 18]. Conforme o comprimento das cadeias moleculares entre as cadeias principais esse material pode intumescer em presença de solventes adequados, não fundem e quando submetidos a elevadas temperaturas, degradam.

2.3.1 Fotopolímeros curáveis por radiação ultravioleta

O primeiro fotopolímero curável com radiação ultravioleta foi desenvolvido no início dos anos sessenta, como um meio de reduzir a poluição do ar provocada por revestimentos à base de solventes. Esse fotopolímero foi desenvolvido à base de acrilatos, que são substâncias químicas conhecidas por passarem por uma rápida fotopolimerização quando expostos a uma apropriada radiação na presença de radicais livres fotoiniciadores. Os acrilatos continuam sendo a classe de resinas mais usadas na indústria de impressão e revestimentos curáveis por UV. Atualmente, estão disponíveis comercialmente vários tipos diferentes de monômeros de acrilatos, que atuam na resina modificando e melhorando as propriedades finais após a cura.

A capacidade de ser fotopolimerizado diante de uma exposição à radiação ultravioleta é um pré-requisito indispensável para a linha de fotopolímeros utilizados na estereolitografia. O comprimento de onda do laser utilizado, por exemplo, na máquina de estereolitografia SLA 250/30 é de 325 nm, emitido pelo laser de hélio-cádmio (He-Cd), ou 351 e 364 nm emitido por um laser de íon argônio. Essa radiação é bem diferente da radiação empregada na indústria de revestimentos curáveis, onde são usadas lâmpadas de ultravioleta com uma ampla distribuição de potência actínicas¹ e comprimentos de onda na faixa de 200 a 400 nm, no visível e no infravermelho [12].

Na indústria de impressão e revestimentos curáveis com UV, onde é usada a maioria dos fotopolímeros comerciais, a aplicação é essencialmente limitada a duas dimensões. Conseqüentemente, as propriedades físicas relevantes dos filmes e revestimentos são limitadas às propriedades superficiais como adesão, características umectantes e resistência ao risco. [13]

Na estereolitografia as peças construídas com os fotopolímeros estão se formando, camada por camada, tendo-se um objeto físico em três dimensões. O tamanho desse objeto é limitado somente pela câmara do sistema de construção, podendo ter desde poucos até dezenas de centímetros, pela sobreposição de centenas de camadas uma sobre as outras. Tendo-se uma peça em terceira dimensão, permite-se que se teste as propriedades mecânicas do fotopolímero curado. Munido dessas medidas, realizadas dentro de uma mesma norma técnica, pode ser feita a comparação com os vários tipos de plásticos usados na engenharia, que são encontrados no mercado. [13]

¹ Actínica: radiações que exercem ação química sobre certas substâncias.

2.3.2 Fotopolimerização

A fotopolimerização é o processo de polimerização por radiações, onde ocorrem ligações entre moléculas pequenas (monômeros) formando uma molécula grande (polímero) composta de várias unidades monoméricas. Este processo está esquematizado na Figura 9 para os monômeros vinílicos.

Monômeros vinílicos são definidos como sendo monômeros contendo uma dupla ligação carbono-carbono. O grupo vinílico ainda pode estar ligado a um outro grupo de moléculas, representado por "R" na Figura 9. Esse grupo "R" também pode conter outros grupos vinílicos, nesse caso o monômero é chamado multifuncional (difuncional, trifuncional, etc.). A polimerização de monômeros multifuncionais resulta em um polímero com ligações cruzadas, Figura 10. A reação química dos grupos vinílicos permite que cada átomo de carbono da ligação dupla, carbono-carbono forme uma nova ligação com o carbono de um outro monômero. O sistema que era formado por pequenas moléculas (monômeros) no estado líquido passe a ser constituído por grandes moléculas (polímeros) no estado sólido. A distância média dos grupos diminui, resultando em um aumento na densidade (retração). Para sistemas multifuncionais, essas mudanças ocorrerão para um grau de reação menor.

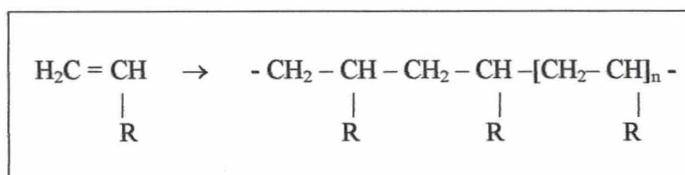


Figura 9 – Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero a partir de um monômero vinílico, onde R denota um radical

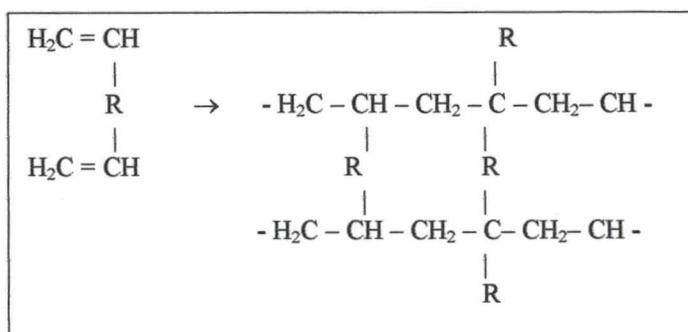


Figura 10 – Esquema representando uma reação de obtenção de um polímero com ligações cruzadas, onde R denota um radical

Os monômeros acrilatos são uma subclasse da família vinil com alta reatividade e versatilidade devido ao grupo carboxílico (-COOH) ligado a dupla ligação carbono-carbono. A polimerização de um monômero acrilato é energeticamente favorável, ou seja, é uma reação exotérmica. O calor de reação é aproximadamente 85 kJ/mol. [1] Apesar do alto potencial de força, as formulações de acrilatos podem ser estabilizadas para permanecerem sem reagirem indefinidamente à temperatura ambiente. Um iniciador por radicais livres é requerido para a polimerização proceder em uma taxa significante.

2.3.2.1 Fotopolimerização por radicais livres

Para as resinas à base de acrilatos, o iniciador usual é um radical livre. Os radicais livres podem ser gerados termicamente ou fotoquimicamente. A origem de um radical gerado fotoquimicamente é um iniciador (F), que reagem com um fóton actínico ($h\nu$), como mostrado na Figura 11. Esses radicais produzidos iniciam o processo de polimerização.

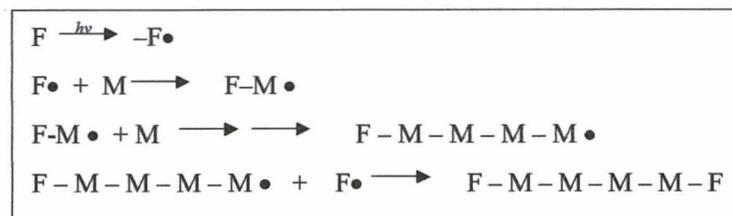


Figura 11 – Esquema ilustrativo mostrando polimerização a partir de um fotoiniciador

Em média, para cada dois fótons actínicos ($1,2 \times 10^{-18}$ Joules), será produzido um radical (rendimento quântico de 0,5 em 200 nm). Cada radical resultará na polimerização de mais de 1000 monômeros de acrilatos. Por comparação, o calor liberado por esses 100 monômeros acrilatos é mais de 100 vezes maior (130×10^{-18} Joules). Esta eficiência de fotopolimerização permite a produção de objetos com o uso de um laser ultravioleta de uma potência relativamente baixa. [1]

Uma estrutura generalizada do acrilato é mostrada na Figura 12. A fotopolimerização dos acrilatos usados na estereolitografia é geralmente bem alta. Entretanto, uma das desvantagens da polimerização por radicais livres é a inibição pelo oxigênio. Isso pode resultar

em superfícies não totalmente curadas ou não bem firmes, quando a exposição e/ou a irradiação ultravioleta forem insuficientes.

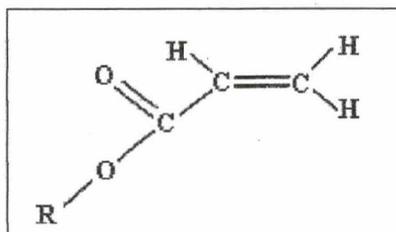


Figura 12 – Estrutura molecular generalizada do grupo funcional acrilato

Uma ilustração da seqüência de eventos da fotopolimerização dos radicais é mostrada na Figura 13, onde as moléculas fotoiniciadoras, **F**, misturadas com os monômeros, **M**, são expostas a uma fonte de fótons actínicos, do ultravioleta, designado por $h\nu$. Os fotoiniciadores absorvem alguns dos fótons e geram uma espécie de fotoiniciador excitado, **F***. Uma pequena fração de **F*** é convertida em uma molécula iniciadora reativa (radical livre), **F•**, depois de passado por várias etapas complexas de transformações. Essas moléculas, então reagem com uma molécula do monômero para formar um iniciador da polimerização, **FM•**. Esta é conhecida como a etapa inicial de encadeamento.

Uma vez ativado, os monômeros adicionais continuam a reagir durante a propagação da cadeia, passando por **FMMMMM•**, até a cadeia ser inibida pelo processo terminal da reação de polimerização. Se a reação for sustentada por um período suficiente, poderá ser formada uma molécula de elevado peso molecular. Com monômeros bifuncionais, tendo dois lados reativos por molécula, o material polimerizado torna-se altamente viscoso, e eventualmente torna-se um sólido super viscoso. Entretanto, se a molécula do monômero tem três ou mais grupos reativos, então o polímero resultante será de ligações cruzadas. As ligações cruzadas geram uma cadeia reticular insolúvel e contínua de moléculas. [13]

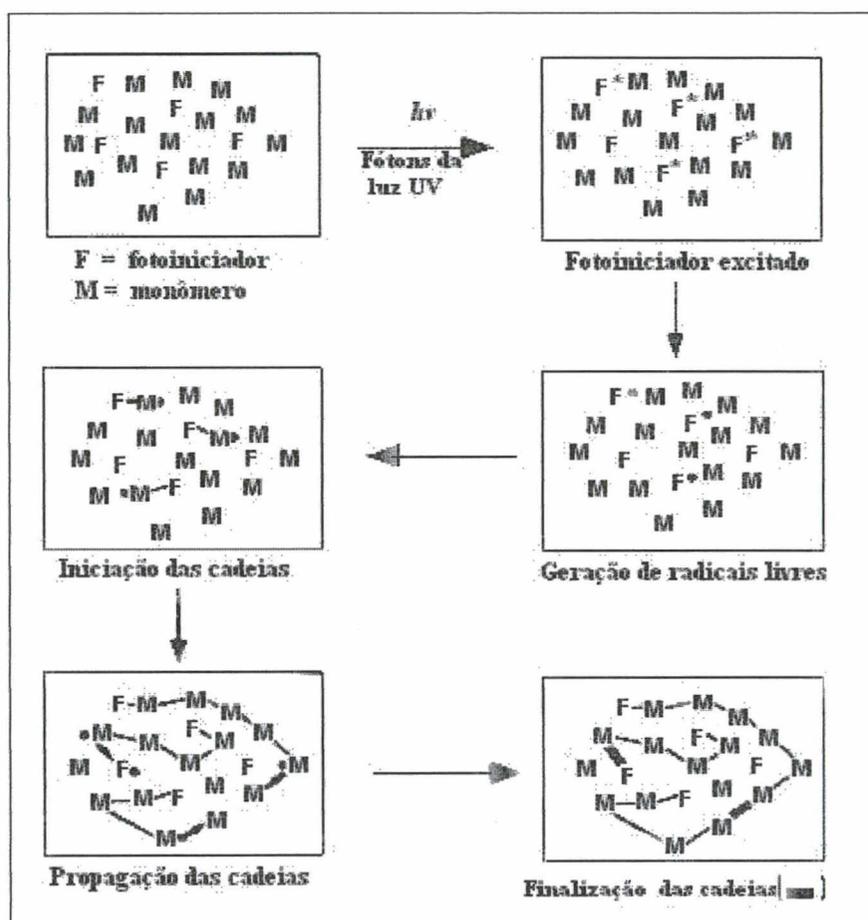


Figura 13 – Esquema simplificado da seqüência de fotopolimerização por radicais livres

2.3.2.2 Fotopolimerização catiônica

A segunda forma de polimerização e a mais usada recentemente na estereolitografia é a fotopolimerização catiônica. A cura catiônica por ultravioleta (UV) é uma tecnologia emergente que continua a crescer devido às vantagens do desempenho e à diversidade de aplicação. A não inibição pelo oxigênio, o potencial de pós-cura (ambiental ou térmica), e a eficiência do fotoiniciador estão incluídos na lista de vantagens sobre os sistemas convencionais de fotopolimerização por radicais livres. Porém, a fotopolimerização por mecanismos catiônicos também possui algumas desvantagens como a inibição por bases e água, incluindo umidade. O efeito de inibição depende do sistema monômero e fotoiniciador que constitui a formulação do fotopolímero. [20]

A luz ultravioleta (UV) e o feixe de elétrons (EB) têm sido usados na cura de revestimentos, tintas, vernizes e adesivos. As aplicações para esta tecnologia são limitadas

somente pela imaginação e pela habilidade durante a formulação das matérias primas que estão disponíveis. O desenvolvimento de matérias primas para a cura com UV/EB continua a crescer devido ao surgimento de novos produtos químicos que utilizam esse mecanismo de cura.

Há dois tipos principais de grupos funcionais encontrados nos monômeros fotoiniciados cationicamente: o epóxido do epóxi e o viniléter do éter-vinílico (Figura 14).

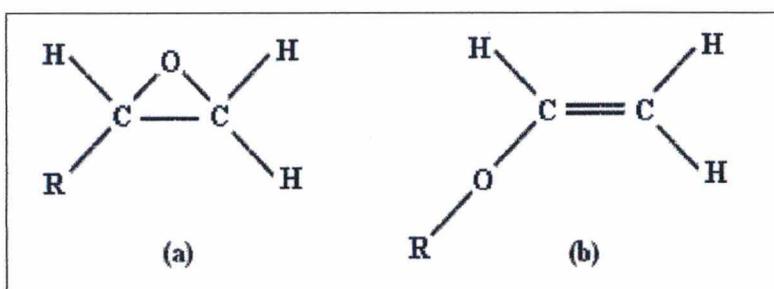


Figura 14 – Estrutura molecular generalizada dos grupos funcionais do epóxi (a) e do éter-vinílico (b)

Os monômeros do epóxi, como mostrado na Figura 15, formam polímeros pela reação de abertura de seus anéis na presença do fotoiniciador. A reação por abertura de anéis é conhecida por originar uma mudança mínima de volume durante a reação, devido ao número e tipos de ligações químicas serem praticamente os mesmos antes e depois da reação.

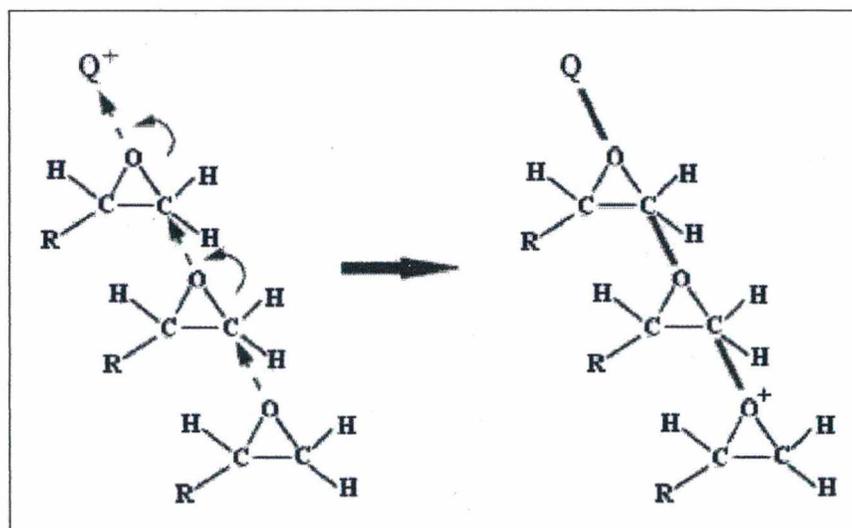


Figura 15 – Esquema ilustrativo mostrando a abertura de anéis da homopolimerização de monômeros epóxi. Q^+ denota um fotoiniciador catiônico ativado, ácido de Lewis, ou um próton.

Os monômeros éter-vinílicos não possuem uma estrutura cíclica como os epóxios. Na verdade, eles possuem estruturas com duplas ligações que podem ser quebradas cationicamente, devido à forte tendência de doar elétrons do átomo de oxigênio adjacente.

Devido a grande diversidade de monômeros que apresentam os grupos funcionais do epóxi e do éter vinílico, a cura catiônica é ainda uma tecnologia emergente, e novas matérias primas estão sendo introduzidas para ir de encontro com as demandas do formulador [20].

Os estudos dos mecanismos de reação das resinas fotopoliméricas, utilizados na estereolitografia, têm sido realizados com sais de iodonium que são iniciadores catiônicos [1]. Para a maioria de iniciadores catiônicos, é proposto um esquema similar à Figura 16. A maioria dos produtos formada é iodetos de arila e uma espécie do diaril, o próton obtido é doado, geralmente pelo solvente.

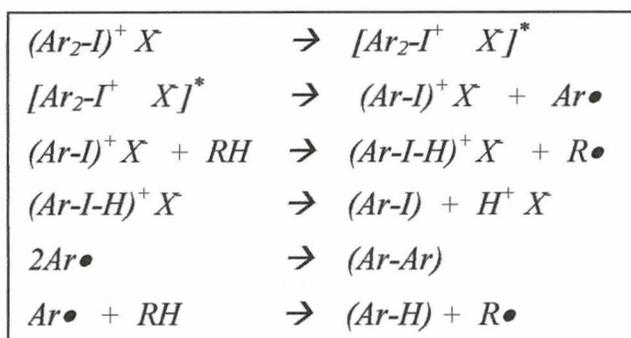


Figura 16 - Mecanismo de reação catiônica de resinas fotopoliméricas [1]

O caráter do ânion (X^-) não possui nenhum papel importante na formação das espécies iniciadas, desde que o rendimento do quantum de uma série dos sais de iodonium e sulfonium seja muito similar (aproximadamente 0,2 em 365 nm). É mais apropriado a utilização de fotoiniciadores com ânions de baixa nucleofilicidade como ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , ou $CF_3SO_3^-$. Os ânions como Cl^- , Br^- e o I^- extinguiriam imediatamente o cátion formado e inibiriam a polimerização. [1]

A finalização do processo catiônico de polimerização ocorre primeiramente em consequência das impurezas na formulação. As bases de todos os tipos, incluindo água e compostos contendo hidroxila ($-OH$), são conhecidos por finalizar ou inibir a polimerização catiônica. Outros grupos funcionais que doam prótons facilmente, como álcoois, são conhecidos por agir como agentes de transferência. [20]

Os sistemas híbridos de acrilatos/metaacrilatos e epóxi possuem a vantagem de apresentarem melhores propriedades. Nestes sistemas, foram propostos fotoiniciadores para a polimerização catiônica e por radicais livres simultaneamente.

Os fotoiniciadores catiônicos comerciais são classificados em três tipos: sais de diariliodonium, sais de triarilsulfonium e complexos de ciclopentadieno-Fe-areno (Irgacure 261 da Ciba-Geigy).

- **Sais de diariliodonium.** Estes sais foram introduzidos pela 3M e pela General Electric. São os mais usados devido ao rendimento do quantum e à eficiência elevada durante a etapa de iniciação. Porém, esses sais acima de 350 nm apresentam uma absorvidade muito fraca. Mas, podem ser eficientemente sensibilizados para uma escala maior do comprimento de onda por adição de pigmentos especiais como o laranja de acridina, o benzoflavina, e o antraceno e seus derivados, especialmente o 9, 10-dietoxiantraceno.

O SarCat[®] CD-1012, nome líquida do diaril iodonium hexafluoroantimonato fabricado pela empresa Sartomer, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 17, é um exemplo de fotoiniciador catiônico que oferece velocidade rápida de cura em resinas epóxi, éter-vinílica e em outros sistemas cationicamente curáveis. Possui uma solubilidade melhor do que outros sais similares, do iodonium.

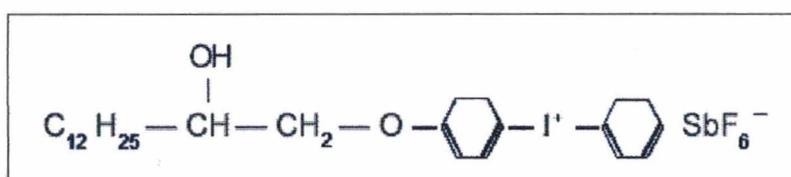


Figura 17 – Estrutura molecular do diaril iodonium hexafluoroantimonato

Esse fotoiniciador é recomendado para o uso em plásticos, papéis, revestimentos de madeira e metálicos e em tintas. Os revestimentos cationicamente curáveis fornecem adesão realçada particularmente às bases metálicas. E, também é o único em que tanto a luz UV como o aquecimento térmico podem ser usados para produzir o ácido forte de Lewis. O SarCat[®] CD-1012 possui absorção máxima em uma curta escala do UV, cujo comprimento de onda varia

entre 240 nm e 300 nm. Esse fotoiniciador é usado geralmente em combinação com um sensibilizador para estender a fotossensibilidade de 350 nm a 400 nm (emissão média das lâmpadas de mercúrio).

O aquecimento térmico (140°C) também pode ser usado para decompor o esse fotoiniciador ao ácido forte de Lewis. Quando usado com estearato de cobre, ele pode ser decomposto ao ácido em aproximadamente 140°C sem exposição às fontes UV.

Na Figura 18 é apresentado o espectro de absorção no UV-visível do catalisador catiônico SarCat[®] CD-1012.

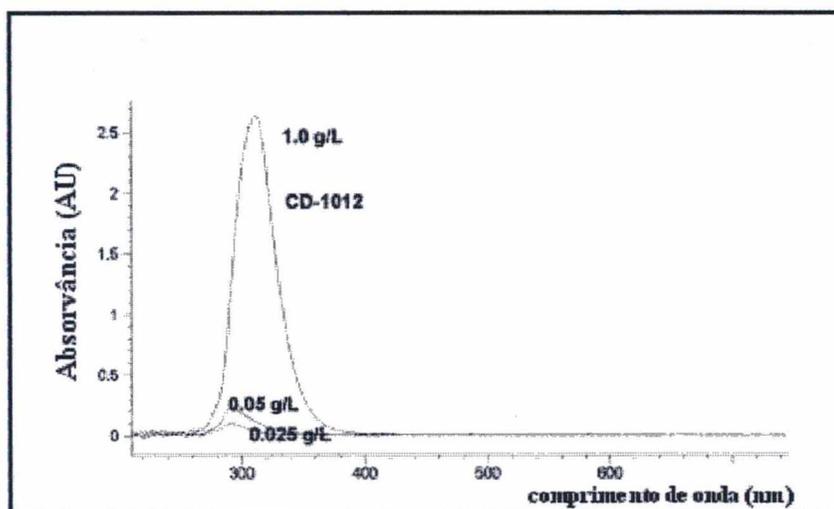


Figura 18 - Espectro de absorção UV-visível do catalisador catiônico SarCat[®] CD-1012 em cloreto de metileno (caminho óptico = 1,0 cm) [20].

- **Sais de triarilsulfonium.** A maioria dos sais de sulfonium que estão comercialmente disponíveis são de companhias como a General Electric, a Union Carbid, Degussa e a Sartomer. A maioria das propriedades destas duas classes de fotoiniciadores, tais como a eficiência quântica, a reatividade de encontro aos monômeros, e a sensibilização são similares.

O SarCat[®] CD-1011, nome líquida da mistura de triaril sulfonium hexafluorofosfato com 50% de propileno carbonato da empresa Sartomer, cujo componente ativo (triaril sulfonium hexafluorofosfato) mostrado na Figura 19, é outro exemplo de fotoiniciador catiônico que

oferece velocidade rápida de cura em resinas epóxi, éter-vinílica e em outros sistemas cationicamente curáveis.

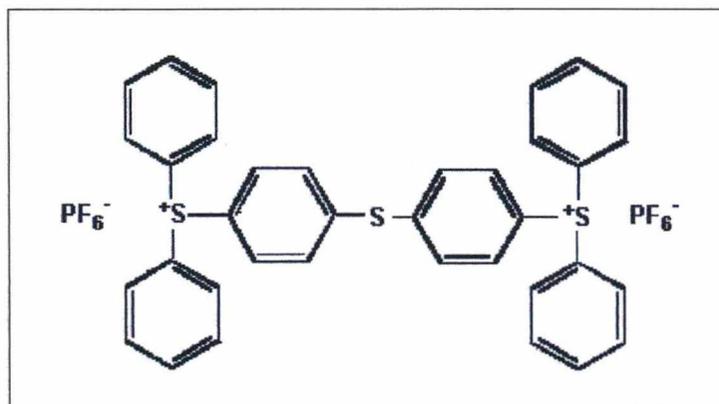


Figura 19 – Estrutura molecular do triarilsulfonium hexafluorofosfato

O SarCat[®] CD-1011 é recomendado para o uso em metais, papéis, revestimentos de madeira e plásticos e em tintas. Os revestimentos cationicamente curáveis fornecem a adesão realçada particularmente à base metálicas. Na Tabela 1 são comparadas as propriedades apresentadas pelos iniciadores SarCat[®] CD-1012 e SarCat[®] CD-1011.

Tabela 1 – Principais características e diferenças entre os iniciadores cationicos SarCat[®] CD-1012 e SarCat[®] CD-1011.

| Ar_2SbS_6 SarCat [®] CD-1012 | Ar_3SPF_6 SarCat [®] CD-1011 |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> cura mais rápida em revestimentos pigmentados e tintas | <ul style="list-style-type: none"> melhor adesão para plásticos e substratos metálicos; uso em filmes finos; menor amarelamento durante o processo |

Na Figura 20 é apresentado o espectro de absorção catalisador cationico SarCat[®] CD-1011.

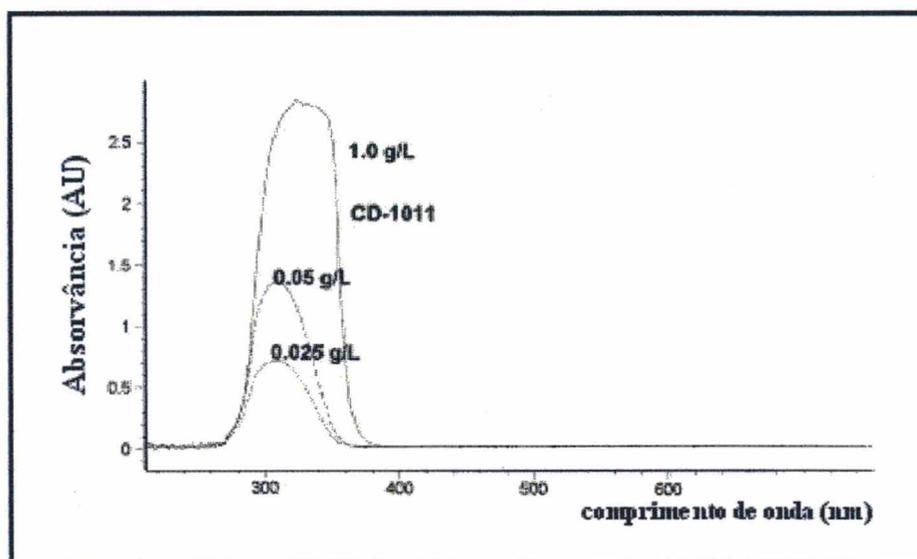


Figura 20 - Espectro de absorção UV do catalisador catiônico SarCat[®] CD-1011 em cloreto de metileno (caminho ótico = 1.0 cm).

Um mecanismo de fotodecomposição mostrado na Figura 21 foi proposto para os sais de sulfonium. Por esse mecanismo, é possível isolar o radical cátion ($\text{Ar}_2\text{S}^{+\bullet}$) do triarilsulfonium (Ar_3S^+) como um sal cristalino de diarilsulfonium (Ar_2S) [1]. O fotoiniciador catiônico ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$) é primeiramente irradiado com luz ultravioleta para gerar um superácido (H^+X^-) que catalisa a cura pelo processo catiônico.

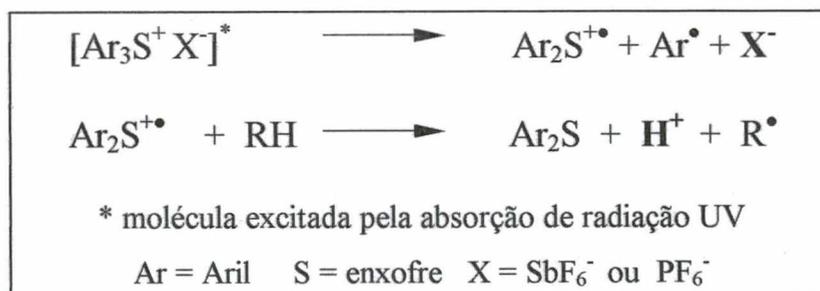


Figura 21 – Geração de um superácido, responsável pela catálise da reação de polimerização, a partir da absorção de radiação UV pelo fotoiniciador

Na Figura 22 pode ser visto o superácido ou ácido de Bronsted (HX) que é gerado na etapa da fotodecomposição reagindo com o grupo epóxi doando um próton (etapa de iniciação).

Após o rearranjo, esta espécie positivamente carregada pode então, reagir com um mol adicional de epóxi, provocando um aumento crescente da cadeia polimérica (etapa de propagação).

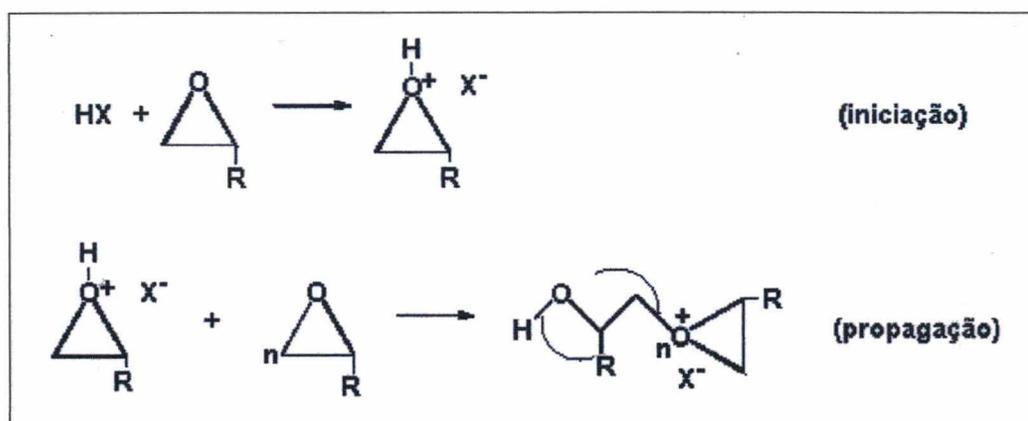


Figura 22 – Mecanismo de polimerização catiônica para o anel do epóxi

As etapas de iniciação e propagação ocorrem espontaneamente na ausência de luz (processo não fotoquímico) [21].

Na presença dos compostos que contêm grupos hidroxila, uma reação de transferência ocorre com liberação simultânea de ácidos de Bronsted. O efeito da cadeia terminal pode ser compensado pelo uso de dióis ou de trióis. O poliéter e poliéster trióis e dióis com o grupo funcional hidroxí dão também flexibilidade aos revestimentos curáveis cationicamente com UV.

2.3.3 Fotopolímeros usados na estereolitografia

Os fotopolímeros usados na estereolitografia estão divididos em resinas à base de acrilatos, epóxidos e éter vinílicos. Cada tipo de formulação proporciona propriedades diferenciadas aos produtos finais, porém, as respectivas vantagens e desvantagens associadas com cada classe de fotopolímeros podem nem sempre ser verdade para todas as formulações de fotopolímeros [13].

Recomenda-se não associar performance de um fotopolímero da estereolitografia com a divisão da qual ele faz parte. É importante lembrar que a classificação dos fotopolímeros da estereolitografia é baseada no tipo de reação química responsável pela capacidade de ligações

cruzadas. Isto significa que as ligações químicas que prendem os monômeros uns aos outros são formadas pelas reações dos grupos funcionais epóxi, éter-vinílico ou acrilatos. Esses monômeros se encontram apenas nas extremidades e são somente uma porção pequena da molécula, e não representam o resto da cadeia molecular.

Devido a essa característica, inúmeras formulações de epóxi, éter vinílico, acrilatos ou ainda sistemas epóxi/acrilato podem ser feitas, de modo a proporcionar características mecânicas e comportamentos térmicos necessários para cada aplicação do produto final.

2.3.3.1 Propriedades dos fotopolímeros usados na estereolitografia

Além das características relacionadas à fotopolimerização já citadas anteriormente, e independentemente do tipo de monômero encontrado na formulação da resina, há outras características que têm influência no processo, tais como: viscosidade, tensão superficial, volatilidade e estabilidade e homogeneidade química. [9]

- **Viscosidade**

A alta viscosidade das resinas utilizadas na estereolitografia influencia principalmente a uniformidade (portanto, a precisão) na etapa de recobrimento da última camada recém solidificada pelo laser. As resinas com viscosidades mais baixas (<750 cP) proporcionam camadas mais precisas em alguns modelos de máquinas. Porém, uma viscosidade muito baixa também exerce influência sobre a retração de peças.

Para conseguir viscosidades baixas, os fabricantes de resinas têm adicionado uma quantidade grande de monômeros de baixa massa molecular [9]. O encolhimento em um fotopolímero está diretamente relacionado à densidade de sítios reativos nas formulações, por isso esse encolhimento é maior e tem sido minimizado pela adição de outras substâncias.

Em viscosidades maiores que 800 cP o período de tempo requerido para conseguir a espessura uniforme da camada pode ser muito longo. Porém, os materiais fotossensíveis nestas viscosidades mais elevadas exibem geralmente pouco encolhimento.

Novos formatos da lâmina de varredura têm ajudado a aumentar a precisão da camada possibilitando o uso de misturas de resinas mais viscosas, diminuindo o encolhimento.

A viscosidade das primeiras resinas à base de acrilatos da estereolitografia ficava na faixa de 1000 a 4000 cP a 30 °C. Com o advento das resinas éter-vinílicas e epóxi, valores de viscosidades muito baixas tornaram-se alcançáveis para a estereolitografia (100 a 800 cP, a 30 °C).

Uma outra desvantagem das resinas com alta viscosidade é o fator econômico, pois se perde muita resina durante a etapa de limpeza dos objetos construídos.

- **Tensão superficial**

A tensão superficial afeta a possibilidade que a mistura líquida da resina tem de recobrir uniformemente uma camada já formada, isso pode ter uma influência na reprodutibilidade do processo de estereolitografia. Se a mistura da resina não “molhar” suficientemente a camada previamente formada, uma espessura irregular resultará quando a lâmina de varredura passar. Além disso, se a tensão superficial da resina líquida for demasiadamente elevada, poderá ocorrer a formação de uma região côncava (efeito de menisco).

A maioria dos fabricantes de fotopolímeros empregados na estereolitografia não faz nenhum comentário sobre estes defeitos que podem ocorrer.

- **Volatilidade**

A volatilidade dos componentes na mistura da resina pode ter um impacto prejudicial na precisão e para a segurança do operador.

Ingredientes reativos voláteis podem vaporizar e condensar no interior de algum componente da máquina de estereolitografia. Isto é crítico se estes materiais reativos recobrirem o sistema de espelhos e desviarem o feixe do laser. A volatilidade elevada dos ingredientes, também pode provocar um odor forte ocasionando intoxicações do operador.

- **Estabilidade e homogeneidade química**

A uniformidade e a estabilidade da mistura do fotopolímero no tanque podem influenciar a exatidão e as propriedades físicas dos objetos construídos. Se ocorrer uma separação da mistura durante o processo de fabricação de uma peça, é possível que o material fotossensível mostre uma sensibilidade diferente, aliada a uma diferente precisão, durante o processo. A maioria das resinas comerciais são estáveis e não exibem separação [9].

2.3.3.2 Classificação dos fotopolímeros usados na estereolitografia

Atualmente os fotopolímeros usados na estereolitografia são classificados em epóxi, éter-vinílico e/ou acrilatos. O primeiro tipo de polímero usado na estereolitografia era à base de acrilatos. Porém, os mais usados atualmente são os fotopolímeros à base de epóxi devido a várias vantagens que os mesmos possuem sobre as demais resinas:

- reações catiônicas não são inibidas pelo oxigênio do ambiente, proporcionando maior adesão às camadas;
- os fotopolímeros catiônicos manifestam uma cura térmica contínua após a fotocura aumentando a resistência mecânica da peça a verde², o que é benéfico para a estereolitografia e não é observado nas resinas à base de acrilatos;
- possuem alta velocidade de fotopolimerização em relação às resinas à base de éter vinílicos;
- formam peças com baixa retração e boa estabilidade dimensional em relação às resinas a base de acrilatos [22]. A retração, que ocorre em objetos construídos com resina à base de acrilatos durante a etapa de fabricação e de pós-cura, é devida à formação de tensões internas [23, 24, 25]. Essas tensões internas se originam quando ocorre a abertura da dupla ligação presente no acrilato.

2.3.3.2.1 Fotopolímeros comerciais usados na estereolitografia à base de acrilatos

O primeiro fotopolímero utilizado na estereolitografia foi à base de acrilatos e foi introduzido pela Ciba-Geigy sob a sigla de SL 5081, devido às desvantagens já mencionadas e ao desenvolvimento de outras resinas. Esse fotopolímero não está sendo mais comercializado. Aprimorando-se essa primeira resina surgiu a SL 5081-1 que é utilizada na máquina SLA 250 (laser de He-Cd) e a SL 5131 para ser utilizada na máquina SLA 400 e SLA 500 (ambas utilizam laser de Ar⁺). A Dupont Somos introduziu no mercado, em 1992, a sua primeira linha de resinas à base de acrilatos (Somos 2100 e 3100), essa resina pode ser utilizada em três modelos de máquinas de estereolitografia (SLA 250, 400 e 500). A Ciba-Geigy também

² Peças verdes: são as peças construídas pela estereolitografia que não passaram pelo processo de pós-cura na câmara de radiação ultravioleta.

introduziu o fotopolímero à base de acrilato-uretano sob o nome de SL 5143, SL 5149 e SL 5177 (para ser utilizado pela máquina SLA) e a SL 5154 (para ser utilizada pela máquina SLA 4000 e 500).

Atualmente esse tipo de fotopolímero à base de acrilato-uretano também é comercializado pela De Solite sob a sigla de SCR 310, e são exclusivas para serem utilizadas nas máquinas de estereolitografia JSC-2000, fabricadas pela SONY Solid Creation System.

Todas essas resinas possuem um valor de viscosidade alta (variando de 1000 a 3800 cP), originando peças pouco flexíveis (módulo de flexão baixo).

2.3.3.2 Fotopolímeros comerciais usados na estereolitografia à base de éter vinílico

O primeiro fotopolímero catiônico da estereolitografia introduzido à base de éter-vinílico foi exclusivo para as máquinas SLA-190 e SLA-250, usando lasers de He-Cd operando à 325 nm [1]. Em março de 1992, a *Allied Signal* comercializou a resina Exactomer 2201 e, em março de 1994, a Exactomer 2202 SF. Ambas possuíam uma baixa viscosidade, resultando em peças que eram relativamente fáceis de limpar, comparando-se aos primeiros fotopolímeros à base de acrilatos, que possuíam uma viscosidade alta. A principal desvantagem apresentada pela resina éter vinílica Exactomer 2201 foi sua baixa velocidade de fotopolimerização. Contudo, gerava peças com baixas ondulações. A ondulação observada para 2201 era menor que 1%, e para 2202 SF era menor que 3%.

A Exactomer 2202 SF foi uma resina à base de éter-vinílico que teve sua velocidade de fotopolimerização aumentada em comparação a Exactomer 2201. A velocidade relativa de fotopolimerização, para uma profundidade de cura (C_d) igual a 0,3 mm; o fator de rugosidade; os parâmetros de velocidade de fotopolimerização [por exemplo: profundidade de penetração (D_p) e exposição crítica (E_c)]; bem como a viscosidade dessas resinas à 30°C, estão apresentadas na Tabela 2. A Exactomer 2202 SF é quase três vezes mais rápida que a 2201 para esta profundidade de cura [13].

Tabela 2 – Propriedades das resinas Exactomer 2201 e Exactomer 2202 SF [13]

| Fotopolímero | Velocidade relativa de fotopolimerização ($C_d = 0,3$ mm) | Fator de rugosidade (%) | D_p (mm) | E_c (mJ/cm ²) | Viscosidade (cP a 30°C) |
|-------------------|--|-------------------------|------------|-----------------------------|-------------------------|
| Exactomer 2201 | 1,0 | <1 | ≈ 0,18 | 27 | 205 |
| Exactomer 2202 SF | 2,9 | <3 | ≈ 0,17 | 8,5 | 230 |

2.3.3.2.3 Fotopolímeros comerciais usados na estereolitografia à base de epóxi

Em julho de 1993, a 3D Systems Corporation anunciou a avaliação da primeira resina de estereolitografia à base de epóxi, Cibatoool SL 5170, desenvolvida juntamente com a Ciba-Geigy Research Center, Marly, Suíça. Este fotopolímero à base de epóxi, fabricado pela Ciba-Geigy em Los Angeles, é mais apropriado para peças construídas nas máquinas SLA-190 ou SLA-250 usando um laser He-Cd, que é emitido com um comprimento de onda de 325 nm. Em março de 1994, a resina à base de epóxi SL 5180 para a SLA-500, foi também desenvolvida, especificamente para uso com laser de íon argônio operando a 351 nm [26].

Essas últimas formulações de resina epóxi têm demonstrado muitas vantagens significativas, se comparadas com as primeiras resinas à base de epóxi. Peças construídas com a SL 5170 ou a SL 5180 mostram significativa redução no grau de encolhimento linear, ondulações desprezíveis, fluência de deformação mínima no estado a verde e expansão quase nula.

Atualmente existem outras resinas no mercado, como por exemplo, as fabricadas pela DSM Somos. Essa empresa possui uma linha grande de resinas com uma grande variedade de aplicações como as resinas da série 7100, 8100 e 9100.

As resinas da série 7100 se dividem em 7100, 7110 e 7120 e servem para as máquinas que utilizam laser de Ar^+ ($\lambda = 351$ nm), He-Cd ($\lambda = 325$ nm) e no estado sólido ($\lambda = 355$ nm), respectivamente. Ambas apresentam coloração de âmbar, são resistentes à água e umidade, alta temperatura de deflexão, elevada precisão e alta velocidade de fotopolimerização [27], [28].

As resinas da série 8100 se dividem em 8100, 8110 e 8120 e como na série 7100 a diferença é o tipo de laser que essas resinas necessitam para serem polimerizadas: 8100 para

laser de Ar^+ ($\lambda = 351 \text{ nm}$), 8110 para laser de He-Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$) e 8120 para laser no estado sólido ($\lambda = 355 \text{ nm}$), respectivamente. Essa série de resina é excelente para peças que utilizam “snap”, produzem peças esbranquiçadas com propriedades similares ao polipropileno, são resistentes à umidade e tolerantes à água e possuem alta velocidade de fotopolimerização [28].

As resinas da série 9100, como na série 7100 e 8100, estão divididas em 9100, 9110 e 9120. Apresentam alta durabilidade e rigidez, propriedades similares ao polipropileno e são resistentes a vários tipos de meios agressivos [28].

2.4 PÓS-PROCESSAMENTO DE OBJETOS CONSTRUÍDOS NA MÁQUINA DE ESTEREOLITOGRAFIA

Como já foi mencionado no item 2.2, após a construção do objeto pela máquina de estereolitografia é necessário que o mesmo passe por uma etapa de pós-processamento, que envolve a remoção dos suportes, limpeza, pós-cura com radiação ultravioleta e acabamento superficial (se necessário).

- **Remoção de suportes**

A remoção dos suportes consiste em quebrá-los, na região de interface com a peça. Quando são adotados suportes do tipo serrilhas, a separação se torna mais fácil, podendo ser realizada manualmente e sem uso de ferramentas. A Figura 23 mostra os mesmos modelos de peças, uma ainda com o suporte e outra sem o suporte.

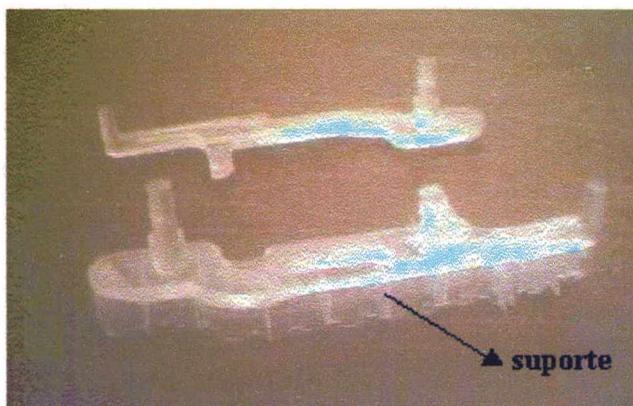


Figura 23 – Exemplo de objetos construídos por estereolitografia: com o suporte já removido (acima) e com o suporte a ser retirado (abaixo)

- **Limpeza**

Os protótipos, durante a fabricação, ficam submersos no reservatório preenchido com resina líquida, sendo necessário uma etapa de limpeza, com a utilização de solventes para a remoção do excesso de resina líquida.

- **Pós-cura**

A pós-cura é uma etapa necessária porque os objetos construídos a partir da solidificação pelo laser não são homogêneos em toda sua estrutura, isto é devido à presença de resina não curada ou parcialmente curada entre as camadas (Figura 24) durante o processo de construção. A presença de resina não curada ou parcialmente curada é resultado das propriedades do feixe do laser (como por exemplo: potência, profundidade de cura e sobrecura) usado na máquina de estereolitografia e, também, é devido às propriedades da resina fotocurável [29].

A pós-cura é um processo de polimerização complementar que atua na cadeia da resina em grupos funcionais livres, contida no interior do objeto (Figura 24) ou na superfície externa do objeto fabricado [30]. A reticulação da resina que se encontra na superfície e que não foi retirada na limpeza com solvente, evita que a peça fique pegajosa [15].

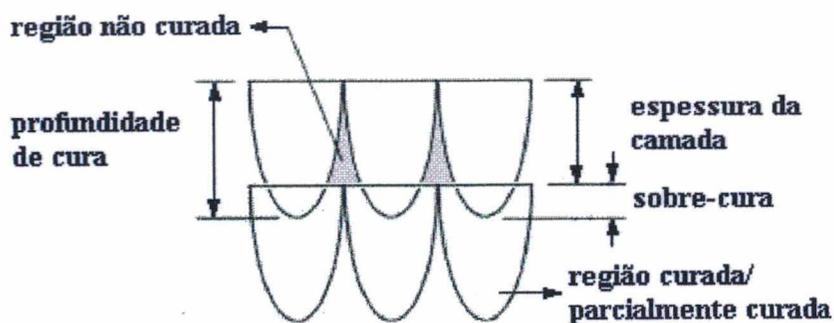


Figura 24 – Perfil parabólico do laser na cura da resina [7]

O processo de pós-cura é realizado em uma câmara específica (Figura 25), onde a peça é mantida durante um certo tempo exposta continuamente à radiação ultravioleta e/ou em forno elétrico, com temperatura controlada.

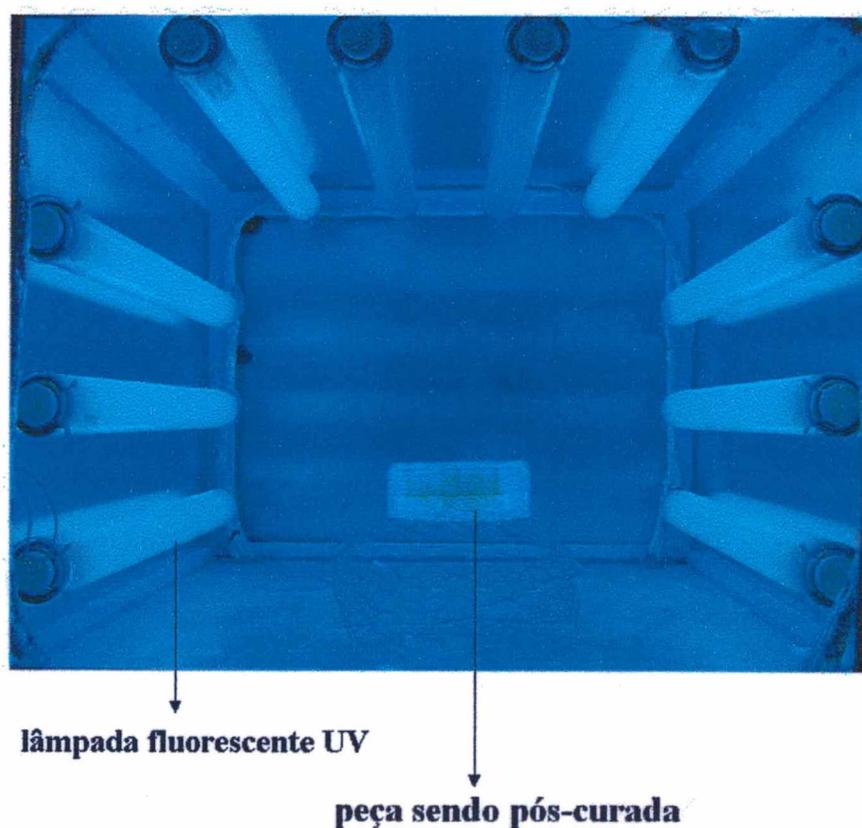


Figura 25 – Foto da câmara de raios ultravioleta utilizada no processo de pós-cura

De acordo com a massa da peça, tem-se um tempo recomendado para deixá-la exposta à radiação ultravioleta. A Figura 26 mostra os dados para o tempo de cura da resina CIBATOOL à base de acrilato. O gráfico mostra o logaritmo do tempo máximo de pós-cura versus a massa da peça. A cura da superfície é descrita por uma linha horizontal. Isso significa que, para valores menores que $0,5 \times 10^3$ g, o tempo de cura é independente da massa do protótipo. A linha horizontal (chamada de linha H_{MIN}) para 45 minutos indica que um mínimo de 45 minutos é necessário para eliminar a superfície pegajosa do protótipo. Depois da superfície pegajosa ser eliminada, o resto do tempo de cura é uma função da massa desse protótipo, descrito pela linha diagonal. Para um protótipo que tem uma massa inferior que a massa da intersecção das duas linhas, o tempo de pós-cura é determinado somente pelo tempo de cura da superfície (neste caso, 45 minutos) [15].

Um bom critério a ser seguido é permitir uma hora de cura para cada centímetro de penetração de cura.[7]

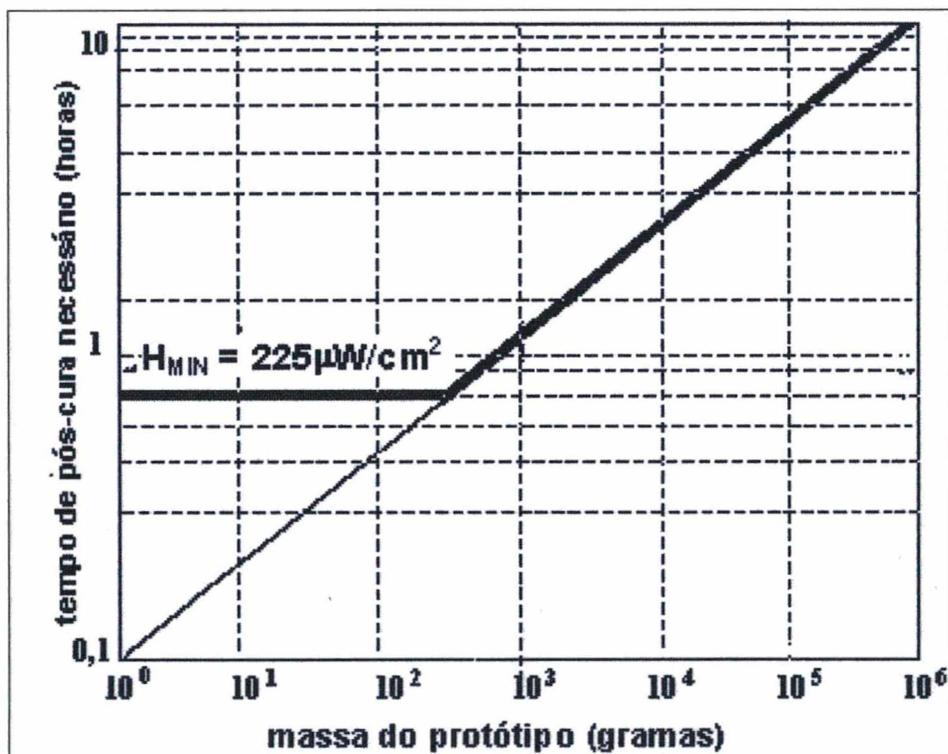


Figura 26 – Tempo de cura para uma resina à base de acrilato em um PCA-250 [1, 15]

Para o cálculo do tempo de cura das resinas à base de epóxi, vem sendo utilizado o mesmo gráfico (Figura 26) que é utilizado para as resinas à base de acrilatos. Apesar das resinas

à base de acrilato e de epóxi serem polimerizados por mecanismo diferentes, esse gráfico vem sendo usado devido a falta de um estudo mais aprofundado da pós-cura das resinas à base de epóxi.

- **Acabamento superficial**

A etapa de acabamento superficial é necessária devido ao princípio de fabricação por camadas originar superfícies com uma rugosidade elevada, e também para atribuir as peças uma aparência estética melhor. Assim, o acabamento superficial pode requerer: lixamento, polimento, jateamento de areia, pintura, etc.

A característica principal da prototipagem rápida é obter protótipos num intervalo de tempo menor, com propriedades adequadas a sua utilização. Dessa forma, a necessidade ou não da pós-cura, está intimamente ligada ao desempenho desejado para a peça fabricada, justificando uma investigação sobre tal relação.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Resina fotopolimérica à base de epóxi Somos[®]7110

A resina utilizada neste trabalho foi a Somos[®] 7110 que apresenta como principais características: uma alta tolerância à umidade; elevada temperatura de deflexão; baixa rugosidade e alta velocidade de polimerização durante a construção. É possível obter peças com elevada precisão dimensional, permitindo a construção de peças com paredes de espessuras extremamente finas e, também, a construção de peças maciças.

A formulação da resina Somos[®] 7110 foi desenvolvida (Tabela 3) para ser empregada em máquinas de estereolitografia que utilizam o laser de Hélio-Cádmio (He-Cd) e que operam a 325 nm, como é o caso da máquina usada neste trabalho (ver item 3.1.2). A resina líquida apresenta uma coloração de âmbar transparente, com uma viscosidade de aproximadamente 700 cp a 30 °C e densidade de 1,13 g/cm³ a 25 °C [27].

Tabela 3 - Composição aproximada das resinas da série Somos[®]7100, segundo o fabricante [28]

| Componentes | % |
|-------------|---------|
| epóxis | 05-80 |
| polióis | 03-15 |
| acrilatos | 15-60 |
| iniciadores | 02-22 |
| aditivos | 0,01-03 |

3.1.2 Máquina de estereolitografia

A máquina de estereolitografia utilizada no trabalho foi a de modelo SLA-250/30, fabricada pela 3D Systems Inc. (Califórnia, EUA). Esse modelo utiliza um laser de hélio-cádmio com comprimento de onda de 325 nm, potência inicial de 30 mW e diâmetro do feixe de 0,25 mm.

3.1.3 Câmara de pós-cura com radiações ultravioleta

Após a construção dos corpos de prova usados neste trabalho, os mesmos foram colados em uma câmara para o término do processo de cura. Esta câmara, fabricada no CIMJECT, é constituída de 8 lâmpadas fluorescentes Philips, modelo TLK 40W/05, que emite uma radiação ultravioleta concentrada na faixa de 300 a 460 nm [32]; possui um volume de trabalho de 500 x 400 x 700 mm (Figura 25).

3.2 MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

A seguir serão descritos procedimentos e técnicas de análise utilizados na determinação de propriedades e caracterização da resina, tais como solubilidade, densidade, espectroscopia de infravermelho e UV-visível.

A técnicas de análise térmica, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise termomecânica (TMA) foram empregadas na caracterização da resina e/ou na avaliação da cura do corpo de prova.

3.2.1 Preparação dos corpos de prova

Para a preparação dos corpos de prova, primeiramente os mesmos foram modelados em CAD 3D e passados para o formato *.STL*. Em seguida foram gerados os suportes e “fatiadas” as peças em camadas de 0,15 mm no software 3D Lightyear; gerando-se assim um programa de comando numérico que é transferido para o sistema de construção (máquina SLA 250/30).

Durante esta etapa, a temperatura da resina foi mantida a 28 °C e a potência do laser em 20 mW. Esses corpos de prova passaram pelas etapas comuns de pós-processamento (retirada dos suportes e limpeza com álcool isopropílico). Um dos corpos de prova não passou pela etapa de pós-cura na câmara de radiações ultravioleta para ser fazer um comparativo com os demais que permaneceram nesta câmara por 1, 3, 10 e 30 horas respectivamente. Após a etapa de processamento e pós-processamento, todos os corpos de prova permaneceram em um recipiente escuro até a realização do ensaio.

Para obtenção dos espectros de infravermelho da resina curada com laser, foram preparados corpos de prova retangulares (40 x 15 x 0,45 mm). Na avaliação da eficiência do processo de pós-cura com a análise de DSC foram construídos corpos de prova cilíndricos em três dimensões diferentes descritos na Tabela 4 do item 3.2.7.

3.2.2 Teste de solubilidade

Para o teste de solubilidade, amostras de aproximadamente 0,5 g da resina foram adicionadas em aproximadamente 2 mL de solventes, com polaridades diferentes e mantidas sob agitação. A solubilidade foi observada visualmente através da formação de uma solução homogênea ou de turbidez. A parte solúvel e insolúvel da mistura nas soluções onde foi visualizado a formação de turbidez, foram separadas para se avaliar a solubilidade.

3.2.3 Densidade

As densidades da resina líquida e da resina curada pelo laser da máquina de estereolitografia foram determinadas utilizando-se picnômetros com volumes de 2,5 mL, previamente calibrados com água destilada, a temperatura de 25 °C.

O picnômetro foi completado com a resina líquida e então determinado a sua massa, utilizando uma balança com precisão de $\pm 0,0001$ g. Utilizando o volume do picnômetro previamente calibrado, a densidade da amostra foi determinada pela razão da massa pelo volume.

Para a determinação da densidade da amostra da resina curada (no estado sólido) foram inicialmente colocados pequenos pedaços da peça no interior do picnômetro e determinada a massa. Para a determinação do volume ocupado pela peça no interior do picnômetro foi adicionando um não solvente, ou seja, água destilada cuja densidade é conhecida em função da

temperatura. A diferença do volume do picnômetro pelo volume ocupado pela água permite determinar o volume da resina reticulada e a densidade desejada.

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho

Para se determinar os principais componentes da resina utilizada neste trabalho foi utilizada a espectroscopia de infravermelho. Esta técnica, através da razão entre a intensidade de luz incidente e transmitida, permite caracterizar os grupos funcionais característicos das substâncias.

Para facilitar a identificação dos espectros da resina líquida, foi realizada a separação dos componentes da resina em solução, em álcool isopropílico (2-propanol), formando duas fases, uma solúvel e outra insolúvel. A mistura foi centrifugada, sendo adicionado mais álcool isopropílico na fase insolúvel, para solubilizar os componentes remanescentes miscíveis neste solvente. Essas etapas foram repetidas cinco vezes. O solvente foi eliminado da fase insolúvel, por evaporação sob vácuo e a fase solúvel foi concentrada em banho-maria. Estas etapas estão esquematizadas na Figura 27.

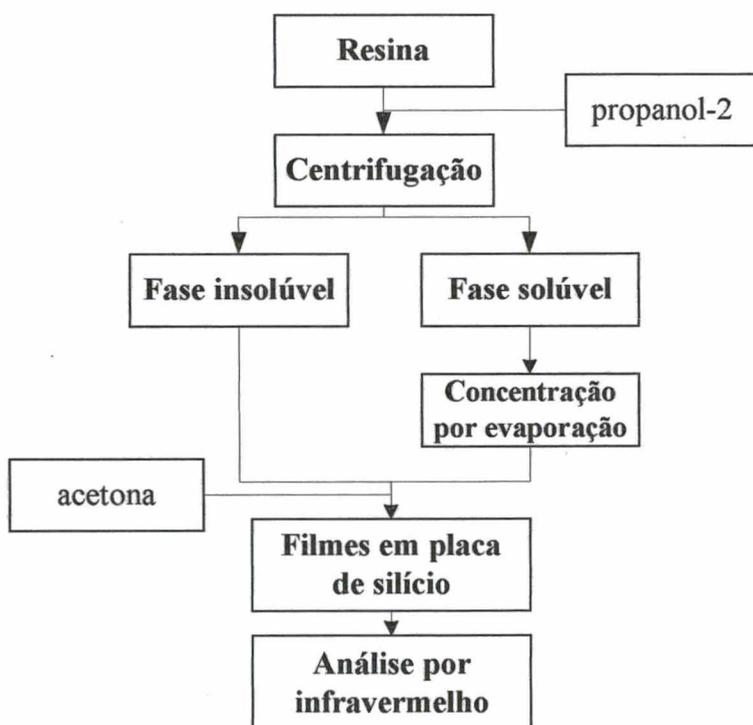


Figura 27 - Esquema das etapas da separação dos componentes da resina

As amostras para obtenção dos espectros de infravermelho foram preparadas a partir de filmes das frações líquida e sólida em placas de silício. Para tanto, foram inicialmente preparadas soluções destas frações em acetona, espalhadas nas placas de silício e evaporado o solvente sob vácuo.

Foi utilizado espectrofotômetro Bomem e os espectros obtidos à temperatura ambiente com resolução de 4 cm^{-1} . Quando necessário, os espectros de infravermelho dos corpos de prova foram obtidos por refletância mútua, utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer – FT16PC, à temperatura ambiente.

3.2.5 Espectroscopia de UV-visível

Foi realizada a análise espectroscópica da resina líquida em dicloro-metano em um espectrômetro UV-visível HP 8452, entre 200 e 600 nm, para uma concentração de 0,1 g/L. A análise espectroscópica foi conduzida usando uma célula de quartzo com uma espessura de 1 cm.

3.2.6 Análise termogravimétrica [TGA]

Esta técnica permitiu o estudo da degradação térmica da resina e dos corpos de prova construídos por estereolitografia, por meio de uma determinação contínua da massa da amostra em uma termobalança sensível, durante um aquecimento controlado, em atmosfera inerte de nitrogênio ($\text{N}_{2(g)}$). Os parâmetros gerais de análise foram: massa da amostra entre 15 e 20 mg colocadas em uma célula de platina e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Utilizou-se um equipamento Shimadzu TGA-50.

Numa primeira etapa foram realizados os ensaios da resina líquida e dos corpos de prova a verde a partir da temperatura ambiente até 600°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Numa segunda etapa foi realizada a cura isotermicamente da resina líquida, aquecendo o forno até 220°C e deixando a resina, durante cinquenta minutos até que a perda de massa da resina estabilizasse. Em seguida, o equipamento e o material foram resfriados até a temperatura ambiente e foi dado prosseguimento a uma nova corrida desse material

previamente curado, do modo convencional, ou seja, foi aquecido até 600°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.2.7 Calorimetria diferencial de varredura [DSC]

Através desta técnica foi possível avaliar o comportamento térmico da resina fotopolimérica e a eficiência de uma cura térmica. Esta técnica também foi utilizada para avaliar a eficiência de cura nas etapas de fotopolimerização pelo laser e na etapa de pós-cura na câmara de radiação ultravioleta e pós-cura por energia térmica. O esquema da Figura 28 exemplifica melhor as etapas realizadas.

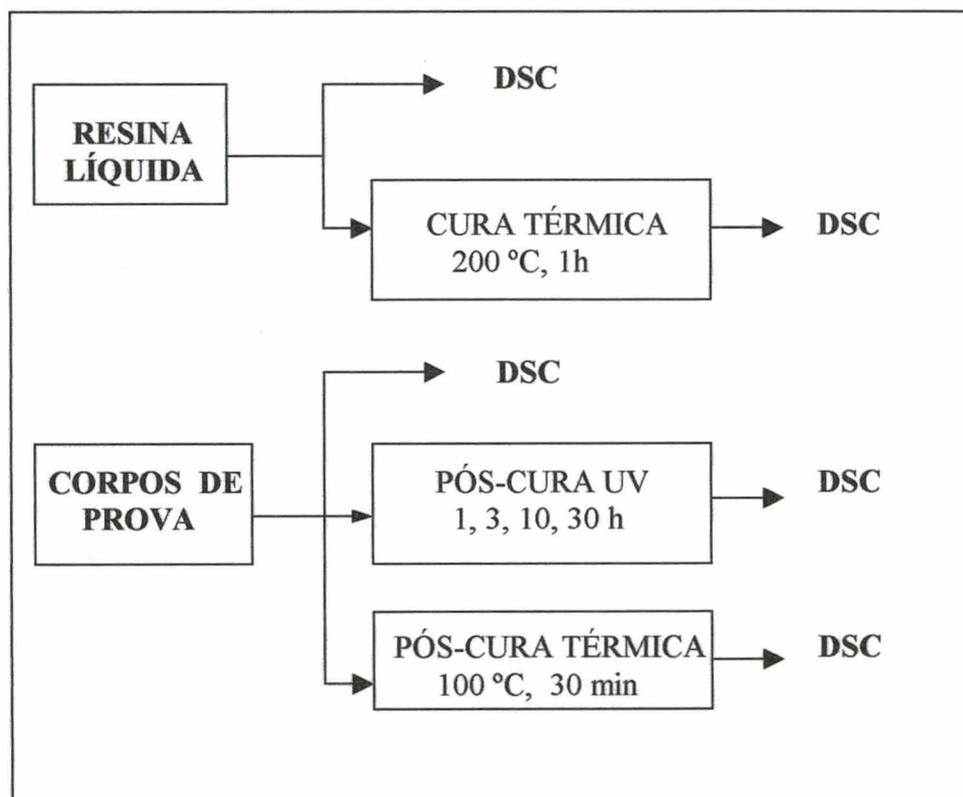


Figura 28 – Esquema representativo das etapas de preparação da resina líquida e dos corpos de prova para o ensaio de DSC

Foi realizada a análise da resina líquida, da resina curada com calor e de corpos de prova construídos pelo processo de estereolitografia, sendo que alguns não passaram por nenhuma etapa de pós-cura e outros passaram pela pós-cura com radiações ultravioleta ou pela pós-cura térmica.

A cura da resina líquida por calor foi realizada colocando-se da ordem de 8 a 9 mg da resina em uma célula de alumínio (a mesma utilizada nos ensaios de DSC) e deixada em um forno elétrico com temperatura homogeneizada de 200 °C durante 1 hora. Em seguida foi avaliada a energia restante para o término do processo de cura, pelo ensaio de DSC a partir da temperatura ambiente até 400 °C.

Corpos de prova foram construídos em formato cilíndrico e com dimensões diferenciadas e classificados em três séries, como mostrados na Tabela 4 e na Figura 29. Esses corpos de prova passaram por uma etapa de pós-processamento, sendo os suportes retirados manualmente e lavados por imersão em álcool isopropílico, para retirada do excesso de resina líquida. Não houve operações posteriores de acabamento superficial. Os corpos de prova com especificações definidas, denotadas por 1ª, 2ª e 3ª série, foram mantidos em recipiente escuro e submetidas à diferentes tempos de pós-cura (1, 3, 10 e 30 horas), na câmara de radiação ultravioleta.

Tabela 4 – Dimensões dos corpos de provas construídos na máquina de estereolitografia

| 1ª série | | | 2ª série | | | 3ª série | | |
|---|-----------------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------|---------|
| Área externa, (A_e) (mm^2) | Volume, (V) (mm^3) | A_e/V | Área externa, A_e (mm^2) | Volume, V (mm^3) | A_e/V | Área externa, A_e (mm^2) | Volume, V (mm^3) | A_e/V |
| 57,8 | 10,9 | 5,26 | 57,5 | 17,0 | 3,39 | 38,0 | 7,2 | 5,26 |

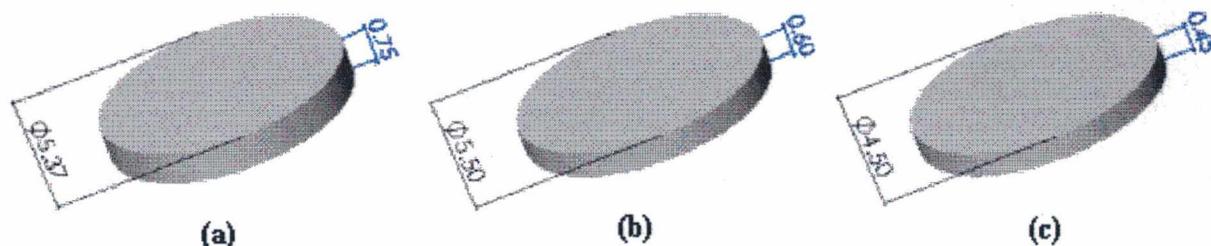


Figura 29 - Esquema representativo das dimensões dos corpos de prova, onde “a” representa os corpos de prova da 1ª série, “b” os da 2ª série e “c” os da 3ª série.

Nas análises de DSC dos corpos de prova foram realizadas corridas a partir da temperatura ambiente até 200 °C, e as massas das amostras variaram entre 7,70 e 19,80 mg.

Para a pós-cura térmica foi utilizado um corpo de prova da segunda série que não passou pela etapa de pós-cura com UV. Esse corpo foi submetido a uma cura térmica no DSC durante 30 min a uma temperatura de 100 °C. Em seguida foi resfriado até a temperatura ambiente e realizada a varredura normal de DSC da temperatura ambiente até 200 °C.

Todos os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento Shimadzu DSC 50, com taxa de aquecimento de 10°C/min e sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras foram adequadamente acondicionadas em células de alumínio.

3.2.8 Análise termomecânica [TMA]

Foram determinados através de análise termomecânica (TMA) os coeficientes de expansão térmica linear dos seguintes corpos de prova construídos na máquina de estereolitografia: i) cinco corpos que não passaram pela etapa de pós-cura; ii) cinco que passaram pelo processo de pós-cura durante 30 horas na câmara de radiação ultravioleta; e iii) três corpos de prova que além de passarem por uma pós-cura em 30 horas com UV, também foram pós-curados termicamente durante 16 minutos (de 30 a 110 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min).

Foi utilizado um equipamento Shimadzu TMA-50, operando da temperatura ambiente até 100 °C, a uma taxa de 5 °C/min. Os ensaios ocorreram em atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de 25 ml/min). Os corpos de prova possuíam 10 mm de comprimento e 1,65 mm² de área de seção transversal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Teste de solubilidade

A resina foi adicionada a diferentes solventes orgânicos e avaliada a sua solubilidade, conforme relação apresentada na Tabela 5. Através deste teste foi possível relacionar diferentes solventes para a resina não curada.

Tabela 5 - Solubilidade da resina Somos[®] 7110 em diferentes solventes

| Solventes | Massa da resina solúvel (g), a partir da adição de 250 g em 1 litro de solvente |
|----------------------------------|---|
| Água | 012 |
| Clorofórmio | 027 |
| Propanol-2 (álcool isopropílico) | 232 |
| Etanol | 234 |
| Metanol | 238 |
| Acetonitrila | 241 |
| Metil etil-cetona | 250 |
| Dimetil sulfóxido | 250 |
| Dicloroetano-1,2 | 250 |
| Acetato de etila | 250 |
| Acetona | 250 |

Dentre os solventes utilizados, a Tabela 5 mostra que a acetona, o acetato de etila, o dicloroetano-1,2; o dimetil sulfóxido e o metil etil-cetona são os melhores para a dissolução da resina líquida. A acetonitrila, metanol, etanol, e o álcool isopropílico também são bons solventes apesar da resina não ter sido totalmente dissolvida. A água e o clorofórmio não são bons solventes, pois dissolveram uma quantidade muito pequena da resina como pode ser visto na Tabela (12 e 27g, respectivamente). Porém, para limpezas de peças construídas com essa resina é necessário levar em conta a solubilidade da resina polimerizada, e para isso é necessário ser feito um estudo mais aprofundado.

4.2 Medida de densidade

A Tabela 6 mostra os valores médios das densidades (ρ) da resina líquida e da resina após o processo de cura com laser, à temperatura de 25 °C. O valor experimental da densidade da resina líquida concorda com o valor fornecido pelo fabricante [27]. O aumento da densidade da resina após o processo de cura está relacionado com a reticulação devido à formação de ligações cruzadas entre os grupos funcionais, quando ocorre a abertura do anel epóxi e da dupla ligação do acrilato. Em alguns casos, a formação dessas ligações cruzadas provoca o surgimento de tensões internas que podem ser as responsáveis pelas trincas que surgem em objetos construídos pelo processo de estereolitografia. [24]

Tabela 6 - Densidade da resina Somos[®] 7110 antes e após a cura com laser na máquina de estereolitografia

| Estado da resina | ρ (experimental) (g.cm ⁻³) | ρ (fornecida fabricante) (g.cm ⁻³) |
|------------------|---|---|
| líquida | 1,12 ± 0,01 | ~1,13 |
| curada | 1,17 ± 0,02 | - |

4.3 Espectroscopia de infravermelho

Com a espectroscopia de infravermelho foi possível identificar os principais componentes na resina líquida antes e após a cura. Conforme descrito na parte experimental, álcool isopropílico foi adicionado à resina líquida, resultando numa parte insolúvel e outra solúvel. A Figura 30 apresenta o espectro infravermelho, ou seja, uma curva da absorvância em função do inverso do comprimento de onda, denotado por número de onda, para as amostras da resina líquida e as frações solúvel e insolúvel em álcool isopropílico. Absorvância por definição corresponde ao logaritmo da razão da intensidade de luz transmitida pela intensidade de luz incidente, sendo diretamente proporcional à absorvidade molar e espessura da amostra. A Tabela 7 relaciona as principais bandas com os números de onda indicando o tipo de vibração e o grupo funcional correspondente [33, 34]. A banda larga na faixa de 3500 cm⁻¹ é devido ao

estiramento da hidroxila, em consequência da presença de polioli. Em torno de 1723, 1619 e 1394 aparecem as bandas que representam os grupos funcionais que estão presente na molécula de acrilato. As fases solúveis e não solúveis da resina não foram devidamente purificadas, mas é possível identificar nitidamente as bandas a 801 e 905 cm^{-1} devido ao grupo epóxi.

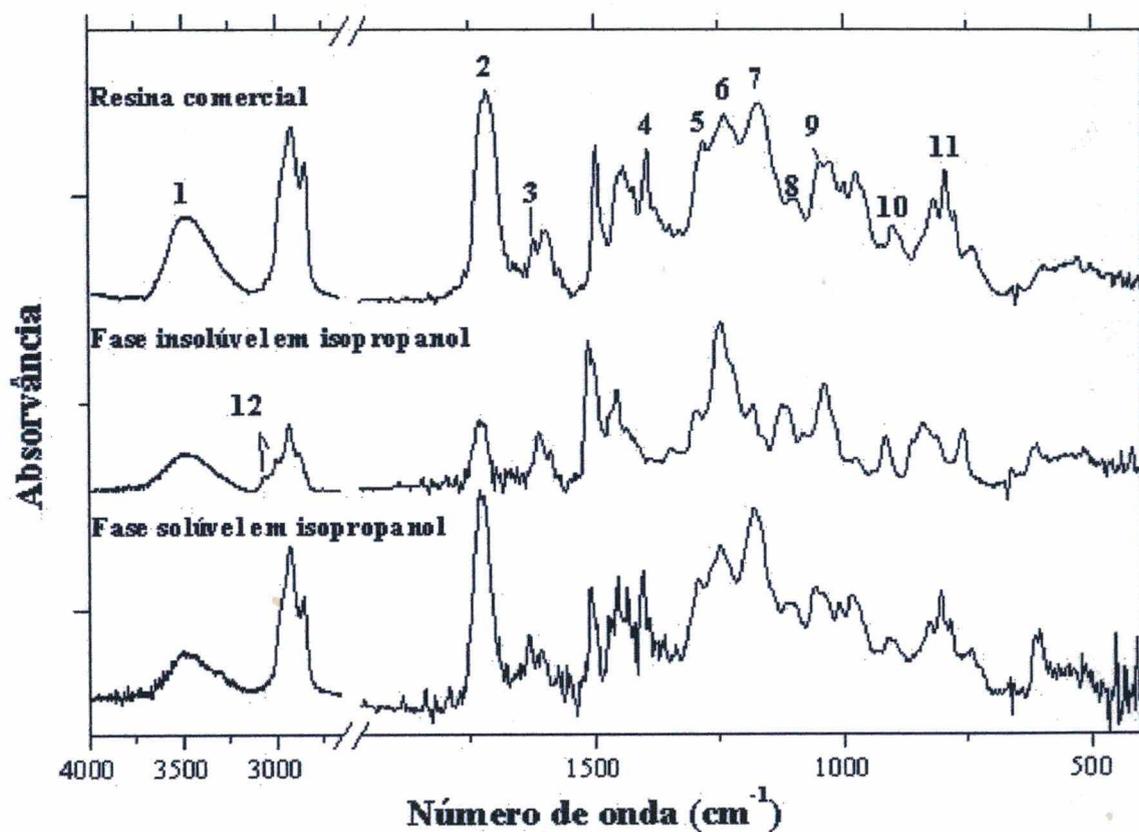
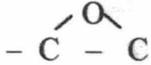


Figura 30 – Espectros de infravermelho para a resina líquida e as fases separadas

Tabela 7 – Bandas características do Infravermelho, segundo a Figura 30

| Bandas* | Número de onda (cm ⁻¹) | Vibração |
|---------|------------------------------------|---|
| 1 | 3495 | estiramento –OH |
| 2 | 1723 | estiramento C(C=O)–O |
| 3 | 1619 | estiramento CH=CH ₂ |
| 4 | 1394 | deformação =CH |
| 5 | 1281 | deformação –OH de um álcool primário ou secundário |
| 6 | 1243 | estiramento simétrico do epóxi:  |
| 7 | 1170 | ligação =C–O–C– de um éter aromático |
| 8 | 1110 | estiramento –C–O do –C–OH do álcool secundário e terciário |
| 9 | 1050 | estiramento –C–O do –C–OH de álcool primário |
| 10 | 905 | estiramento –C–O–C– do epóxido trans |
| 11 | 801 | estiramento –C–O–C– do epóxido cis |
| 12 | 3060; 3000 | deformação axial de –CH aromático |

* Bandas do espectro mostrado na Figura 30

A Figura 31 mostra o espectro de infravermelho expandido na faixa de 700 a 1000 cm⁻¹. A partir da deconvolução desta parte do espectro, utilizando o programa Microcal Origin por ajuste de curvas de Lorentz, foi permitido caracterizar as bandas do epóxi em torno de 900 e 800 cm⁻¹, representadas em negrito.

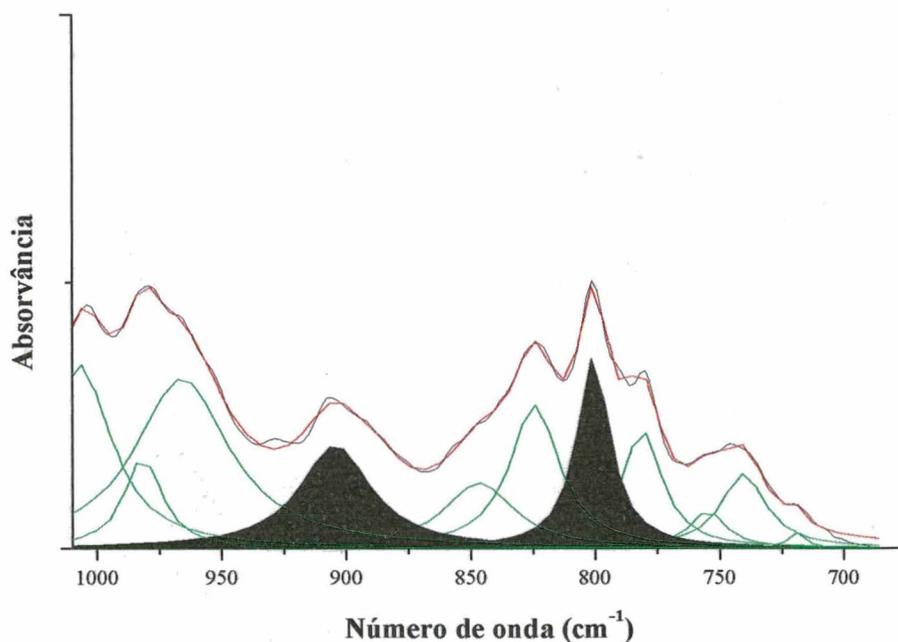


Figura 31 - Espectro infravermelho da resina líquida, mostrando em negrito as bandas características do grupo do epóxi.

A abertura deste grupo epóxi, formado por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio, induz a reticulação da cadeia polimérica modificando as propriedades macroscópicas da resina líquida. Este efeito pode ser observado comparando-se o espectro infravermelho da resina líquida e da resina curada com o laser (Figura 32). As bandas características do anel do epóxi (6) e da hidroxila (1 e 4) e das duplas ligações entre os átomos do acrilato apresentaram a redução da intensidade das bandas (2 e 3), provavelmente devido à diminuição de sua concentração que ocorre quando há formação de ligações cruzadas. O aumento da banda em 1064 cm^{-1} (5) é devido ao surgimento de grupos éteres que se formam durante a abertura do anel epóxi.

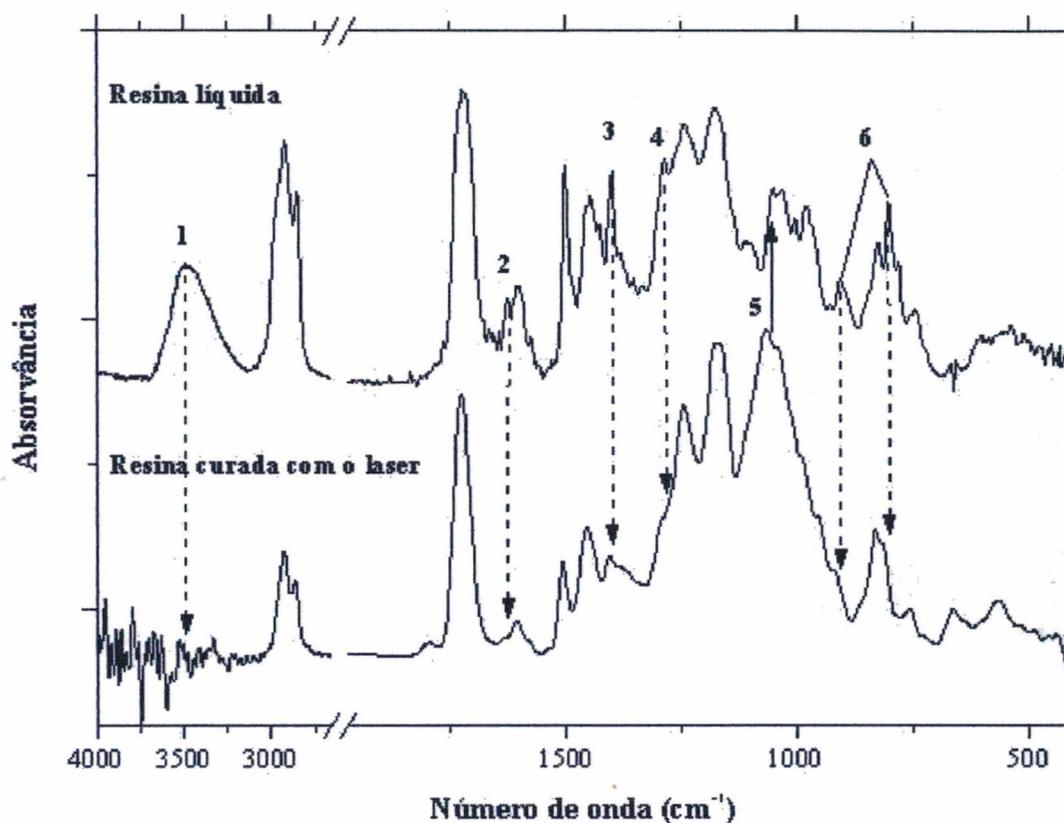


Figura 32 – Espectros de infravermelho da resina líquida e da resina curada com laser.

O espectro de infravermelho da resina curada também foi expandido na faixa de 700 a 1000 cm^{-1} (Figura 33). A deconvolução desta parte do espectro, utilizando o programa Microcal Origin por ajuste de curvas de Lorentz, mostra a redução das bandas devido ao grupo epóxi. Estas bandas aparecem na área em negrito da Figura 33, e comparando-as com a deconvolução do espectro da resina líquida (Figura 31) verifica-se uma redução proporcional de aproximadamente 66% da área dessas bandas (Tabela 8).

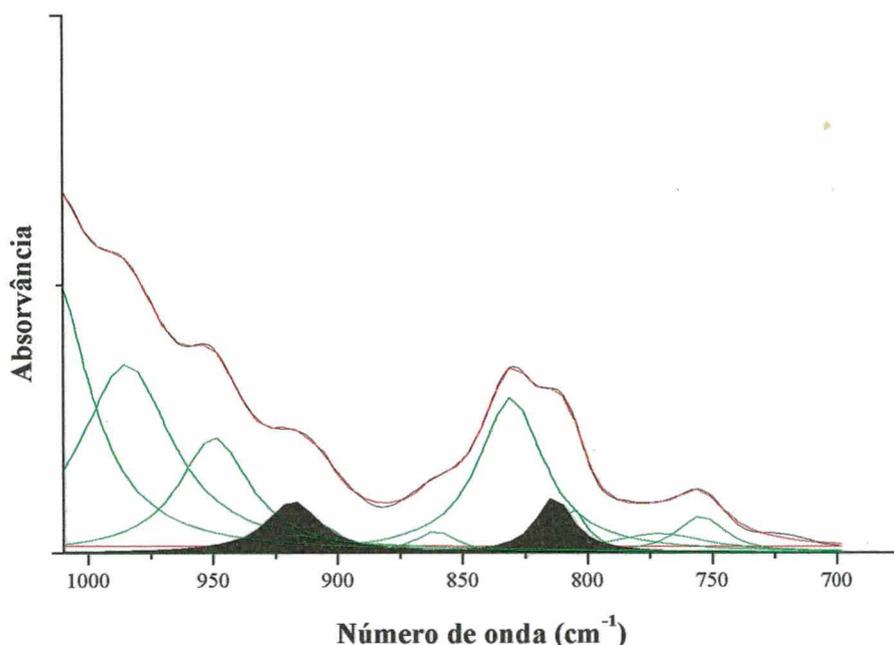


Figura 33 - Espectro infravermelho da resina após o processo de cura, mostrando em negrito as bandas características do grupo do epóxi.

Tabela 8 - Áreas das bandas devido ao grupo funcional epóxi

| Resina líquida | | Resina curada | | Redução da área (%) |
|----------------------------|----------|----------------------------|----------|---------------------|
| Bandas (cm ⁻¹) | Área (%) | Bandas (cm ⁻¹) | Área (%) | |
| 800,7 | 11,0 | 813,0 | 3,8 | 66 |
| 904,4 | 9,5 | 917,6 | 3,2 | 66 |

A Figura 34 apresenta diferentes espectros de infravermelho de corpos de prova mantidos no forno de ultravioleta a tempos de 0, 1, 3, 10 e 30 horas, respectivamente. É possível acompanhar as alterações que ocorrem devido ao processo de pós-cura na câmara de radiações ultravioleta. Os espectros foram normalizados para o pico que se encontra a aproximadamente 1725 cm⁻¹, que representa o estiramento C(C=O)-O do acrilato, em função deste não participar de nenhuma reação, sendo sua composição a mesma em todos os corpos de prova. Não ocorreu deslocamento das bandas correspondentes aos diferentes grupos funcionais presentes, para todos os corpos de prova, sugerindo uma homogeneidade com relação à composição. Este resultado era de se esperar, pois o infravermelho foi feito na superfície dos corpos de prova, onde a diferença

da composição deve ser menor do que no interior do material devido à baixa penetração da radiação UV.

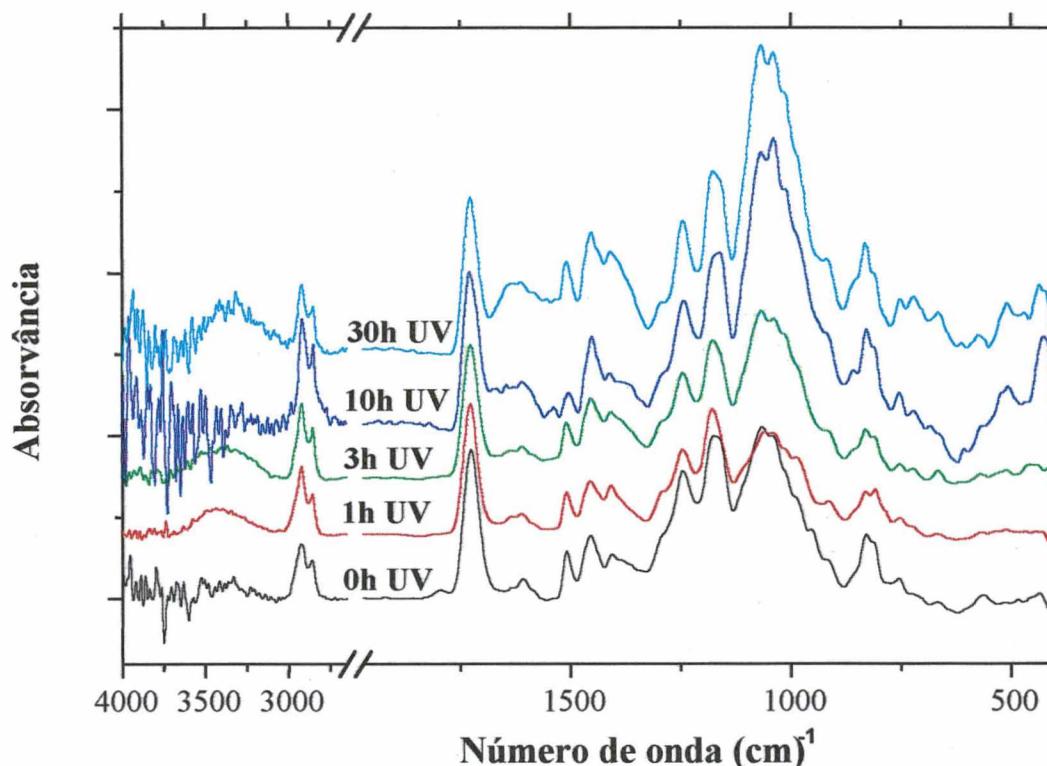


Figura 34 - Espectros de infravermelhos dos corpos de prova formados pela cura com laser e pós-curados na câmara de radiações ultravioletas

Independentemente que todas as amostras apresentem os mesmos grupos funcionais, não significa que as quantidades de cada espécie sejam as mesmas. As diferenças na intensidade da absorvância, comparadas com outras bandas do mesmo espectro, mostram que há quantidades diferentes de alguns tipos de grupos. A redução da intensidade das bandas com o aumento do tempo de pós-cura é devido à formação de novas ligações químicas que estão surgindo, à medida que o tempo de exposição do corpo de prova às radiações ultravioleta é maior. É possível observar esta situação na Figura 34, onde o aumento da intensidade da banda ocorre no intervalo de 1070-1060 cm^{-1} , o qual já foi citado anteriormente e representa a formação de éteres.

4.4 Espectroscopia de UV-visível

O espectro de ultravioleta, apresentado na Figura 35, indica uma estrutura de duplas ligações conjugadas, devido à presença da banda em 235 nm. Como o espectro de infravermelho da resina apresenta a existência de carbonila (C=O) e não apresenta indicações da presença de compostos aromáticos (CH em número de ondas $> 3000\text{ cm}^{-1}$), e nem OH depois de curada (em 3500 cm^{-1}), sugere-se que a estrutura conjugada é derivada do éster do ácido acrílico concordando com as informações do fabricante. A banda em 280 nm do espectro de UV-visível da resina líquida deve ser a indicação da presença do iniciador do processo de cura. Segundo SEGUROLA [35], a formação de ligações cruzadas por cura UV está associada com a excitação das transições $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$ no fotoiniciador (ou combinação destas transições) e ocorrem entre 250 e 400 nm.

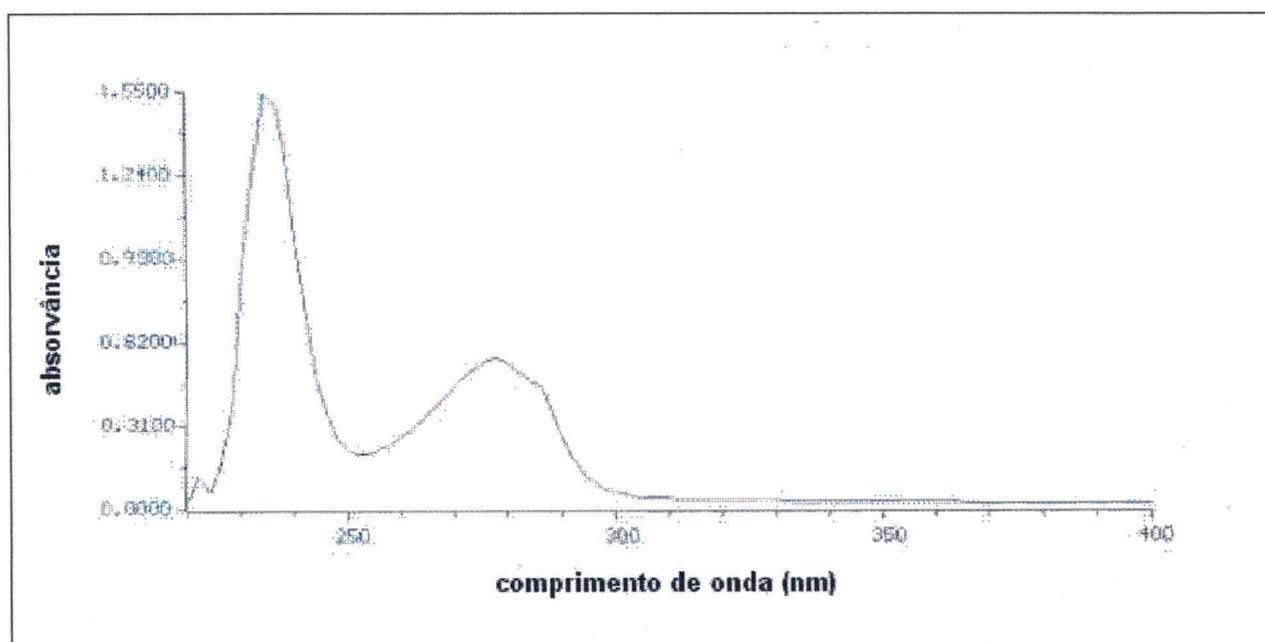


Figura 35 – Espectro de absorção UV-visível da resina Somos[®] 7110 em dicloro-metano

Para derivados do éster do ácido acrílico, segundo as regras de Woodward [33], para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ tem-se o valor base 208 nm, acrescido de 18 nm devido substituição em δ (cadeia do oligômero), o que resulta em um valor de 226 nm para o $\lambda_{\text{máx}}$. O comprimento de onda do $\lambda_{\text{máx}}$ para a solução da resina em dicloro-metano (CH_2Cl_2) foi 235 nm, isto indicaria a presença de um outro substituinte em δ ou α o que adicionaria mais 10 nm no valor calculado

($226 + 10 = 236$ nm). A confirmação desta proposta como, por exemplo, a presença do éster do ácido metacrílico, poderia ser realizada por outra técnica como RMN de H^1 ou C^{13} .

A banda menos interna (280 nm na Figura 35), está provavelmente relacionada com a transição $n \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado, podendo ainda ocultar a presença de uma banda de absorção do iniciador, que esteja presente em pequena quantidade ou possuir pequena absorvidade na região de radiação do laser (325 nm).

4.5 Análise termogravimétrica [TGA]

As curvas obtidas através da análise termogravimétrica (TGA) tanto para a resina líquida quanto para a resina curada são apresentadas na Figura 36. A curva de perda de massa em função da temperatura para a resina líquida mostra dois estágios diferentes de decomposição, provavelmente devido à presença de componentes com composição e massa molar distintas. Um único estágio de decomposição ocorre para a amostra de resina que sofreu reticulação, após a cura com o laser. Para as duas condições da resina analisada, em torno de 10% da massa remanescente no final da análise foram resíduos não voláteis da decomposição ou componentes inorgânicos da resina líquida.

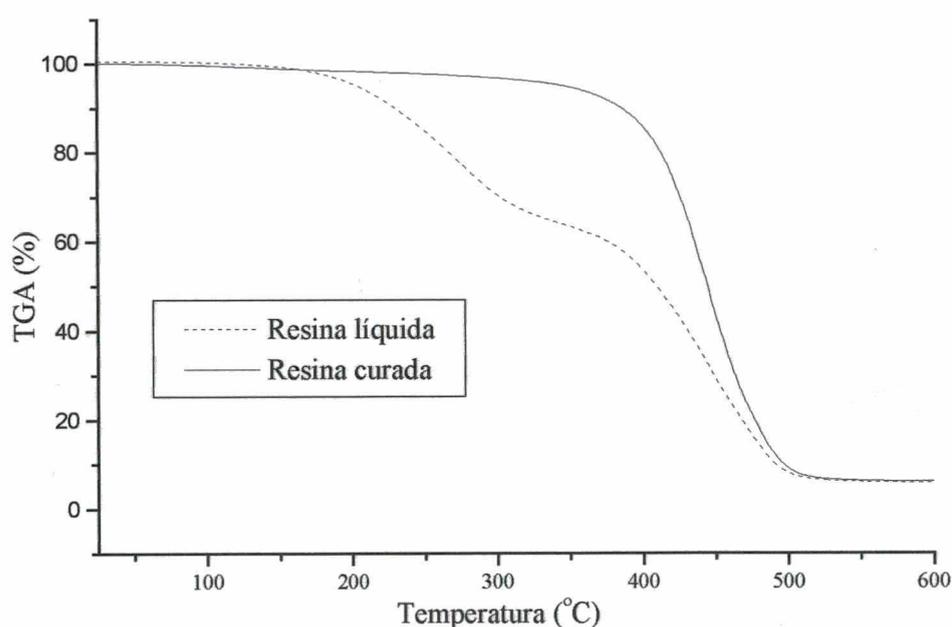


Figura 36 - Curvas de TGA para a resina líquida e a curada

A derivada primeira das curvas de TGA em função da temperatura permite avaliar a temperatura correspondente ao ponto médio da faixa de decomposição. Assim, a Figura 37 mostra que a aproximadamente 443 °C ocorre a decomposição de uma fração da resina líquida e de toda a resina reticulada. Este fato sugere que após o processo de reticulação, os componentes com massa molar pequena são constituintes da macromolécula reticulada.

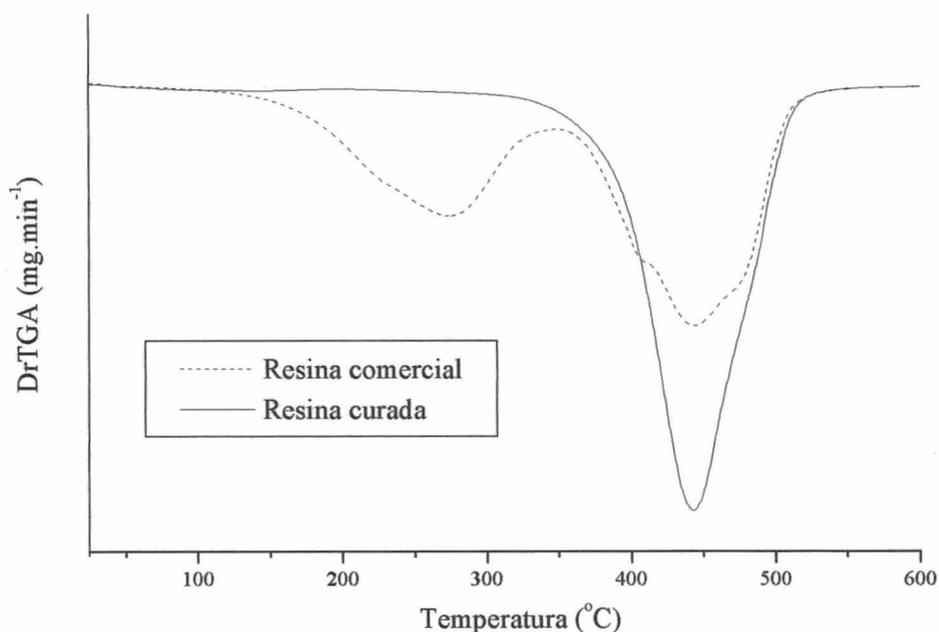


Figura 37 - Derivada primeira das curvas de TGA para a resina líquida e curada

Mantendo-se a resina líquida à temperatura de 220 $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 50 minutos, ocorreu a redução de aproximadamente 20% da massa inicial, conforme mostrado na Figura 38. Valor este levemente inferior ao valor de 35%, verificado no experimento de TGA, quando houve o aquecimento a partir da temperatura ambiente até 600 $^{\circ}\text{C}$. A curva de TGA, para a amostra que foi mantida à temperatura constante de 220 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 39), não mostrou temperatura de decomposição na faixa de 270 $^{\circ}\text{C}$, sugerindo que uma pequena percentagem pode ter participado da reticulação.

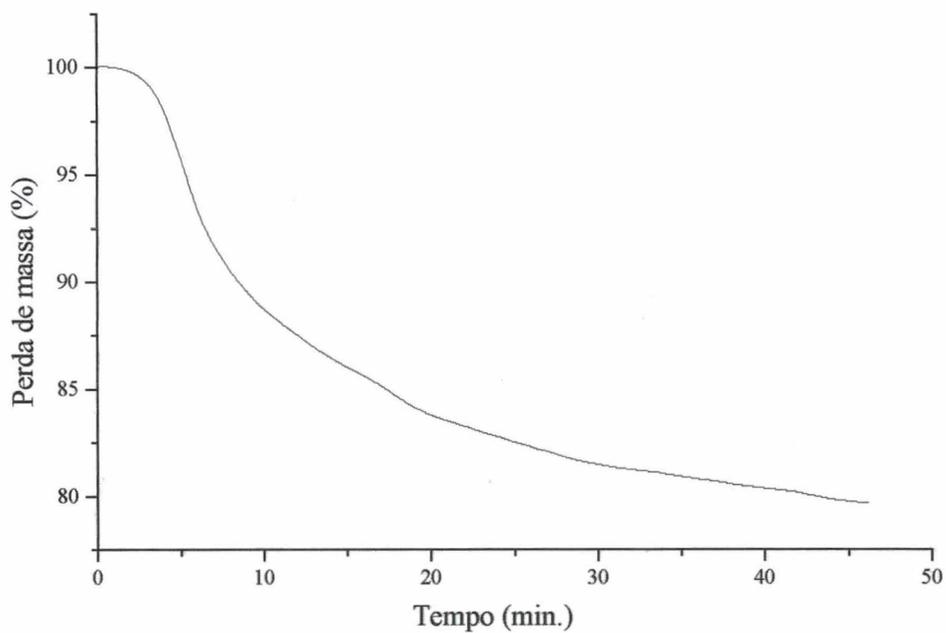


Figura 38 – Cura isotérmica da resina líquida realizada no TGA

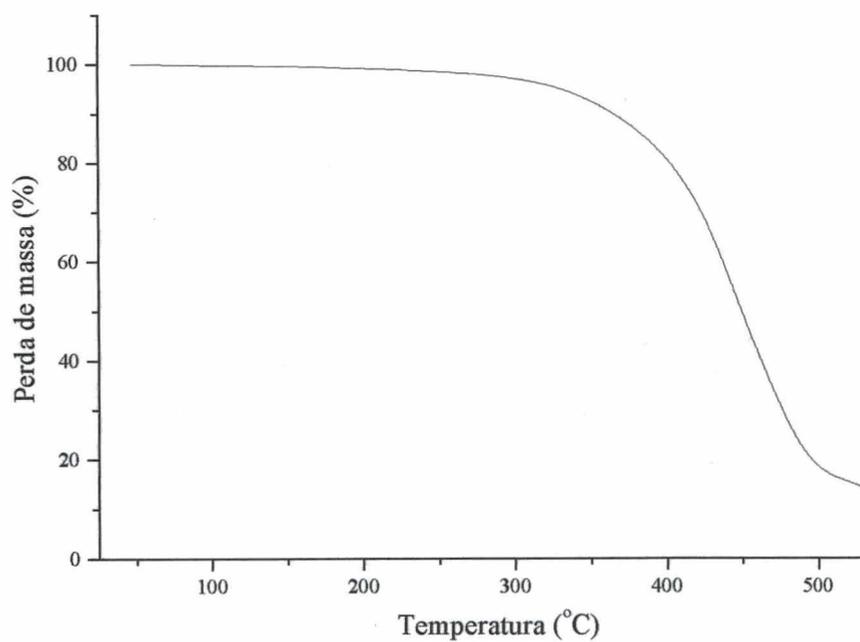


Figura 39 – Curva de TGA da resina que passou pela cura isotérmica

4.6 Calorimetria diferencial de varredura [DSC]

4.6.1 Resina líquida

Observaram-se vários picos exotérmicos em duas regiões distintas. Uma primeira região com dois picos situados em torno de 165 e 195 °C e uma segunda região de 260 a 420°C, com um pico largo em 282°C, um pico fino que se divide em três pequenos picos em 326, 342 e 355°C, e um último pico pequeno em 416°C (Figura 40). Este resultado mostra que a cura térmica é um processo bastante complexo envolvendo várias reações químicas. A primeira região onde existem os picos exotérmicos em 165 e 195°C ($\Delta H = 0,515$ J/g e 2,02 J/g; respectivamente) parece estar relacionado com a cura propriamente dita da resina. Acima da temperatura de 200 °C, inicia o processo de decomposição da resina.

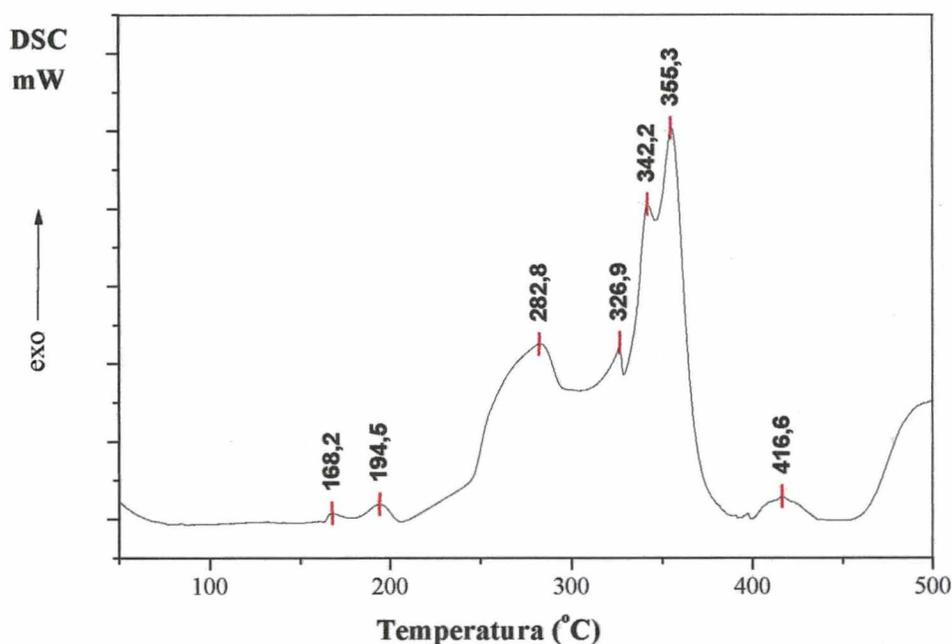


Figura 40 – Termograma da resina líquida Somos® 7110

Os trabalhos de COLTON e BLAIR [2] e CEDORGE [36] indicam que a cura térmica para a resina Somos® 7110 ocorre acima de 200 °C, e quantificam esse grau de cura. Porém, estes trabalhos são questionáveis, pois não foi possível reproduzir o mesmo

comportamento neste trabalho, e como já citado anteriormente, acima dessa temperatura também ocorre decomposição da resina, a qual estaria competindo com um possível processo de cura.

A análise de DSC de um corpo de prova curado termicamente durante 1h a 200°C apresentou picos exotérmicos somente na região de 240 a 380°C, como mostrado na Figura 41, correspondentes a decomposição dos componentes do corpo de prova. O fato de não aparecer um pico a temperaturas inferiores a 200°C reforça as indicações anteriores de que a cura térmica ocorre a temperaturas inferiores.

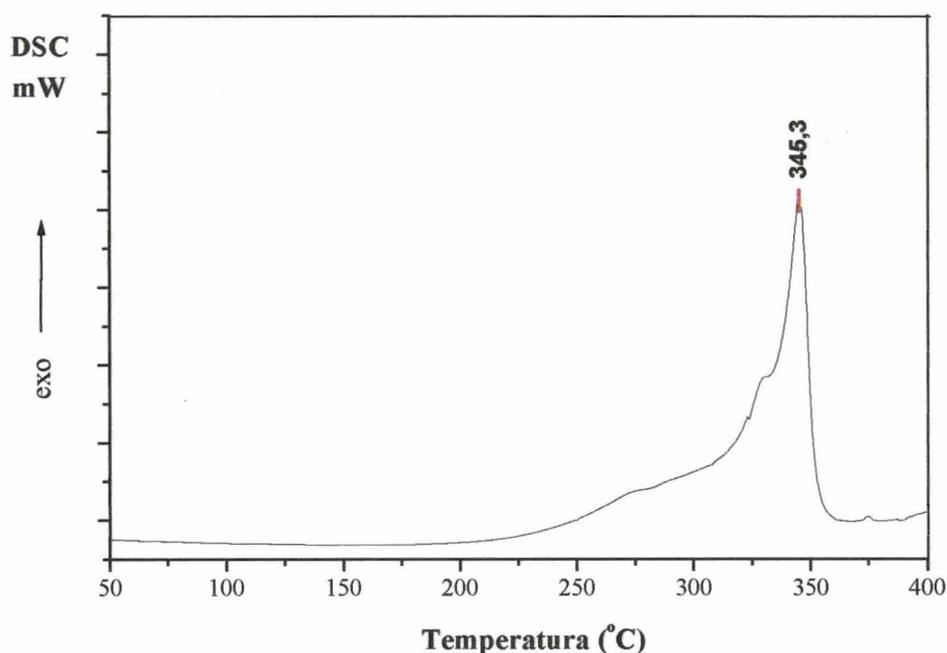


Figura 41 – Termograma da resina Somos[®] 7110, curada termicamente a 200 °C durante 1h

4.6.2 Resina curada pela máquina de estereolitografia

A análise térmica dos corpos de prova construídos pela máquina de estereolitografia, isto é, curados sob a ação do laser, mostrou um comportamento diferente do comportamento da resina líquida, ou mesmo da resina curada termicamente, como pode ser visto na Figura 42. A análise de DSC do corpo construído pela máquina (corpo a verde) mostrou um pico exotérmico largo na região entre 50 e 120 °C, apresentando uma energia de 77,9 J/g, relacionado provavelmente com o processo de cura, pois os corpos de prova a verdes possuem um grau de

cura variando entre 65 e 90 % [2] não tendo sido observada redução de massa nessa faixa de temperatura como foi constatado pelas análises de TGA.

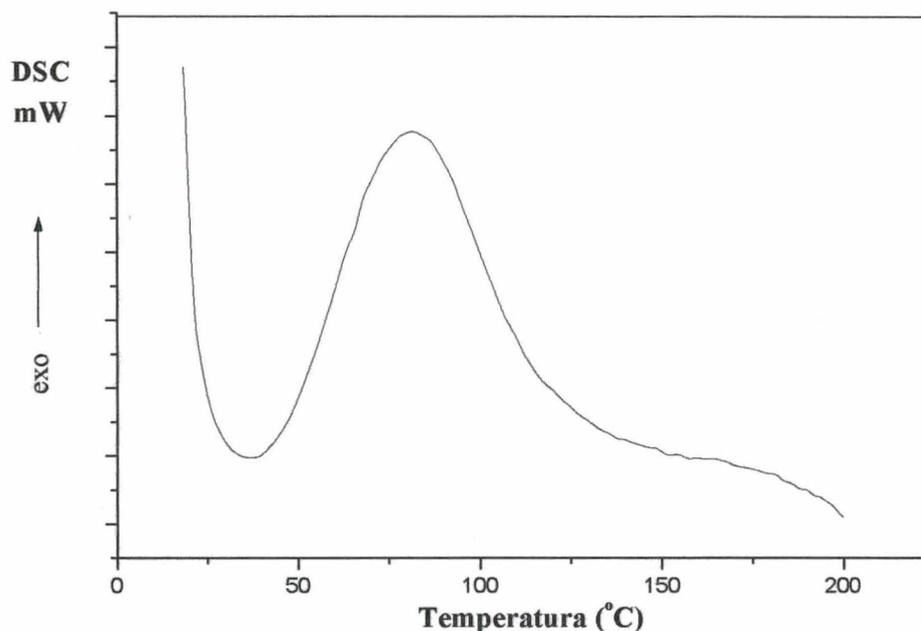


Figura 42 - Termograma de um corpo de prova verde com dimensões definidas como 1^a. série

É importante salientar que as faixas de temperatura e as energias envolvidas neste processo são diferentes das encontradas para a resina líquida e curada termicamente. Os picos exotérmicos encontrados para a cura da resina líquida a temperaturas inferiores a 200 °C, isto é, sem a ocorrência de redução de massa, apresentam energias menores do que os encontrados para a resina curada pela máquina de estereolitografia, fotoquimicamente.

Esses resultados levam a acreditar que a cura térmica e fotoquímica das resinas à base de epóxi como a das resinas à base de acrilatos [25] envolvem provavelmente mecanismos diferenciados, ou seja, as etapas de iniciação são diferentes, podendo ser comprovados realizando análises em equipamentos mais específicos como, por exemplo, um fotocalorímetro.

4.6.3 Resina curada pela estereolitografia e pós-curada com UV

A avaliação da eficiência do processo de cura pelo laser e do processo de pós-cura na câmara de radiação ultravioleta dos corpos de prova de diferentes volumes (conseqüentemente massas) e áreas externas foi analisada por DSC. Através desta técnica obteve-se as energias necessárias ao término da cura desses mesmos corpos de prova. Na Figura 43 encontram-se as curvas de DSC obtidas para os corpos de prova com as dimensões descritas na Tabela 4, como 3ª série, mantidas sob radiação ultravioleta durante 0, 1, 3, 10 e 30 horas. O decréscimo da área da curva com o aumento de tempo de exposição à radiação ultravioleta, mostra uma diminuição de variação de entalpia do processo de cura, sugerindo uma eficiência na etapa de pós-cura. Comportamento análogo foi observado para corpos de prova com as outras relações de volume e de área, descritas na Tabela 4. Os valores de variação de entalpia, para as diferentes séries de corpos de provas, estão relacionados na Tabela 9 e mostrados na Figura 44.

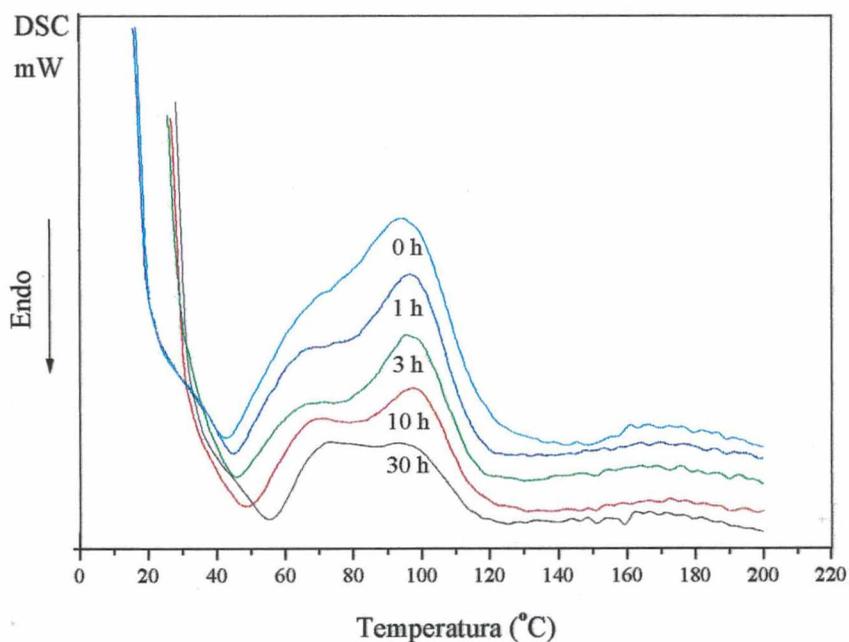


Figura 43 – Curvas de DSC para de corpos de prova da 3ª. série submetidos a diferentes tempos na câmara de radiação ultravioleta

Tabela 9 – Variação de entalpia envolvida no término da cura dos corpos de prova das três séries, extrapolada para um grama de material.

| Tempo de pós-cura (horas) | ΔH (J/g) 1ª série | ΔH (J/g) 2ª série | ΔH (J/g) 3ª série |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0 | 4823.8 | 6663.0 | 3864.6 |
| 1 | 4122.8 | 4361.2 | 3355.9 |
| 3 | 3684.4 | 3955.8 | 1929.8 |
| 10 | 2982.5 | 2902.3 | 1978.5 |
| 30 | 2398.2 | 2107.1 | 1576.3 |

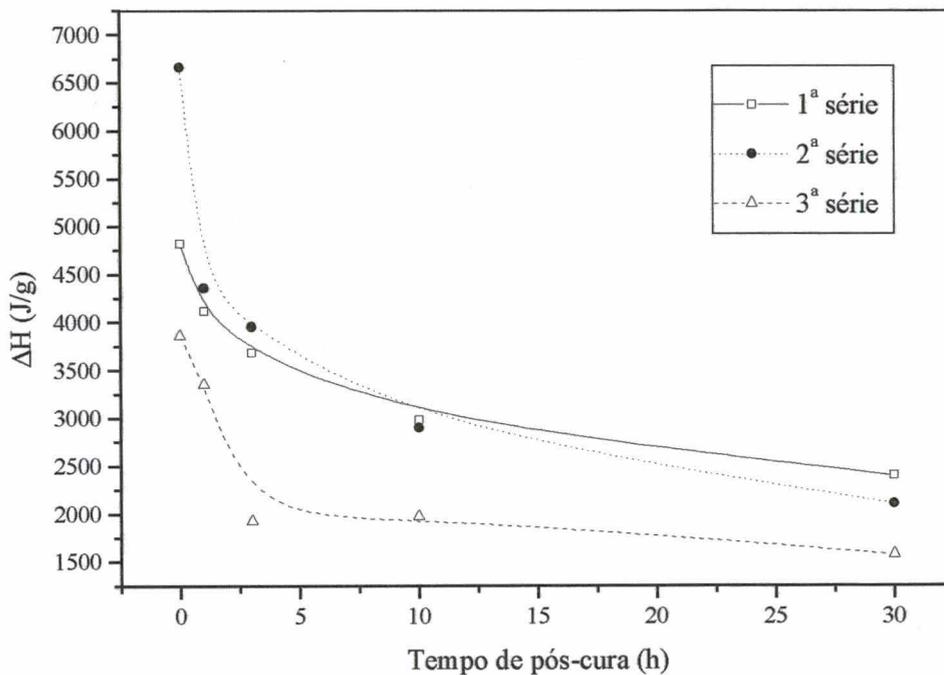


Figura 44 – Variação da entalpia envolvida no término de cura dos corpos de prova, para as três séries

Comparando os resultados dos corpos de prova, é possível observar que a velocidade de pós-cura é maior para os corpos de prova da 3ª série, que apresentam menores volumes. Isto pode ocorrer devido ao fato dos corpos de prova com volumes menores possuírem menor massa. Este fato pode ser observado comparando os resultados da 3ª série com os da 1ª, onde ambos apresentam a mesma relação área externa/volume, com a diferença que os corpos de prova da 1ª série apresentam o raio cilíndrico maior e mesma área superficial.

Para corpos de prova com área externa de $38,0 \text{ mm}^2$ e volume de $7,2 \text{ mm}^3$ (3ª série) a redução na variação de entalpia máxima de 50% foi obtida para 3 horas de exposição na câmara

de radiação ultravioleta. O processo de pós-cura também está relacionado com as dimensões do corpo de prova.

Através desse estudo ficou comprovado que o volume e por conseqüência a massa, pois os corpos são maciços, são fatores mais importantes que a área externa dos corpos de prova. Isso fica claro quando analisamos a influência do tempo de pós-cura na energia necessária para o término da cura para os corpos de prova da 1ª série e 2ª série, onde ambas apresentam a mesma área externa, mas diferentes taxas de pós-cura. A 2ª série apresenta corpos de prova com maior volume e, conseqüentemente, uma menor taxa de pós-cura durante as primeiras horas, quando comparada com as demais séries.

Para todos os corpos de prova estudados, tempos longos sob ação da radiação ultravioleta não modificaram significamente o grau de cura das peças.

4.6.4 Resina curada pela estereolitografia e pós-curada com calor

Foi observada bastante eficiência na pós-cura isotérmica, 30 minutos a 100 °C. Nas curvas obtidas para análise térmica por DSC não foram observados picos exotérmicos na região entre 50 e 120 °C, como os observados para os corpos de prova a verdes e pós-curados por UV, como pode ser observado na Figura 45.

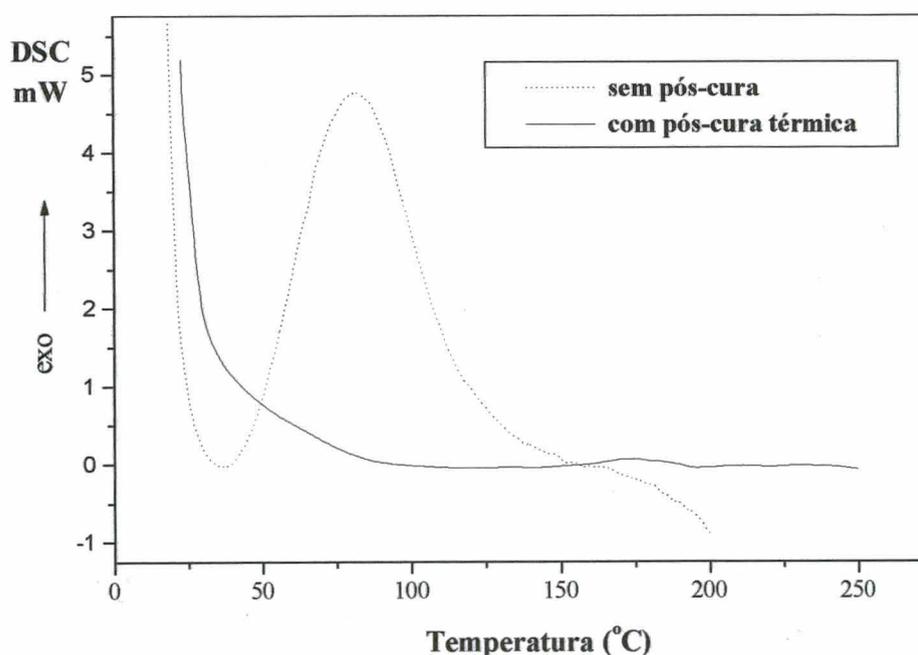


Figura 45 – Curvas de DSC para um corpo de prova a verde e um curado isotermicamente

A ampliação do termograma DSC (Figura 46) da resina pós-curada termicamente revelou a existência de pequenos picos exotérmicos a partir de 150 °C, que podem estar relacionados com o processo de degradação e redução de massa da resina.

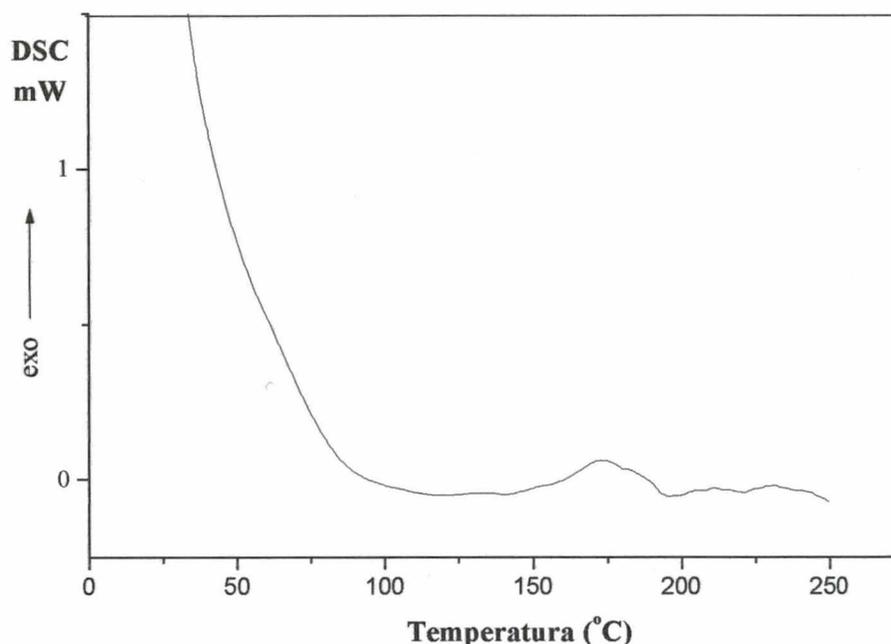


Figura 46 – Ampliação do termograma do corpo de prova curado isotermicamente

4.7 Análise termomecânica [TMA]

Nos estudos de dilatação, os corpos a verde apresentaram a tendência de se contrair quando aquecidos a partir da temperatura ambiente até 60 °C, como pode ser visto na Figura 47. Essa contração é suave até aproximadamente 53 °C e se torna bastante acentuada a partir dessa temperatura formando uma concavidade bem evidente que fica entre 53 e 65 °C. Essa contração é devido à cura térmica que está ocorrendo nessa faixa de temperatura (Figura 45).

A partir de 60 °C o corpo de prova a verde (Figura 47) começa a se expandir consideravelmente até 75 °C, devido a passagem pela temperatura de transição vítrea da resina em torno de 60 °C. A rápida expansão a partir de 60 °C indica a ocorrência de mudança para um

estado menos ordenado com um significativo aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas.

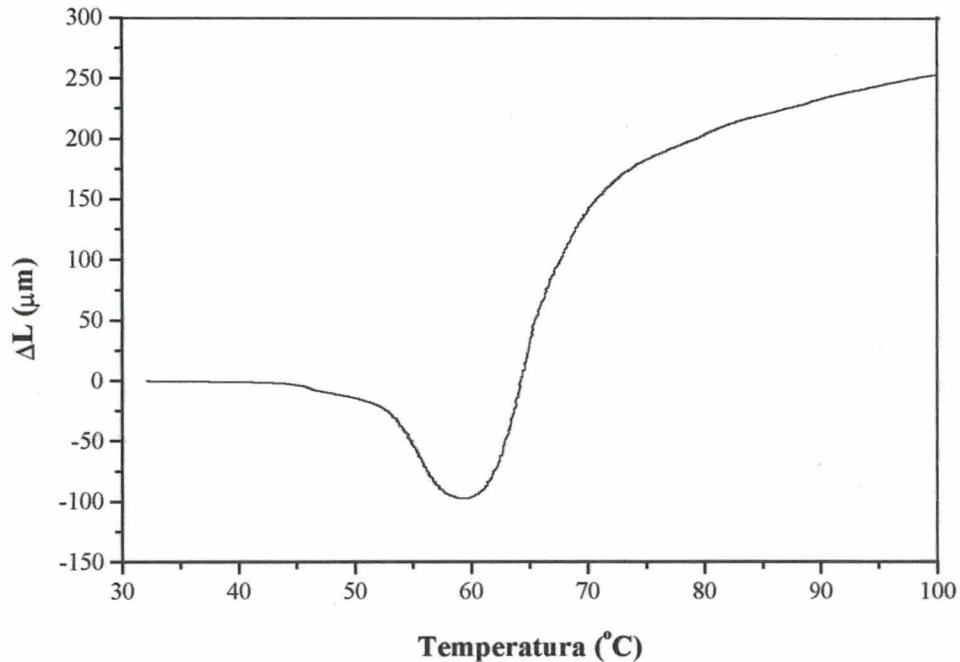


Figura 47 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova a verdes

O valor do coeficiente de dilatação apresentado pelo corpo de prova a verde é bastante elevado até 75 °C. A partir desta temperatura o aumento no volume livre fica mais limitado pelas ligações cruzadas entre as cadeias, acarretando em um coeficiente de dilatação com valores mais baixos como pode ser observado nos valores médios da Tabela 10.

Tabela 10 – Valor médio dos coeficientes de dilatação obtidos para os corpos de prova a verdes

| Temperatura (°C) | Coefficiente de dilatação térmica (K ⁻¹) × 10 ⁶ |
|------------------|--|
| 25 - 45 | -0,3 |
| 45 - 60 | -395,4 |
| 60 - 75 | 1872,8 |
| 75 - 100 | 274,5 |

O gráfico do comportamento dimensional em função da temperatura para os corpos de prova pós-curados em UV durante 30 h (Figura 48), apresentou um menor contração em relação aos corpos de prova a verde, pois este se apresenta mais curado. A partir de 55 °C o corpo de prova pós-curado 30 h com UV começa a se expandir consideravelmente até 75 °C, devido à passagem pela temperatura de transição vítrea da resina em torno de 60 °C. O coeficiente de dilatação apresenta valores mais baixos a partir de 75 °C (Tabela 11), como ocorrem para os corpos de prova a verde.

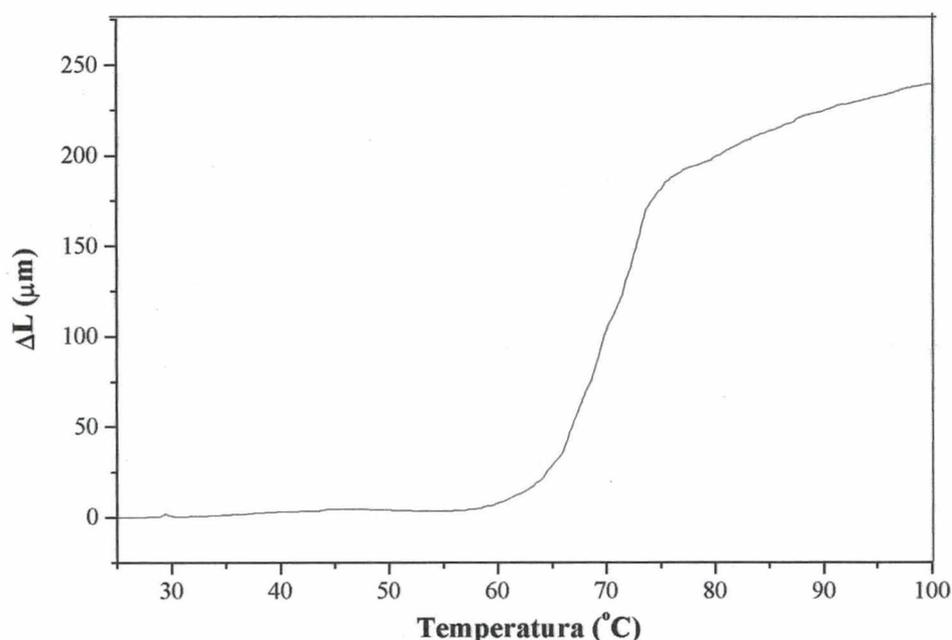


Figura 48 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova pós-curados 30 h em UV

Tabela 11 – Valor médio dos coeficientes de dilatação de corpos de prova pós-curados 30 h com UV

| Temperatura (°C) | Coefficiente de dilatação térmica (K ⁻¹) × 10 ⁶ |
|------------------|--|
| 25 - 45 | 0,2 |
| 45 - 60 | 0,6 |
| 60 - 75 | 767,7 |
| 75 - 100 | 238,2 |

Os corpos de prova pós-curado em UV durante 30 h e termicamente (Figura 48) não apresentaram contração em relação aos corpos de prova a verde e pós-curados somente com UV, pois este se apresenta mais curado que os demais.

O corpo de prova pós-curado em UV durante 30 h e calor se expande consideravelmente entre 45 °C e 75 °C, devido à passagem pela temperatura de transição vítrea da resina em torno de 50 °C.

A aparente diminuição no valor da temperatura de transição vítrea de 60 °C para 50 °C, dos corpos de prova menos curados (corpos de prova a verde e pós-curados 30 h em UV) em relação aos curados por UV e termicamente é, provavelmente, devido à interferência do processo de cura (contração) no perfil de dilatação medido em função da temperatura, o qual provoca um erro na determinação da temperatura de transição vítrea.

O coeficiente de dilatação dos corpos de prova pós-curado em UV durante 30 h e calor apresenta valores mais baixos a partir de 80 °C (Tabela 12), como para os demais corpos de prova tratados de forma distinta.

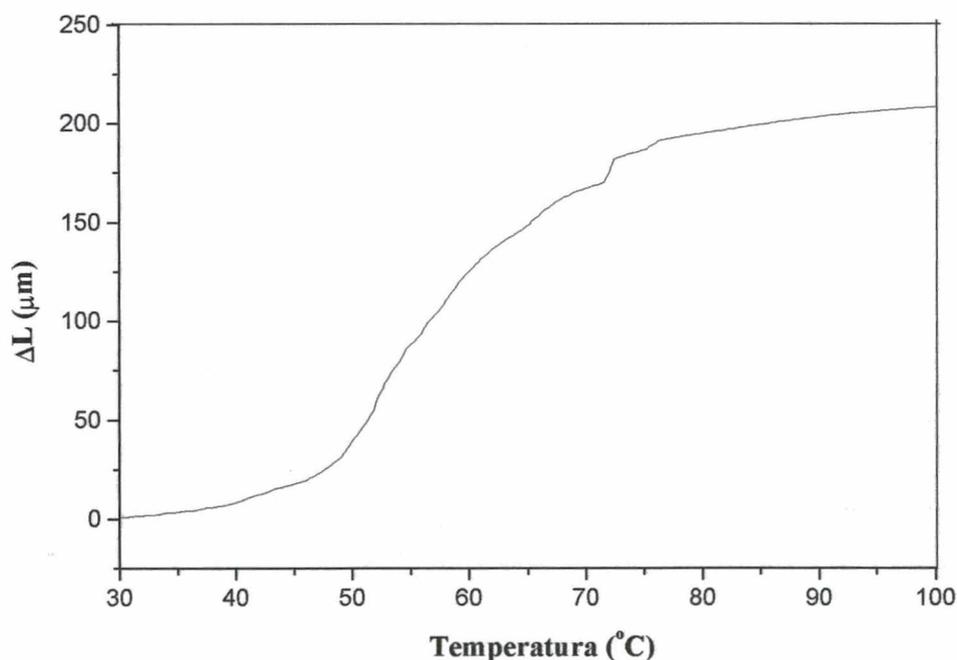


Figura 49 - Comportamento dimensional em função da temperatura de corpos de prova pós-curados 30 h em UV e termicamente

Tabela 12 – Valor médio dos coeficientes de dilatação de corpos de prova pós-curados 30 h em UV e com calor

| Temperatura (°C) | Coeficiente de dilatação térmica (K⁻¹) × 10⁶ |
|-------------------------|---|
| 30 - 45 | 0,3 |
| 45 - 75 | 548,0 |
| 75 - 100 | 142,0 |

Os corpos a verde apresentaram a tendência de se contrair quando aquecidos até aproximadamente 60 °C. Essa contração é provavelmente devido à cura térmica que está ocorrendo nessa faixa de temperatura, pois os corpos de prova que passaram por pós-cura com UV e calor apresentaram a diminuição e mesmo o desaparecimento deste comportamento. Este fato nos levaria a pensar que a utilização de uma peça “a verde” ou mesmo pós-curada somente com radiações UV apresentaria uma contração quando do aumento da temperatura durante sua utilização com conseqüências importantes para a vida útil desta, como o surgimento de microtrincas que poderiam levar a falha do molde.

5. CONCLUSÕES

Verificou-se que a reticulação da resina ocasiona um aumento na sua densidade. Esta densificação da resina durante a cura é ocasionada pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias através dos diferentes grupos funcionais, diminuindo o volume livre entre os grupamentos em cerca de 5%.

Através da espectroscopia de infravermelho foi constatada a presença dos grupos funcionais dos principais compostos presentes na formulação da resina líquida, como o epóxi, acrilato e polióis. Pela análise de corpos de prova construídos pelo processo de estereolitografia também foi possível observar a cura da resina, a qual ocasiona a diminuição da intensidade das bandas devido aos grupos hidroxilas em 3945 e 1281 cm^{-1} , aos acrilatos em 1619 e 1394 cm^{-1} , e do epóxi em 905 e 801 cm^{-1} e o aparecimento de outros picos referentes às ligações formadas, como éteres (C-O-C) em 1064 cm^{-1} .

O estudo espectroscópico da absorção UV-visível da resina líquida em solução de dicloro-metano indicou uma estrutura de duplas ligações conjugadas, indicando que a estrutura conjugada é derivada do éster do ácido acrílico, concordando com as informações do fabricante.

As curvas de perda de massa em função da temperatura para a resina líquida mostraram duas faixas de temperaturas de decomposição diferentes (200 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$), provavelmente devido à presença de componentes com composição e massa molar distintas. Uma única curva de decomposição ocorre por volta de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para amostras de resina que sofreram reticulação com o laser. Segundo análises por termogravimetria peças produzidas pela máquina de estereolitografia com a resina Somos[®] 7110, como insertos para moldes usados na injeção de termoplásticos, não sofreriam decomposição térmica significativa em temperaturas inferiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Através das análises por calorimetria diferencial por varredura (DSC) observaram-se vários picos exotérmicos em duas regiões distintas para a resina líquida. A primeira região em 165 e 195°C parece estar relacionada com a cura propriamente dita da resina. A segunda região de 250 a 450°C está relacionada com reações de decomposição da resina, uma vez que as análises termogravimétricas indicam a partir de 200 °C, ocorre redução da massa da resina. Porém, as curvas encontradas para valores acima dessa temperatura podem também representar a cura, acompanhada por uma degradação. Estes resultados demonstram que a cura térmica da resina líquida é um processo bastante complexo envolvendo várias reações químicas.

A avaliação da eficiência do processo de cura pelo laser e do processo de pós-cura na câmara de radiação ultravioleta dos corpos de prova de diferentes volumes (massas) e áreas externas por DSC mostra que as peças fabricadas por estereolitografia não se encontram totalmente curadas como já era de se esperar, e que a eficiência da pós-cura na câmara de UV (30 h) é pequena se comparada a uma pós-cura térmica (100 °C; 0,5 h). Esse resultado faz ressurgir a discussão sobre a influência do tempo de pós-processamento na relação custo-benefício da fabricação por prototipagem rápida, uma vez que questiona a necessidade de realizar a etapa de pós-cura na fabricação dos insertos de estereolitografia, pois o molde é curado pelo calor durante o processo de moldagem por injeção dos termoplásticos.

Pela análise termomecânica foi constatado que os corpos a verde apresentaram contração quando aquecidos em aproximadamente 60 °C. Essa contração é devido à cura térmica que ocorre nessa faixa de temperatura, pois os corpos de prova que passaram por pós-cura com UV e pós-cura térmica apresentaram a diminuição e até mesmo o desaparecimento deste comportamento. Este fato leva à conclusão de que a utilização de um inserto “a verde” ou mesmo pós-curado somente com radiações UV apresentaria uma contração, quando do aumento da temperatura durante a injeção das primeiras peças. Essa contração poderia acarretar consequências importantes para a vida útil do molde, como a formação de micro-trincas que levariam à falha do molde.

Portanto, um inserto construído com a resina Somos[®] 7110 deve ser pós-curado não só com radiações ultravioleta, mas também deve sofrer uma pós-cura térmica para se certificar que está com um elevado grau de cura. Essa pós-cura é necessária, pois como foi constatado pelos

ensaios a pós-cura com ultravioleta não é tão eficiente quanto à térmica. A pós-cura térmica antes de se colocar o inserto no molde, evitará que o mesmo sofra contrações durante as primeiras injeções e conseqüentemente poderá aumentar a vida útil do inserto.

Os resultados obtidos neste trabalho revelam a complexidade deste tema e a necessidade de estudos complementares visando um melhor conhecimento das propriedades, principalmente termomecânicas. Há, também, a necessidade do conhecimento do estado do material usado nos insertos fabricados por estereolitografia em função do grau de cura e do tipo de pós-cura, a fim de compreender porque os moldes construídos com a resina Somos 7110 apresentam uma pequena vida útil, e ainda dominar melhor a tecnologia sobre a fabricação de peças pelo processo de estereolitografia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JACOBS, Paul F. **Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography**. Michigan (USA): Society of manufacturing engineers. 1992.
- [2] COLTON, J. and BLAIR, B. **Experimental study of post-build cure of stereolithography polymers for injection molds**, *Rapid Prototyping Journal*, MCB University Press, V. 5, nº. 2, p. 72-81, 1999.
- [3] GOMIDE, R. *et. al.* **Avaliação da influência da etapa de pós-cura na resistência mecânica de peças de estereolitografia**, *VII Semana da Pesquisa*, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, Set.-1999.
- [4] GOMIDE, R. B.; GRELLMANN, D. A. AHRENS, C. H. e FERREIRA, A. C. **Influência da pós-cura na resistência mecânica de peças de estereolitografia fabricadas com fotopolímero à base de epóxi**, *Anais 5º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Associação Brasileira de Polímeros. Águas de Lindóia-SP, Nov.-1999.
- [5] GRELLMANN, D. A. *et. al.* **Desenvolvimento de um forno ultravioleta para pós-cura de peças fabricadas por prototipagem rápida através da estereolitografia**, *VII Semana da Pesquisa*, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, Set.-1999.
- [6] DU Pont, Somos[®] 7100 Resin Data Sheet, Du Pont, New Castle, DE (USA),1996.
- [7] GOMIDE, Ricardo 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.
- [8] GRELLMANN, D. A. **Utilização das tecnologias de estereolitografia e microfusão para aplicações em prototipagem rápida e ferramental rápido**. Tese' de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2001.
- [9] KOCHAN, D. **Solid freeform manufacturing**. Holanda: Elsevier. 1993.
- [10] JURRENS, K. **An assessment of the state-of-the-art in rapid prototyping systems for mechanical parts**, Final Report, National Institute of Standards and Technology, U. S. Department of Commerce, USA, 1993.
- [11] BOUREALL, D. L. *etti alli*. **Selective laser sintering of metals and ceramics**, *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 28. No. 4, pp. 369-381,1992

- [12] JACOBS, Paul F. *etti alli*. **From rapid prototyping to rapid tooling**. New York (USA): ASME Press. 1999.
- [13] EQUIPAMENTOS da prototipagem rápida. Endereço eletrônico [http:// www.cimject.ufsc.br](http://www.cimject.ufsc.br) (acessado em 01/07/2001).
- [14] RAIIO Laser Endereço eletrônico: <http://members.tripod.com/fisicadb/> (acessado em 20/07/2001).
- [15] STEREO LITHOGRAPHY buildstation – user guide, 3D Systems Inc. Valencia, California, USA, June 1995.
- [16] KIRSCHMAN, C. F. **Automated support structure design for stereolithography parts**. *Master Thesis*, Clemson University, USA, May 1991.
- [17] PÖTSCH, Gerd; MICHAELI, Valter. **Injection molding: An Introduction**. Munich; Vienna; New York: Hanser; Cincinnati Hanser/Gardner, 1995.
- [18] BLASS, Arno. **Processamento de polímeros**. 2^a edição, Editora da UFSC: Florianópolis, 1988.
- [19] BRYANT, E. **Crosslink density and the glass transition in thermosetting polymers**. Endereço eletrônico: [http://www.udri.udayton.edu/rpdl/Paper_CROSDENS/ paper.htm](http://www.udri.udayton.edu/rpdl/Paper_CROSDENS/paper.htm) (acessado em 20/02/2001).
- [20] Product Bulletin: **SarCat Cationic Products**, Sartomer, Exton (USA). Endereço eletrônico: <http://www.sartomer.com/literature.html> (acessado em 01/05/2001).
- [21] CRIVELLO, J. V. **UV and electron beam-induced cationic polymerization**. *Nuclear instruments and methods in physics research B*, 151, p. 8-21. 1999.
- [22] FARSARI, M.; et al. **Four-wave mixing studies of UV curable resins for microstereolithography**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115, p.81-87. 1998.
- [23] WANG, W. L. et al. **Influence of process parameters on stereolithography part shrinkage**. *Materials & Design*, V. 17, n^o. 4, p. 205-213, 1996.
- [24] FUH J. Y. H. et al. **Post-cure shrinkage of photo-sensitive material used in laser lithography process**. *Journal of Materials Processing Technology* 63, p. 887-891, 1997.
- [25] FUH J. Y. H. et al. **Curing characteristics of acrylic used in stereolithography process**. *Rapid Prototyping Journal*, V. 5, n. 1, p. 27-34, 1999.
- [26] CIBATOOL[®] Resin Handbook, 3D Systems Inc., Valencia California (USA), Nov. 1997.

- [27] DSM Somos. **Preliminary Product Data: Somos[®] 7110 Epoxy Photopolymer**. Set., 1999.
- [28] DSM Somos. **Somos Materials Selection Guide**. http://www.dsmsomos.com/pages/products/materials_selection_guide.htm (avaliado em 10/07/2001).
- [29] CHEAH, 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* 67, p. 46-49, 1997.
- [30] FERNANDES, G. A, AHRENS, C. H. PIREZ, A. T. N. **Influência do processo de pós-cura em câmara de luz ultravioleta de peças obtidas com resina fotopolimérica em máquinas de estereolitografia**. 14 ° Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais (CBECiMat), São Pedro-SP, p. 58101-58108, dez./2000.
- [31] DSM, **Material Safety data sheet: Somos[®] Photopolymer 7100 Series**. Endereço eletrônico: <http://www.dsmsomos.com/downloads/msds/somos7100msds.pdf>. (avaliado em 15/03/2000)
- [32] PHILIPS, **Special fluorescent lamps: Actinic, colour/05**. Endereço eletrônico: <http://192.68.45.131/servlets/PhilipsSite?java=on&select=SP4.8&path=SP&next=PP&fsp=f1102sp>. (avaliado em 20/08/2000).
- [33] SILVERSTEIN, Robert M. BASSLER, G. Clayton. MORRILL, Terence C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A. 1979.
- [34] BUENO, Willie A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1989.
- [35] SEGUROLA, J. et. al. **Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of acrylated prepolymers by several commercial type I for UV photoinitiators**. *Polymer Degradation and Stability* 65, p. 153-160, 1999.
- [36] CEDORGE, T. et. al. **Design Rules for Stereolithography Injection Molding Inserts**. *Rapid Prototyping and Manufacturing Institute, Georgia Institute of Technology*, p. 193-206, 2000.