

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas

Dissertação de Mestrado

“Parametrização reológica do comportamento de blendas autorreparáveis durante o processo de impressão 3D”

Autor: Philipe Augusto Pocidonio Silva
Orientador: Prof Rodrigo Lambert Oréfice
Coorientadora: Profa Aline Bruna da Silva

Fevereiro/2020

Philippe Augusto Pocidonio Silva

“Parametrização reológica do comportamento de blendas autorreparáveis durante o processo de impressão 3D”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof Rodrigo Lambert Oréfice.
Coorientadora: Profa Aline Bruna da Silva.

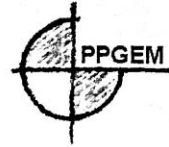
Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
Fevereiro/2020

S586p	<p>Silva, Philipe Augusto Pocidonio. Parametrização reológica do comportamento de blendas autorreparáveis durante o processo de impressão 3D [recurso eletrônico] / Philipe Augusto Pocidonio Silva. - 2020. 1 recurso online (xvii, 155 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice. Coorientadora: Aline Bruna da Silva.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 149-155. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Impressão 3D - Teses. 4. Blendas poliméricas - Teses. I. Oréfice, Rodrigo Lambert, 1968-. II. Silva, Aline Bruna da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 620(043)</p>
-------	--

Ficha catalográfica: Biblioteca Prof^o Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada **"Parametrização Reológica do Comportamento de Blendas Autorreparáveis Durante o Processo de Impressão 3d"**, área de concentração: Ciência e Eng. Materiais, apresentada pelo candidato **Philippe Augusto Pocidonio Silva**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Orientador - PhD (UFMG)

Profª Mercês Coelho da Silva
Drª (UNIFEI)

Prof. André Luis Marcomini
Dr. (CEFET/MG-Nepomuceno)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 18 de fevereiro de 2020

DEDICATÓRIA

Ao meu grande amor, ao meus pais, a minha avó, que são a razão das minhas conquistas, fonte de amor, inspiração e apoio.

Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Uma dissertação não é fruto de um trabalho solitário e independente. Somente as pessoas envolvidas na construção de tudo isso, seja direta ou indiretamente, compreendem a dedicação aplicada na construção desse trabalho. Por isso, agradeço àqueles que deram sua contribuição maior ou menor para que este objetivo fosse alcançado.

Agradeço inicialmente ao professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfica, pela paciência, compreensão e orientação impecáveis, contribuindo sempre com seu intelecto, suas ideias, dedicação, exemplo, e estímulo, acreditando sempre no meu trabalho e condição de desenvolvê-lo da melhor forma possível, impulsionando-me nas atividades necessárias.

À professora Dr. Aline Bruna da Silva, CEFET-MG, que inicialmente foi uma das idealizadoras, e possibilitou o início dessa caminhada e dessa conquista. Obrigado por todas as suas contribuições e tardes dedicadas à minha orientação, compreensão, mesmo à distância, para que esse processo fosse executado da melhor forma possível.

Obrigado ao professor Dr. João Paulo, CEFET-MG, por todo o auxílio, colocações pertinentes, dicas, correções e colaborações que fizeram desse trabalho, um trabalho cada vez mais especial. Obrigado a Dr. Cynthia Erbeta, LCTP - DEQ – UFMG, que tornou possível a realização dos ensaios reológicos e a condução de uma das partes mais importantes desse projeto.

Aos membros da banca de defesa dessa dissertação: André Luis Marcomini, CEFET-Nepomuceno, e Mercês Coelho Silva, UNIFEI-Itabira.

À minha namorada, Laryssa Helena Martins Félix, por toda compreensão, carinho, suporte, amor e apoio incondicionais dados à cada dificuldade e felicidade. Sem você essa conquista seria vazia.

Aos colegas do LEPCoM, agradeço-lhes por todo auxílio, por toda dificuldade compartilhada, todos sorrisos, comemorações e suporte. Esse grupo de trabalho é especialmente fantástico, cada um com suas contribuições pessoais e profissionais, fizeram com que eu evoluísse como pessoa e com esse projeto todos os dias. Obrigado meu parceiro de galpão, grande mestre Giovanni Savini, tão logo será sua vez, um grande doutor.

Às empresas DuPont e 3DLab Indústria LTDA, pela doação dos polímeros e da estrutura utilizadas nesse trabalho.

Finalmente, agradeço à CAPES, FAPEMIG, e ao CNPq por conceder todo apoio financeiro que contribuiu imensamente com a execução desse trabalho. Este agradecimento inclui todo cidadão brasileiro que muitas vezes, mesmo sem a total compreensão, teve parte dos seus impostos convertidos nesta bolsa.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVOS GERAIS	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3.REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 IMPRESSÃO 3D	5
3.1.1 MODELAGEM POR DEPOSIÇÃO DE FUNDIDO.....	7
3.2 MATERIAIS APLICADOS EM IMPRESSÃO FDM.	11
3.3 PETG - POLI (ETILENOGLICOL-CO-CICLOHEXANO-1,4-DIMETANOL TEREFTALATO).....	13
3.4 POLÍMEROS E SISTEMAS DE AUTORREPARO.	15
3.5 IONÔMEROS E SURLYN 8940®.....	21
3.6 BLENDA POLIMÉRICAS.....	26
3.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME PERMANENTE	32
3.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME OSCILATÓRIO.....	37
3.9 CONCLUSÃO DA REVISÃO DA LITERATURA	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 METODOLOGIA	44
4.2.1 PROCESSAMENTOS DAS BLENDA POLIMÉRICAS	45

4.2.2	OBTENÇÃO DOS FILAMENTOS	45
4.2.3	FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS POR IMPRESSÃO 3D FDM.....	46
4.2.4	FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PENSADOS À QUENTE...	47
4.2.5	ANÁLISES TÉRMICAS.....	48
4.2.6	ANÁLISES MECÂNICAS	49
4.2.7	ANÁLISES TERMOMECÂNICAS	50
4.2.8	ANÁLISES QUÍMICA - ESTRUTURAL	50
4.2.9	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	50
4.2.10	ANÁLISES REOLÓGICAS	51
4.2.11	ANÁLISES DE AUTORREPARO	52
4.2.12	PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO FDM.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	ANÁLISES TÉRMICAS DAS BLENDS POLIMÉRICAS	56
5.2	PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO FDM	87
5.3	ANÁLISE QUÍMICA – ESTRUTURAL	91
5.4	ANÁLISES MECÂNICAS	95
5.5	ANÁLISES MORFOLÓGICAS	102
5.6	ANÁLISES REOLÓGICAS	113
5.7	ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS	131
5.8	ANÁLISES DE AUTORREPARO.....	138
6.	CONCLUSÕES	145
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Defeitos em peças impressas via FDM. A – falta de adesão entre as camadas; B – vazio nas peças; C – trincas nas peças	6
Figura 3.2 - Representação da técnica de impressão 3D – FDM (adaptado) ⁽³⁾	7
Figura 3.3 - Parâmetros de processamento ajustáveis na impressão FDM (adaptado). ⁽¹⁰⁾ A- Largura de contorno, número de contornos, ângulo de varredura, largura de varredura, folga de ar entre os contornos, perímetro vazio até a varredura. B – espessura de camada.	9
Figura 3.4 - Material com memória de forma em tempos diferentes, sob estímulo. ⁽¹³⁾ ..	11
Figura 3.5 - Impressão FDM de matrizes termoplásticas reforçadas com fibras. ⁽⁴⁾ a – Configuração de impressora 3D para impressão de compósitos. b – Microscopia eletrônica de varredura das fibras no compósito. c – Imagem do compósito fraturado.	12
Figura 3.6 - Obtenção do Ciclohexanodimetanol ⁽¹⁴⁾	14
Figura 3.7 - Fórmula química do poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) ⁽¹⁵⁾	14
Figura 3.8 - Mecanismos de autorreparo via formação de ligações químicas (adaptado) ⁽²¹⁾	17
Figura 3.9 - Mecanismos de autorreparo por interações químicas intermoleculares (adaptado) ⁽²¹⁾	19
Figura 3.10 - Estruturas químicas de alguns ionômeros utilizados em autorreparo (adaptado) ⁽²²⁾ A – poli(etileno-co-ácido meta acrílico); B - poli(ácido acrílico)/poli(cloridrato de alilamina) C - poli(cloridrato de alilamina)/gel iônico tripolifosfato.....	21
Figura 3.11 - Esquema de um multiplet e cluster em ionômero de poli (estireno-co-metacrilato de sódio) ⁽²¹⁾	22
Figura 3.12 - Modelo para transição ordem-desordem de clusters iônicos (adaptado) ⁽²¹⁾	23
Figura 3.13 - Estrutura química do PE-co-AMA (Surlyn 8940®) ⁽⁶⁾	24
Figura 3.14 - Mecanismo de autorreparo postulado em ionômeros (adaptado) ⁽²¹⁾	25
Figura 3.15 - Ensaio genérico de DMA para diversas blendas poliméricas (adaptado) ⁽²⁴⁾	29

Figura 3.16 - Curva de viscosidade por taxa de cisalhamento de polímeros fundidos (adaptado) ⁽³⁷⁾	33
Figura 3.17 - Curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento nos processamentos de termoplásticos e caracterizações reológicas ⁽³³⁾	35
Figura 3.18 - Zonas possíveis de impressão em uma impressora FDM para sistema de PVC/Butil acrilato (BA). ⁽³⁹⁾	36
Figura 3.19 - Tensão cisalhante cíclica e deformação cisalhante cíclica com o tempo ⁽³³⁾	38
Figura 3.20 - Módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') em diferentes temperaturas, para blenda PVC-BA40% ⁽³⁹⁾	39
Figura 4.1 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto de pesquisa	44
Figura 4.2 - Direção do esforço de tração nos corpos de prova impressos DC e DE (adaptado) ⁽⁴³⁾	49
Figura 4.3 - Diâmetro e comprimento do bocal de extrusão e esquema do capilar, (adaptado) ⁽⁴⁰⁾	54
Figura 5.1 - DSC do primeiro aquecimento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA.	58
Figura 5.2 - DSC do resfriamento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA.....	60
Figura 5.3 - Análise termogravimétrica resfriamento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA.....	62
Figura 5.4 - DSC do segundo aquecimento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA	63
Figura 5.5 - DSC do primeiro aquecimento dos ciclos de processamento do PETG	65
Figura 5.6 - DSC do segundo aquecimento dos ciclos de processamento do PETG.....	66
Figura 5.7 - DSC do primeiro aquecimento das blendas poliméricas.	66
Figura 5.8 - DSC do resfriamento das blendas poliméricas.	70
Figura 5.9 - DSC do segundo aquecimento das blendas poliméricas	71
Figura 5.10 - DSC do primeiro aquecimento dos filamentos de blendas poliméricas....	73
Figura 5.11 - DSC do resfriamento dos filamentos de blendas poliméricas.....	75
Figura 5.12 - DSC do segundo aquecimento dos filamentos de blendas poliméricas	76
Figura 5.13 - DSC do primeiro aquecimento das peças obtidas das blendas poliméricas	77

Figura 5.14 - DSC do resfriamento das peças obtidas das blendas poliméricas.....	79
Figura 5.15 - DSC do segundo aquecimento das peças obtidas das blendas poliméricas	80
Figura 5.16 - Análise termogravimétrica das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA	81
Figura 5.17 - Análise termogravimétrica dos filamentos das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA.....	83
Figura 5.18 - Análise termogravimétrica das peças obtidas das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA.....	85
Figura 5.19 - Corpo de prova teste para parametrização do processo de impressão FDM	87
Figura 5.20 - Corpo de prova teste para parametrização do processo de impressão FDM A – Corpo de prova DC; B – Corpo de prova DE.	90
Figura 5.21 - Espectros sobrepostos das blendas poliméricas de PETG/PE-co-AMA...	91
Figura 5.22 - Bandas detalhadas para o cálculo da razão ($I_{a1535cm^{-1}}/ I_{a1018cm^{-1}}$) das intensidades das absorvâncias.....	93
Figura 5.23 - Verificação da proporcionalidade das blendas poliméricas pela razão ($I_{a1535cm^{-1}}/ I_{a1018cm^{-1}}$) das intensidades das absorvâncias.....	94
Figura 5.24 - Curvas Tensão x Deformação das peças impressas DE das blendas de PETG/PE-co-AMA.....	96
Figura 5.25 - Curvas Tensão x Deformação das peças impressas DC das blendas de PETG/PE-co-AMA.....	96
Figura 5.26 - Alongamento percentual na ruptura das peças impressas das blendas de PETG/PE-co-AMA.....	97
Figura 5.27 - Módulo de Elasticidade das blendas de PETG/PE-co-AMA impressas...	99
Figura 5.28 - Limite de Escoamento das peças impressas das blendas de PETG/PE-co- AMA nas direções DE e DC.....	100
Figura 5.29 - Limite de Resistência à tração das peças impressas das blendas de PETG/PE-co-AMA nas direções DE e DC.....	101
Figura 5.30 - Imagens por Microscopia eletrônica de varredura da fratura em sessão transversal dos filamentos poliméricos. A–100-0 (1000x); B – 100-0 (5000x); C – 70-30 com ataque (1000x); D – 70-30 com ataque (5000x); E –50-50 com ataque (1000x); F –	

50-50 com ataque (5000x); G – 30-70 com ataque (1000x); H – 30-70 com ataque (5000x); I – 0-100 (1000x); J – 0-100 (5000x).....	106
Figura 5.31 - Microscopia eletrônica de varredura dos filamentos poliméricos. A – Filamento 100/0 medida; B – Filamento 100/0; C – Filamento 70/30 medida; D – Filamento 70/30; E – Filamento 50/50 medida; F – Filamento 50/50; G – Filamento 30/70 medida; H – Filamento 30/70; I – Filamento 0/100 medida; J – Filamento 0/100.....	107
Figura 5.32 - Micrografias por Microscopia eletrônica de varredura da fratura em peças impressas na direção do esforço (DE) e direção da camada (DC). A – 100/0 DE (100x); B – 100/0 DE (250x); C – 100/0 DE (500x); A' – 100/0 DC (100x); B' – 100/0 DC (250x); C' – 100/0 DC (500x); D – 70/30 DE (100x); E – 70/30 DE (250x); F – 70/30 DE (500x); D' – 70/30 DC (100x); E' – 70/30 DC (250x); F' – 70/30 DC (500x); G – 50/50 DE (100x); H – 50/50 DE (250x); I – 50/50 DE (500x); G' – 50/50 DC (100x); H' – 50/50 DC (250x); I' – 50/50 DC (500x); J – 30/70 DE (100x); K – 30/70 DE (250x); L – 30/70 DE (500x); J' – 30/70 DC (100x); K' – 30/70 DC (250x); L' – 30/70 DC (500x); M – 0/100 DE (100x); N – 0/100 DE (250x); O – 0/100 DE (500x); M' – 0/100 DC (100x); N' – 0/100 DC (250x); O' – 0/100 DC (500x);	110
Figura 5.33 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para 100/0 Branco	113
Figura 5.34 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 100/0....	114
Figura 5.35 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 70/30....	115
Figura 5.36 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 50/50....	116
Figura 5.37 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 30/70....	117
Figura 5.38 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 0/100....	118
Figura 5.39 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o PE-co-AMA puro 0-100 branco.....	119
Figura 5.40 - Razão de viscosidade ($\eta_{PETG}/\eta_{PE-co-AMA}$) para todas as taxas de cisalhamento.	120
Figura 5.41 - Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para zonas possíveis de impressão de peças com os filamentos produzidas e zonas ótimas de impressão para cada material.	123
Figura 5.42 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 100/0 Branco.	126

Figura 5.43 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 100/0 Filamento.	126
Figura 5.44 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 70/30 Filamento.	127
Figura 5.45 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 50/50 Filamento.	128
Figura 5.46 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 30-70 Filamento.	129
Figura 5.47 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 0/100 Filamento.	130
Figura 5.48 - Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 0/100 Branco.	131
Figura 5.49 - Gráfico do módulo de elasticidade de armazenamento E' , módulo de elasticidade de perda E'' , e constante de amortecimento $\tan(\delta)$ para amostras das blendas. A – E' (Pa) x T(°C); B - E'' (Pa) x T(°C); C - $\tan(\delta)$ x T(°C).....	132
Figura 5.50 - Desenvolvimento dos defeitos gerados nos filmes poliméricos através da microdureza Vickers. A– 3 estágios de autorreparo (100/0 Branco); B - 3 estágios de autorreparo (70/30); C - 3 estágios de autorreparo (50/50); D - 3 estágios de autorreparo (30/70); E - 3 estágios de autorreparo (0/100 Branco)	140
Figura 5.51 - Cinética de recuperação do dano criado nas proporções. A – 100/0 Branco; B – 70/30; C – 50/50; D – 30/70; E – 0/100 Branco.	142

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Propriedades do ionômero Surllyn 8940®	42
Tabela 4.2 - Propriedades gerais do PETG.....	43
Tabela 4.3 - Proporções das blendas poliméricas utilizadas no estudo e perfil de extrusão para processamento das blendas na extrusora dupla rosca	45
Tabela 4.4 - Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de impressão FDM....	46
Tabela 4.5 - Condições de impressão testadas na pré impressão dos corpos de prova tipo I.....	47
Tabela 4.6 - Temperaturas de prensagem dos materiais	48
Tabela 4.7 - Parâmetros da impressora	53
Tabela 4.8 - Condições de impressão para alguns materiais já usados em impressão FDM.	54
Tabela 5.1 - Dados resumidos do ensaio de DSC, primeiro aquecimento para o PE-co-AMA em multi processamentos.	59
Tabela 5.2 - Dados resumidos do ensaio de DSC, segundo aquecimento para o PE-co-AMA em multi processamentos.	63
Tabela 5.3 - Dados resumidos do ensaio de DSC das blendas poliméricas no primeiro aquecimento	68
Tabela 5.4 - Dados resumidos do ensaio de DSC no resfriamento e segundo aquecimento para as blendas poliméricas	72
Tabela 5.5 - Dados resumidos do ensaio de DSC no aquecimento e resfriamento para os filamentos obtidos.....	74
Tabela 5.6 - Dados resumidos do ensaio de DSC para os filamentos de blendas poliméricas no segundo aquecimento	76
Tabela 5.7 - Dados resumidos do ensaio de DSC no primeiro aquecimento para as peças obtidas.....	78
Tabela 5.8 - Dados da análise termogravimétrica para as blendas poliméricas produzidas	82
Tabela 5.9 - Dados da análise termogravimétrica para os filamentos das blendas poliméricas produzidas	84

Tabela 5.10 - Dados da análise termogravimétrica para as peças das blendas poliméricas produzidas.....	86
Tabela 5.11 - Parâmetros de impressão 3D FDM para as blendas poliméricas.....	88
Tabela 5.12 - Assinaturas dos números de onda obtidos por FTIR.....	92
Tabela 5.13 - Propriedades mecânicas obtidas para as peças impressas das blendas poliméricas.....	95
Tabela 5.14 - Propriedades mecânicas de peças impressas FDM e injetadas.....	101
Tabela 5.15 - Regressões lineares obtidas no regime pseudoplástico e viscosidade à taxa 0.	119
Tabela 5.16 - Condições reológicas em impressão FDM determinadas para os filamentos	121
Tabela 5.17 - Temperaturas e Módulos de armazenamento para transições visualizadas no DMA.....	138
Tabela 5.18 - Ajustes matemáticos obtidos a partir das curvas de cinética de autorreparo das composições.	143

SIMBOLOS E ABREVIACOES

ABS: Copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno
ASA: Copolímero de acrilonitrila-estireno-acrilonitrila
ASTM: American Society for Testing Materials
BN: Borracha natural
CAD: Computer aided design
CAL: Calandragem
CHDM: Ciclohexanodimetanol
COMP: Moldagem por compressão
D: Diâmetro da agulha
DC: Direção da camada
DE: Direção do esforço
DMA: Análise dinâmico mecânica
DMT: Dimetil tereftalato
DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial
DMCD: dimetil 1,4-ciclohexanodicarboxilato
E': Módulo de elasticidade de armazenamento
E'': Módulo de elasticidade de perda
E-GMA: Copolímero de etileno glicidil metacrilato
EHDP: Impressão eletro-hidrodinâmica
EHM: Eisenberg – Hird – Moore
EMA-GMA: Copolímero metacrilato de etilenometil-acrilato-glicidil
EMAA-Zn: Ionômero de etileno ácido metacrílico estabilizado com Zinco
EVA: Etileno acetato de vinila
EXT: Extrusão
FDM: Modelagem por deposição de fundido
G*: Módulo complexo de cisalhamento
G': Módulo de armazenamento em cisalhamento
G'': Módulo de perda em de cisalhamento
HIPS: poliestireno de alto impacto
INJ: Injeção

L: Comprimento da agulha
LLDPE: polietileno de baixa densidade linear
m: Consistência do material
MA: Manufatura aditiva
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
n: Índice de lei das potências
PBF: Fusão de pó em cama
PBT: Poli(butileno tereftalato)
PC: Policarbonato
PCL: Policaprolactona
PE-co-AMA: Polietileno grafitizado com ácido metacrílico
PE-co-AMA-Na⁺: Poli(etileno - co - ácido metacrílico) neutralizado com sódio
PEG: Polietileno glicol
PET: Poli(tereftalato de etileno)
PETG: Poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato)
PLA: Poli(ácido láctico)
PLGA: Poli ácido(Lático-co-glicólico)
PMMA: Poli(metacrilato de metila)
PPi: Polipropileno isotáticos
PU: Poliuretano
PVA: Poli(ácool vinílico)
PVC: Poli(cloreto de vinila)
PμSLA: Microestereolitografia de projeção
R: Raio da agulha
SE: elétrons secundários
SLA: Estereolitografia
SLS: Sinterização seletiva a laser
SAXS: Espalhamento de raios X de baixo ângulo
TEM: Microscopia eletrônica de transmissão
TGA: Análise termogravimétrica
Tg_i: Transição vítrea no primeiro aquecimento
Tg_{ii}: Transição vítrea no segundo aquecimento

Ti: Transição ordem desordem do cluster iônico
 T_{mI}: Temperatura de fusão primeiro aquecimento
 T_{mII}: Temperatura de fusão no segundo aquecimento
 TPP: Polimerização de dois fótons
 ZnSe: Seleneto de Zinco
 ΔH_a : entalpia de fusão da amostra
 ΔH_o : entalpia de fusão de um polietileno de baixa densidade 100% cristalino
 ΔH_I : entalpia de fusão da amostra no primeiro aquecimento
 ΔH_{II} : entalpia de fusão da amostra no segundo aquecimento
 v: Velocidade média de saída do fluido na agulha/capilar
 $\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento
 η : Viscosidade e a taxa de cisalhamento
 τ : Tensão cisalhante
 σ : Esforço de tração
 γ_0 : Amplitude máxima da deformação cisalhante,
 ω : Frequência angular de oscilação
 t: Tempo
 τ_0 : Amplitude máxima da tensão cisalhante
 $\tan \delta$: Coeficiente de amortecimento
 δ : Ângulo de defasagem
 η^* : Viscosidade complexa
 η' : Viscosidade dinâmica
 η'' : Viscosidade imaginária
 $\eta|_{\text{em } \dot{\gamma} \text{ mín de impressão}}$: Viscosidade na taxa mínima de impressão
 $\eta|_{\text{em } \dot{\gamma} \text{ máx de impressão}}$: Viscosidade na taxa máxima de impressão
 $\eta|_{\text{em } \dot{\gamma} \text{ máx ótima de impressão}}$: Viscosidade na taxa máxima ótima de impressão
 $\eta|_{\text{em } \dot{\gamma} \text{ mín ótima de impressão}}$: Viscosidade na taxa mínima ótima de impressão
 η_0 : Viscosidade à taxa 0.
 λ : razão de viscosidade.

RESUMO

Nesse trabalho, as principais variáveis reológicas que influenciam o processo de impressão 3D do tipo Modelagem por deposição de fundido (FDM) foram parametrizadas. Para isso foram produzidas blendas poliméricas com dois polímeros com propriedades reológicas distintas sendo um deles amplamente utilizado no processamento por impressão FDM, o poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) (PETG) e o Surlyn 8940® um poli(etileno-co-ácido metacrílico estabilizado com íons sódio) (PE-co-AMA), que demonstra propriedades de autorreparo. Foram preparadas blendas com composição 30%, 50% e 70% em massa de PE-co-AMA. Filamentos foram produzidos em larga escala e possibilitaram a impressão de peças de alta qualidade e com elevadas propriedades mecânicas. As blendas produzidas foram caracterizadas de forma térmica, mecânica, morfológica, reológica e autorreparo. Danos criados nas blendas por indentadores ligados a técnicas de microdureza foram reparados seja parcialmente ou totalmente. As blendas obtidas foram identificadas como blendas imiscíveis e compatíveis, tendo sido relatadas de forma pioneira na literatura, encaixando-se como um produto inovador que poderá, além da impressão 3D FDM, ser usado em diversas aplicações.

Palavras-chave: Impressão 3D, Modelagem por deposição de Fundido, PE-co-AMA, PETG, Blendas poliméricas, Autorreparo

ABSTRACT

In this work, the main rheological variables that influence the 3D printing process, Fused Deposition Modeling (FDM), were parameterized. For this, polymeric blends with two polymers with distinct rheological properties were prepared, one of them being widely used in FDM printing processing, poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate) (PETG) and the other Surlyn 8940® a poly(sodium ion stabilized methacrylic acid co-acid) (PE-co-AMA), which has self-healing properties. New polymeric blends PETG / PE-co-AMA containing 30%, 50% and 70% by weight of PE-co-AMA were prepared. Filaments were prepared in a large scale with the blends and enabled a successful printing of high quality parts with high mechanical properties. The prepared blends were characterized by thermal, mechanical, morphological, rheological and self-healing tests. Damages created in the blends by an indentation derived from a microhardness test were partially or totally repaired. The obtained novel blends were identified as immiscible and compatible, and can be considered an innovative product that can, in addition to FDM 3D printing, be used in many applications.

Keywords: 3D printing, fused deposition modeling, PE-co-AMA, PETG, polymer blends, self-healing.

1.INTRODUÇÃO

O processo de impressão 3D, também conhecido como prototipagem rápida, consiste na deposição, adição, camada por camada para obtenção de um modelo tridimensional. Desenvolvida por Charles Hull em 1986, a primeira técnica de manufatura aditiva é conhecida como estereolitografia (SLA), e desde a primeira técnica, inúmeros processos e avanços surgiram até os dias atuais sendo o mais difundido deles o processo de modelagem por deposição de fundido (FDM)^(1,2). A modelagem por deposição de fundido é atualmente a técnica mais comum de impressão 3D devido, dentre outros fatores, a concepção do processo extremamente simples⁽¹⁻³⁾.

Apesar de ser a técnica mais comum, ainda apresenta muitos problemas que faz com que as peças produzidas, na maioria das vezes, sejam utilizadas como peças ornamentais e não como peças estruturais. Dentre esses problemas podem ser apontadas as fracas propriedades mecânicas, como baixa resistência à tração de acordo com a forma de impressão, associada a falta de adesão entre as camadas depositadas, baixa qualidade de acabamento superficial, defeitos de deposição, empenamentos de peças, anisotropia, baixa adesão a mesa de impressão e um número limitado de polímeros utilizados⁽¹⁾.

É possível resolver ou mitigar alguns desses problemas alterando-se parâmetros de impressão como a espessura das camadas, largura e orientação de impressão dos filamentos bem como a taxa de deposição do mesmo. Porém, alguns dos defeitos citados são muitas vezes inerentes aos materiais utilizados^(1,2,4). O conhecimento do comportamento reológico dos polímeros usados durante processos de conformação tradicionais, como extrusão e injeção, pode ser uma ferramenta importante para o êxito destes processamentos. No entanto a compreensão do comportamento reológico, associado à parametrização durante a modelagem de impressão 3D por FDM ainda foi pouco explorada. De maneira indireta, o comportamento viscoelástico dos polímeros no estado fundido, investigado por técnicas de reometria, aos parâmetros usados durante a impressão 3D por FDM podem ajudar a responder a perguntas, como se existem viscosidades limites para obtenção de peças com qualidade e como se existe viscosidades limites para obtenção de peças com qualidade e como a relação entre os módulos de

elasticidade (G') e viscoso (G'') no estado fundido afeta a qualidade de impressão, entre outras características reológicas importantes que podem ser reprodutíveis para o êxito das peças impressas e para a adição de outros polímeros na impressão FDM⁽⁴⁾.

Algumas respostas a perguntas específicas, podem ainda permitir a aplicação de novos polímeros no processamento FDM bem como auxiliar na seleção de materiais antes que os mesmos sejam testados de forma empírica⁽⁴⁾.

A utilização de polímeros inteligentes com propriedades autorreparáveis também se torna uma alternativa aos problemas de adesão entre as camadas, vazios e defeitos de processo uma vez que esses materiais podem, baseando-se, por exemplo, em interações não covalentes e transitórias, gerar redes e conexões que são capazes de curar o local danificado⁽⁵⁾. Alguns ionômeros, copolímeros no qual o conteúdo máximo do grupo iônico é ~ 15 mol%, foram estudados por *Kalista Jr*⁽⁶⁾, como o Surlyn®, um copolímero enxertado de polietileno e ácido metacrílico parcialmente neutralizado com íons Sódio e o Nucrel®, um polietileno copolímero enxertado de ácido metacrílico. Esses materiais apresentaram autorreparo após testes de impactos balísticos e testes de cortes sem que lhes fosse dado qualquer estímulo posterior, indicando novas possibilidades de uso em diversos setores industriais⁽⁶⁾. O Surlyn® é, além disso, utilizado como auxiliar de processamento de poli(tereftalato de etileno) PET e compatibilizante de PET com polietilenos; como agente nucleante; como endurecedor para Nylons®; como modificador reológico melhorando a composição de PET e sua processabilidade em moldagem por injeção; moldagem por sopro e extrusão⁽⁷⁾.

Visando estratégias de obtenção de novos materiais como forma de solucionar problemas da impressão FDM, esse projeto desenvolveu uma blenda polimérica entre o poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) PETG, material bem consolidado no uso em impressão FDM, e o copolímero de polietileno com ácido metacrílico estabilizado com íons sódio (PE-co-AMA) (Surlyn® 8940)⁽⁸⁾. Essa blenda tem o potencial de fornecer filamentos de mais fácil processamento e empregabilidade na impressão 3D, com comportamento de autorreparo (*self healing*), gerando peças com menos vazios, menos defeitos intercamadas ou com melhor adesão entre elas. Através de

um novo sistema envolvendo dois materiais com comportamentos reológicos distintos, foi possível variar as características reológicas do sistema, e verificar como a reologia de polímeros fundidos afeta o processo de impressão 3D FDM. Para tanto esse trabalho realizou a correlação do comportamento reológico das blendas aos parâmetros de impressão 3D do tipo FDM. De posse dessa parametrização, será possível a extrapolação para condições reológicas mais gerais que atenderiam ao processo FDM e que permitiriam o uso de outros termoplásticos em impressão FDM, com o conhecimento de quais propriedades reológicas devem ter os polímeros destinados à esse processo de fabricação.

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Caracterização reológica de blendas autorreparáveis de poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) (PETG) e polietileno-co-ácido metacrílico (PE-co-AMA) (Surllyn 8940®) durante o processo de impressão 3D FDM .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção e caracterização de Blendas de PE-co-AMA e PETG;
- Obtenção de filamentos a partir das blendas de PE-co-AMA e PETG para impressão 3D FDM;
- Caracterização reológica, térmica, da morfologia e estrutural dos materiais obtidos;
- Impressão de peças tridimensionais com os novos materiais bem como a sua avaliação;
- Parametrização das principais variáveis reológicas para impressão 3D das blendas obtidas.
- Estudo sobre de defeitos de impressão gerados pelo processo;
- Caracterização das propriedades de autorreparo das matérias primas e das blendas poliméricas;

3.REVISÃO DA LITERATURA

3.1 IMPRESSÃO 3D

A impressão 3D, em alguns casos referenciada por manufatura aditiva (MA), consiste na construção de objetos tridimensionais, customizados ou não, a partir da deposição de camada por camada de materiais utilizando equipamentos que construam a peça a partir de modelos concebidos em softwares CAD (computer aided design) ou desenho assistido por computador⁽⁴⁾.

A primeira tecnologia de impressão 3D surgiu na década de 1980, precisamente em 1983, quando Charles Hull, fundador da 3D Systems, concebeu uma impressora 3D que funcionava pela técnica conhecida atualmente como estereolitografia (SLA). Em 1987, o Dr. Carl Deckard desenvolveu o processo de sinterização seletiva a laser (SLS). Em 1989, Scott Crump desenvolveu a modelagem por deposição de fundido (FDM) e posteriormente fundou a Stratasys Inc. Essas duas corporações são atualmente líderes na indústria de impressão 3D⁽⁹⁾. O processo FDM foi consolidando no início dos anos 1990^(1,3).

Com o passar do tempo outras técnicas de impressão foram surgindo até atualmente conhecermos as técnicas multijet modeling (modelamento de vários jatos), fusão de pó em cama (PBF), deposição direta de energia, manufatura de objetos laminados, polimerização de dois fótons (TPP), microestereolitografia de projeção (P μ SLA) e a impressão eletro-hidrodinâmica (EHDP) além de métodos de micro-impressão^(1,4,9).

O crescimento no número de técnicas de impressão tridimensional tem se dado principalmente pela expiração de patentes permitindo o aprimoramento de técnicas já existentes e o desenvolvimento de novas técnicas com base em tecnologias pouco exploradas ou monopolizadas. O fato dessas tecnologias se tornarem mais acessíveis vem permitindo o uso de impressoras 3D em casas, escolas, bibliotecas, laboratórios, o que culmina em uma maior demanda de materiais cada vez mais específicos para diversas aplicações⁽¹⁾.

Segundo a Wohlers Associates, produtos funcionais personalizados são o futuro da impressão 3D e em 2020 cerca de 50% desses produtos serão comercializáveis. Dentre esses produtos pode-se citar vários implantes médicos e até mesmo casas populares já produzidas na China⁽¹⁾.

O consenso sobre o crescimento das técnicas de impressão 3D em detrimento à técnicas tradicionais de produção está no fato de que técnicas de manufatura aditiva permitem o uso de diversos tipos de materiais como homopolímeros, blendas poliméricas, compósitos poliméricos, além de possibilitar a fabricação de geometrias complexas, com baixo custo, e com mais rápida produção, sem a necessidade de grandes alterações nos equipamentos durante a obtenção das peças⁽¹⁾.

Como toda técnica de fabricação, qualquer técnica de impressão 3D terá prós e contras como, por exemplo, as propriedades mecânicas geralmente inferiores, a anisotropia de peças, menor qualidade no acabamento dos produtos, a reprodução dos processos em escala industrial, figura 3.1

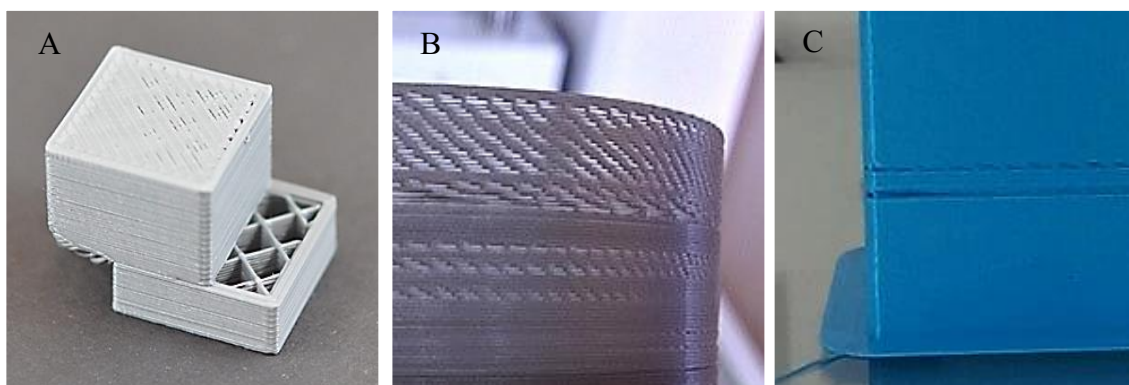


Figura 3.1 - Defeitos em peças impressas via FDM. A – falta de adesão entre as camadas; B – vazios nas peças; C – trincas nas peças

A manufatura aditiva permite produção de peças em micro ou macro escalas podendo apresentar desafios com a resolução no caso de micro escala, acabamento superficial ruim, a adesão entre camadas deficiente, exigindo em certos casos técnicas de pós-processamento, como sinterização. Há ainda uma limitação dos materiais disponíveis para impressão 3D o que desafia a utilização desta tecnologia em vários setores havendo uma

necessidade de desenvolvimento de materiais novos. Outros desenvolvimentos também são necessário para melhorar as propriedades mecânicas das peças impressas em 3D como, por exemplo, a aplicação de conhecimentos reológicos dos materiais envolvidos⁽¹⁾.

3.1.1 MODELAGEM POR DEPOSIÇÃO DE FUNDIDO

A modelagem por deposição de fundido é atualmente a técnica mais comum de impressão 3D. Nessa técnica a deposição de material no estado fundido, geralmente polímeros termoplásticos, é realizada pela extrusão do material através de um bocal fino aquecido, que se movimenta em três direções (X, Y, Z) depositando o material camada por camada até a formação da peça tridimensional como mostrado na figura 3.2^(1,3).

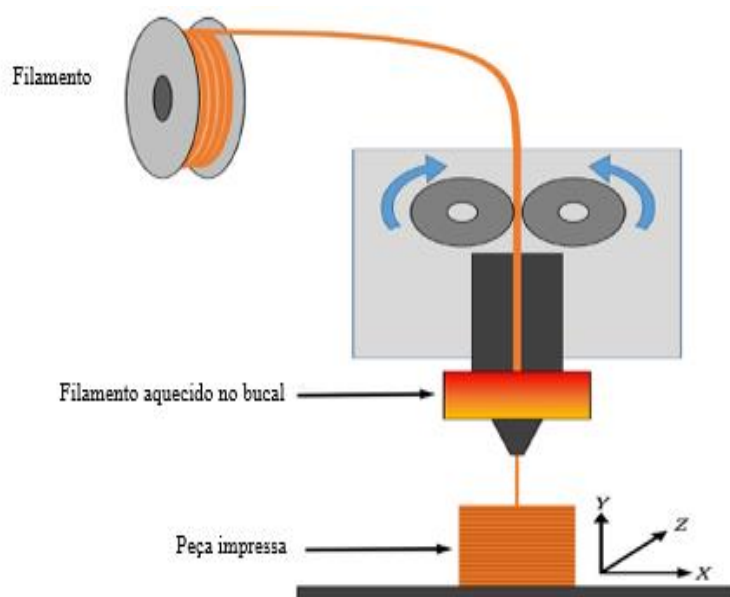


Figura 3.2 - Representação da técnica de impressão 3D – FDM (adaptado)⁽³⁾

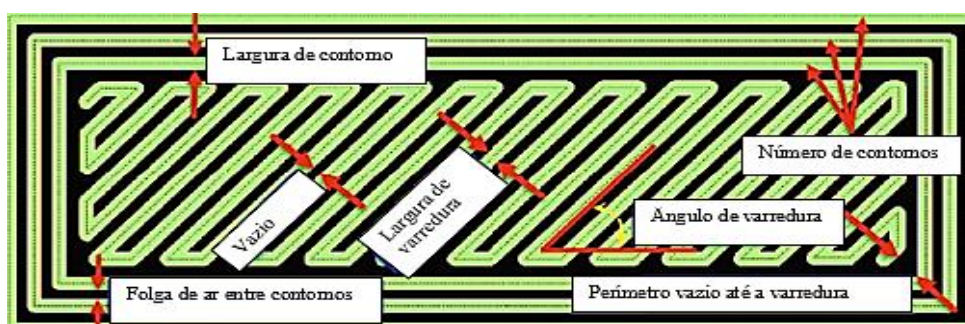
Na técnica FDM a resolução da impressão, espessura do filamento após passagem pelo bocal, é de 50 a 200 μ m permitindo a impressão de peças com maiores ou menores riquezas de detalhes⁽¹⁾.

O sucesso de qualquer técnica de manufatura aditiva, incluindo FDM, está também ligado à seleção de parâmetros adequados de processamento o que não é uma tarefa trivial, uma

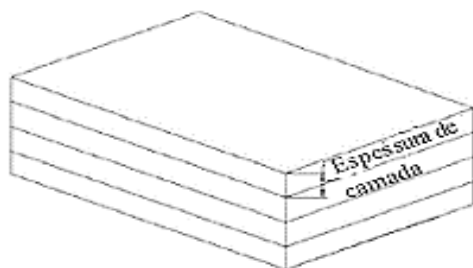
vez que o processo envolve muitos parâmetros. Alguns desses parâmetros são descritos a seguir⁽¹⁰⁾.

- *Orientação de deposição ou preenchimento*: refere-se a forma como o bico deposita o material polimérico em relação a direção X, Y e Z em um sistema de coordenadas;
- *Espessura da camada*: compreende a espessura da camada depositada pela ponta do bico, e depende do material e tamanho da ponta;
- *Espaço sem preenchimento*: refere-se a distância entre duas camadas preenchidas por material;
- *Ângulo de varredura*: Refere-se ao ângulo entre as mudanças no padrão de varreduras em relação ao eixo X na parte inferior da camada. Ele varia tipicamente de 0° a 90°;
- *Largura de Varredura*: É a largura do material depositado durante a varredura do bocal de extrusão e depende do diâmetro do bocal;
- *Largura do contorno*: Refere-se à largura do caminho da varredura de contorno que envolve a peça.
- *Folga de ar entre contornos*: Trata-se da folga entre contornos quando o estilo de preenchimento da peça é definido como contornos múltiplos.
- *Perímetro vazio até a varredura*: Dá-se pelo intervalo entre o contorno mais interno e a borda da varredura preenchida dentro do contorno.

Alguns desses parâmetros são ilustrados na figura 3.3 (A) e (B).



(A)



(B)

Figura 3.3 - Parâmetros de processamento ajustáveis na impressão FDM (adaptado).⁽¹⁰⁾
 A- Largura de contorno, número de contornos, ângulo de varredura, largura de varredura, folga de ar entre os contornos, perímetro vazio até a varredura. B – espessura de camada.

Parâmetros de estilo de construção são parâmetros referentes ao modo como a peça é preenchida na impressão 3D por técnica FDM. Esses parâmetros assim como os parâmetros de processo podem ser descritos como:

- *Sólido Normal*: Nesse estilo de construção, a peça é preenchida completamente em seu interior.
- *Sólido Escasso*: Minimiza o volume de material deixando espaços vazios entre partes preenchidas na peça. A varredura de preenchimento é geralmente unidirecional
- *Sólido Duplo denso escasso*: Nesse estilo de construção, o volume de material depositado é reduzido, e a varredura é feita em hachuras.

Além desses parâmetros, o estilo de preenchimento da peça, o fator de retração que se refere ao encolhimento da mesma em relação aos eixos X,Y e Z, o estilo dos suportes que são produzidos para sustentar a peça durante a sua fabricação, e que depois são removidos, levam a obtenção de peças com propriedades diferentes, sem levarmos em conta a interferência do material que é impresso⁽¹⁰⁾.

Essas peculiaridades no processo de impressão alteram de forma distinta a rugosidade superficial da peça, a precisão dimensional, o comportamento do material o tempo de construção da peça e as propriedades mecânicas, tanto em regime estático, quanto dinâmico⁽¹⁰⁾.

O enfoque das pesquisas tem sido na busca da identificação dos parâmetros de processo ideais para melhorar o acabamento superficial, estética, propriedades mecânicas, reduzir o consumo de material e tempo de fabricação da peça. Entretanto, ainda não há condições ideais perfeitas para todos os tipos de peças e principalmente para todos os tipos de materiais. Modelos processados por impressão FDM normalmente têm propriedades mecânicas mais baixas e piores acabamentos se comparados aos modelos de peças feitas por técnicas de processamento de polímeros mais tradicionais como moldagem por injeção⁽¹⁰⁾.

Para obter-se melhor qualidade das peças de forma geral é necessário entender o relacionamento entre propriedades do material e parâmetros do processo, relação que ainda não foi estudada o suficiente, especialmente para vários tipos de materiais aplicados à essa técnica de manufatura aditiva, não havendo quaisquer regras absolutas e diretrizes de projeto para auxiliar na sua otimização. No caso de outros materiais para a FDM, muito pouco trabalho foi feito tanto em termos de caracterização de material e otimização do processo havendo poucos artigos científicos relacionados à outras variáveis de processo direcionadas ao material como por exemplo aspectos térmicos, químicos, reológicos⁽¹⁰⁾.

Como citado por *Mohamed, Masood e Bhowmik*,⁽¹⁰⁾ a FDM é uma técnica que gera peças com problemas. A anisotropia das peças, devido a deposição camada por camada, defeitos de impressão, falta de adesão entre as camadas, falta de preenchimento, vazios não foram ainda relacionados à reologia da condição de fabricação no processo⁽¹⁰⁾.

No entanto, a técnica FDM permanece em desenvolvimento, podendo ser citado a impressão 4D, sendo considerada o estado da arte em manufatura aditiva. A impressão 4D, traduz-se no uso de materiais inteligentes que podem ser impressos por técnicas convencionais de manufatura aditiva, gerando peças que por algum estímulo futuro (calor, pH, luz, etc.) são capazes de alterar sua forma ao longo do tempo. Esses materiais podem ter características de autorreparo e memória de forma por exemplo. Figura 3.4⁽²⁾.

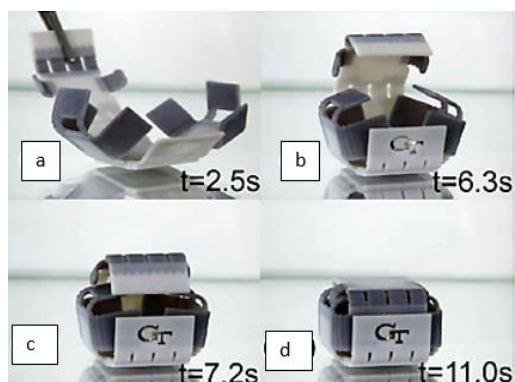


Figura 3.4 - Material com memória de forma em tempos diferentes, sob estímulo.⁽¹³⁾

Focados para aplicação em impressão 4D ou 3D, novos materiais, e materiais bem estabelecidos, têm sido desenvolvidos e estudados, dentre os quais, termoplásticos como o poli(ácido lático) PLA, acrilonitrila-butadieno-estireno ABS, poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) PETG, poliestireno de alto impacto HIPS, poliuretanos (PU), blendas poliméricas (policarbonato PC + ABS). Tais materiais são utilizados na fabricação de filamentos para alimentação de impressoras tipo FDM. Sistemas de compósitos e nanocompósitos também tem sido estudados para tal aplicação e serão discutidos a seguir^(2,4,10).

3.2 MATERIAIS APLICADOS EM IMPRESSÃO FDM.

De forma geral, no caso da impressão 3D, a decisão pela classe de material que será utilizada no processo de fabricação é direcionada pela concepção da técnica que será utilizada, isto é, pela limitação dos equipamentos. Em alguns casos a própria técnica de fabricação é desenvolvida visando a aplicação de uma classe específica de material⁽¹⁾.

Polímeros são considerados na indústria de impressão 3D os materiais mais comumente utilizados justamente pela diversidade de propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, por exemplo, além da fácil aplicabilidade em grande parte das técnicas de impressão 3D. A capacidade de aplicação de polímeros e compósitos de matriz polimérica tem sido testada e estudada por vários pesquisadores por anos nas áreas médicas, aeroespacial, automotiva, de construção civil, fabricação de brinquedos^(1,4,11,12). Alguns termoplásticos são utilizados de forma pura na impressão por modelagem por deposição de fundido e muitos

deles já são comercializados como o poli(ácido láctico) (PLA), o copolímero Acrolonitrila-butileno-estireno (ABS), o copolímero Acrilonitrila-estireno-acrilonitrila (ASA), poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) (PETG), policarbonatos (PC), poliuretanos (PU), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliamidas (Nylons), polipropilenos isotáticos (PPi), poli(ácido vinílico) (PVA), polietileno glicol (PEG), poli ácido (láctico-co-glicólico) PLGA, policaprolactona (PCL)^(1,4,11,12). Além do uso de materiais poliméricos termoplásticos na forma de homopolímeros, e de blendas poliméricas, os compósitos também têm sido empregado na impressão 3D⁽⁴⁾.

Wang, Jiang, et al.⁽⁴⁾ mostraram que blendas poliméricas de ABS preparadas com elastômeros termoplásticos, reduziram a diferença entre a resistência à tração em duas direções de impressão, o que indica uma redução na anisotropia das propriedades mecânicas.

Fibras de carbono e fibras de vidro também são usadas em matrizes poliméricas, como mostra a figura 3.5, para melhorar propriedades mecânicas, mas em certos casos, devido à má adesão das fibras na matriz, há um aumento de aproximadamente 20% no número de vazios no material

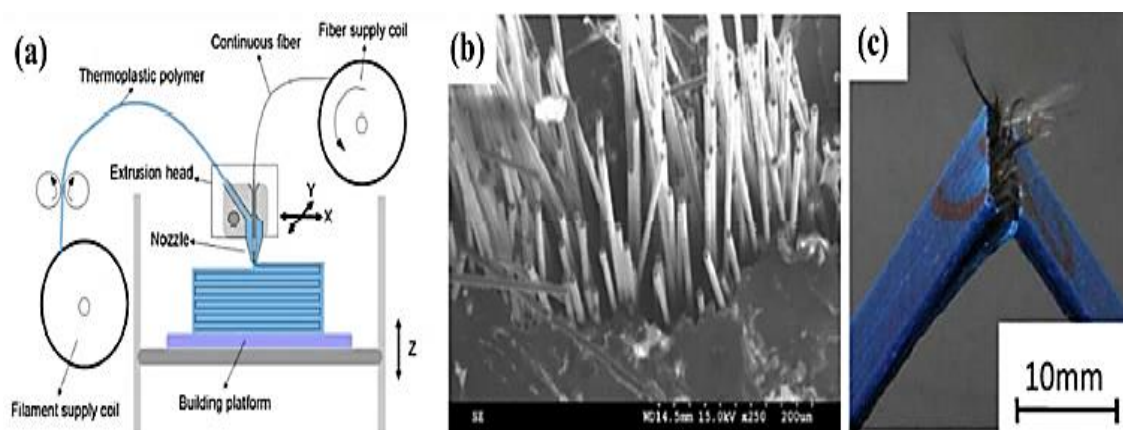


Figura 3.5 - Impressão FDM de matrizes termoplásticas reforçadas com fibras.⁽⁴⁾ a – Configuração de impressora 3D para impressão de compósitos. b – Microscopia eletrônica de varredura das fibras no compósito. c – Imagem do compósito fraturado.

Figura 3.6- Obtenção do Ciclohexanodimetanol⁽¹⁴⁾

O CHDM é um diol valioso e pode ser prontamente incorporado em poliésteres através de reações em temperaturas elevadas com auxílio de catalisadores metálicos. A incorporação desse diol no PET, numa quantidade de 50% ou menos em mol gerou um poliéster amorfo para a maioria dos processamentos industriais, um copolímero aleatório, e foi comercializado em 1977 pela Eastman com o nome de Kodar PETG 6763. O PETG, poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) simplificado as vezes para poli(etilenoglicol tereftalato) tem sua fórmula química demonstrada na figura 3.7^(15,16).

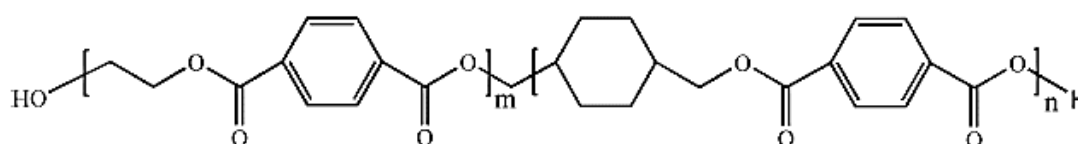


Figura 3.7 - Fórmula química do poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato)⁽¹⁵⁾

O PETG não sofre cristalização quando o conteúdo de CHDM está na faixa de 32 – 62% mol ou apresenta cristalinidade extremamente baixa na maioria dos processamentos de termoplásticos ou taxas de aquecimento, onde o monômero ciclohexanodimetanol inserido na cadeia do polímero é o responsável por reduzir a regularidade molecular do PETG. Esse copoliéster tem baixa temperatura de transição vítrea (Tg) em comparação com polímeros comerciais transparentes como o policarbonato (PC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). O PC, por exemplo, tem uma Tg da ordem de 145°C e O PMMA tem uma Tg da ordem de 100°C, enquanto a do PETG é aproximadamente da ordem de 80°C oferecendo uma processabilidade mais ampla do que normalmente apresenta esses polímeros transparentes^(15,17,18).

As propriedades mecânicas do PETG são parecidas com as do PET, porém aquele é mais fácil de processar e moldar por ter uma Tg menor⁽¹⁹⁾ Por essas razões, o PETG tem sido bastante utilizado em impressão FDM produzindo peças com pouca distorção e boa processabilidade, sem entupimento de bocal de extrusão, boa fluidez para o processo de

impressão 3D, originando peças translúcidas, geralmente com um bom acabamento em termos de brilho, além de boa tenacidade⁽¹⁰⁾.

Além da impressão 3D, o PETG é muito utilizado na fabricação de embalagens de alimentos e cosméticos podendo passar por processos de esterilização com raios gama e outros mantendo sua ótima tenacidade e transparência. Suas propriedades mecânicas foram definidas através de ensaio de tração seguindo a norma ASTM D638 onde a deformação na ruptura foi de 130%, a tensão limite de ruptura é de 28 MPa e a tensão limite de escoamento é de 50 MPa. A temperatura de fusão desse material está na faixa de 249°C à 271°C sendo necessário que o mesmo passe por secagem antes de ser processado por 6 horas a 71°C⁽¹⁹⁾.

Muitos estudos lidaram com aspectos físicos, mecânicos, mas poucos destacam as propriedades reológicas do PETG bem como sua mistura com outros polímeros^(15,20). Dessa forma cabe ainda novas investigações sobre sistemas compostos por PETG de forma que se possa buscar propriedades de interesse para certas aplicações.

3.4 POLÍMEROS E SISTEMAS DE AUTORREPARO.

Um aspecto importante dos sistemas de autorreparo está na presença de interações químicas, físicas ou quaisquer outras estruturas que sejam capazes a responder à um estímulo sendo uma alteração no pH do sistema, ou na temperatura por exemplo. Nesse capítulo serão abordados mais profundamente polímeros com resposta de auto reparo, aqueles que podem se regenerar de forma semelhante à matéria viva, especialmente após deformação mecânica e formação de trincas⁽²¹⁾.

A maioria dos materiais está exposta à vários danos ao longo do seu tempo de serviço, sendo importante que não haja a perda das propriedades esperadas durante aplicação desses materiais. O que se pode esperar para materiais poliméricos é que os mesmos tenham suas propriedades exploradas com a finalidade de se aumentar o seu tempo de uso e reduzir as manutenções corretivas ampliando cada vez mais suas aplicações⁽²¹⁾.

Polímeros autorreparáveis exibem um conceito geral para a classificação e desenvolvimento, onde o mais importante é que esses materiais tenham a capacidade de transformar energia de cisalhamento, tração, impacto, ou outras, em uma resposta, química e/ou física capaz de curar um dano, o que não é observado em outros polímeros⁽¹⁴⁾. Para o desenvolvimento desses materiais deve haver um conhecimento profundo da dinâmica individual das cadeias poliméricas e de cada segmento molecular interagindo com o sistema em que se encontra⁽²¹⁾.

Para que ocorra o autorreparo, duas situações são importantes. É necessário que haja uma movimentação molecular dos segmentos da cadeia polimérica na região danificada para que em seguida ocorram as ligações nas regiões clivadas no material. Ambas situações são definidas pela correlação entre a cinética e termodinâmica ou seja o reparo será definido pela energia cinética de movimentação das cadeias e pelas mudanças entrópicas durante a difusão das mesmas⁽²²⁾.

O processo de autorreparo pode ser classificado em processos químicos e processos físicos. Nos processos químicos ocorre a formação de ligações químicas covalentes gerando novas redes, ou o reestabelecimento de interações intermoleculares após a abertura da trinca/defeito no material e da migração das cadeias poliméricas para a região onde o defeito foi criado. Nos processos físicos o termo mais importante é difusão molecular seja induzida por movimento browniano, movimento de segmento de cadeia ou movimento dirigido por entropia de moléculas ou partículas com ou sem estímulo externo. No autorreparo por mecanismos físicos enquadram-se a soldagem ou inchamento do polímero preenchendo o espaço danificado ou o autorreparo possibilitado pela inserção de nanopartículas⁽²¹⁾.

O processo de autorreparo químico envolve involuntariamente passos físicos, pois há a necessidade de que as moléculas difundam para favorecer o contato entre as espécies químicas que irão reagir⁽²¹⁾.

Na figura 3.8, por exemplo, é possível visualizar mecanismos de autorreparo químico via

formação de ligações covalentes. Alguns desses mecanismos serão exemplificados posteriormente⁽²¹⁾.

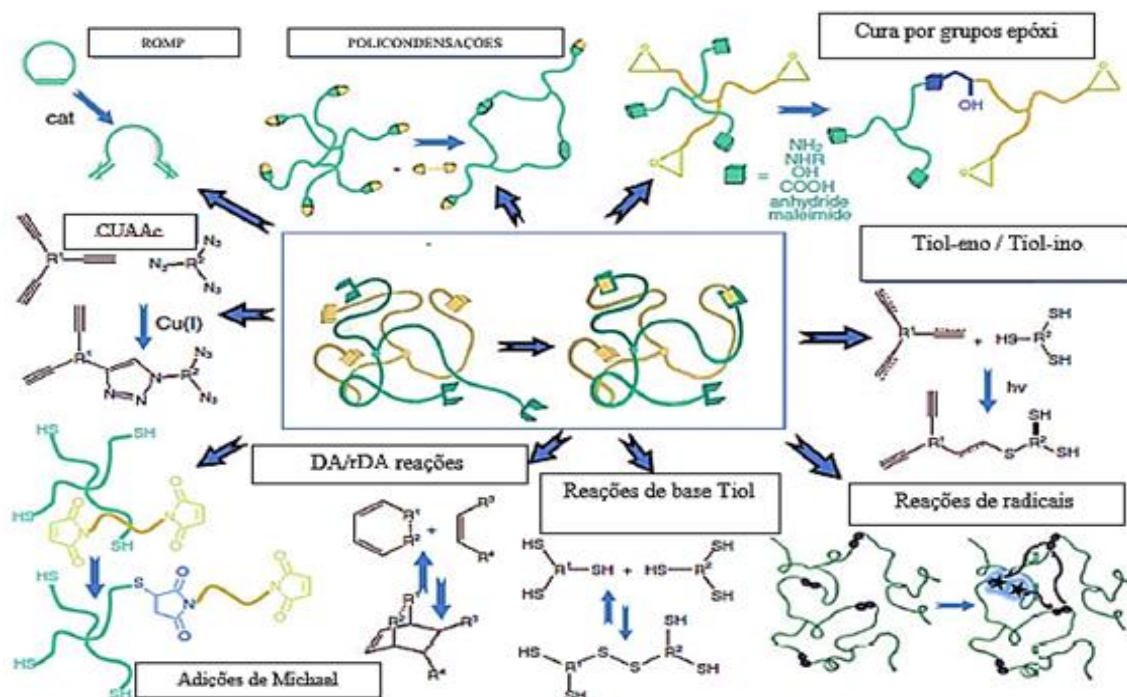


Figura 3.8- Mecanismos de autorreparo via formação de ligações químicas (adaptado)⁽²¹⁾

O que torna as ligações covalentes utilizadas bons candidatos para o autorreparo de materiais está no fato da elevada energia dessas ligações gerando pontos de reparo fortes e fornecendo boas propriedades mecânicas ao material reparado. Entretanto um problema desse mecanismo de reparo está também na alta energia de ativação para a formação dessas ligações, o que quase sempre ocorre em altas temperaturas podendo danificar os polímeros⁽²²⁾. Nessa abordagem são exemplificados quatro tipos de autorreparo por ligações covalentes sendo⁽²²⁾:

- Reações reversíveis de ciclo adição;
- Reações de troca;
- Reações de rearranjo mediadas por radicais livres estáveis;
- Compostos heterocíclicos.

Nas reações reversíveis de ciclo adição como, por exemplo, reações de Diels-Alder, de forma geral, obtêm-se compostos cíclicos com a aplicação de um estímulo que pode ser calor, ou radiação. Esse estímulo pode ser um empecilho ao autorreparo através desse mecanismo uma vez que essas reações se processam em temperaturas elevadas o que significa que em certos casos pode-se atingir a Tg do polímero. Grupos químicos que reagem dessa forma podem ser enxertados em cadeias poliméricas⁽²²⁾.

Nas reações de troca, de forma distinta às reações de ciclo de adição, não ocorre a formação de compostos cíclicos de maneira reversível. Essas reações são marcadas pela presença de grupos químicos reacionais que com o estímulo conduzem ao processo de autorreparo⁽²²⁾.

Em processos de fratura de materiais poliméricos é possível haver a formação de radicais livres na superfície de fratura, radicais, que se oxidados, perdem a reatividade e a capacidade de realizar processo de cura. No mecanismo de autorreparo através de radicais livre, alguns radicais inseridos na cadeia polimérica são estáveis ou alguns grupos químicos inseridos na molécula do polímero geram radicais livres estáveis no processo de fratura. Esses radicais são considerados estáveis pelo fato de demorarem a oxidar e ainda manterem sua reatividade sendo capazes de religar e gerar um processo de cura. Esse processo de cura pode ser ativado via radiação eletromagnética ou calor por exemplo⁽²²⁾.

No processo final de autorreparo via formação de ligações covalentes citamos a formação de compostos heterocíclicos. É comum que a quebra das ligações químicas ocorram em regiões da molécula polimérica mais susceptíveis que podem ser grupos químicos com ligações mais fracas ou regiões separadas por alguns emaranhados que se tornam mais frágeis. Então nesse tipo de autorreparo pode ser adicionado à molécula, em algumas regiões tornando-as mais susceptíveis, grupos de heteroátomos como grupos (-COC-) típicos em ou (-NHCONH-) que ao serem clivados geram radicais livres estáveis assim como o mecanismo citado anteriormente, mas que sob estímulo, como radiação, se reestabelecem de forma cíclica gerando a cura do dano⁽²²⁾.

No quesito auto cura por processos físicos, as interações intermoleculares são bastante atraentes devido a reversibilidade e velocidade, direcionalidade, e sensibilidade das mesmas. Contrastando com as ligações covalentes, as interações intermoleculares podem de forma rápida, no estado líquido ou no estado sólido, se refazer. Quando um esforço mecânico é aplicado em polímeros, nota-se que as ligações mais fracas, intermoleculares, se desfazem. Assim o autorreparo é feito dependendo da dinâmica com que essas interações são reestabelecidas⁽²²⁾. Nessa classificação se encaixam materiais poliméricos com pontos de interações de hidrogênio, interações metálicas coordenadas, emparelhamento de elétrons π - π , interações iônicas como mostra a figura 3.9.

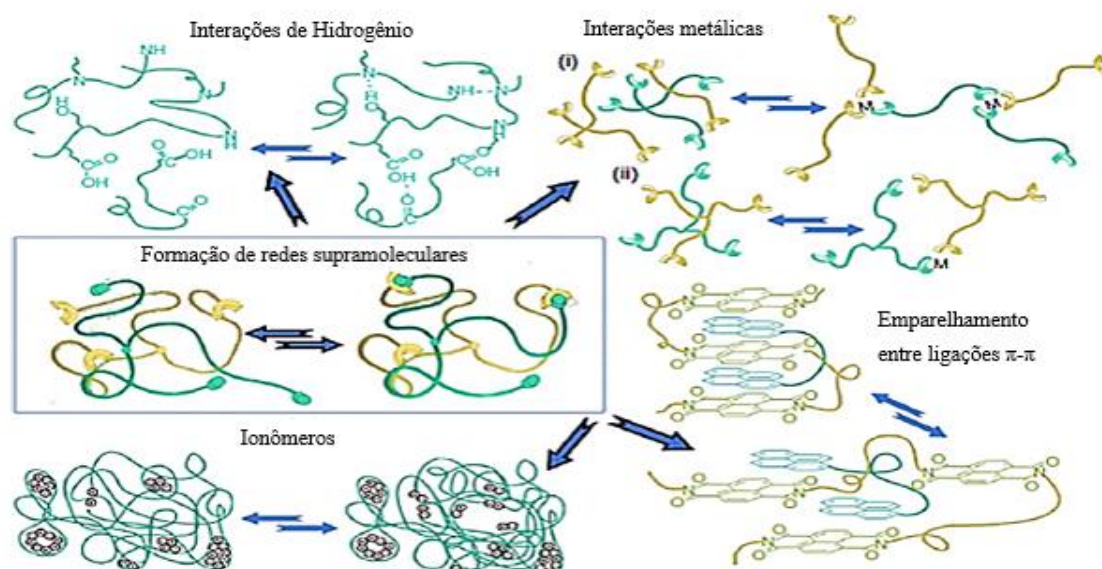


Figura 3.9 - Mecanismos de autorreparo por interações químicas intermoleculares (adaptado)⁽²¹⁾

As interações de hidrogênio tem a vantagem de serem direcionais por afinidade entre os grupos químicos hidrogênio, flúor, oxigênio e nitrogênio. A força dessas ligações e a quantidade delas numa cadeia polimérica bem como a rigidez dessa cadeia e o comprimento são fatores importantes para determinação da remodelação e resistência mecânica do material o que significa que esse tipo de interação pode ter também a sua magnitude controlada^(21,22).

As interações metálicas coordenadas oferecem reversibilidade semelhante as ligações de hidrogênio no caso de polímeros que têm sítios de interação entre metais com o objetivo

de autorreparo. Polímeros com esses sítios metálicos são conhecidos pelo fácil processamento, pelas propriedades ópticas distintas e pela capacidade de resposta a estímulos. Esses materiais tem uma resposta de autorreparo dada por estímulos como a luz por exemplo⁽²²⁾.

As interações de emparelhamento por elétrons $\pi - \pi$ são outra forma de autorreparo por interações intermoleculares marcadas pela aproximação de espécies deficientes em grupos com elétrons π interagindo com moléculas ricas em orbitais com elétrons π geralmente com esqueletos aromáticos. Essas interações geraram curas reversíveis em alguns sistemas.⁽²¹⁾

A manifestação de cura por interações iônicas se dá principalmente pela ação de ionômeros. Por exemplo, em um estudo realizado⁽²¹⁾ o polietileno grafitizado com ácido metacrílico (PE-co-AMA), figura 3.10, teve a capacidade de difundir para uma área danificada por teste de punção balística em temperatura ambiente (25°C) até temperaturas mais altas sob aquecimento, cicatrizando o dano gerado. Enquanto o polietileno de baixa densidade submetido ao mesmo teste não se recuperou do dano. O mecanismo de cura proposto é dado em estágios, sendo dois processos decorrentes após impacto projétil. Observou-se que com o impacto do projétil a rede ionomérica é interrompida. O calor gerado pela fricção durante o dano é transferido para o entorno da região afetada gerando um estado localizado de fusão. As superfícies do polímero fundido se inter-difundem para selar a perfuração através da junção das partes, seguido do rearranjo das regiões iônicas e relaxamento das cadeias. Como a auto cura neste caso depende em grande parte de difusões de cadeias ativadas termicamente, o aumento do tamanho dos aglomerados que imobiliza as cadeias pode reduzir a taxa de reparo e cicatrização. No entanto, se os clusters (aglomerados de íons) forem capazes de se dissociar sob ação estímulos, esse processo pode aumentar a taxa de cura.^(21,22)

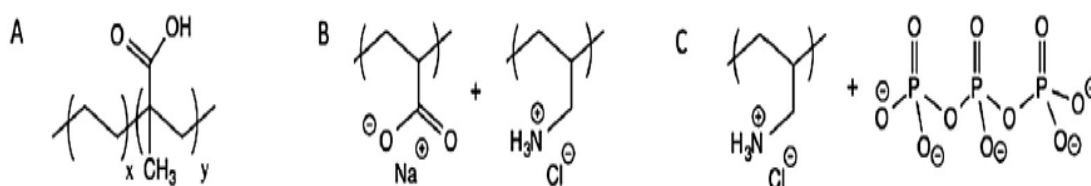


Figura 3.10 - Estruturas químicas de alguns ionômeros utilizados em autorreparo (adaptado)⁽²²⁾ A – poli(etileno-co-ácido meta acrílico); B - poli(ácido acrílico)/poli(cloridrato de alilamina) C - poli(cloridrato de alilamina)/gel iônico tripolifosfato.

3.5 IONÔMEROS E SURLYN 8940®

Os ionômeros são polímeros compostos por unidades de repetições que estão parcialmente “decoradas” com grupos iônicos e respectivos contra íons, também definidos como polímeros em que as propriedades do volume são governadas por interações iônicas presentes em discretas porções do material. Nesses materiais os grupos iônicos são de caráter polar enquanto o restante da molécula é de caráter geralmente apolar. Isso gera um isolamento entre esses domínios semelhante ao que ocorre para copolímeros⁽²¹⁾.

Uma forma de descrever a organização desses agregados iônicos foi elaborada a partir do trabalho de Tadano e seus colaboradores em 1989 usando Calorimetria exploratória diferencial, DSC, e em 1990, com base nessa concepção o modelo teórico de Eisenberg – Hird – Moore (EHM) foi desenvolvido sendo utilizado até hoje. Esse modelo descreve a formação dos agregados iônicos do nível molecular ao micro e macro, implementando assim a morfologia desses agregados, bem como as propriedades mecânicas e dinâmicas⁽²¹⁾. A partir dessa teoria, nomeou-se os chamados *multiplets* que são constituídos por até dez pares iônicos governado por forças Coulombianas e sendo portanto os menores organizados com essas estruturas na molécula. Os *multiplets* são considerados um pequeno número de grupos iônicos dispersos na matriz, enquanto os *clusters* são regiões separadas por fase contendo muitos pares de íons e também o esqueleto principal de hidrocarbonetos. Como esses *multiplets* interagem por atração eletrostática (Lei de Coulomb) eles causam uma restrição na molécula, que dependendo da mobilidade estrutural da mesma, alcança distâncias entre 10 a 50 Å como mostra a figura 3.11⁽²¹⁾.

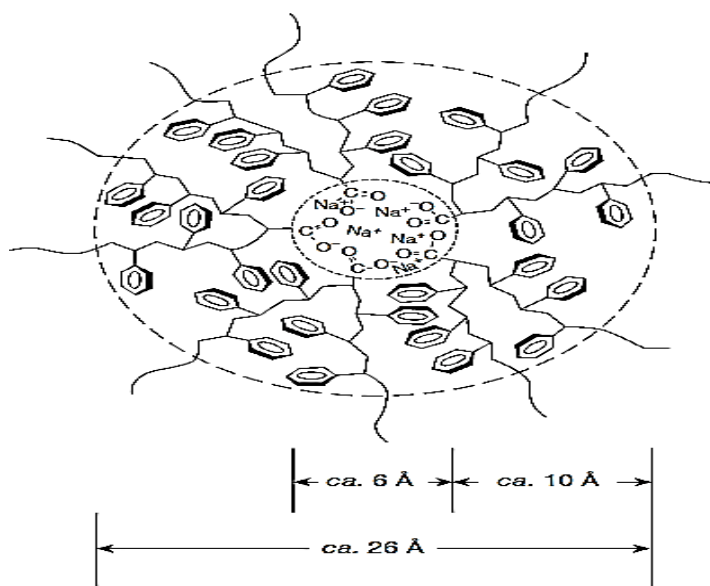


Figura 3.11 - Esquema de um *multiplet* e *cluster* em ionômero de poli (estireno-co-metacrilato de sódio)⁽²¹⁾

A existência de um *multiplet* é suportada pela presença de uma segunda temperatura de transição diferente da temperatura de transição vítrea, a qual é nomeada de temperatura de transição ordem-desordem do cluster (T_i), que marca o ordenamento ou desordenamento dos agregados iônicos, figura 3.12. Acima de (T_i) os agregados iônicos se desordenam (vermelho), mas o restante da molécula indicado em azul mantém sua ordem, por exemplo, sua cristalinidade. Acima da temperatura de fusão (T_m), o restante da ordem molecular é perdida. A presença de picos em Espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) também marcam a existência desses *multiplets*⁽²¹⁾.

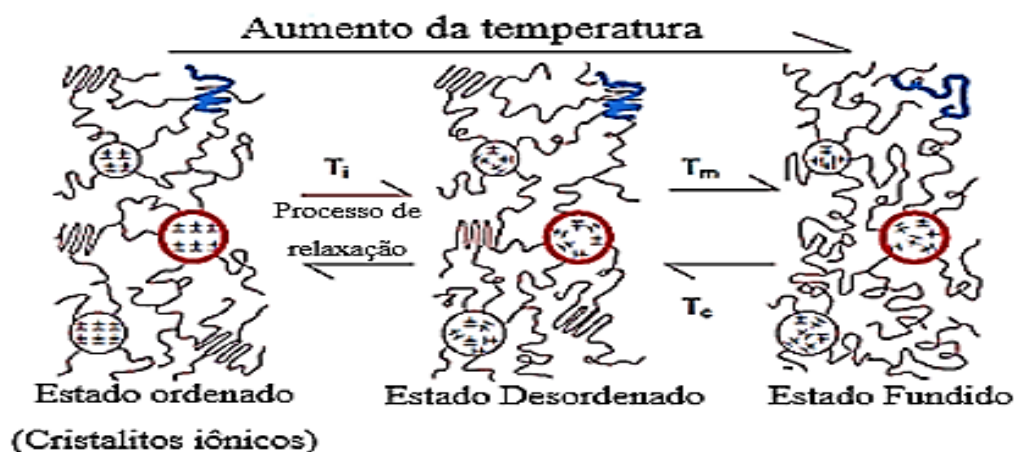


Figura 3.12 - Modelo para transição ordem-desordem de clusters iônicos (adaptado)⁽²¹⁾

As propriedades desses materiais variam dentre outras coisas pelos íons inseridos e pelas suas quantidades, pela rigidez da cadeia polimérica, grau de neutralização, presença de impurezas e outras peculiaridades. Estudos reológicos com ionômeros têm sido feitos e algumas conclusões foram retiradas desses materiais. Algumas propriedades são específicas do material estudado, mas alguns resultados encontrados podem ser comentados. Sabe-se, por exemplo, que um maior teor de grupos ácidos, bem como um maior grau de neutralização pode levar a maior rigidez e aumento da viscosidade e do tempo de relaxação em várias ordens de grandeza. Isso é um resultado obtido pela melhoria da integridade da rede ionomérica, isto é, do conjunto esqueleto da molécula e *multiplets*⁽²¹⁾.

Métodos como reologia, análise dinâmico mecânica (DMA) podem ser aplicados para medir o módulo de elasticidade e de cisalhamento complexo do material como uma função de temperatura e frequência do ensaio. Com essas técnicas é possível obter também a tangente de perda ($\tan \delta$) que exibe um máximo na temperatura de relaxação do material e muitas vezes, dois relaxamentos α e β são observados, com o α -relaxamento sendo característico para a natureza dos grupos iônicos. O aumento dos grupos iônicos gera em análises de DMA um aumento do platô borrachoso e do módulo de armazenamento (E')⁽²¹⁾.

Soluções de ionômeros revelam propriedades mecânicas notavelmente dinâmicas podendo refletir, por exemplo numa, viscoelasticidade extensa, em tixotropia ou alterações do ponto de gelificação dependendo das características estruturais do material, o que possibilita ainda bastante estudo reológico para esses materiais⁽²¹⁾.

As aplicações mais significativas para os ionômeros são como filmes de embalagem para produtos de consumo, como revestimentos moldados e como membrana em células de combustível, além de adesivos, aditivos e como polímero modificadores ou catalisadores⁽²¹⁾. Os ionômeros recebem atenção especial entre esses materiais por relativa facilidade de obtenção, além da sua diversidade de aplicações. Comercialmente

alguns ionômeros são disponíveis sendo o Surlyn® da DuPont e Iotek® da Exxon que baseiam-se principalmente em termoplásticos com grupos laterais de carboxilato (COO^-) com íons sódio (Na^+) ou zinco (Zn^{2+}) como contra-íons respectivamente⁽²¹⁾.

Dentre esses materiais um ionômero específico se destaca que recebe o nome comercial de Surlyn 8940® da Dupont. O Surlyn 8940® (PE-co-AMA), é um copolímero grafítizado com a cadeia principal de polietileno e blocos laterais de ácido metacrílico com alguns grupos ácidos, aproximadamente ~ 15 mol%, estabilizados por cátions Na^+ , gerando grupos iônicos ou clusters, figura 3.13⁽⁶⁾

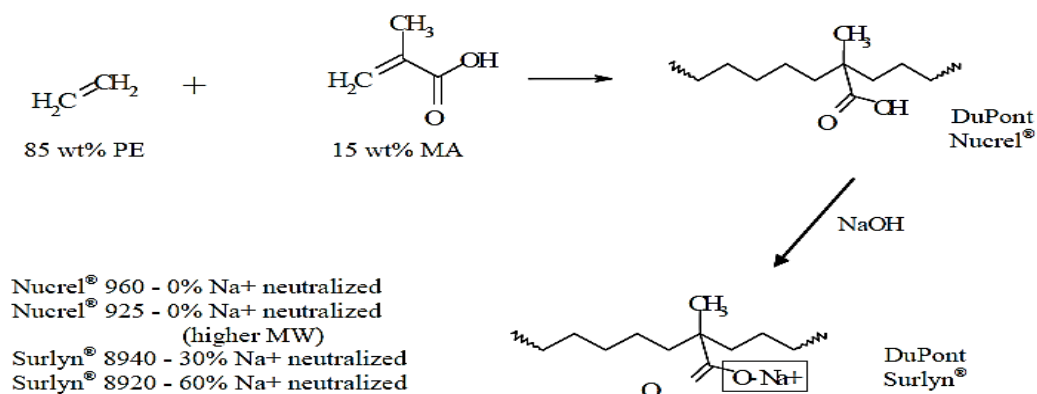


Figura 3.13 - Estrutura química do PE-co-AMA (Surlyn 8940®)⁽⁶⁾

Neste material especificamente os grupos iônicos mantêm interações intercadeias e se organizam em *multiplets* que mantêm a estrutura rígida das cadeias próximas a esses pontos e ainda tendem sempre a se aproximar e reorganizar pela afinidade de interações. Logo se um defeito é gerado nesses materiais, a teoria é que os *multiplets* se reorganizem recuperando o dano⁽⁶⁾.

O Surlyn® tem sido utilizado como auxiliar de processamento de poli(tereftalato de etileno) (PET) e compatibilizante de PET com polietilenos, funcionando como modificador reológico, melhorando a composição de PET; sua processabilidade em moldagem por injeção; moldagem por sopro e extrusão⁽⁷⁾.

Por ser uma excelente resina para modificação de polímeros o PE-co-AMA é utilizado em, por exemplo, poliolefinas com fibra de vidro em compósitos, como uma variedade de equipamentos esportivos, como capas de pinos de boliche, capas de bolas de golfe ou vestidos e sapatos esportivos^(6,7).

O detalhamento final do processo de cura desses materiais e em especial do PE-co-AMA (Surlyn 8940®) que possui conteúdo iônico ótimo para o processo de autorreparo será dado a seguir com base nos estudos realizados por *Kalista Jr*,⁽⁶⁾. O processo de autorreparo nesses materiais, segundo o teste de impacto balístico, se divide em 3 etapas e é retratado na figura 3.14. Na primeira etapa a energia cinética do impacto balístico é transferida localmente para o material. Parte dessa energia é convertida em calor fundindo localmente o material e outra parte é armazenada na forma de energia elástica. O entorno da região fundida se mantém sólida no estado vítreo confinando o espaço fundido. Em seguida, na segunda etapa, o dano se fecha devido a interdifusão do material fundido localmente. Os aglomerados ionoméricos atuam como pontos de reticulação, contribuindo com o processo de autorreparo, desde que estejam em concentração otimizada como no caso do PE-co-AMA. Finalmente, na terceira fase, as propriedades mecânicas da área danificada são gradualmente restauradas por interdifusão, cristalização e formação de novos agregados iônicos^(6,21,22).

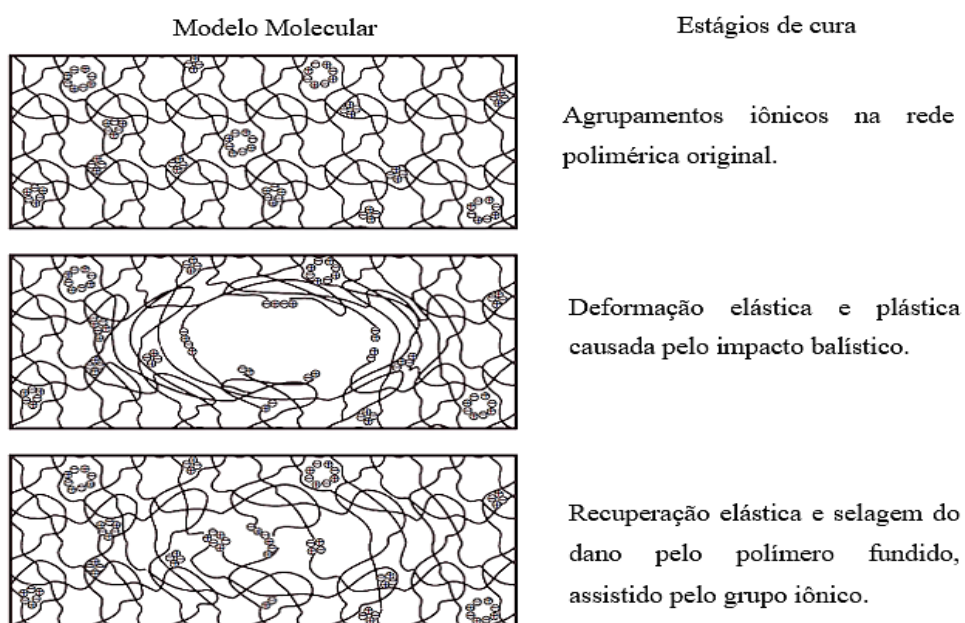


Figura 3.14 - Mecanismo de autorreparo postulado em ionômeros (adaptado)⁽²¹⁾

Embora inicialmente seja um processo restrito a cicatrização iniciada por impacto balístico, para termoplásticos ionoméricos, esta visão pode ser generalizada para resultar em um abrangente mecanismo de cura por outros estímulos⁽²¹⁾. Além disso, *multiplets* ricos em íons exibem a característica de salto iônico, que é retratada por grupos iônicos que são capazes de saltar entre diferentes *multiplets* dentro de um agregado. Uma rachadura ou um dano pode ser reparado por tal processo se os multipletos afetados, localizados na interface do dano, forem restaurados por saltos iônicos⁽²¹⁾.

3.6 BLENDA POLIMÉRICAS

A ampla aplicação da impressão 3D é severamente limitada por materiais imprimíveis, isto é, pela ausência de polímeros termoplásticos que apresentam propriedades reológicas favoráveis, ou temperaturas de fusão e transição vítreas que possam ser trabalhadas no processo FDM. Com essas limitações, esses materiais ainda não podem atender variedade de requisitos de aplicação da indústria e, portanto, à diversidade de materiais ainda deve aumentar. Dentre essas diversidades, blendas poliméricas ganham destaque como possíveis materiais a ser desenvolvidos^(1,4).

As blendas poliméricas são misturas físicas de homopolímeros e/ou copolímeros produzidas geralmente por processos de extrusão utilizando extrusoras dupla rosca na maioria das vezes buscando-se principalmente a mistura de propriedades entre os materiais componentes do sistema^(23,24).

Uma mistura entre dois polímeros irá resultar numa separação de fases na maioria dos casos, separação essa que é explicada pela termodinâmica de misturas que para polímeros e macromoléculas concluem na dificuldade em se produzir uma mistura homogênea entre as espécies envolvidas⁽²³⁾.

A variação da entropia de sistemas polímero-polímero (ΔS_m) é normalmente mais baixa do que misturas envolvendo moléculas pequenas. As entalpias de mistura (ΔH_m) positivas acabam por gerar um balanço termodinâmico positivo para a energia livre de Gibbs (ΔG_m) na mistura polímero-polímero⁽²⁴⁾. Equação 3.1.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3.1)$$

A equação 3.2 explicita a energia livre de Gibbs de mistura em função do parâmetro de Flory (χ_{12}) muito utilizado para indicar a variação de energia que ocorre quando um mol de moléculas do polímero 1 é removido dele puro e colocado junto ao polímero 2⁽²⁴⁾.

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + n_1 \Phi_2 \chi_{12}) \quad (3.2)$$

Onde n_1 e n_2 são as frações molares e Φ_1 e Φ_2 as frações volumétricas dos polímeros que compõem o sistema.

Segundo a teoria de Flory, encontrar polímeros termodinamicamente miscíveis é difícil como já mencionado, a menos que existam entre eles interações moleculares específicas. Poucas misturas homogêneas de homopolímeros apolares ou fracamente polares foram identificados durante um período de 30 anos após a publicação do livro por Flory⁽²⁵⁾.

As blendas poliméricas apresentam características distintas dos polímeros puros, o que faz que em certos casos elas sejam vantajosas e bastante utilizadas. As mesmas podem ser classificadas de várias formas tendo suas características como apresentadas a seguir⁽²⁵⁾:

- *Blenda compatível* - uma blenda polimérica em que há uma melhoria de propriedades desejadas em comparação com os homopolímeros ou componentes da mistura⁽²⁵⁾.
- *Blenda incompatível* – é uma blenda polimérica que não há melhoria no equilíbrio das propriedades em comparação com os componentes da mistura individualmente⁽²⁵⁾.
- *Ligas poliméricas* – são misturas de polímeros comercialmente empregadas que combinados apresentam melhorias das propriedades de cada polímero através do uso de agentes compatibilizantes. Essas ligas exibem uma interface⁽²⁵⁾.
- *Blenda miscível* – se trata de uma mistura de polímeros que é homogênea em um nível molecular⁽²⁵⁾.

- *Blenda imiscível* – é uma blenda de polímeros que está em um estado separado em um nível molecular, sendo observáveis fases distintas. A composição das fases separadas é idêntica aos componentes puros antes da mistura⁽²⁵⁾.
- *Blenda parcialmente miscível* – nesse caso, uma mistura de polímeros que está em um estado separado por fases distintas em um nível molecular apresenta composição das fases separadas diferente da composição dos componentes puros antes da mistura⁽²⁵⁾.
- *Rede de polímeros interpenetrantes* – é a classificação para uma combinação de dois polímeros em forma de rede, pelo menos um dos materiais presentes é sintetizado ou reticulado na presença imediata do outro⁽²⁵⁾.

Algumas considerações podem ser discutidas a cerca da temperatura de transição vítrea em blendas. Sendo um sistema formado por polímeros miscíveis, a blenda terá, por exemplo, apenas uma temperatura de transição vítrea entre as temperaturas dos materiais puros podendo ser calculada pela equação de Fox dada pela equação 3.3 onde Tg1 e Tg2 são as Tg's dos polímeros e M1 e M2 a fração mássica de cada um deles⁽²⁴⁾.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} \quad (3.3)$$

Situação oposta a essa seria a de uma blenda imiscível onde os compostos se separam, e nesse caso, cada uma das fases mantêm, por exemplo, as suas temperaturas de transição vítrea. Um caso ainda mais complexo pode aparecer quando as fases são parcialmente – miscíveis (ou semi-miscíveis), deslocando os valores das Tg's de cada polímero, sendo necessário uma análise particular em cada caso⁽²⁵⁾.

A figura 3.15 ilustra o caso de um ensaio DMA demonstrando, por exemplo, a alteração dos módulos de armazenamento dos materiais e das Tg's. Dois polímeros exemplificados, inicialmente misturados, podem apresentar comportamentos distintos após mistura, gerando uma blenda miscível característica por apresentar uma queda em E', semi-miscível, como uma queda longa e gradativa em E' e uma blenda imiscível apresentando duas queda em E', cada uma característica de cada polímero puro.

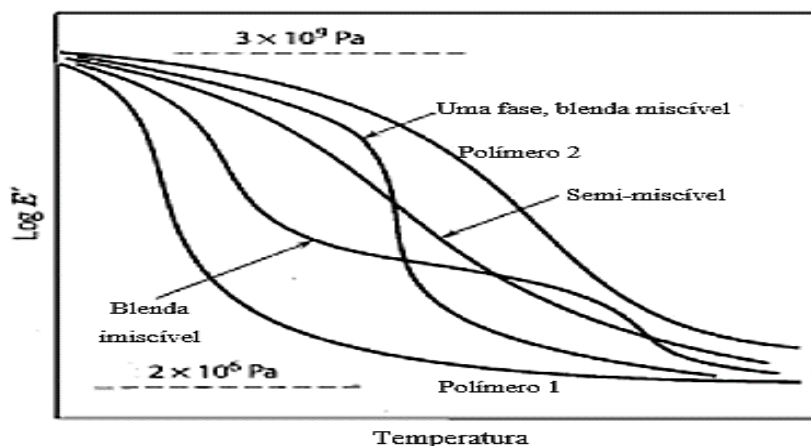


Figura 3.15 - Ensaio genérico de DMA para diversas blendas poliméricas (adaptado)⁽²⁴⁾

Os homopolímeros, tendo temperaturas de cristalização diferentes, terão também formação das fases de forma diferente nas blendas. Se um polímero possui temperatura de cristalização (T_c) mais elevada que o outro, o de T_c maior se cristaliza enquanto o de menor T_c mantém-se no estado fundido. Quando o de T_c mais baixa se cristaliza o de T_c maior já encontra-se no estado sólido. Essas diferenças interferem na morfologia da blenda⁽²⁶⁾.

Os estudos sobre blendas poliméricas se preocupam não só com o aspecto relacionado à morfologia, mas também na compatibilidade entre as fases, uma vez que é importante produzir um material com interfaces compatíveis para que a propriedade final da blenda não seja pior em relação a dos homopolímeros. Como citado, o PE-co-AMA tem sido usado como compatibilizante de PET com polietilenos em blendas. Logo deve-se ter atenção para estratégia de compatibilização entre as fases da blenda para melhoria, por exemplo, de propriedades mecânicas^(7,27).

PE-co-AMA foi misturado também com etileno acetato de vinila (EVA) e borracha natural (BN) mantendo sua característica de auto cura sob impactos balísticos uma vez utilizado em proporções corretas⁽²⁸⁾.

O Surllyn 9520® (EMAA-Zn) foi utilizado na forma de blenda com o PCO (policiclocteno) em várias proporções, através de extrusão em extrusora dupla rosca e

caracterizados através de várias técnicas. Os autores verificaram que as blendas produzidas possuíam capacidade de autorreparo quando submetidas a corte com lâmina⁽²⁹⁾.

O PETG também já foi obtido na forma de blendas com PET, blendas miscíveis no estado amorfo, e que forneceram melhora em algumas propriedades mecânicas tais como a ductilidade e tenacidade. Houve um acréscimo de pelo menos 10% na ductilidade do material. O primeiro material também já foi misturado com poli(butileno tereftalato) PBT e polipropileno sendo compatibilizado por copolímeros nesse caso obtendo uma composição bem homogênea elevando a tenacidade a fratura de 14J/cm³ em algumas composições para 18J/cm³^(19,30).

Como consideração final comenta-se sobre blendas compostas por PE-co-AMA e PBT. O PBT também é um poliéster assim como o PETG e sendo semelhantes investiga-se a possibilidade de se fabricar blenda entre PE-co-AMA (Surlyn® 8940) e o PETG. A blenda entre PE-co-AMA e PBT⁽²⁷⁾ foi obtida por extrusão, em extrusora dupla rosca^(31,33), e formou blendas imiscíveis, entretanto compatíveis com o PBT devido as interações possibilitadas pelos grupos laterais das cadeias de cada polímero envolvido, além de ter alterado a dinâmica de cristalização do material⁽²⁷⁾.

No estudo feito por *Kalfoglou e Skafidas*⁽³⁴⁾ foi investigada a compatibilidade de blendas de PET com Surlyn 1605, que também é um ionômero de poli(etileno-co-ácido metacrílico). Essas blendas foram obtidas por mistura no estado fundido em distintas proporções, em extrusora rosca única^(31,33) e depois conformados por moldagem por compressão. Nessas blendas produzidas verificou-se a redução do módulo de armazenamento (E') pela introdução do ionômero no PET em mais de 50%, justificada pela redução na cristalinidade do sistema blenda em comparação ao PET puro⁽³⁴⁾.

Em outro trabalho produzido por *Kalfoglou, Skafidas e Sotiropoulou*⁽³⁵⁾, blendas de PET e polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) foram produzidas em três proporções, da mesma forma utilizando também extrusora. O ionômero foi variado em proporções no sistema e investigado como agente compatibilizante. Análises morfológicas

demonstraram que a presença do ionômero no sistema melhorou a compatibilidade e a dispersão entre as fases de PET e LLDPE. A presença do ionômero no sistema também melhorou as propriedades mecânicas da blenda em comparação a mesma blenda sem ionômero, principalmente a ductilidade, demonstrada pelo aumento na elongação até a ruptura do material⁽³⁴⁾. Através de outras análises, exceto análises reológicas, verificou-se que a forte adesão entre o sistema PET/ionômero neste trabalho foi responsável pela compatibilização com o homopolímero LLDPE.

Segundo *Varley, Shen e Zwaag*,⁽⁸⁾ blendas produzidas pela modificação do Surllyn 8940® em extrusoras de rosca por vários ácidos com efeito plastificante foram capazes de alterar bastante elevando ou não a capacidade de cura do material a impactos balísticos e a elasticidade do mesmo.

Recentemente o trabalho de *Miwa et al.*⁽³⁶⁾ estudou os efeitos das temperaturas locais de transição vítrea das estruturas do núcleo - invólucro iônico no comportamento à tração de misturas de ionômero de poli(etileno-co-ácido metacrílico) neutralizado com sódio (PE-co-AMA)/ácido láurico utilizando técnicas de Ressonância eletrônica de spin. Nesse estudo, blendas de (PE-co-AMA)/ácido láurico foram processadas utilizando extrusoras dupla rosca variando-se o conteúdo de ácido láurico. Os resultados foram muito distintos revelando um efeito plastificante local nos agregados iônicos causado pela presença do ácido láurico em certos casos e em outros casos poucas alterações ocorreram no sentido de plastificação do agregado iônico elevando até a resistência à tração do (PE-co-AMA-Na⁺). Foi notório neste trabalho a importância do agregado iônico nesses materiais⁽³⁷⁾.

É possível produzir blendas de PE-co-AMA utilizando processamento por extrusora dupla rosca principalmente blendas de PETG que possui grande semelhança química com o PET como pode-se observar nos trabalhos apresentados, entretanto nenhuma caracterização reológica dessas blendas envolvendo o PE-co-AMA (Surllyn 8940®) tem sido apresentada. É notável que as propriedades do sistema irão ser alteradas mas não são apresentadas tendências de alterações de propriedades causadas pela introdução PE-co-AMA em sistemas envolvendo outros polímeros carecendo de investigações quanto as mudanças na viscosidade, elasticidade, viscoelasticidade, propriedades mecânicas,

transições térmicas e outras propriedades. O que se percebe é uma necessidade de caracterização reológica envolvendo blendas de PE-co-AMA e PETG principalmente quanto a sua aplicação na impressão 3D.

3.7 PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME PERMANENTE

A reologia de polímeros envolve o estudo do comportamento de materiais poliméricos sob ação de uma tensão ou deformação. Assim busca-se classificar materiais de formas distintas como, por exemplo, em materiais elásticos os quais armazenam todo trabalho externo aplicado, materiais viscosos que dissipam todo trabalho externo aplicado, e os materiais viscoelásticos que armazenam e dissipam parte do trabalho externo aplicado^(33,37,38).

Devido a natureza macromolecular dos polímeros fundidos, eles se agrupam em materiais viscoelásticos, hora tendo comportamento elástico e hora tendo comportamento viscoso mais predominante e, por isso, a reologia desses materiais é muito importante^(33,37).

Dois aspectos importantes podem ser identificados na reologia. O primeiro é que pode-se, para um material de interesse, desenvolver relações matemáticas entre força aplicada e a deformação através de experimentos. Ao ser descrita uma relação dessas para um material, determina-se uma equação constitutiva do material. O segundo aspecto está ligado ao desenvolvimento de relações que descrevam a influência no comportamento reológico na estrutura e composição do material, pressão, temperatura, o que, de forma ideal, seria compreender como essas peculiaridades afetam a equação reológica de estado⁽³³⁾.

As medidas em regime permanente de fluxo, isto é, que não apresentam uma dependência com o tempo, são medidas reológicas importantes que fornecem algumas propriedades. Podemos apresentar aqui o conceito de viscosidade (η), uma das propriedades mais importantes para a reologia que pode ser obtidas nesse regime de fluxo (permanente), e que traduz a resistência que um material possui à uma deformação contínua, ou sua resistência ao fluxo^(33,37).

Um fluido dito Newtoniano tem sua viscosidade (η) descrita em função da tensão cisalhante aplicada (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) conforme a equação 3.4.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

Nem todas as substâncias apresentam uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante. A figura 3.16, mostra o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para um material tipicamente polimérico, o qual, para baixas taxas de cisalhamento apresenta comportamento Newtoniano, e para certas taxas de cisalhamento, a queda da viscosidade do material é típica de um comportamento pseudoplástico⁽³³⁾.

Polímeros, como será visto no próximo item, se comportam, em grande parte dos casos, como fluido governado pela lei de potências, o que faz com que a taxa de cisalhamento influencie no comportamento do material, seja em extrusão, ou em impressão 3D FDM, o que torna imprescindível o estudo reológico desses materiais⁽³³⁾.

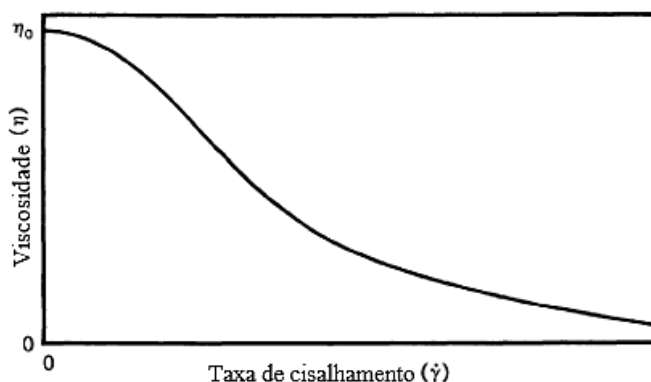


Figura 3.16 - Curva de viscosidade por taxa de cisalhamento de polímeros fundidos (adaptado)⁽³⁷⁾

A baixas taxas de cisalhamento, observa-se para polímeros fundidos o comportamento de fluido Newtoniano conforme mostrado na figura 3.16 e por isso essa primeira região é chamada de 1º platô Newtoniano^(33,37). Entretanto a medida que as taxas de cisalhamento

são elevadas, a viscosidade do polímero cai gradativamente até que, em certo momento, ele volta a permanecer constante. É possível então definir outro modelo reológico para materiais poliméricos nessa região que é chamada de região de Lei das potências, cujo modelo é conhecido como modelo de fluidos Lei das Potências como mostra a equação 3.5⁽³⁷⁾.

$$\eta = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{ou} \quad \log \eta = \log m + (n-1) \cdot \log \dot{\gamma} \quad (3.5)$$

Nessa equação, η é a viscosidade, (m) representa a consistência do material, $(\dot{\gamma})$ a taxa de cisalhamento e (n) representa o índice de lei das potências. Quanto mais próximo de 0 for (n) e ao mesmo tempo $n < 1$, mais pseudoplástico será o material, ou seja, sua viscosidade irá decrescer mais rapidamente com o aumento da taxa de cisalhamento. Quanto maior for (n) além de $n > 1$, o material será mais dilatante verificando-se o aumento da sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Quando $n = 1$, caso em que a viscosidade e a taxa permanecem constante, o fluido representado tem comportamento de fluido Newtoniano⁽³³⁾.

Dados experimentais são extremamente importantes na verificação da eficácia das equações constitutivas apresentadas anteriormente, bem como outras dessas equações, no que diz respeito a previsão do comportamento de materiais poliméricos, (fluidos viscoelásticos). A compreensão da reologia desses materiais permite auxiliar na determinação das condições de processamento, sua síntese, até sua condição de peça final⁽³⁸⁾.

A reometria de placas paralelas é uma técnica capaz de medir a viscosidade do material e uma série de propriedades também em outros regimes de fluxo. Para uma efetiva modelagem do processo de impressão FDM, é importante submeter o polímero fundido a várias condições de ensaio que se assemelhem ao fenômeno de produção real⁽³⁷⁾. Geralmente as medidas feitas por esse tipo de reômetro estão limitadas a taxas de cisalhamento abaixo de 100s^{-1} e em regime oscilatório ou constante de fluxo⁽³³⁾.

A reometria de placas paralelas permite mensurar o fluxo permanente em cisalhamento, a viscosidade do polímero em faixas de taxa de cisalhamento conforme mostra a figura 3.17.

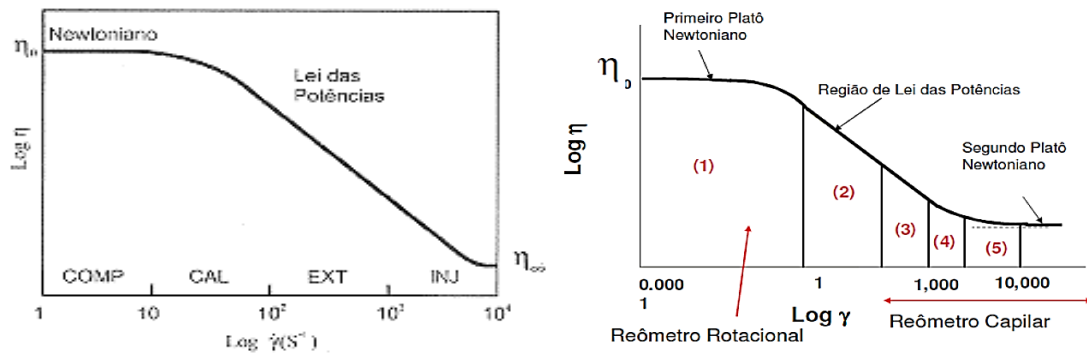


Figura 3.17 - Curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento nos processamentos de termoplásticos e caracterizações reológicas.⁽³³⁾

Na figura 3.17, também estão representados os comportamentos gerais para polímeros fundidos sob aplicação de tensões cisalhante e as faixas de taxas de cisalhamento impostas em cada processamento, (COMP = moldagem por compressão, CAL = calandragem, EXT = extrusão, INJ = injeção) não havendo entretanto uma faixa para impressão 3D FDM.

Usando a reometria de placas paralelas para desenvolver seu trabalho, *Calafel et al.*,⁽³⁹⁾ estabeleceram requisitos para processos de impressão 3D FDM compreendendo melhor os parâmetros reológicos necessários para uma impressão bem sucedida, que ainda não estavam totalmente claros sendo pautados em um processo de tentativa e erro. Em sua pesquisa, eles definiram algumas condições reológicas para impressão FDM, que basearam esse trabalho, e utilizaram essas condições em ensaios de reometria de placas paralelas para entender o comportamento de blendas poliméricas de poli(cloreto de vinila) PVC durante a impressão 3D como demonstra a figura 3.18.

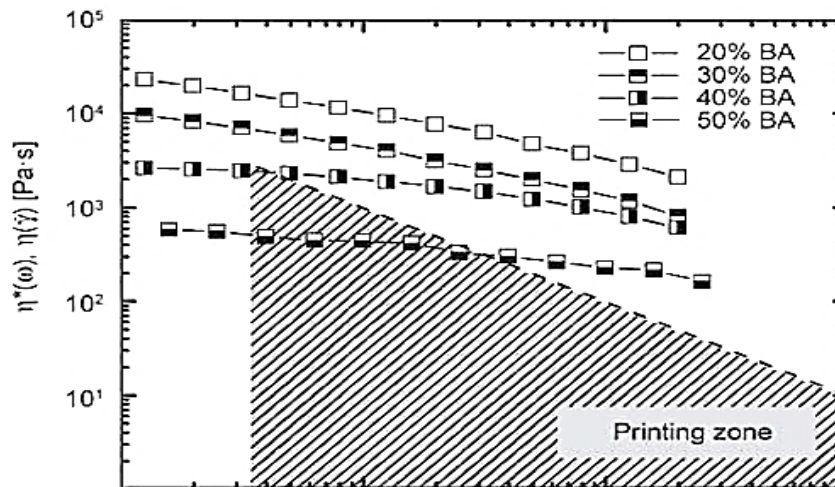


Figura 3.18 - Zonas possíveis de impressão em uma impressora FDM para sistema de PVC/Butil acrilato (BA).⁽³⁹⁾

Assumindo-se que o polímero na impressora se comporte como um fluido a lei das potências, equação 3.3, analisa-se o fluxo de material na agulha, saída do bocal, da impressora 3D FDM, determinando zonas possíveis de impressão para o material⁽³⁹⁾.

A taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ nas paredes do capilar/agulha em impressoras FDM nessas condições é dada pela equação 3.6^(39,40).

$$\dot{\gamma} = \frac{(3n+1).4v}{(4n).R} \quad (3.6)$$

onde n é o índice da lei das potências, v é a velocidade média de saída do fluido na agulha/capilar e R é o raio da agulha.

A pressão, P , aplicada para fazer passar o polímero fundido através da agulha está diretamente relacionado com a tensão de cisalhante na parede da agulha (τ) de impressoras FDM conforme a equação 3.7⁽³⁹⁾.

$$\tau = \frac{(P.D)}{4L} \quad (3.7)$$

Onde L e D são respectivamente o comprimento e o diâmetro da agulha.

Assim *Calafel, et al.*,⁽³⁹⁾ e de forma semelhante, *Costa, Bettini, et al*⁽⁴⁰⁾ conseguiram definir as faixas de viscosidades que deveriam estar associadas às blendas de PVC⁽³⁹⁾ produzidas e polímeros utilizados em impressão como ABS e PLA⁽⁴⁰⁾, para que esses materiais pudessem ser impressos com sucesso na impressora FDM. Aquele trabalho é exemplificado na figura 3.19, e apesar dessa definição ter sido feita para um sistema particular, demonstra como pode ser feita a análise para outros sistemas envolvendo as peculiaridades de uma impressora 3D FDM e outro material específico sem fazer o uso da tentativa e erro.

3.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS EM REGIME OSCILATÓRIO

Alguns trabalhos tem obtido propriedades reológicas importantes para a compreensão do processamento de materiais poliméricos. Essas propriedades geralmente dependem de taxas de deformação variadas, oscilatórias, enlongação do material e outras propriedades obtidas em condições as quais o polímero fundido não está em regime permanente de fluxo. Para descrição de algumas dessas propriedades pode ser usado o reômetro de placas paralelas que pode trabalhar oscilando e dessa forma completar as caracterizações^(23,33).

A descrição de algumas dessas propriedades pode ser feita a partir de eventos de deformações cisalhantes cíclicas (regime oscilatório/dinâmico), em pequenas deformações, assegurando-se que as medidas fiquem dentro do regime viscoelástico linear. Ao oscilar o material em baixas tensões, o comportamento da tensão cisalhante com a deformação em cisalhamento está defasado, ou seja, após a aplicação de uma tensão cisalhante em um material viscoelástico a resposta da deformação não será instantânea como demonstra 3.19⁽³³⁾.

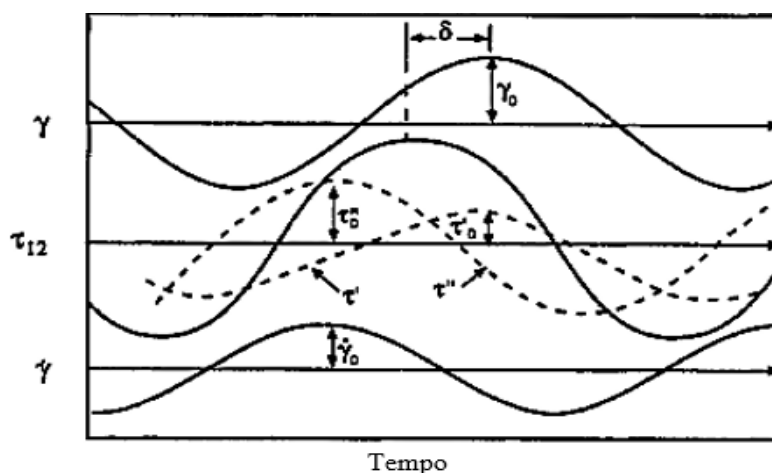


Figura 3.19 - Tensão cisalhante cíclica e deformação cisalhante cíclica com o tempo⁽³³⁾

Medições reológicas dinâmicas têm sido utilizadas na caracterização da viscoelasticidade de blendas e suas mudanças estruturais obtendo-se os módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') para blendas de PETG/EVA compatibilizadas com anidrido maleico, e para blendas de PLA/PETG obtendo-se medidas da viscosidade complexa (η^*). Algumas dessas análises também são encontradas no trabalho de *Zhang et al.*,⁽¹⁸⁾ reforçando ainda mais a importância dessas medições reológicas^(16,21).

Tais caracterizações também foram realizadas em um trabalho que investigou as peculiaridades no fluxo capilar de ionômeros como o PE-co-AMA, a fim de compreender a perda de pressão no capilar e outros fenômenos intrínsecos à fluidos não newtonianos. Nesse trabalho adequou-se também o material à modelos reológicos, investigando-se seu índice de potências, curvas de fluxos, propriedades viscoelásticas lineares. No estudo em questão, a polimerização via radical livre do etileno e ácido metacrílico, gerou um copolímero com ampla distribuição de peso molecular e ramificações longas com um impacto significativo nas propriedades reológicas. A neutralização do copolímero introduz a formação de *multiplets* e *clusters*, que afeta também os processos de relaxação dos ionômeros⁽⁴²⁾.

Calafel et al.,⁽³⁹⁾ realizaram medidas em regime oscilatório de Módulo de elasticidade em cisalhamento (G') e de módulo viscoso (G'') além de obter medidas de viscosidade

complexa (η^*) para o seu sistema composto de poli(cloreto de vinila) (PVC) e blendas de PVC como demonstra a figura 3.20.

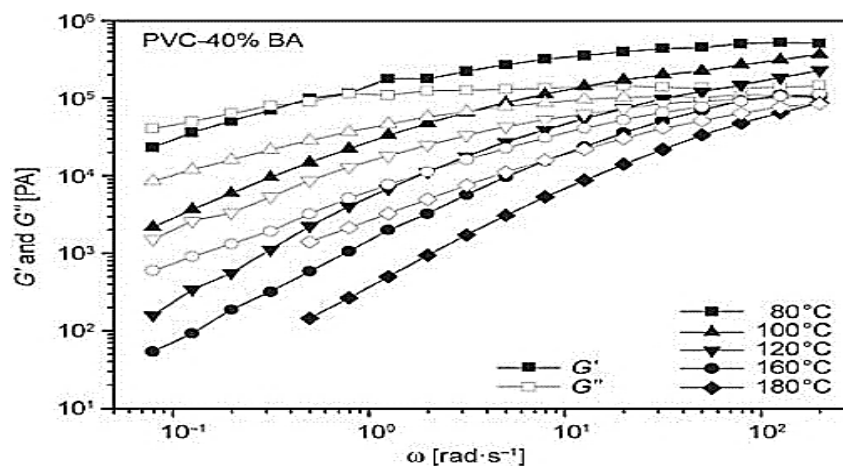


Figura 3.20 - Módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e módulo de perda em cisalhamento (G'') em diferentes temperaturas, para blenda PVC-BA40% ⁽³⁹⁾

Utilizando-se a regra de Cox–Merz,^(33,39) válida para homopolímeros, foram usadas as medidas em regime oscilatório que foram convertidas em regime permanente. Conclusão importante desse trabalho está na temperatura de uso do polímero na impressão 3D que deve favorecer uma ótima viscosidade sem que haja degradação do polímero estudado, isso durante o processo de impressão.

Deve haver também uma boa consolidação do material. Uma boa soldagem das camadas da peça, ainda segundo esse estudo, é realizada apenas nos tempos de soldagem próximos a $3 \times 10^6 \lambda_0$ s, onde λ_0 é um tempo de movimento das cadeias monoméricas. Logo o tempo de soldagem é milhões de vezes maior que o tempo de movimentação de uma cadeia monomérica. A movimentação dos segmentos moleculares está associada ao estado vítreo, o que significa que para que essa movimentação seja maior na ordem de milhões de vezes, o material deverá estar no estado viscoso o que corresponde a terminal de fluxo, zona caracterizada pela predominância do módulo viscoso em relação ao módulo elástico $G'' > G'$. Esse fato, implica que há uma dissipação de energia associada ao movimento da cadeia polimérica como um todo e que as cadeias são capazes de difundir-se em grande escala, em vez dos movimentos locais do estado vítreo ou movimentos segmentares do

estado emborrachado. Portanto, quando o material apresenta $G'' > G'$ na temperatura de impressão, espera-se que ocorra grande consolidação das peças no processo de impressão⁽³⁹⁾.

Nishio et al.,⁽⁴²⁾ realizaram estudos reológicos com ionômeros estabilizados com íons Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , e demonstraram a versatilidade de suas propriedades reológicas mudando apenas o íon presente no mesmo. Dessa forma, as propriedades reológicas dos ionômeros, que podem ser muito distintas, podem ser capazes de melhorar a consolidação nas peças obtidas por exemplo de blendas compostas de PETG e PE-co-AMA.

Por fim um trabalho investigando a adesão entre as camadas de materiais na impressão 3D FDM foi realizado por *Levenhagen e Dadmun*⁽⁴³⁾ que concluíram, com ajuda de análise de reometria de placas paralelas, que compreender a viscosidade em regime oscilatório para PLA puro e blendas bimodais de PLA puro com PLA com diferentes ramificações foi essencial para elevar a adesão entre as camadas das peças, de forma que o material deveria ter uma viscosidade suficientemente baixa para que as cadeias difundissem para a interface das camadas e que, além disso, as moléculas formassem emaranhados promovendo a adesão. Logo, um efeito plastificante é essencial em alguns casos mas sempre atrelado a um efeito adesivo entre as cadeias⁽⁴³⁾.

3.9 CONCLUSÃO DA REVISÃO DA LITERATURA

A impressão 3D é uma técnica de fabricação que vêm recebendo cada vez mais notoriedade, o que não significa se tratar de uma técnica isenta de defeitos e possibilidades de otimizações. A técnica FDM, que é a mais aplicada nos processos de impressão 3D, apresenta inúmeras condições para melhorias que vão desde a interferência direta no material aplicado na forma de filamento, até a ação no processamento como um todo, visando o entendimento e parametrização do processo. É importante, portanto, compreender o processamento em questão e seus pontos negativos, para que a melhor decisão seja tomada quanto a sua melhoria contínua.

A compreensão do êxito de alguns materiais que são largamente utilizados na impressão FDM como o PETG, pode direcionar introdução de outros materiais que ainda não são aplicados, à impressão FDM, e a possibilidade de aplicar-se materiais cada vez melhores no processo deve ser sempre visada, para que o fator limitante para a impressão 3D FDM em cada vez mais aplicações, seja apenas a adequação do processo ao projeto e não pela falta de insumos.

Para que isso ocorra, a parametrização do processo FDM tem sido estudada ainda que, com pouco enfoque reológico. A reologia pode ajudar a prever o comportamento do material no processo FDM, abrindo mão do empirismo da fabricação do material e aplicação em testes diretos do mesmo em impressoras, de forma que o processo permaneça oneroso em termos de tempo e investimento. Noutras palavras, conhecer a reologia de materiais aplicados com êxito em impressão FDM significa conhecer e expandir os conceitos necessários para que qualquer material consiga ser impresso antes mesmo de fabricado. Isto posto, imaginou-se até aqui, compreender cada vez mais o processo FDM, materiais já aplicados ao mesmo, sem que sejam desprezados também, os avanços tecnológicos na área de materiais poliméricos, blendas e materiais com propriedades dinâmicas, por exemplo.

As blendas poliméricas podem diretamente ser produzidas e concebidas em processos industriais em larga escala, entretanto para materiais com propriedades dinâmicas, essa escalabilidade ainda é reduzida. Assim, após grande revisão bibliográfica sobre blendas poliméricas e materiais com propriedades dinâmicas de autorreparação, imaginou-se a aplicação de um ionômero, o PE-co-AMA, em impressoras FDM, em conjunto com o PETG em escala industrial. Esse novo sistema blenda, dotado de características reológicas distintas, pode ser usado para parametrizar reologicamente o processo de impressão FDM, e atuar diretamente nos defeitos apresentados nas peças obtidas por esse processo, como trincas e vazios. O papel do PETG é dar segurança na parametrização do processo uma vez que reconhecemos o seu êxito em impressão do tipo FDM e o papel do PE-co-AMA é fornecer autorreparo à blenda, e o conjunto, blenda-compreensão da reologia do processo, deve permitir melhoras significativas à essa técnica de fabricação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os polímeros na forma de grãos que foram utilizados neste projeto são o Surlyn 8940® (PE-co-AMA) gentilmente doado pela Dupont e o PETG, Eastar™ GN 0001 gentilmente fornecido pela 3DLab Indústria LTDA. O Surlyn® 8940 é um polietileno grafitizado com ácido metacrílico com alguns grupos ácidos neutralizados por íons Sódio. Os dados fornecidos pelo fabricante⁽⁴⁴⁾ para esse material são apresentados a seguir na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do ionômero Surlyn 8940®

Propriedades	Valores Nominais	Método de Ensaio
Temperatura frágil	-106°C	ASTM D746
Módulo de Flexão à 23°C	350 MPa	ASTM D790
Módulo de Flexão à -20°C	717MPa	ASTM D790
Alongamento na ruptura à 23°C	470%	ASTM D638 / ISO 527-2
Tensão Limite de ruptura	33MPa	ASTM D638 / ISO 527-2
Tensão limite de escoamento	15 MPa	ASTM D638 / ISO 527-2
Ponto de Fusão (DSC)	94°C	ASTM D3418 / ISO 3146
Temperatura de transição ordem desordem (DSC)	53°C	ASTM D3418 / ISO 3146
Temperatura de transição vítrea (DSC)	-110°C	ASTM D3418 / ISO 3146
Temperatura de amolecimento Vicat	63°C	ASTM D1525 / ISO 306
Índice de Fluidez (190°C/2.16kg)	2.8 g/10 min	ASTM D1238 / ISO 1133
Densidade	0.95 g/cm ³	ASTM D792 / ISO 1183

Fonte:⁽⁴⁴⁾

O PETG, com nome comercial de Eastar™ GN001 é um copoliéster de poli(etilenoglicol-co-ciclohexano-1,4-dimetanol tereftalato) e suas propriedades são apresentadas na tabela 4.2, obtidas pelos dados do fabricante fornecidos pela empresa Eastman⁽¹⁹⁾.

Tabela 4.2 – Propriedades gerais do PETG

Propriedades	Valores Nominais	Método de Ensaio
Módulo de Flexão à 23°C	2100 MPa	ASTM D790
Tensão Limite de ruptura	28 MPa	ASTM D638 / ISSO 527-2
Tensão limite de escoamento	50 MPa	ASTM D638 / ISSO 527-2
Ponto de Fusão (DSC)	249°C	ASTM D3418 / ISO 3146
Temperatura de transição vítrea (DSC)	80°C	ASTM D3418 / ISO 3146
Densidade	1.27 g/cm ³	ASTM D792 / ISO 1183

Fonte:⁽¹⁹⁾

4.2 METODOLOGIA

A metodologia proposta para o desenvolvimento desse trabalho é resumida no fluxograma da figura 4.1 e posteriormente detalhada nos itens 4.2.1 a 4.2.12

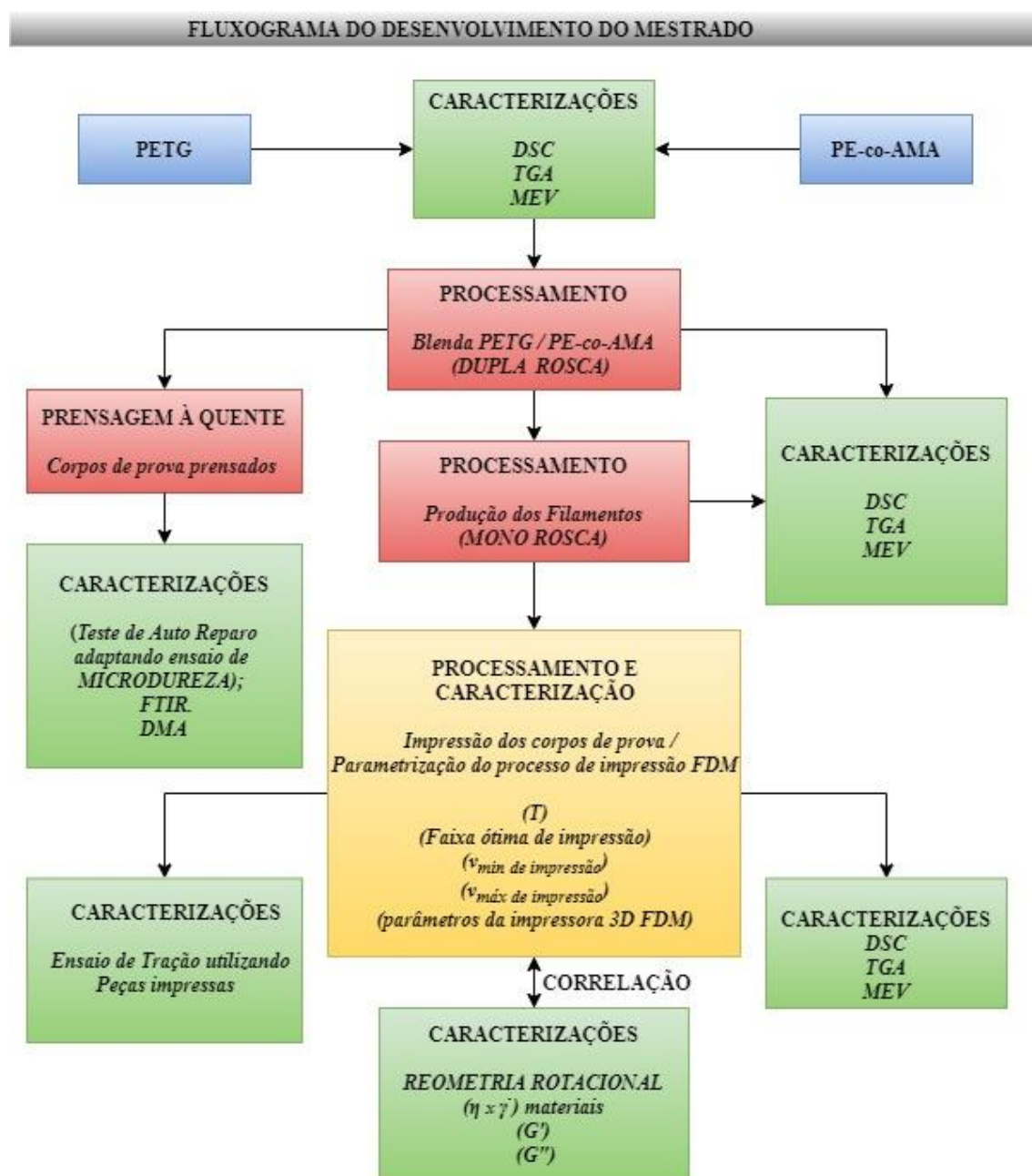


Figura 4.1 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto de pesquisa

4.2.1 PROCESSAMENTOS DAS BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas foram preparadas utilizando uma mini extrusora dupla rosca co-rotante da AX Plásticos Máquinas Técnicas, modelo AXDR1626, presente no LEPCOM-UFMG. Nessa etapa os grãos do PETG e do PE-co-AMA secos previamente à 60°C durante 8 horas, foram pesados, condicionados em sacos plásticos e agitados para que houvesse mistura prévia dos materiais. As condições de processamento como temperaturas das zonas de extrusão, rotação da rosca e rotação do alimentador, foram definidos de acordo com análises prévias dos materiais, DSC e TGA, e com as informações de processamentos recomendados pelos fabricantes das matérias primas puras e são resumidas na tabela 4.3.^(19,45)

Tabela 4.3 - Proporções das blendas poliméricas utilizadas no estudo e perfil de extrusão para processamento das blendas na extrusora dupla rosca

Proporção das Blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA (m/m)%	Rotação do Alimentador (rpm)	Rotação das Roscas (rpm)	Temperaturas na Zonas da extrusora (°C)								
			1	2	3	4	5	6	7	8	Matriz
100/0	2,7	230	190	190	210	210	220	220	220	230	220
70/30	2,7	230	190	190	210	210	220	220	220	230	220
50/50	2,7	230	150	150	175	175	180	180	190	190	200
30/70	2,7	230	150	150	175	175	180	180	190	190	200
0/100	2,7	230	150	150	175	175	180	180	190	190	200

Todas as blendas obtidas em extrusora dupla rosca estavam na forma de fios sem controle dimensional que foram peletizados. Foram fabricados 4 kg de cada blenda polimérica que posteriormente geraram pelo menos 1kg de filamento. Após as perdas iniciais devido os testes e definições dos parâmetros de processo, nenhuma perda é visualizada. Os grãos também foram utilizados em prensa térmica para fabricação de placas que foram analisados em testes de autorreparo, FTIR e DMA.

4.2.2 OBTENÇÃO DOS FILAMENTOS

O preparo dos filamentos foi realizado em extrusora mono rosca com controle dimensional, na empresa 3DLab Indústria LTDA. Foram preparados filamentos para

todas as formulações da blenda (tabela 4.3). O sistema foi composto de lasers, sinais visuais e sonoros que mantinham o diâmetro do filamento em $1,75 \pm 0,05$ mm regulando a velocidade de puxamento do fio na saída matriz ou a vazão na extrusora.

Portanto, nessa etapa foram utilizados grãos obtidos no item 4.2.1. Os grãos tiveram que ser previamente secos por no mínimo 8 horas à 60°C antes de serem alimentados na extrusora. Após a etapa de secagem, os grãos secos e livres de umidade foram alimentados na extrusora para a fabricação dos fios seguindo o perfil de extrusão apresentado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Perfil de extrusão para a fabricação dos filamentos de impressão FDM

Filamentos % PETG/PE-co-AMA (m/m)	Velocidade do Tracionador (m/min)	Rotação da Rosca (Hz)	Temperaturas das Zonas ($^{\circ}\text{C}$)						
			1	2	3	4	5	6	Água
100/0	50	10	190	210	210	220	220	230	70
70/30	51	10	190	195	195	200	220	200	55
50/50	40	10,2	160	175	175	180	180	190	53
30/70	51	10,4	160	175	175	180	180	190	52
0/100	43	10	160	175	175	180	180	190	52

4.2.3. FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA IMPRESSOS POR IMPRESSÃO 3D FDM

Os filamentos produzidos foram usados para obtenção dos corpos de prova impressos. Antes da impressão dos corpos de prova tipo I da ASTM D638, foram realizados testes de impressão, na impressora ForceOne/3DLab, para verificar as condições nas quais os mesmos poderiam ser impressos com a menor quantidade de defeitos, isto é, sub extrusão, vazios, empenamentos, descolamento entre as camadas, entupimentos. Dessa forma, corpos de prova teste, de formato retangular com dimensões 100 x 20 x 5mm, figura 5.19, foram impressos em velocidades de impressão que variavam da menor velocidade possível de impressão para o modelo da impressora, 10mm/s, até a maior, 150mm/s alterando de 10 em 10 mm/s as velocidades. A temperatura comum ótima de impressão para todas as blendas também foi determinada durante este processo após testes. Dessa

forma utilizando o valor ótimo de velocidade de impressão e temperatura de impressão para as blendas, respectivamente 50mm/s e 230°C os corpos de prova tipo I foram impressos em duas formas de deposição das camadas, uma determinada como impressão na direção da camada (DC) onde, o esforço de tração esteve perpendicular as camadas da peça impressão e outra, de impressão na direção do esforço (DE) onde o esforço de tração esteve paralelo a direção das camadas conforme analisado na referência⁽⁴³⁾.

As condições de impressão testadas na pré impressão dos corpos de prova tipo I, estão apresentadas na tabela 4.5

Tabela 4.5 – Condições de impressão testadas na pré impressão dos corpos de prova tipo I

Filamentos das Blendas poliméricas	Resolução por camada	Velocidades de impressão			Temperatura comum de impressão	Temperatura da mesa impressão	Total de condições testadas
		Velocidade mínima	Velocidade Máxima	Acréscimo à cada teste			
100/0	0,3 mm	10 mm/s	150mm/s	10mm/s	230 °C	80°C	15
70/30	0,3 mm	10 mm/s	150mm/s	10mm/s	230 °C	80°C	15
50/50	0,3 mm	50 mm/s	150mm/s	10mm/s	230 °C	80°C	10
30/70	0,3 mm	40 mm/s	150mm/s	10mm/s	230 °C	80°C	14
0/100	0,3 mm	50 mm/s	150mm/s	10mm/s	230 °C	80°C	10

4.2.4. FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PENSADOS À QUENTE

Para análises de FTIR, de autorreparo e DMA, foram utilizados filmes feitos por prensagem à quente obtidos em prensa Carver. Os filmes do Surlyn® 8940 ou PE-co-AMA, foram moldados com base no trabalho referenciado como⁽⁶⁾. Os grãos foram condicionados por 4 min em um molde de dimensões 120 x 80 x 1 mm, em temperaturas variáveis para cada proporção, conforme apresenta a tabela 4.6. As partes do molde foram apenas aproximadas, sem aplicação de pressão nessa temperatura, permitindo o amolecimento dos grãos. Posteriormente, foi realizado um processo de degasagem com aplicação de ciclos sucessivos de pressão à 24 MPa por 2 min. Foram realizados 5 ciclos. As temperaturas usadas no processamento de cada blenda são apresentadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Temperaturas de prensagem dos materiais

		Composição percentual das blendas poliméricas PETG / PE-co-AMA (Surlyn®)									
		PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)	PETG (Surlyn®)
		100	0	70	30	50	50	30	70	0	100
Temperatura		260 °C		235 °C		235 °C		180 °C		180 °C	

4.2.5 ANÁLISES TÉRMICAS

Os materiais produzidos nas etapas anteriores foram caracterizados através de Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, e Análise termogravimétrica, TGA.

A Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, foi realizada no equipamento marca SEIKO, modelo EXSTAR 7020 e permitiu o estudo do comportamento térmicos dos materiais, obtenção do grau de cristalinidade e das transições térmicas específicas de cada um. As condições de ensaio para o PE-co-AMA utilizaram atmosfera de N₂ com fluxo de 30ml/min, aquecendo a amostra de 25°C à 275°C numa taxa de 10°C/min, mantendo a 275°C por 2 min, seguido de resfriamento até 25°C numa taxa de -10°C/min, mantendo o mesmo nessa temperatura por 2 min e reaquecimento do material até 275°C numa taxa de 10°C/min^(6,46,48). As condições de ensaio para o PETG e para as blendas poliméricas foram idênticas as do PE-co-AMA (Surlyn®). Para todas as análises, dados como a entalpia de fusão foram utilizados para obtenção das informações necessárias como, por exemplo, o grau de cristalinidade do material.

A análise TGA, foi realizada no equipamento, marca SEIKO, modelo EXSTAR 7200 e permitiu a verificação da integridade térmica bem como a presença de impurezas ou umidade no PE-co-AMA, PETG e nas blendas poliméricas obtidas. As análises de TGA foram realizadas através de aquecimento à taxa de 10°C/min em atmosfera de N₂ com fluxo de 30ml/min de 25°C até a temperatura de 800°C observando as alterações dos materiais até essa faixa de temperatura⁽³⁹⁾.

4.2.6 ANÁLISES MECÂNICAS

Para a realização dos ensaios de resistência à tração os corpos de prova impressos em impressora 3D, foram testados no equipamento universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 3000. O formato do corpo de prova impresso determinado pela norma ASTM D638, tipo I, foi produzido na quantidade mínima de 5 corpos de prova para cada formulação. Para o projeto dos corpos de prova de tração os arquivos de impressão foram produzidos em softwares (CAD) (SolidWorks) que foram convertidos em arquivos (.STL) e então impressos em impressoras 3D FDM. A análise mecânica foi realizada com base também na referência⁽⁴³⁾ permitindo descrever o comportamento mecânico dos materiais puros e compará-los às blendas obtidas. Foi utilizado para os ensaio uma célula de carga de 5000N com a movimentação do cabeçote de 50mm/min, até a ruptura dos materiais analisados. Foram avaliados corpos de prova em duas direções de impressão DE, e DC que podem ser visualizados na figura 5.20. Os corpos de prova DE tiveram o esforço de tração (σ) alinhado às camadas da peça e os corpos de prova DC tiveram esse esforço aplicado perpendicularmente as camadas de impressão conforme mostra a figura 4.2.



Figura 4.2 – Direção do esforço de tração nos corpos de prova impressos DC e DE (adaptado)⁽⁴⁰⁾

4.2.7 ANÁLISES TERMOMECÂNICAS

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi utilizada para a verificação de temperaturas de transição no material bem como módulos de armazenamento (E') e perda (E'') além do coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$). Para realização desse ensaio, os corpos de prova foram obtidos via prensagem a quente seguindo o processo descrito em 4.2.3, e foram cortados nas dimensões de 40 x 8 x 0,8mm em formato retangular. O equipamento utilizado para essa análise foi o da marca SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100. Com base no trabalho de *Kalista, Jr.*⁽⁴⁷⁾ foram determinados parâmetros preliminares para a execução do ensaio DMA para o PE-co-AMA que após análise prévia foram extrapolados em definitivo para todas as composições, sendo utilizado uma temperatura inicial de -150°C e aquecendo até 120°C numa taxa de 2°C/min numa amplitude de oscilação de 10 µm com frequência de oscilação de 1Hz e força mínima de aplicação de 300mN e máxima de 4000mN.

4.2.8 ANÁLISES QUÍMICA - ESTRUTURAL

A análise químico-estrutural foi realizada através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no equipamento marca NICOLET, modelo 6700 utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR - Multi-bounce) com o cristal de ZnSe = (faixa 4000-650cm⁻¹). Ela permitiu a identificação dos grupos químicos presentes em cada material e a diferenciação molecular entre eles. A espectroscopia foi realizada na faixa de 650cm⁻¹ à 4000cm⁻¹ com resolução de 4cm⁻¹. A ênfase nesse ensaio foi dada na verificação de grupos funcionais característicos de cada polímero bem como a verificação da presença ou modificação deles após o processamento dos materiais na fabricação das blendas poliméricas e confirmação das proporções das blendas polimérica. Foram analisadas todas proporções das blendas poliméricas produzidas (tabela 4.3).

4.2.9 ANÁLISE DA MORFOLOGIA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para verificação morfológica

dos materiais puros e compará-los às blendas obtidas. Essa análise foi realizada no microscópio marca FEI, modelo inspect S50, com tensão de aceleração de 15KV.

As amostras produzidas por impressão 3D (DC e DE), e os filamentos dos materiais puros e das blendas foram fraturadas de forma criogênica em nitrogênio líquido. Os filamentos de blendas poliméricas sofreram ataques com diclorometano um bom solvente para o PETG, por 20 segundos, para revelação da fases relativas ao mesmo. Em sequência, foram posteriormente recobertas com metal condutor (ouro). O objetivo do ataque químico foi revelar a morfologia das blendas poliméricas, uma vez que essa substância se mostrou um bom solvente para o PETG e um solvente pobre para o PE-co-AMA. Essa análise permitiu a verificação das morfologias das blendas poliméricas, a situação interfacial entre os materiais, peças produzidas, e o aspecto dos filamentos obtidos.

4.2.10 ANÁLISES REOLÓGICAS

As análises reológicas desses materiais foram realizadas em reômetro placas paralelas a fim de se verificar a taxa de cisalhamento a qual esses materiais foram submetidos no processo de impressão 3D FDM. No reômetro, marca TA Instruments, modelo Ar 2000 EX, configuração placa-placa, com discos de 25mm, gap de 1mm, foram obtidas propriedades em baixas e médias taxas de cisalhamento, em regime permanente e oscilatório de cisalhamento.

Ainda foram obtidas propriedades em baixas deformações afim de manter o material na região viscoelástica linear. Foi analisado neste equipamento o módulo complexo de cisalhamento (G^*) e conseqüentemente o módulo de perda (G'') e módulo de armazenamento em cisalhamento (G') bem como o coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) em função da frequência de oscilação (ω). Todas propriedades em regime oscilatório de cisalhamento.

Para determinação dos parâmetros utilizados nas técnicas reológicas utilizou-se dados dos testes preliminares de impressão 3D, conforme informado no item 4.2.3 deste documento. A temperatura comum de impressão para os materiais, 230°C, foi utilizada como temperatura das análises.

O pré teste para a definição da deformação utilizada nas medidas oscilatórias de fluxo (strain sweep) foi realizado para todas as proporções das blendas poliméricas e pôde-se definir uma deformação percentual em cisalhamento comum para a análise de todos os materiais no regime viscoelástico linear de 0,3%. Para este teste, foram observados o comportamento viscoelástico do material (G' e G'') numa frequência de 1Hz, em 230°C na faixa de deformação de 0,01% até 100% em atmosfera de Ar comprimido. O valor de 0,3% de deformação foi definido na faixa onde o comportamento das blendas se manteve dentro do regime viscoelástico linear, onde G' e G'' demonstraram um comportamento linear com inclinação próxima a 0 e se mantiveram paralelos. Após esse pré teste, as curvas oscilatórias (frequency sweep), para G' e G'' , foram obtidas em frequências de oscilação de 0,6 rad/s até 600 rad/s numa deformação em cisalhamento de 0,3% em temperatura de 230°C, sob ar comprimido, para todas as blendas.

A medidas em regime permanente de cisalhamento para a definição da curva de fluxo de viscosidade versus taxa de cisalhamento, também necessitaram de um pré teste para a verificação da não interferência da elasticidade do material no ensaio. Para garantir que o material possuía comportamento puramente viscoso durante este ensaio, uma pré curva de viscosidade por tempo (peak hold) foi obtida na menor taxa de cisalhamento da curva de fluxo de $0,01\text{s}^{-1}$.

A viscosidade manteve-se constante após um tempo máximo de 10s sob cisalhamento, e por tanto esse tempo foi definido como tempo de leitura mínimo para a aquisição de dados de viscosidade no ensaio de viscosidade versus taxa de cisalhamento. Assim a curva de fluxo nesse equipamento (steady state flow) foi obtida para todas as blendas poliméricas nas faixas de taxa de cisalhamento de 10^{-2}s^{-1} até 10^2s^{-1} na temperatura de 230°C.

4.2.11 ANÁLISES DE AUTORREPARO

Para verificação do autorreparo nas blendas poliméricas e nos materiais puros estudados, foi adaptado um ensaio que pudesse verificar a condição de recuperação de danos causados aos materiais. Para tal, os filmes produzidos de acordo com o item 4.2.4

deste documento, foram cortados e fixados em discos de resina acrílica para embutimento utilizando fitas dupla face. A amostra foi danificada utilizando o microdurômetro (Future Tech/FM1), durante um tempo de indentação de 12s, utilizando uma carga de 300g. Dessa forma, os danos criados aos filmes foram monitorados ao longo de 1 min através de filmagem em tempo real da recuperação do defeito. Nenhum estímulo como calor, pressão física, ou qualquer outro foi dado às amostras após o dano.

4.2.12 PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO FDM

A etapa de parametrização do processo de impressão 3D por modelagem por deposição de fundido ocorreu pela identificação do comportamento do material no bocal de extrusão. O mesmo foi modelado considerando o comportamento dos polímeros em análise como pseudoplástico, bem como o tipo de fluxo imposto ao material e a taxa de cisalhamento imposta ao material relacionando-a com a velocidade de impressão no bocal de extrusão, conforme mostra a equação 3.6. Foi necessário, contudo, determinar o índice de pseudoplasticidade, n , de cada composição de acordo com a tabela 4.3 a partir de análises no reômetro placas paralelas, para conclusão da determinação da faixa de taxa de cisalhamento. Tal faixa de taxa de cisalhamento indica a região de esforços na qual se enquadra o processo de impressão 3D FDM. Para a parametrização do processo foram utilizados os parâmetros da impressora e de condições de processamento (impressão 3D) apresentados na tabela 4.7 e 4.8 respectivamente.

Tabela 4.7 - Parâmetros da impressora

Impressora 3DLab Modelo Force One				
Diâmetro do bocal de extrusão (saída) ($D_s = 2R$)	Diâmetro do bocal de extrusão (entrada) (D_e)	Comprimento do bocal de extrusão (L)	Velocidade Máxima de Impressão Para impressora	Velocidade Mínima de Impressão para impressora
0,40 ± 0,05 mm	3,00 ± 0,05 mm	20,00 ± 0,05 mm	150mm/s	5 mm/s
Área do Capilar na saída	Diâmetro do rolamento (D_r)	Força no Filamento dentro do bucal	Pressão máxima no capilar	Torque máximo no sistema de extrusão (fabricante)
1,2566 x 10 ⁻⁷ m ²	10,97 mm	7,2926 kgf	5,69 x 10 ⁸ Pa	4kgf.cm

Tabela 4.8 - Condições de impressão para alguns materiais já usados em impressão FDM.

Material	Resolução por camada	Velocidade mínima de impressão	Velocidade máxima de impressão	Faixa de Velocidades ótimas de impressão	Temperatura a ótima de impressão	Temperatura da mesa de impressão
PLA	0,3 mm	20 mm/s	100 mm/s	40 – 20 mm/s	205°C	60°C
ABS	0,3 mm	20 mm/s	140 mm/s	80 - 20 mm/s	220°C	100°C
PETG	0,3mm	20 mm/s	50mm/s	40 - 30mm/s	250°C	80°C

Os parâmetros mencionados nas tabelas 4.7 e 4.8 são visualizados na figura 4.3

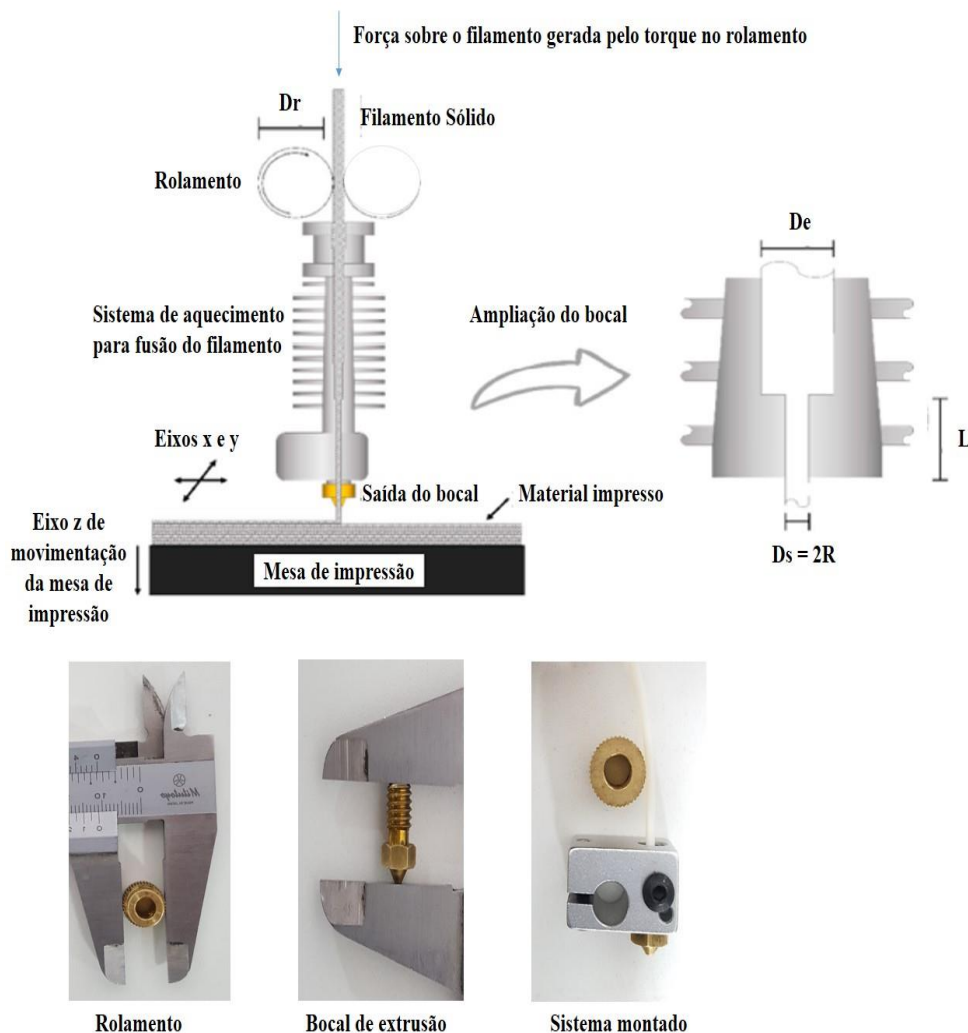


Figura 4.3 – Diâmetro e comprimento do bocal de extrusão e esquema do capilar, (adaptado)⁽⁴⁰⁾

Calafel, et al.⁽³⁹⁾ e *Costa, Bettini, et al.*⁽⁴⁰⁾ definiram o fluxo na região interna do capilar através da equação da conservação das massas, considerando que o fluxo de material que entra pelo diâmetro de entrada do capilar (D_e) é o mesmo que sai no bocal de extrusão (D_s). Além disso, consideram o fluxo interno do bocal de extrusão como um fluxo idêntico ao que ocorre em um reômetro capilar uma vez que o bocal de extrusão é semelhante a um capilar de extrusão. As condições de contorno aqui estabelecidas levam em conta o equipamento utilizado, consideram o material fundido completamente no interior do capilar na região de comprimento L , apresentando a mesma densidade, e que o raio do capilar na região calculada apresentou as mesmas dimensões ($D_s/2$).

Os parâmetros obtidos e exemplificados pelas tabelas 4.7 e 4.8, foram utilizados na equação 3.7 para calcular a tensão cisalhante imposta ao material na parede do bocal de extrusão. Em seguida, com esses dados, obteve-se a faixa de taxa de cisalhamento, equação 3.6. Assim, em sequência, foi estabelecida a viscosidade por taxa de cisalhamento, equação 3.4, imposta no processo de impressão 3D FDM para a impressora utilizada. Para isso as faixas de velocidade possíveis de impressão descreveram a zona possível de impressão, e as velocidades ótimas as zonas ótimas de impressão.

A curva reológica obtida pelo ensaio detalhado no item 4.2.10, steady state flow, foi utilizada para verificação desses cálculos ou definição dessas propriedades uma vez que forneceram o índice de pseudoplasticidade para o cálculo. Foi possível obter um gráfico para a zona possível de impressão 3D para o equipamento utilizado conforme determinada no trabalho de *Calafel, et al.*⁽³⁹⁾ exemplificado na figura 3.19.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES TÉRMICAS DAS BLENDA POLIMÉRICAS

A investigação das propriedades térmicas das blendas poliméricas ocorreu a cada etapa de processamento apresentadas em vermelho e laranja no fluxograma da figura 4.1 em conjunto com a análise do material como recebido. As análises de DSC são apresentadas em três etapas, consistindo no primeiro aquecimento do material, no resfriamento e no segundo aquecimento. As proporções apresentadas com o termo “branco”, representam as amostras sem que tenham sofrido nenhum processamento, ou seja, como recebidas. O termo “dupla rosca” identifica as amostras que passaram por 1 ciclo de processamento, o termo “filamento”, as amostras que passaram por 2 ciclos e o termo “peça”, refere-se as amostras que foram impressas por impressão FDM com 3 ciclos de processamento.

A figura 5.1 compara o primeiro aquecimento do ionômero nas 4 condições citadas anteriormente, branco, dupla rosca, filamento e peça. A análise do primeiro aquecimento permite nos dar algumas respostas sobre a capacidade de reordenamento dos agregados iônicos bem como a história térmica de processamento do mesmo material.

Tem sido reportado para ionômeros, uma transição endotérmica aproximadamente na faixa de 40-60°C, transição que tem sido atribuída ao ordenamento e desordenamento (Ti) dos domínios iônicos presentes na estrutura dos ionômeros ou associado a ligações de hidrogênio reversíveis que produzam efeito semelhante aos agregados iônicos porém mais fracos. Dessa forma esse pico pode representar um desordenamento de regiões quasi-cristalinas reticuladas de mobilidade restrita em torno de ligações de hidrogênio ou dos agregados iônicos mais fortes^(6,46-48).

Ti, como relatada, não é evidenciada se o material é aquecido acima da temperatura de fusão do ionômero no primeiro aquecimento (T_{mi}), resfriado, para ser imediatamente reaquecido. Isto ocorre devido a necessidade de reordenamento dos agregados iônicos que demoram até semanas para se rearranjarem em temperatura ambiente, num processo de envelhecimento⁽⁴⁸⁾. O outro pico endotérmico referente aos ionômeros, está presente

em torno dos 90°C sendo este, relacionado à fusão dos cristalitos no esqueleto da cadeia polimérica de polietileno^(6,46-48). Devido a necessidade de reordenamento dos agregados iônicos, em alguns casos, mesmo no primeiro aquecimento do material, o pico de Ti pode ser pouco evidente.

No primeiro aquecimento, figura 5.1, para o PE-co-AMA como recebido, referenciado como, 0/100 Branco, o pico Ti indicado pela seta, surge aos 40,8°C sofrendo uma significativa variação para as condições processadas o 0/100 Dupla rosca, 0/100 filamento e 0/100 Peça. Não ficou evidenciado para o material, 0/100 Dupla rosca, a transição Ti, devido à ausência de tempo suficiente para o reordenamento das estruturas iônicas na molécula. Para as composições 0/100 filamento e 0/100 peça observou-se uma transição Ti em 43,3°C e 42,7°C respectivamente. As duas amostras (0/100 Branco e 0/100 Dupla Rosca), foram analisadas exatamente 1 mês após a fabricação das blendas poliméricas e da submissão do PE-co-AMA ao seu primeiro ciclo térmico. A amostra 0/100 Peça foi impressa e analisada exatamente 2 meses após sua fabricação. O tempo da análise entre a fabricação do filamento e a análise de DSC dos filamentos, foi de 6 meses. Dessa forma percebe-se que 1 mês caracteriza tempo insuficiente para que se conclua o processo de reordenamento dos agregados iônicos na estrutura molecular do PE-co-AMA. De maneira distinta, fica muito claro que após dois meses torna-se possível o reordenamento dos *clusters* iônicos na estrutura molecular do PE-co-AMA indo ao encontro do especulado na literatura^(6,47). O pico Ti para condição de 6 meses de processamento fica bastante evidenciado na figura 5.1, num máximo para a temperatura de 43,3°C. Pode-se observar um maior valor de Ti e uma maior entalpia associada ao pico para o filamento (2º ciclo térmico) em comparação ao material não processado termicamente, sugerindo que o processo de alinhamento das cadeias poliméricas durante a fabricação dos filamentos pode ter possibilitado uma redução nas distâncias entre os pares iônicos, facilitando a formação de novas ligações entre ele, ou o tempo de envelhecimento pode ter sido maior em seis meses para o filamento do que o tempo de envelhecimento da amostra branco, conforme será melhor discutido na seção 5.6 deste documento.

Dessa forma, o produto na forma de filamento só terá esta organização molecular num período maior que 2 meses. Essa afirmativa também vale para as peças impressas onde após 2 meses de fabricação, nota-se novamente a presença da transformação T_i .

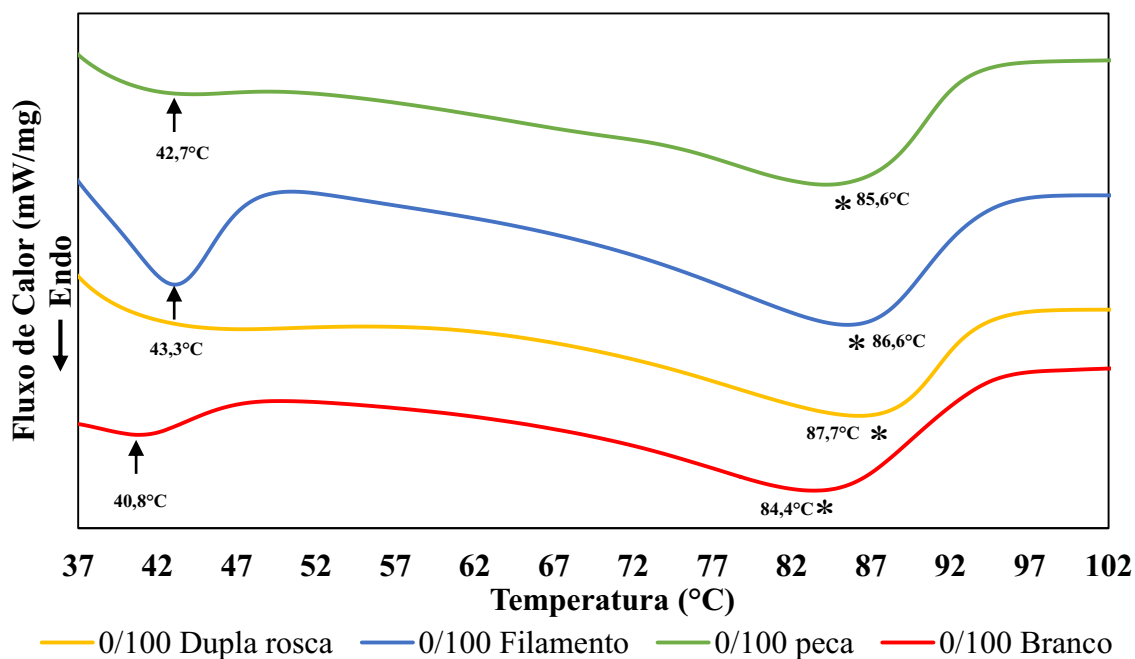


Figura 5.1 - DSC do primeiro aquecimento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA.

No caso das composições 0/100 branco, 0/100 dupla rosca, 0/100 filamento, e 0/100 peça, compostas apenas por PE-co-AMA, o pico de T_{mi} , indicado pelo asterisco na imagem 5.1, aparece em seu máximo respectivamente em torno de 84,4°C e 87,7°C, 86,6°C e 85,6°C respectivamente, próximo aos aproximados 92°C apresentados pelo fabricante⁽⁴⁴⁾.

A análise do primeiro aquecimento do PE-co-AMA, figura 5.1, pode revelar ainda alterações moleculares no material causadas por sua história térmica de processamento. Para isso, os valores das entalpias de fusão podem dar indicativos de qual ciclo térmico possibilitou ou não que o material ficasse mais ou menos cristalino por exemplo. Observando-se a entalpias dos picos de fusão dos primeiro aquecimentos para o PE-co-AMA após diversos ciclos, calculou-se o grau de cristalinidade do mesmo baseado na relação matemática da equação 5.1

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_a}{\Delta H_o \cdot \Phi_a} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Onde $X_c(\%)$ é o percentual de cristalinidade, ΔH_a a entalpia de fusão da amostra, ΔH_o a entalpia de fusão de um polietileno de baixa densidade 100% cristalino e Φ_a a fração mássica do componente de interesse na amostra. A entalpia de fusão (ΔH_o) do polietileno 100% cristalino é 278J/g⁽⁴⁹⁾ e dessa forma é possível calcular o grau de cristalinidade das blendas de ionômeros relativo à cristalização do esqueleto de polietileno que compõe o material utilizando proporção, conforme a aproximação feita por alguns autores⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾. A tabela 5.1 resume os valores encontrados.

Tabela 5.1 - Dados resumidos do ensaio de DSC, primeiro aquecimento para o PE-co-AMA em multi processamentos.

Composições	T _g	T _i	T _{m_{ii}}	ΔH _f	X _c (%)
0/100 Branco	-	40,8°C	84,4°C	37,2mJ/mg	13,4%
0/100 Dupla Rosca	-	-	87,7°C	43,1mJ/mg	15,5%
0/100 Filamento	-	43,3°C	86,6°C	42,1mJ/mg	15,1%
0/100 Peça impressa	-	45,3°C	85,6°C	41,0mJ/mg	14,8%

Observando os dados da tabela 5.1 poucas alterações são observadas em relação a cristalinidade do material comparando-se as amostras processadas e a amostra como recebida. Isso nos leva a inferir que as três formas de processamento, mesmo conduzindo um conjunto de cinética de resfriamento e orientação das cadeias poliméricas um pouco distintas entre elas, geram balanço entre as duas condições de forma a conduzir cristalinidades bem próximas no 1º, 2º e 3º ciclos de processamento. A diferença se nota em torno 1,4% - 2% de ganho de cristalinidade para os materiais processados em relação ao material como recebido, provavelmente conduzida ou pelo estiramento das cadeias poliméricas e aproximação de regiões cristalizáveis, por lentas taxas de resfriamento conduzidas pelos processos de fabricação ou ainda pelo processo de envelhecimento dos materiais.

O comparativo do resfriamento do PE-co-AMA, figura 5.2, mostrou as temperaturas de cristalização (T_c), marcadas pela esfera, para esses materiais após cada ciclo de processamento, sendo avaliadas o ponto máximo de cada pico de cristalização e determinando-se assim, temperaturas de 46,8 °C para proporção 0/100 Branco (como recebido), 48,0°C para 0/100 Dupla Rosca (1° ciclo), 51,7°C para 0/100 Filamento (2° Ciclo), 51,8°C para 0/100 Peça (3° ciclo).

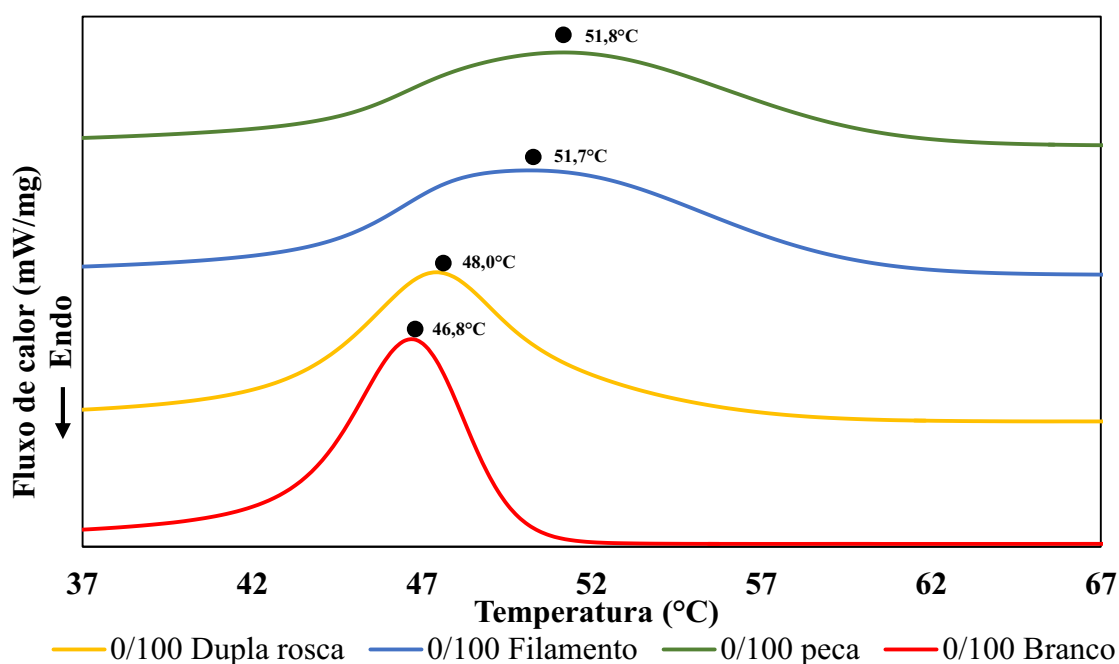


Figura 5.2 - DSC do resfriamento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA

Além do deslocamento da temperatura de cristalização para valores maiores a partir do primeiro ciclo de processamento, o pico de cristalização também vai se alargando em comparação ao pico presente para o material não processado.

A presença de interações intermoleculares, favorece a cristalização. Essas ligações intermoleculares são tipicamente ligações de hidrogênio realizadas entre espécies polares presentes no PE-co-AMA além das interações iônicas que este material possui entre as cadeias.^(24,47) Tais ligações, quando concretizadas, forçam o empacotamento e alinhamento de cadeias e, com isso, favorecem a cristalização. Além disso, a cristalização dos copolímeros de etileno ocorre de forma distinta da cristalização do seu homopolímero

uma vez que a cristalização nesses sistemas dependerá das sequências, segmentos de cadeia cristalizáveis, não importando, portanto o superresfriamento e sim da ampla distribuição de comprimentos dos segmentos de cadeia cristalizáveis faz que a cristalização ocorra somente abaixo de temperaturas determinadas por tais comprimentos. O processo de cristalização em copolímeros é ainda influenciado pela exclusão das ramificações ou meros do comonômero do cristal em crescimento, aumentando a quantidade de segmentos de cadeia na região amorfa.⁽⁴⁸⁾

Logo o processamento desses materiais em vários ciclos térmicos pode ter aproximado ou exposto melhor regiões com grupamentos iônicos e com possibilidade de realização de interações intermoleculares que permanecem numa disposição mais favorável para cristalização durante o resfriamento, bem como a exposição de segmentos cristalizáveis. O primeiro aquecimento por exemplo na figura 5.1 já mostra por exemplo alteração em T_{m_i} .

O reflexo disso é apresentado na figura 5.2 na forma do pico mais largo de cristalização para o material que sofreu 2 ciclos de processamento e mais largo ainda para o que sofreu 3 ciclos, o que indica a formação de cristais com regulares distintas, sendo maiores em temperaturas mais elevadas e menores e mais finos em temperaturas menores.⁽²⁴⁾ Ao contrário, o material como recebido apresenta uma distribuição mais homogênea de cristais.

Outra condição possível para tal alteração na cristalinidade está relacionada com a introdução inesperada de sítios de nucleação incorporados no material na forma de impurezas, uma vez que durante os processamentos do PE-co-AMA e no acondicionamento do material antes que ele fosse processado, pode ter havido incorporação de partículas sólidas que permitiram a alteração na cristalinidade do material⁽²⁴⁾. A figura 5.3 é colocada aqui neste momento para ilustrar essa possibilidade, mostrando as curvas de perda de massa para o PE-co-AMA após os ciclos de processamento. É possível perceber que resta acima de 475°C um resíduo em torno de 6,02%, para o material após o terceiro ciclo, 5,2% para o material após o primeiro ciclo, 4,5% para o material após o 2º ciclo e 1,9% para o material como recebido, indicando a

incorporação de impurezas, inorgânicos no material, como poeiras, partículas arenosas, após processamento.

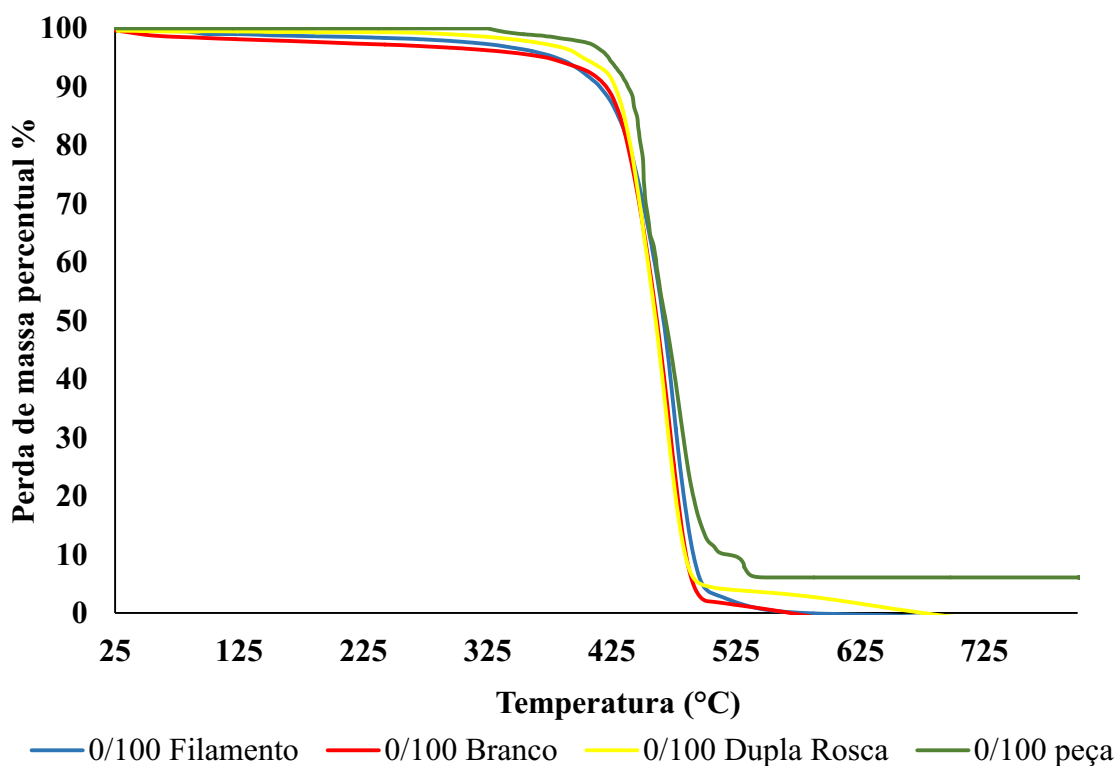


Figura 5.3 - Análise termogravimétrica resfriamento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA

O gráfico apresentado na figura 5.4 demonstra o segundo aquecimento do DSC dos multiprocessamentos do PE-co-AMA. Uma informação já discutida é a não visualização da transição T_i . Além disso, há uma melhor discriminação de T_{mii} , a temperatura de fusão do segundo aquecimento demarcada no gráfico pelo asterisco. Além disso, a entalpia de fusão (ΔH_{II}), desses picos foram utilizadas para determinar o grau de cristalinidade intrínseco dos materiais bem como suas temperaturas de fusão no segundo ciclo (T_{mii}).

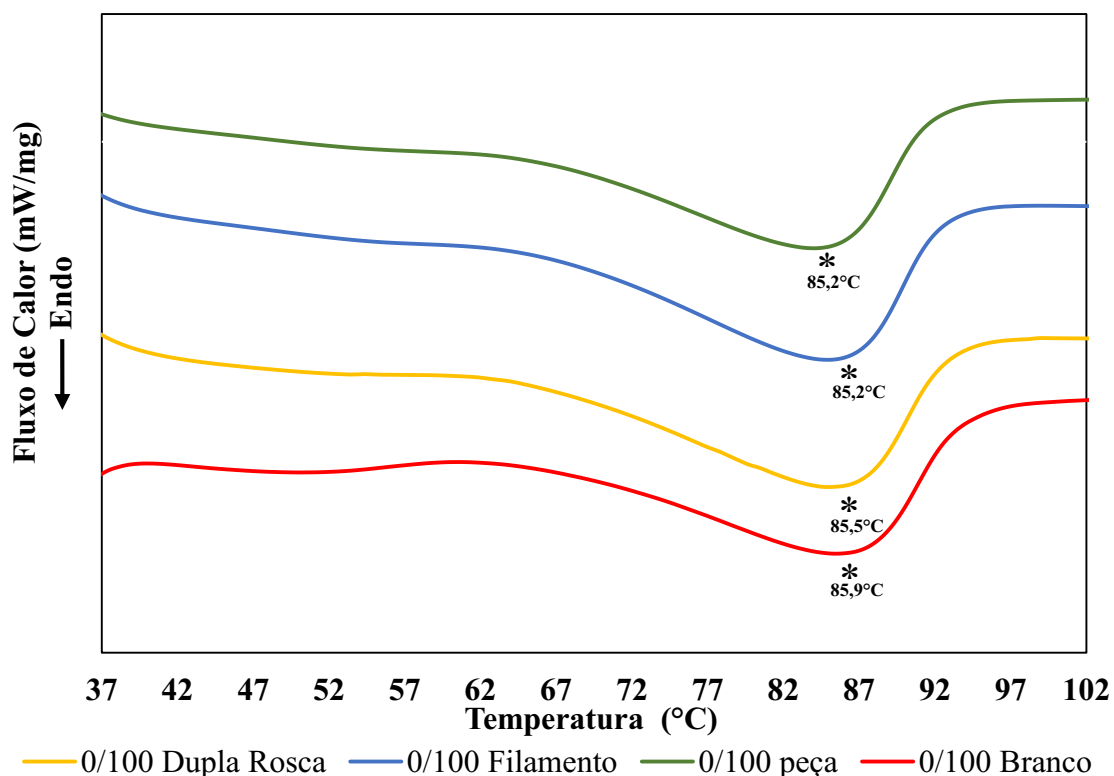


Figura 5.4 - DSC do segundo aquecimento dos ciclos de processamento do PE-co-AMA

As entalpias de fusão para o segundo aquecimento de cada material, ΔH_{II} , como 26,7mJ/mg para o material como recebido; 36,9mJ/mg para o primeiro ciclo; 33,1mJ/mg para o filamento; e 33,3mJ/mg para a peça. Usando a equação 5.1 calculou-se o percentual de cristalinidade dos materiais no segundo aquecimento, apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.1 - Dados resumidos do ensaio de DSC, segundo aquecimento para o PE-co-AMA em multi processamentos.

Composições	T_g	T_i	T_{mii}	ΔH_{II}	X_c (%)
0/100 Branco	-	-	85,9°C	26,7 mJ/mg	9,6%
0/100 Dupla Rosca	-	-	85,5°C	36,9 mJ/mg	13,3%
0/100 Filamento	-	-	85,2°C	33,1 mJ/mg	11,9%
0/100 Peça impressa	-	-	85,2°C	33,3mJ/mg	12,0%

Observando as diferença de cristalinidade do material entre as tabelas 5.1 e 5.2 percebe-

se que as condições de processamento analisadas no primeiro aquecimento levam o material a um estado mais cristalino que o material obtido pelas condições de resfriamento do DSC. Além disso pode-se imaginar que o tempo de reorganização das cadeias, envelhecimento, podem ter induzido uma maior cristalização no material visualizada no primeiro aquecimento. As temperaturas de fusão, entretanto, ficam na faixa de 85°C sem maiores diferenças. Mais uma vez, para o material puro retratado na formulação como 0/100 Branco o grau de cristalinidade apresentado está de acordo com dados da literatura^(48,49).

O comparativo dos aquecimentos do outro material puro, o PETG, após vários ciclos de processamento, é apresentado de forma um pouco distinta uma vez que tal material apresentou apenas uma transição térmica. Dessa forma são colocados apenas o primeiro e segundo aquecimento que retratam a transição vítrea desse material (T_g). No primeiro aquecimento desse material, figura 5.5, observa-se a temperatura de transição vítrea (T_{gl}) na faixa, para todos os três ciclos, de 60 a 70°C como relatado pela literatura^(14,17).

Durante o aquecimento dos materiais processados em três ciclos térmicos distintos, observou-se a transição do filamento (2º ciclo de processamento) em torno de 65°C, enquanto a do material branco, como recebido, em torno de 68°C. A transição do material no primeiro ciclo de processamento em torno de 67°C e no terceiro ciclo de processamento em 72°C. Durante o processamento no 2º ciclo, obtenção do filamento polimérico, o resfriamento do material polimérico que saia da extrusora era feito em um primeiro banho aquecido a 70°C, acima da T_g do polímero e em um segundo banho próximo a 30°C. Dessa forma o resfriamento do filamento não foi tão brusco quanto o resfriamento do material no primeiro ciclo em água na temperatura de 25°C e para o material como recebido. O resfriamento para o material no terceiro ciclo, a peça impressa, foi realizado sob a mesa de impressão a 80°C, entretanto, somente a primeira camada da peça entra em contato direto com a mesa e todo restante da peça é resfriada por um cooler para evitar maiores distorções na peça, ou seja em temperaturas muito menores que os 80°C.

Resfriamentos mais lentos levam a produção de estruturas mais densas, mais compactas, que se congelam em temperaturas menores, deslocando a T_g para valores menores, ou ainda, menores taxas de resfriamento significam maiores tempos para acomodação das cadeias e conseqüentemente mais baixas T_g ⁽²⁴⁾. Quando esse resfriamento é mais brusco, ocorre formação de estruturas moleculares menos condensadas em temperaturas mais elevadas, a T_g apresenta-se mais elevada já que há menos tempo para acomodação das cadeias. Para questões práticas, o filamento que é levado para a impressora 3D deve possuir T_g mais baixa de forma que seu processamento seja facilitado por impressão FDM, logo deverá ser resfriado lentamente.

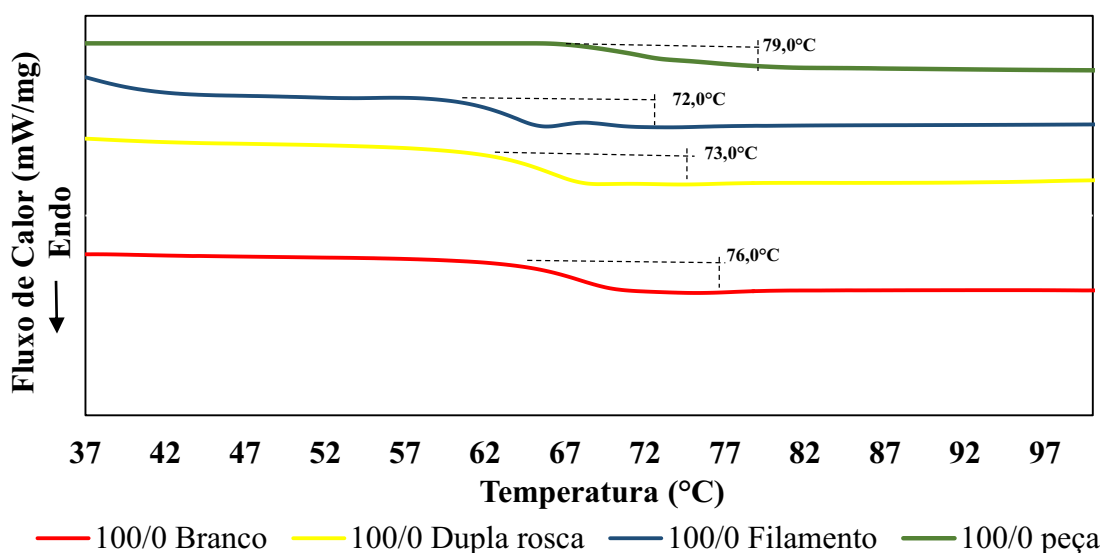


Figura 5.5 - DSC do primeiro aquecimento dos ciclos de processamento do PETG

Como relatado, o PETG, pode-se encontrar totalmente amorfo de acordo com o conteúdo de CHDM, entre 32 e 62%, presente na síntese do polímero. O PETG em questão, encontra-se totalmente amorfo e portanto, não apresenta outras transições térmicas acima da T_g ⁽¹⁵⁻¹⁸⁾. O segundo aquecimento, figura 5.6, apresenta as transições vítreas em faixa um pouco mais elevadas que faixa apresentada pela figura 5.5, entre 62 e 80°C. Com o resfriamento idêntico causado pelo DSC, as T_g 's permaneceram na mesma faixa de temperatura de 79°C variando poucos décimos de graus, demonstrando a formação de uma estrutura sólida com ordenamento praticamente idêntico ao apagar-se a história térmica dos ciclos de processamento do PETG.

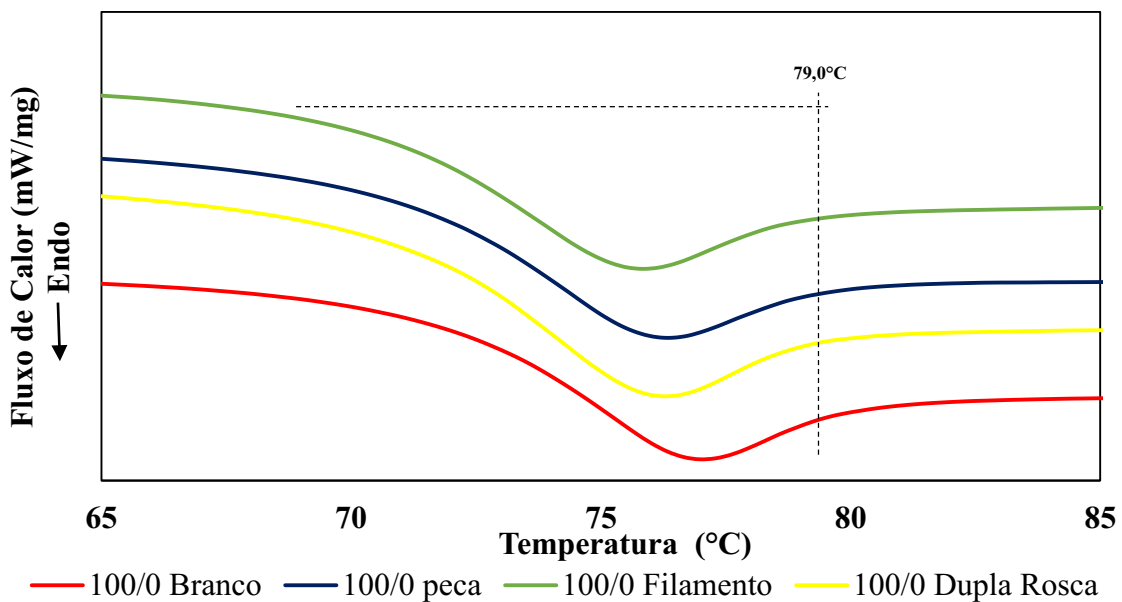


Figura 5.6 - DSC do segundo aquecimento dos ciclos de processamento do PETG

Após análise dos materiais base para a fabricação da blenda polimérica, torna-se mais fácil compreender o comportamento dos materiais de forma conjunta e identificar os pontos importantes para este documento. A análise do primeiro aquecimento das blends poliméricas em comparação ao material como recebido, é apresentada na figura 5.7.

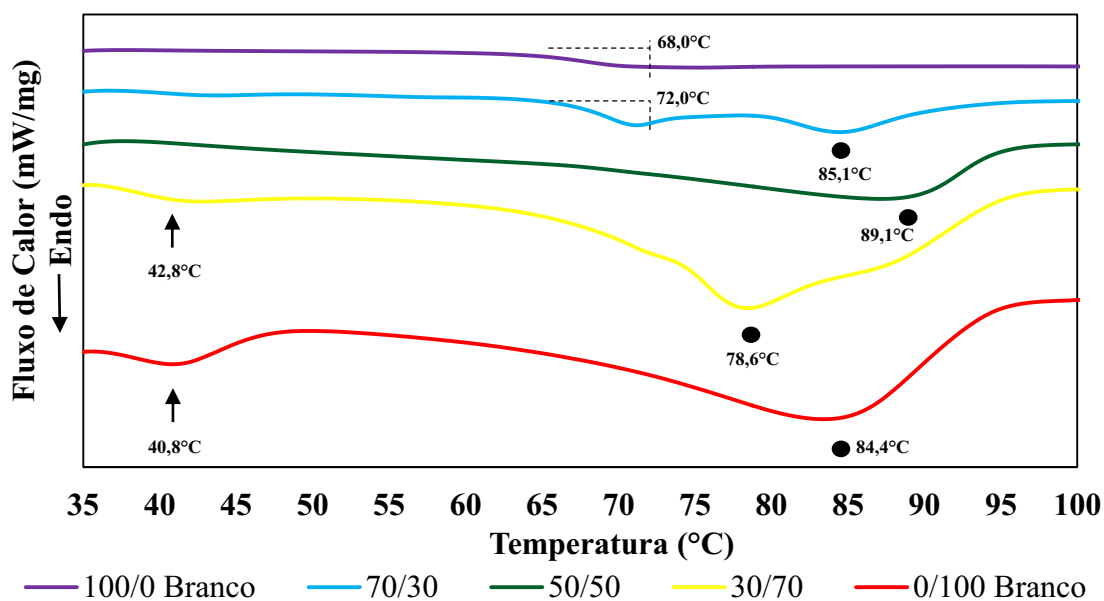


Figura 5.7 - DSC do primeiro aquecimento das blends poliméricas.

É importante ressaltar que as proporções citadas entre os materiais foram processadas necessariamente em dupla rosca e portanto foram citadas apenas como 70/30, 50/50 e 30/70.

A identificação das temperaturas de transição para os materiais mostrou que a temperatura de ordem e desordem, T_i destacada em setas, foi de 42,8°C para a proporção 30/70, conforme mostra a figura 5.7. A medida que a proporção de PETG nas blendas vai aumentando o pico T_i fica menos evidente devido a redução do conteúdo iônico em peso nessas blendas. Há uma tendência de que a alteração do conteúdo iônico por exemplo, mude T_i para temperaturas maiores e gere picos mais largos com o aumento do grau de neutralização do ionômero⁽⁴⁶⁾. O fato de que T_i para a blenda 30/70 em 42,8°C, ser maior que os 41,2°C para o PE-co-AMA puro, pode indicar uma possível interação dos grupos químicos presentes no PETG com os componentes do PE-co-AMA intensificando os agregados iônicos. As outras proporções da blenda com menos de 70% em peso de PE-co-AMA não apresentaram picos de transição ordem e desordem do agregado iônico, não porque esses materiais não possuam tal transição, mas talvez porque esta técnica não tenha apresentado a sensibilidade suficiente para observação dessa transição.

Importante ressaltar que não apenas o conteúdo iônico é responsável pelo autorreparo presente nesse material. Foi relatado que o conteúdo iônico possui certa importância para gerar a condição de alto reparo, mas em uma condição ótima de composição, uma vez que, o excesso de agregados iônicos interfere na mobilidade das cadeias de forma que elas não conseguem se mobilizar efetivamente até a região danificada. Por outro lado, a falta desses agregados neste material especificamente não significa o fim do autorreparo, uma vez que a presença de grupos que conseguem fazer ligações de hidrogênio, presentes na molécula de ácido metacrílico enxertado no esqueleto de polietileno, conseguem restabelecer suas interações intermoleculares após dano^(6,45-47).

Na proporção de 100/0 Branco, há apenas PETG na composição e, portanto, não há evidências de picos endotérmicos de T_i no primeiro aquecimento como já retratado. A transição vítrea (T_g) para o PETG que aparece na figura 5.7, é representada na faixa de 65 a 70°C como uma deflexão endotérmica e é marcada por retas pontilhadas. Nas outras

proporções das blendas poliméricas essas deflexões são sobrepostas pelo pico de fusão do ionômero T_{m_i} , em círculos.

T_{m_i} apresenta um máximo nas temperaturas de 89,1°C para a proporção de 50/50 e de 78,6°C para 30/70. Na proporção da blenda de 70/30 o pouco conteúdo em massa de ionômero não gera um pico largo em T_{m_i} , sendo possível visualizar a T_g do PETG entre 67 e 75°C e T_{m_i} no seu máximo em 85,1°C. A proporção dos polímeros nas blendas pode ser responsável por pequenas alterações nas T_{m_i} devido a estrutura dos cristalitos que são formados, que podem ser maiores, menores, mais ou menos regulares devido a taxa de resfriamento, mobilidade das cadeias poliméricas e participação dos grupos presentes nas cadeias de PETG⁽²⁴⁾.

Essas duas transições bem definidas aqui comentadas, dão indicativo da natureza imiscível da blenda produzida.

A entalpia de fusão do primeiro aquecimento do material ΔH_f bem como a T_i , T_g e T_{m_i} são apresentados na tabela 5.3. Através da equação 5.1 determinou-se também o grau de cristalinidade, % X_c , das composições.

Tabela 5.3 - Dados resumidos do ensaio de DSC das blendas poliméricas no primeiro aquecimento

Composições	T_g	T_i	T_{m_i}	ΔH_f	% cristalinidade X_c
100/0 Branco	68,0°C	-	-	-	-
70/30	72,0°C	-	85,1°C	2,6mJ/mg	3,12%
50/50	-	-	89,1°C	16,1mJ/mg	11,58%
30/70	-	42,8°C	78,6°C	33,7mJ/mg	17,32%
0/100 Branco	-	40,8°C	84,4°C	37,2mJ/mg	13,38%

O cálculo do percentual de cristalinidade das blendas nos permite afirmar, portanto a efetividade da presença do PETG como agente nucleante ajudando na formação de cristais de PE-co-AMA facilitando a nucleação heterogênea. Também há a possibilidade

de que as interações intermoleculares entre PETG e PE-co-AMA auxiliem na exposição de grupos cristalizáveis no PE-co-AMA, traduzindo tudo num aumento de cristalinidade e no aumento da T_c ⁽²⁴⁾. A blenda de 50/50 apresenta cristalinidade próxima ao material como recebido e a blenda 30/70 mostrou o maior ganho de cristalinidade no PE-co-AMA presente em 70% em peso nesse primeiro ciclo de processamento. Os 30% em peso nessa composição demonstrou que há uma composição ótima de PETG, capaz de aumentar a cristalização do PE-co-AMA sem que haja competição entre as cadeias do mesmo material pelo espaço durante movimentação que possibilite o rearranjo e formação de cristais de PE-co-AMA. O aumento da cristalinidade do sistema também gera um pequeno aumento da T_g do PETG, uma vez que os segmentos moleculares ficam cada vez menos capazes de alterar sua conformação, possivelmente pela participação de grupos carboxílicos do PETG na formação dos agregados iônicos⁽²⁴⁾.

Segundo a referência⁽²⁴⁾ o comportamento da cristalização é bem diferente se os dois polímeros são imiscíveis no estado fundido. Geralmente a fase dispersa forma gotas na microestrutura do material. Na formação de esferulitas, as gotículas, que são não cristalizáveis como no caso do PETG nesse sistema, tornam-se ordenadas dentro dos braços crescentes do componente cristalizante, ou seja, as gotículas conduzem o crescimento da formação esferulítica do material cristalizável, nesse sistema por exemplo, o PE-co-AMA.

O gráfico 5.8 mostra o resfriamento no ensaio de DSC das blendas poliméricas e nos auxilia na compreensão das alterações na cristalinidade das composições.

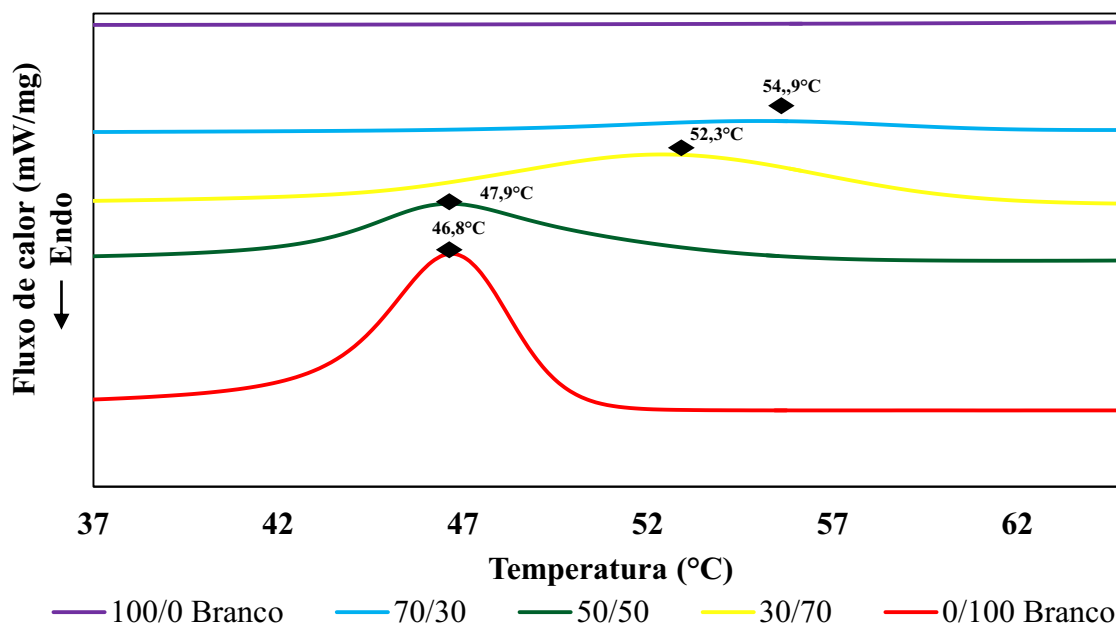


Figura 5.8- DSC do resfriamento das blendas poliméricas.

A medida que se acrescenta ionômero nas proporções das blendas poliméricas, percebe-se, na figura 5.8, a presença de picos exotérmicos referentes a cristalização (T_c), em losango, do PE-co-AMA no sistema. Em algumas proporções com a presença de PETG, é sugestivo que o mesmo funcionou como pontos de nucleação e crescimento para os cristais de PE-co-AMA, uma vez que, o mesmo passou a solidificar em temperaturas mais elevadas que a temperatura de cristalização do PE-co-AMA puro como recebido, (0/100 Branco) durante o resfriamento. Dessa forma, a temperatura de cristalização das blendas com proporção 70/30 e 30/70 são deslocadas para temperaturas mais elevadas sendo necessário um menor superresfriamento para gerar cristais no material e conseqüentemente menor variação na entalpia⁽²⁴⁾. A proporção de 50% de PETG, 50/50, parece não ter sofrido influência na cristalização do PE-co-AMA se observarmos apenas o ponto máximo de T_c para as curvas, entretanto, o formato das curvas é mais largo para todas as blendas poliméricas inclusive a 50/50, comparado ao PE-co-AMA como recebido, o que indica a formação de cristais de distribuição de tamanho e perfeição distintas. A temperatura de cristalização foi de 52,3°C para proporção 30/70; 47,9 °C na proporção 50/50; 54,9°C para a proporção 70/30, e para o PE-co-AMA como recebido (0/100 Branco) foi de 46,8°C como já retratado.

A figura 5.9 revela a natureza intrínseca dos materiais sem que haja quaisquer influências de processamento em suas propriedades uma vez que retrata o segundo aquecimento dos materiais como recebido em comparação a blenda polimérica.

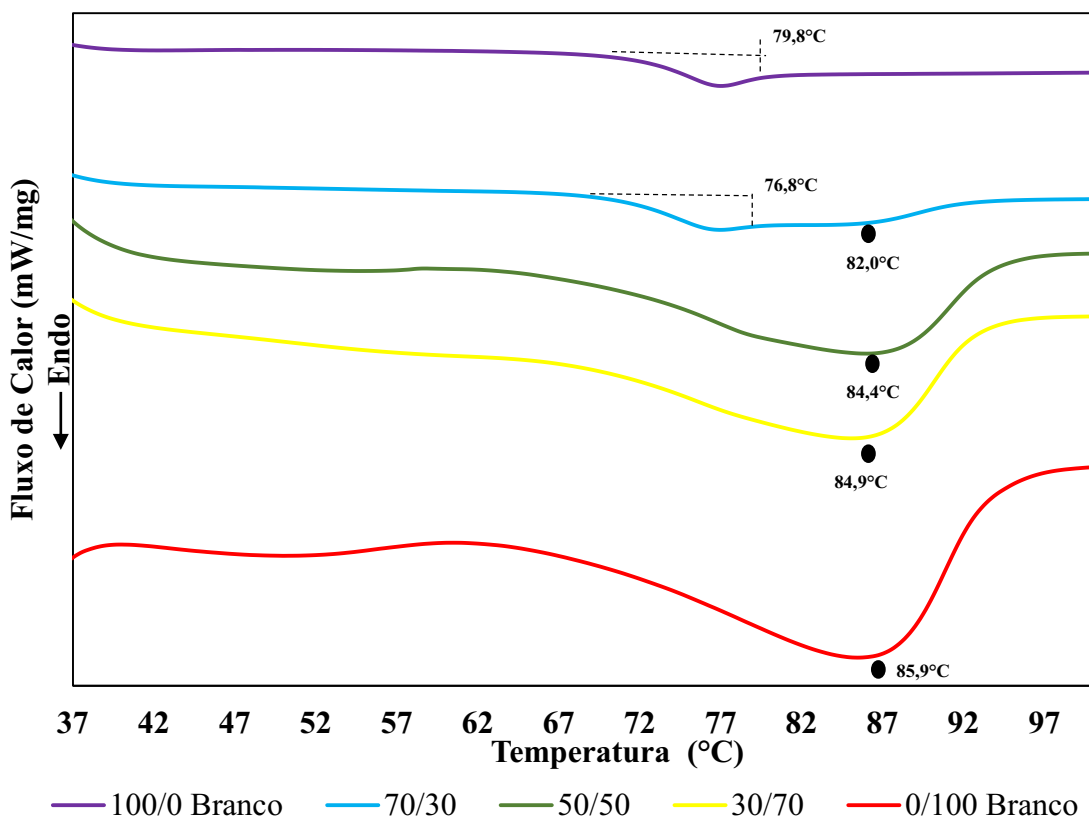


Figura 5.9 - DSC do segundo aquecimento das blends poliméricas

As curvas apresentadas na figura 5.9 demonstrando o segundo aquecimento do DSC das blends poliméricas fornecem algumas informações importantes sobre os materiais analisados. Uma informação já discutida é a não visualização da transição T_i . Além disso, há uma melhor discriminação de $T_{m_{ii}}$, círculos escuros, e da T_g dos materiais, linhas pontilhadas, devido a retirada da história térmica dos materiais. A $T_{g_{ii}}$ para a proporção 70/30 ocorre em 76,8°C com um pico muito sutil de $T_{m_{ii}}$ em 82,0°C. Para as outras proporções da blenda, a transição vítrea ocorre muito próxima da temperatura de fusão do ionômero o que faz com que seja difícil diferenciar as duas transições. Dessa forma a $T_{m_{ii}}$ para as blends 50/50, 30/70, é respectivamente 84,4°C, 84,9°C, e para a proporção 0/100 Branco, de 85,9°C como já apresentado anteriormente.

A entalpia de fusão para a blenda 30/70 é de 24,8mJ/mg; 15,7mJ/mg para a proporção 50/50; 0,49 mJ/mg para a blenda 70/30. Dessa forma o grau de cristalinidade obtido para as blendas poliméricas 70/30; 50/50; 30/70; 0/100 Branco e 0/100 Dupla rosca foi apresentado na tabela 5.4 calculado com base na equação 5.1, juntamente com outros parâmetros resumidos. A tabela 5.4 resume os resultados explorados para as blendas analisadas via DSC no segundo aquecimento.

Tabela 5.4 - Dados resumidos do ensaio de DSC no resfriamento e segundo aquecimento para as blendas poliméricas

Composições	T _{gII}	T _i	T _c	T _{mII}	ΔH _f	% cristalinidade X _c
100/0 Branco	79,8°C	-	-	-	-	-
70/30	76,8°C	-	54,9°C	82,0°C	0,49mJ/mg	0,58%
50/50	-	-	47,9°C	84,4°C	15,7mJ/mg	11,29%
30/70	-	-	52,3°C	84,9°C	24,8mJ/mg	12,74%
0/100 Branco	-	-	46,8°C	85,9°C	26,7mJ/mg	9,60 %

Conclui-se após a análises da tabela 5.4, com dados do segundo aquecimento, em paralelo à tabela 5.3 com dados do primeiro aquecimento do DSC que todas as temperaturas de fusão para o primeiro aquecimento, T_{mI}, foram maiores comparando-se as mesmas transições entre os mesmos materiais no segundo aquecimento, incluindo a blenda 30/70 que teve o pico máximo de fusão acrescido à T_g em 78,6°C, com a fusão perdurando até 87°C em um pico secundário que poderia ser descrito por deconvolução⁽⁴⁷⁾. Neste caso, o primeiro ciclo térmico destas blendas poliméricas foi responsável por gerar mais cristalinidade em comparação aos padrões de cristalização obtidos pelo DSC, fato que também pode ser correlacionado ao tempo de envelhecimento e reorganização dos ionômeros.

Após a obtenção das blendas poliméricas, os materiais foram reprocessados na forma de filamentos para impressão 3D FDM, de forma que outra caracterização térmica foi

realizada a fim de verificar possíveis alterações no produto final. As análises de DSC dos filamentos são apresentadas a seguir com enfoque nas transições já discutidas anteriormente.

No primeiro aquecimento, figura 5.10 é possível visualizar para os filamentos as mesmas transições térmicas relatadas para as blendas poliméricas. A transição T_i , em setas, somente é evidenciada para os filamentos compostos com as blendas que possuem em sua composição PE-co-AMA, além da T_g , linhas pontilhadas, ser visualizada apenas para o filamento 100/0 composto apenas de PETG. Para os outros filamentos a temperatura de fusão no primeiro aquecimento T_{m1} , em círculos escuros, pode ser visualizada. Desde a fabricação dos filamentos até a análise dos mesmos, decorreram-se 6 meses, tempo necessário para o reordenamento dos pares iônicos. O filamento utilizado com esse período apresentará os agregados organizados, podendo agir de forma positiva para o autorreparo.

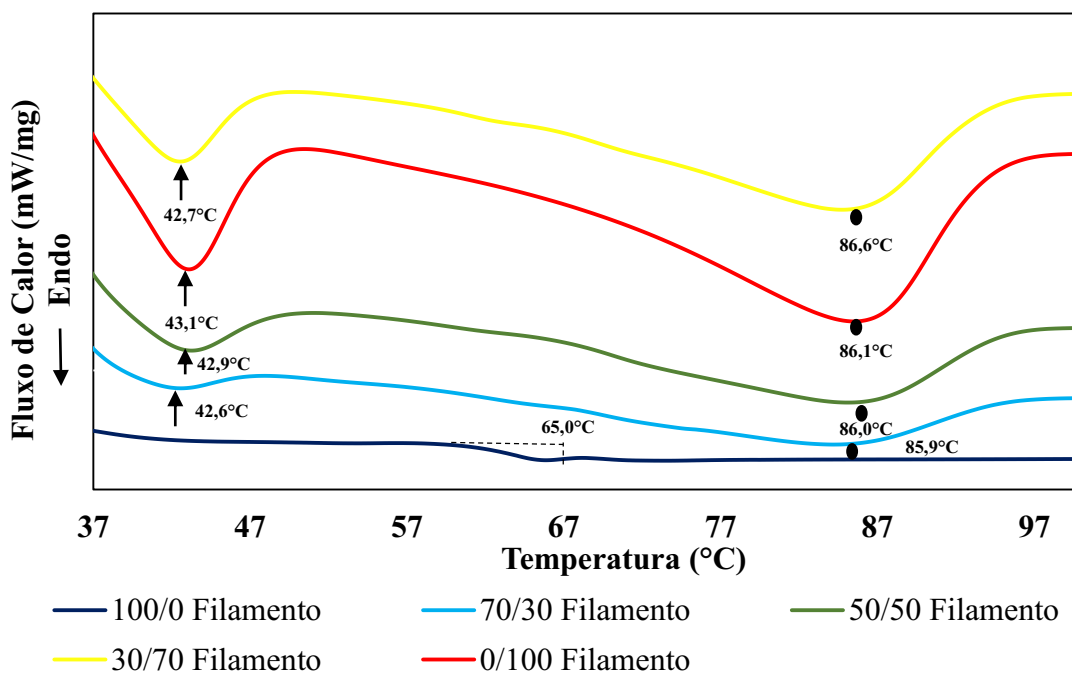


Figura 5.10 - DSC do primeiro aquecimento dos filamentos de blendas poliméricas

Foi calculado o grau de cristalinidade do material somente no primeiro aquecimento, observando a entalpia de fusão do material e utilizando a equação 5.1. Essa informação

irá permitir futuramente a determinação das condições do filamento produzido que será utilizado em impressoras FDM. A tabela 5.5 resume as propriedades obtidas.

Tabela 5.5 - Dados resumidos do ensaio de DSC no aquecimento e resfriamento para os filamentos obtidos.

Composições	T _{gi}	T _i	T _c	T _{mii}	ΔH _{fi}	% cristalinidade X _c
100/0 Filamento	65,0°C	-	-	-	-	-
70/30 filamento	-	42,6°C	54,9°C	85,9°C	16,1mJ/mg	19,30%
50/50 filamento	-	42,9°C	53,5°C	86,0°C	21,3mJ/mg	15,32%
30/70 filamento	-	42,7°C	53,1°C	86,6°C	31,3mJ/mg	16,08%
0/100 filamento	-	43,1°C	50,0°C	86,1°C	42,1mJ/mg	15,14 %

Todas as formulações dos filamentos mantiveram a mesma faixa de temperatura de fusão, o que nos leva a especular a importância do resfriamento do material durante a sua fabricação e do tempo de envelhecimento dos ionômeros. Os 6 meses permitiram aparentemente não só o ordenamento dos clusters iônicos, fato notório a partir da primeira presença de Ti para a proporção 70/30 e 50/50, que não foi visualizada para as blendas trituradas, mas também um acréscimo na cristalinidade do material para a maioria das composições, exceto para 30/70. O resfriamento desses filamentos produzidos ocorreu em tanque de entre 52-55°C, tabela 4.4, acima da temperatura de cristalização de todas as blendas poliméricas. Dessa forma, durante o resfriamento, os filamentos passaram por um tratamento térmico, num resfriamento muito lento que permitiu a formação de cristais com tamanhos próximos e quantidade de defeitos próximos. O grau de cristalinidade dos filamentos aumentou consideravelmente para todas as condições estudadas, principalmente para a formulação 70/30. Esse fator ajudou a gerar filamentos menos quebradiços, e ajudou a compreender que a condição de estiramento do material mais o tratamento térmico altera bastante a condição do filamento. Importante ressaltar que durante o processo produtivo do material, a quantidade de fio produzida é destinada em carreteis de 1kg, dessa forma, se filamentos mais densos forem produzidos, é possível reduzir o tempo de produção por filamento já que uma menor quantidade em metros de filamento poderá ser bobinada para dar 1kg do carretel.

Os picos exotérmicos representando as temperaturas de cristalização T_c são apresentados durante o resfriamento e observados na figura 5.11.

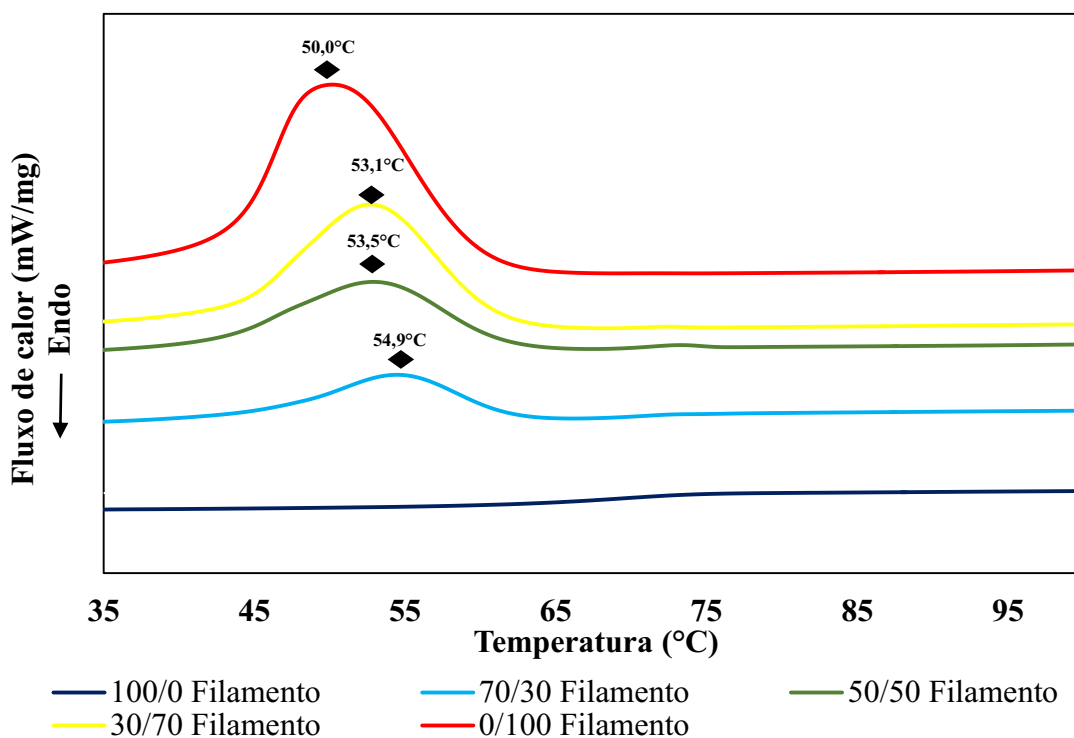


Figura 5.11 - DSC do resfriamento dos filamentos de blendas poliméricas

Assim como relatado para as blendas poliméricas, os filamentos com composição de PETG apresentaram um deslocamento na temperatura de cristalização em comparação com filamento com apenas PE-co-AMA para temperaturas mais elevadas, tabela 5.5. O filamento 70/30 como 70% de PETG em peso, apresentou a maior temperatura de cristalização, cujo pico máximo foi de 54,89°C, seguido do filamento 50/50 com 50% em peso de PETG com o pico em 53,48°C e por último o filamento da blenda 30/70 com 30% em peso de PETG apresentando pico máximo em 53,10°C. A formação dos cristais é iniciada em temperaturas mais elevadas possivelmente pela criação de pontos de nucleação e crescimento com a introdução do PETG no sistema conforme já foi discutido anteriormente. Importante mostrar ainda que a T_g do filamento de PETG pode ser modulada para valores menores também utilizando resfriamentos mais lentos como já foi discutido.

O segundo aquecimento dos filamentos foi apresentado na figura 5.12 e as entalpias de fusão foram utilizadas no cálculo do grau de cristalinidade dos materiais conforme já realizado apenas para as blendas poliméricas e outras considerações foram realizadas.

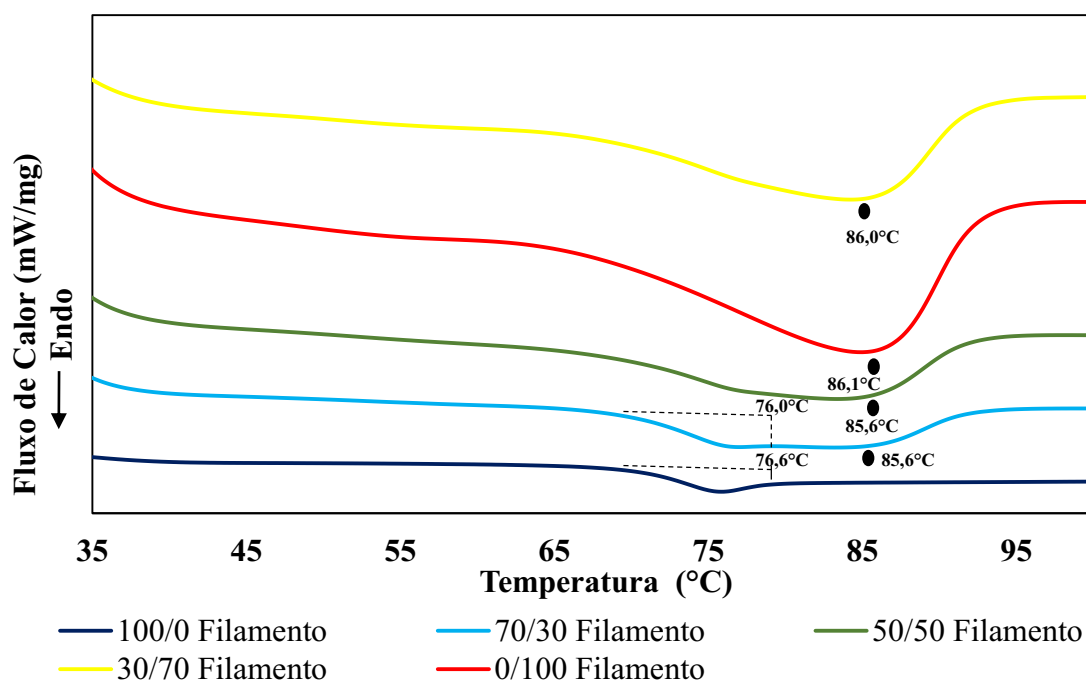


Figura 5.12 - DSC do segundo aquecimento dos filamentos de blendas poliméricas

Nenhuma alteração significativa foi visualizada no segundo aquecimento dos filamentos em comparação ao segundo aquecimento das blendas poliméricas obtidas em dupla rosca, relativas as temperaturas de fusão. Todos os dados das transições térmicas bem como as entalpias e graus de cristalinidade do material estão resumidos na tabela 5.6

Tabela 5.6 - Dados resumidos do ensaio de DSC para os filamentos de blendas poliméricas no segundo aquecimento

Composições	T _g	T _i	T _{m_{ii}}	ΔH _f	% cristalinidade X _c
100/0 Filamento	76,0°C	-	-	-	-
70/30 Filamento	76,6°C	-	85,6°C	9,8mJ/mg	11,75%
50/50 Filamento	-	-	85,6°C	17,5mJ/mg	12,59%

30/70 Filamento	-	-	86,00°C	22,9mJ/mg	11,76%
0/100 Filamento	-	-	86,1°C	33,1mJ/mg	11,90%

A alteração mais significativa observada está relacionada a Tg das blendas poliméricas no filamento 100/0 e 70/30 em comparação ao primeiro aquecimento desse produto. Ao se submeter o filamento ao resfriamento pelo DSC, mais brusco que o resfriamento para a fabricação do filamento, ocorre uma menor compactação da estrutura do PETG de forma que se eleva em aproximadamente 10°C a Tg do material. Isso que pode refletir na viscosidade do material durante a impressão 3D FDM, necessitando-se de temperaturas mais elevadas para impressão. Dessa forma se faz necessário de um modo geral um resfriamento lento dos filamentos para obtenção de melhores características e para impressão 3D FDM.

A investigação final dos efeitos nas propriedades térmicas dos materiais foi realizado pela análise das peças impressas via impressão 3D FDM, que é discutido posteriormente a partir da figura 5.13. Tal figura mostra o primeiro aquecimento dessa análise para as várias composições. As peças foram analisadas, dois meses após a sua obtenção a fim de observar-se também o comportamento do material ao longo do tempo.

As transições presentes em cada material e nas formulações já foram discutidas, entretanto é importante notar que para as peças impressas o comportamento de algumas dessas transformações pode ter sofrido alterações.

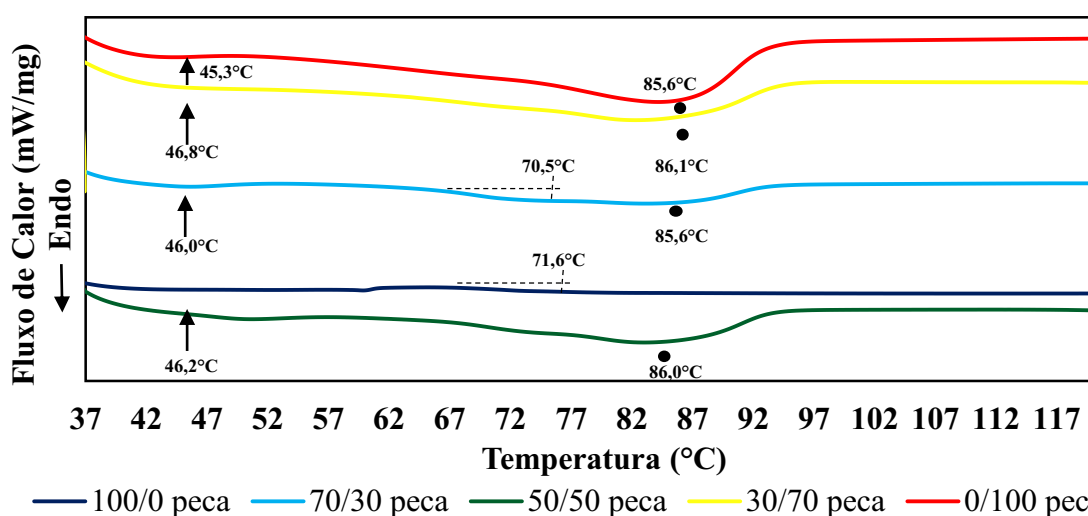


Figura 5.13 - DSC do primeiro aquecimento das peças obtidas das blendas poliméricas

A transição ordem e desordem dos agregados iônicos, indicada pela seta, começa ser notada após 2 meses novamente nas proporções das blendas que contém PE-co-AMA, uma vez que os requisitos moleculares de envelhecimento, já discutidos anteriormente começam a ser atendidos. Na peça 70/30, esse pico aparece sutilmente na temperatura de 46°C, e para as formulações 30/70, 50/50, 0/100 respectivamente ocorrem em 46,2°C, 46,8°C, 45,3°C. Esse fenômeno indica que é necessário pelo menos 2 meses de envelhecimento na temperatura ambiente das peças que forem impressas para que ocorra o surgimento dessas transformações. É importante notar que a taxa de resfriamento imposta nesse processo, foi determinada pelo resfriamento da peça na mesa de impressão que estava à 80°C mas que logo era resfriada pelo cooler da impressora que era mantido ligado a fim de evitar empenamentos nas peças. O efeito desse resfriamento para as peças impressas bem como as condições de processamento por impressão 3D podem ser melhor ilustrados com o cálculo do grau de cristalinidade usando a entalpia de fusão do primeiro aquecimento do DSC das peças impressas, nas diversas composições, bem como a colocação das demais transições na tabela 5.7

Tabela 5.7 - Dados resumidos do ensaio de DSC no primeiro aquecimento para as peças obtidas.

Composição nas peças	T _g	T _i	T _{m_{ii}}	ΔH _f	% cristalinidade
100/0 Peça	71,6°C	-	-	-	-
70/30 Peça	70,5°C	46,0°C	85,6°C	14,6mJ/mg	17,51%
50/50 Peça	-	46,2°C	86,0°C	19,1mJ/mg	13,74%
30/70 Peça	-	46,8°C	86,1°C	28,4mJ/mg	14,74%
0/100 Peça	-	45,3°C	85,6°C	41,0mJ/mg	14,75%

Os materiais analisados das peças impressas apresentaram de forma geral menor cristalinidade em comparação com os filamentos produzidos, indicando que o processamento por impressão 3D gera peças com menor cristalinidade em comparação ao estiramento o qual é submetido o material durante sua conformação em filamento de impressão 3D. Mesmo havendo aquecimento da mesa de impressão em 80°C, a partir das camadas iniciais da peça, o resfriamento brusco propiciado pelo uso do cooler no

equipamento pode ter congelado rapidamente as cadeias moleculares dos materiais sem que os mesmos se cristalizassem por completo. Dentre as peças impressas, a de proporção 70/30 apresentou maior cristalinidade, que pode ser justificada pela quantidade de PETG, na blenda, que pode, isoladamente permanecer ainda pouco mais sólida na faixa da temperatura da mesa de impressão fornecendo pontos sólidos, ou mais rígidos de nucleação e crescimento para o PE-co-AMA. A variação dos demais graus de cristalinidade não ocorreu de forma significativa entre as outras peças, uma vez que conforme se reduz a proporção de PETG no material, há uma redução em possíveis pontos de nucleação para o PE-co-AMA, entretanto a elevação deste material no sistema faz com que haja mais cadeias disponíveis para a cristalização. A redução na condição de pontos de nucleação mais a presença de maior quantidade de PE-co-AMA disponível para cristalizar cria um balanço entre as duas condições mantendo a cristalinidade do sistema. É possível que haja uma condição ótima entre proporção de componentes, dispersão entre os mesmos, processamento, condições de resfriamento.

A figura 5.14 evidencia o resfriamento das blendas na forma de peça.

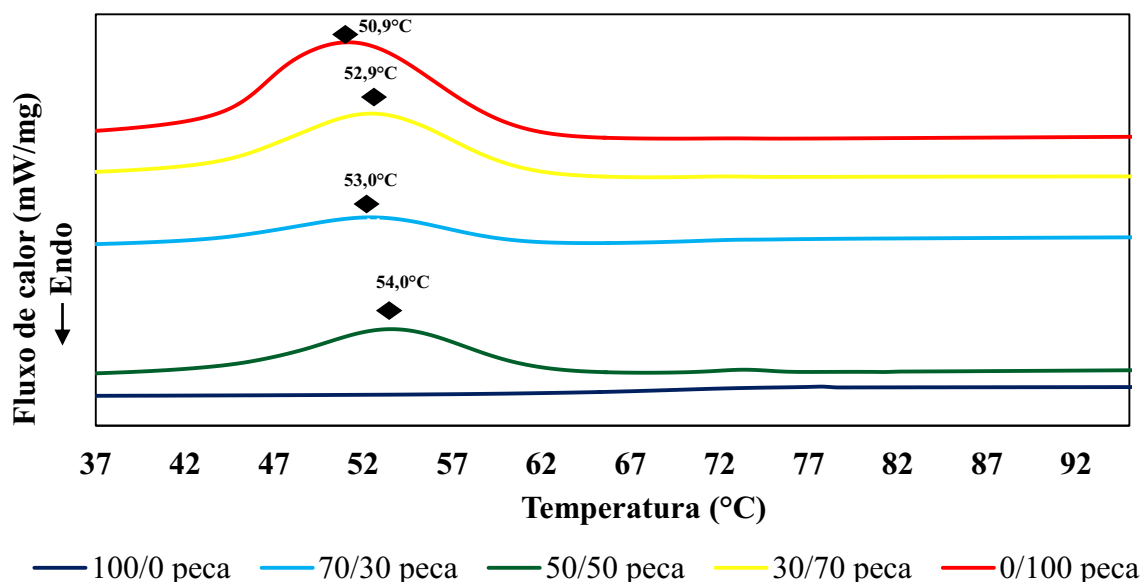


Figura 5.14 - DSC do resfriamento das peças obtidas das blendas poliméricas

As proporções com PETG, na presença de PE-co-AMA, reduziram o superresfriamento, elevando a temperatura de cristalização, marcada em losangos, para em 53°C na

composição 70/30, para a 50/50, 54°C, para a 30/70, 52,9°C, e 50,9°C para a 0/100, todas nas formas de peça impressa. Os picos alargados revelam que, além disso, diferentes cristais são obtidos com diferentes tamanhos e perfeições.

A figura 5.15 revela o segundo aquecimento do DSC das análises das peças.

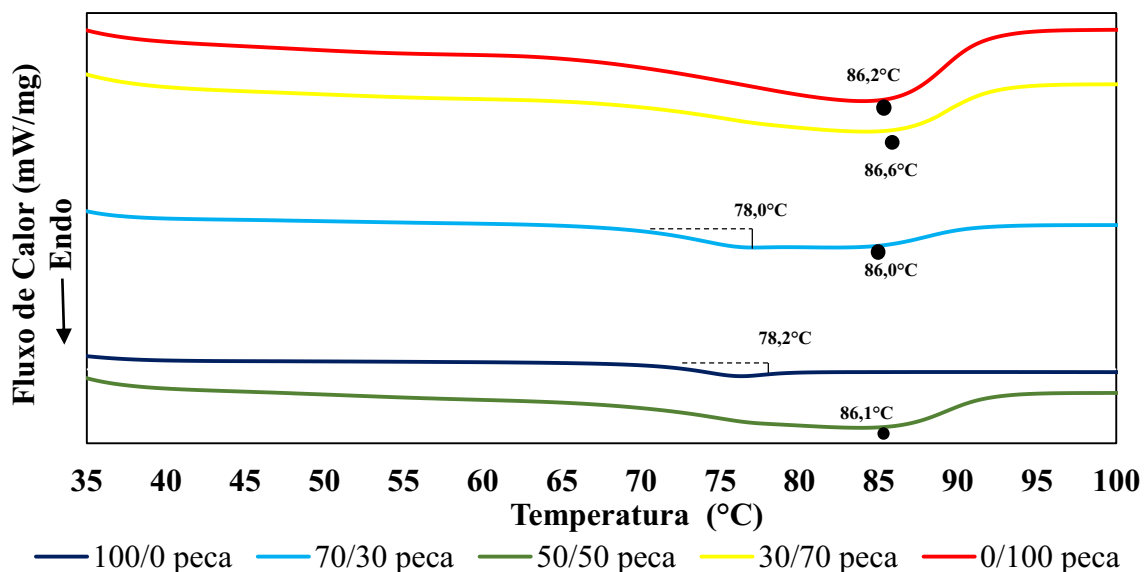


Figura 5.15 - DSC do segundo aquecimento das peças obtidas das blendas poliméricas

O segundo aquecimento para as peças impressas não evidenciou muitas distinções em relação aos materiais já analisados anteriormente. Novamente a transição ordem e desordem não é reproduzida devido ao curto tempo de envelhecimento dado às amostras. Os picos de fusão relativos ao PE-co-AMA ocorreram em torno da mesma temperatura de 86°C para todas as proporções com a transição vítrea do PETG ocorrendo na faixa de 78°C.

A análise de termogravimetria é evidenciada na forma do gráfico da figura 5.16, figura que representa as perdas de massa para todas as blendas.

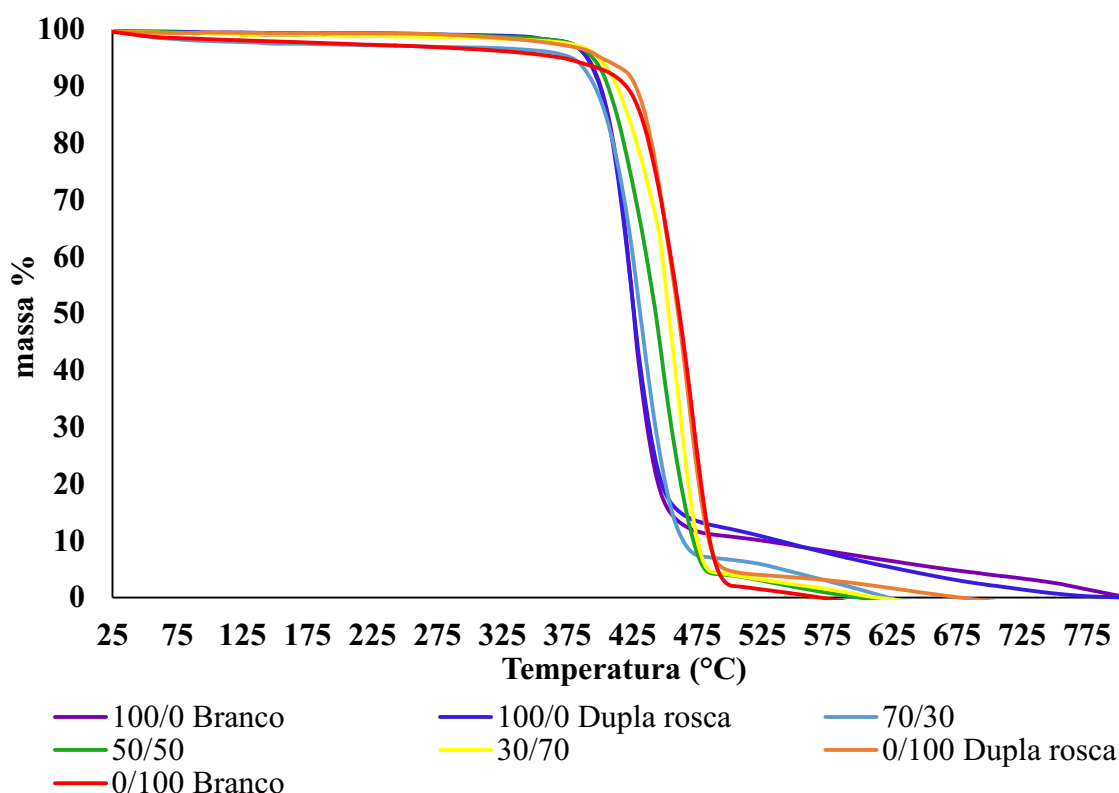


Figura 5.16 - Análise termogravimétrica das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA

Analisando-se as curvas na figura 5.16 não se evidencia por exemplo uma degradação dos materiais obtidos após um primeiro processamento em extrusoras dupla rosca uma vez que as perdas de massa abruptas não ocorrem em temperaturas cada vez menores para os materiais em estudo comparado aos materiais como recebido.

É possível notar que a perda de massa ocorre de maneira abrupta para todas as composições das blendas retratando a degradação do material polimérico. A observação via software da derivada DTG nos mostra a maior taxa de perda de massa para as proporções de acordo com o aumento da temperatura no ensaio bem como as temperaturas de início e fim de degradação. O início da degradação térmica para as blendas poliméricas bem como o término das mesmas, a temperatura em que ocorre a maior taxa de degradação e as perdas de massas são apresentadas na tabela 5.8.

Tabela 5.8- Dados da análise termogravimétrica para as blendas poliméricas produzidas

Blendas Polimérica	Temperatura de início de degradação	Temperatura de fim de degradação	Perda de Massa na degradação	Temperatura de perda máxima de massa
100/0 Branco	370°C	470°C	86,0%	428°C
100/0 dupla rosca	370°C	470°C	88,0%	425°C
70/30	370°C	480°C	92,5%	437°C
50/50	370°C	490°C	96,5%	450°C
30/70	380°C	490°C	96,5%	458°C
0/100 dupla rosca	390°C	500°C	96,0%	470°C
0/100 Branco	390°C	500°C	92,5%	475°C

É possível visualizar pela tabela 5.8 e pelo gráfico da figura 5.16 que as proporções das blendas poliméricas apresentam estabilidade térmica pelo menos até 370°C não sendo verificado perda de massa em temperaturas menores. As proporções que possuem PE-co-AMA puro, 0/100 Branco e 0/100 dupla rosca, apresentam uma maior temperatura de início de degradação, enquanto as proporções com PETG puro, 100/0 Branco e 100/0 dupla rosca possuem uma menor temperatura de degradação. Há indícios, observando-se um crescimento gradativo das temperaturas máximas de degradação das blendas à medida que se acrescenta PE-co-AMA, acima de 400°C, de que a mistura no estado fundido desses polímeros pode ser uma mistura homogênea. Para fim de processamentos posteriores, é provável que não haja alterações na estrutura do material, uma vez que o mesmo é processado geralmente temperaturas inferiores a 300°C em curtos tempos de residência nos equipamentos. Como as temperaturas de início e fim de degradação dos materiais se confundem, não foi possível verificar separadamente após certa temperatura a presença só de um ou de outro componente da blenda bem como sua composição exata por essa técnica.

A figura 5.17 compara a termogravimetria dos filamentos produzidos em relação ao material puro sem qualquer tipo de processamento. No caso dos filamentos, assim como nas blendas analisadas na figura 5.16, não são observados sinais de degradação térmica

após este segundo processamento uma vez que o aspecto das quedas abruptas das massas das amostras não ocorrem para temperaturas cada vez menores.

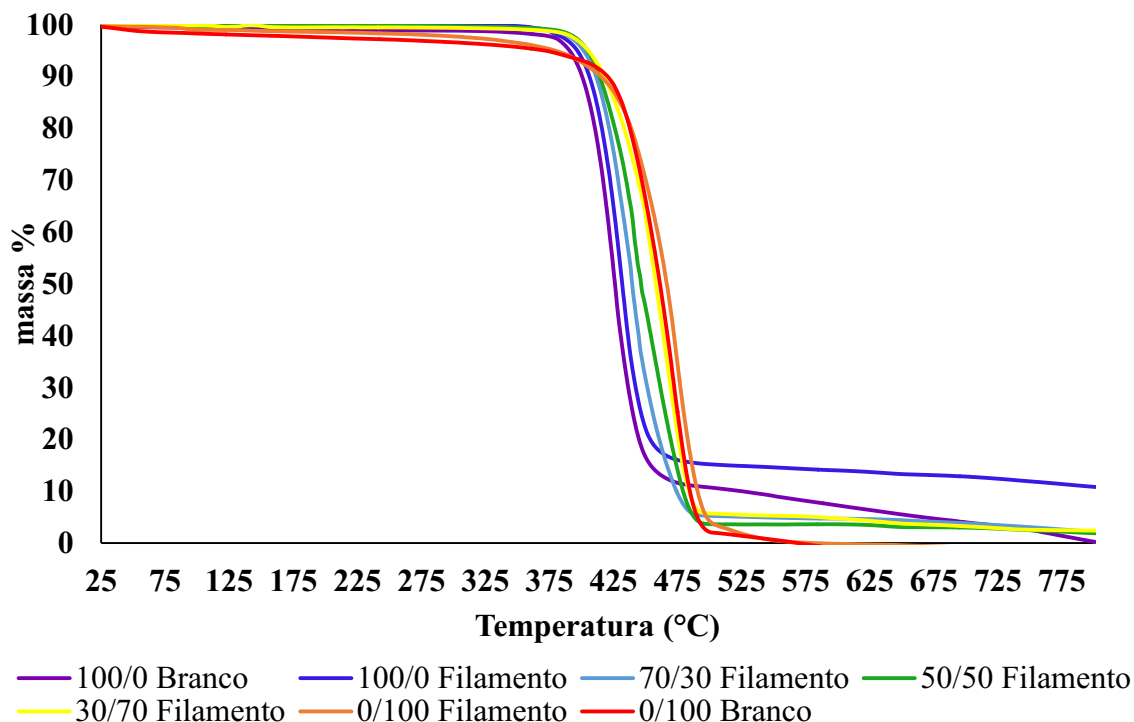


Figura 5.17 - Análise termogravimétrica dos filamentos das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA

A figura 5.17, apresenta para todos os filamentos uma pequena perda de massa em torno de 100°C indicando que no armazenamento do material pode haver absorção de umidade do ambiente. A maior absorção de umidade foi de 1,04% visualizada no filamento 0-100, e a menor absorção de umidade visualizadas para o filamento 30-70 de 0,16% em massa da amostra. Os demais filamentos onde a composição de PETG tornou-se majoritária não houve observação de absorção de umidade.

A tabela 5.9 ajuda a visualizar perdas de massas importantes nas amostras resumindo os acontecimentos, sendo, portanto, mostrada a seguir.

Tabela 5.9 - Dados da análise termogravimétrica para os filamentos das blendas poliméricas produzidas

Filamentos das Blendas Polimérica	Temperatura de início de degradação	Temperatura de fim de degradação	Perda de Massa na degradação	Temperatura de perda máxima de massa
100/0 Branco	370°C	470°C	86,0%	427°C
100/0 Filamento	370°C	470°C	85,0%	422°C
70/30 Filamento	370°C	490°C	92,5%	439°C
50/50 Filamento	380°C	490°C	96,5%	442°C
30/70 Filamento	380°C	495°C	96,5%	452°C
0/100 Filamento	390°C	500°C	96,0%	471°C
0/100 Branco	390°C	500°C	92,5%	475°C

As perdas de massa entre as blendas produzidas, na forma de filamentos, variaram em torno de 4% em massa entre as composições 70/30, 50/50, 30/70. Não houveram variações significativas nas perdas de massa comparando os materiais em sua forma de blenda (dupla rosca) e na forma de blenda como filamentos, exceto para o filamento 0-100 que manteve a mesma perda de massa percentual em relação a mesma composição processada em dupla rosca, porém gerou um resíduo de 10% em peso até temperaturas de 800°C.

A estabilidade térmica do material foi mantida no filamento de forma semelhante ao material que foi processado apenas pela extrusora dupla rosca, ou seja, o material não apresentou sinais de degradação térmica observando a análise por termogravimetria.

A figura 5.18 finaliza os estudos das análises térmicas do material enquanto peça impressa.

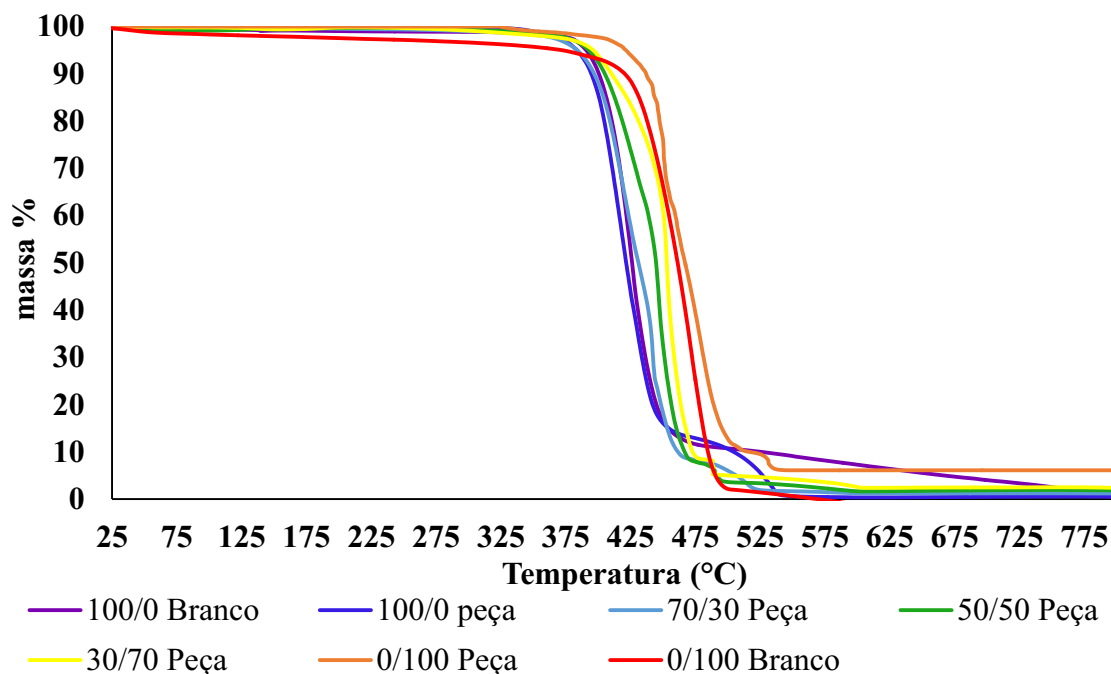


Figura 5.18 - Análise termogravimétrica das peças obtidas das blendas poliméricas PETG/PE-co-AMA

A figura 5.18 retrata as perdas de massa específicas em relação as peças impressas onde observa-se de forma mais importante a massa residual final das peças indicando a incorporação de impurezas ao material ao longo de toda cadeia produtiva. As proporções 100/0 peça, 70/30 peça, 50/50 peça, 30/70 peça e 0/100 peça apresentaram 0,55%, 1,2%, 1,83%, 2,33% e 6,23% de incorporação de sujidades inorgânicas após o término do ensaio em 800°C. A estabilidade térmica das peças produzidas a partir dos filamentos pode ser resumida na tabela 5.10 a partir da apresentação das temperaturas de início e final de degradação além das temperaturas de perda máxima.

Tabela 5.10 - Dados da análise termogravimétrica para as peças das blendas poliméricas produzidas

Peças impressas das Blendas Poliméricas	Temperatura de início de degradação	Temperatura de fim de degradação	Perda de Massa na degradação	Temperatura de perda máxima de massa
100/0 Branco	370°C	470°C	86,0%	427°C
100/0 peça	350°C	468°C	87,0%	422°C
70/30 peça	347°C	477°C	92,0%	440°C
50/50 peça	359°C	475°C	92,2%	444°C
30/70 peça	372°C	481°C	92,5%	450°C
0/100 peça	386°C	512°C	89,2%	471°C
0/100 Branco	390°C	500°C	92,5%	475°C

Após o terceiro ciclo térmico sofrido pelos materiais, transformados em peças, é possível visualizar via TGA, alterações nos materiais que podem indicar sinais de degradação dos mesmos, mostrando que a reciclagem das peças poliméricas impressas é inviável e pode comprometer a utilização novamente na produção de outros filamentos e sequencialmente novas peças. É possível que as peças impressas, ao passar por mais um ciclo térmico, tenham perda de propriedades inviabilizando sua reutilização no mesmo processo. Entretanto, é provável que sua reutilização em aplicações menos exigentes termo mecanicamente, ainda seja possível. A temperatura de degradação inicial para todas as peças impressas foram menores que as temperaturas para os filamentos, reduzindo 20°C para a composição 100/0, 23°C para a composição 70/30, 21°C para a 50/50, 8°C para 30/70 e 4°C para a 0/100. Além disso, todas as temperaturas de perda máxima de massa, e temperaturas de fim de degradação foram alteradas indicando que cada vez mais, o material se alterou havendo a perda de estruturas químicas diferentes em temperaturas distintas, ou seja, o material molecularmente já não se encontra semelhante ao material como recebido.

As composições 100/0 peça e 0/100 peça, comparadas às mesmas composições como recebidas, 100/0 branco e 0/100 branco, também tiveram uma redução da temperatura de fim de degradação em torno de 5°C. A redução da massa molar das cadeias, indicando

degradação molecular, pode reduzir a estabilidade térmica dos materiais.⁽²⁴⁾ Dessa forma, passando as peças impressas por um próximo processamento, as mesmas devem ser direcionadas para uma próxima aplicação ou devem manter sua funcionalidade por mais tempo possível a fim de se evitar um reprocessamento desses materiais, que indicaria perda de propriedades. Logo, mais uma vez, identifica-se a importância da aplicação do autorreparo em peças impressas. A presença do ionômero parece, por exemplo, atrasar o processo de degradação ao comparamos a composição 30/70 com a 70/30. A temperatura de início de degradação para a proporção 30/70 na forma de filamento foi de 380°C e a de composição 70/30, 370°C. Na forma de peças essas temperaturas passam a ser respectivamente 372°C para a composição 30/70, reduzindo apenas 8°C, e de 347°C para a composição 70/30, reduzindo 23°C. O ionômero pode ter reduzido a condição de degradação estando majoritariamente na blenda.

5.2 PARAMETRIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO FDM

Os corpos de prova analisados para a parametrização apresentaram forma retangular e com dimensões de 5 x 20 x 100mm com três ranhuras de 100mm de comprimento por 5mm de profundidade, 20 camadas e espessura de uma camada de impressão (0,4mm) conforme verifica-se na figura 5.19.



Figura 5.19 – Corpo de prova teste para parametrização do processo de impressão FDM

Verificou-se as qualidades das peças impressas através de inspeção visual, observando o acabamento das peças entre as camadas, empenamento das peças, destacamento entre as camadas, execução da impressão até o final sem aparecimento de vazios ou sub extrusão, entupimentos de bocal o danos aos filamentos durante a impressão. Dessa forma foi

possível definir as faixas de velocidade ótimas, máximas e mínimas possíveis de impressão, variando-se as velocidades de impressão.

As velocidades de impressão foram conferidas medindo-se o tempo de movimentação do cabeçote de impressão na distância de 100mm do corpo de prova, além do próprio visor do equipamento.

A partir da temperatura ótima de impressão 3D de todas as composições foi de 230°C.

A tabela 5.11 resume os parâmetros determinados durante os testes de impressão 3D na impressora modelo Force One marca 3DLab.

Tabela 5.11 – Parâmetros de impressão 3D FDM para as blendas poliméricas.

IMPRESSORA 3DLAB MODELO FORCE ONE						
Filamentos das Blendas poliméricas	Resolução por camada	Velocidade mínima de impressão	Velocidade máxima de impressão	Faixa de Velocidades ótimas de impressão	Temperatura comum de impressão	Temperatura da mesa impressão
100/0	0,3 mm	10 mm/s	150 mm/s	100 - 10 mm/s	230 °C	80°C
70/30	0,3 mm	10 mm/s	150 mm/s	80 - 30 mm/s	230 °C	80°C
50/50	0,3 mm	50 mm/s	150 mm/s	90 - 50 mm/s	230 °C	80°C
30/70	0,3 mm	40 mm/s	150 mm/s	90 - 50 mm/s	230 °C	80°C
0/100	0,3 mm	50 mm/s	150 mm/s	110 - 50 mm/s	230 °C	80°C

O filamento 100/0, ou seja, PETG puro processado na extrusora dupla rosca e em seguida na monorosca para obtenção do filamento, apresentou a maior faixa de impressão possível dentre todos os materiais, de 150-10mm/s, e maior faixa ótima de impressão, de 100-10mm/s, na temperatura de 230°C. Neste material, não houveram problemas com o filamento durante a impressão, de forma que foi possível produzir as peças testes sem contratempos. Entretanto, o filamento reprocessado de PETG possuiu grande quantidades de bolhas, que resultou em peças com vazios.

Para a blenda 70/30 conseguiu-se uma faixa de impressão da velocidade 150 - 10mm/s na temperatura de impressão de 230°C. As peças apresentaram melhor aspecto visual e de acabamento entre as velocidades de 80 - 30mm/s sem apresentar defeitos como vazios,

sinais de degradação do filamento. Aparentemente, a introdução do PE-co-AMA na blenda fez com que houvesse uma compactação ou compressão maior do material durante a fabricação do filamento reduzindo os espaços vazios e bolhas no filamento.

O filamento 50/50, impresso à 230°C, possibilitou uma boa qualidade de impressão de velocidades elevadas até menores velocidades, na faixa de 150-50mm/s. Em 50mm/s a impressão foi interrompida devido ao inchamento do material polimérico fundido dentro do bico de extrusão, gerando falta de extrusão de material e interrupção da impressão pelo entupimento do bocal. Esse material apresentou maior dispersão entre as fases o que pode ter sido fator principal para a regularidade das peças impressas desse material durante a impressão entre faixas elevadas e baixas de impressão 3D.

A blenda 30/70 apresentou na temperatura de 230°C, uma boa imprimibilidade nas faixas específicas de 90-50mm/s e conseguiu ser impressa desde faixas mais elevadas de 150mm/s até faixas menores de velocidade de impressão de 40mm/s. O material entretanto apresentou grande distorção térmica necessitando de um resfriamento mais elevado durante a fabricação das peças até que para valor de 40mm/s de velocidade de impressão o filamento inchou dentro da região de alimentação no bocal de extrusão impossibilitando a extrusão em taxas menores.

Durante a impressão da formulação 0/100, verificou-se que a 230°C foi difícil realizar a impressão, apesar da mesma ter sido possível na faixa de 150-50mm/s. Este filamento possui propriedades viscoelásticas tais que geram um grande inchamento no aquecimento e uma grande flexibilidade, características que facilitam para este material o entupimento do bocal tanto por inchamento do fundido quanto pela torção e deformação do filamento no canal, dificultando a impressão de peças via FDM. O filamento continha algumas impurezas, conforme apresentou a figura 5.17 e 5.18, que geravam entupimento do bocal de extrusão além de apresentar grande distorção térmica necessitando de grande resfriamento durante sua impressão. O mesmo demonstrou visualmente grande capacidade adesiva do material à mesa de impressão e entre as camadas impressas, fato que pode ser relacionado a elevada viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, fenômeno de espessamento em cisalhamento como mostrado na figura 5.37.

Foi possível concluir com a análise da tabela 5.11 que a medida em que se adiciona PE-co-AMA em PETG elevam-se as velocidades nas faixas ótimas de impressão. A sessão 5.6 deste documento, identifica na figura 5.41 que para as blendas poliméricas, as faixas ótimas de taxas de cisalhamento as quais torna-se possível a fabricação de peças impressas em ótima qualidade, se elevam em relação ao PETG puro. Durante o processo de impressão 3D, busca-se melhoria na qualidade das peças impressas e uma rapidez maior no processo^(1,3,10). Dessa forma ao adicionar PE-co-AMA e elevar-se as velocidades de impressão, foi possível produzir peças com melhor acabamento possível cada vez mais rápido, em menor tempo, confirmando o benefício da adição desse material ao PETG, gerando a blenda em estudo.

A faixa de velocidade de impressão ótima comum a todos os materiais, 50mm/s, foi selecionada para impressão dos corpos de prova utilizados para o ensaio de tração, por ser a menor velocidade de impressão possível para os materiais, capaz de fornecer o melhor detalhamento das peças. Para os corpos de prova de tração utilizados na verificação das propriedades mecânicas das peças impressas, as direções de impressão foram determinadas como impressão na direção da camada (DC) onde o esforço de tração está perpendicular as camadas da peça impressa e impressão na direção do esforço (DE) onde o esforço de tração estará paralelo a direção das camadas (Figura 5.20).

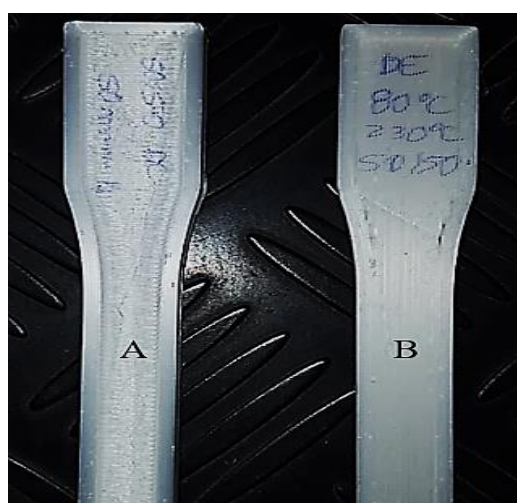


Figura 5.20 – Corpo de prova teste para parametrização do processo de impressão FDM
A – Corpo de prova DC; B – Corpo de prova DE.

5.3 ANÁLISE QUÍMICA – ESTRUTURAL

A caracterização da estrutura químicas das blendas poliméricas foi feita utilizando a análise de FTIR, com o acessório ATR e o cristal de ZnSe. Dessa forma a obtenção dos espectros foi da faixa de $650\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ sendo apresentados sobrepostos e definidos na figura 5.21 com as bandas de absorção e suas respectivas assinaturas apresentadas na tabela 5.12.

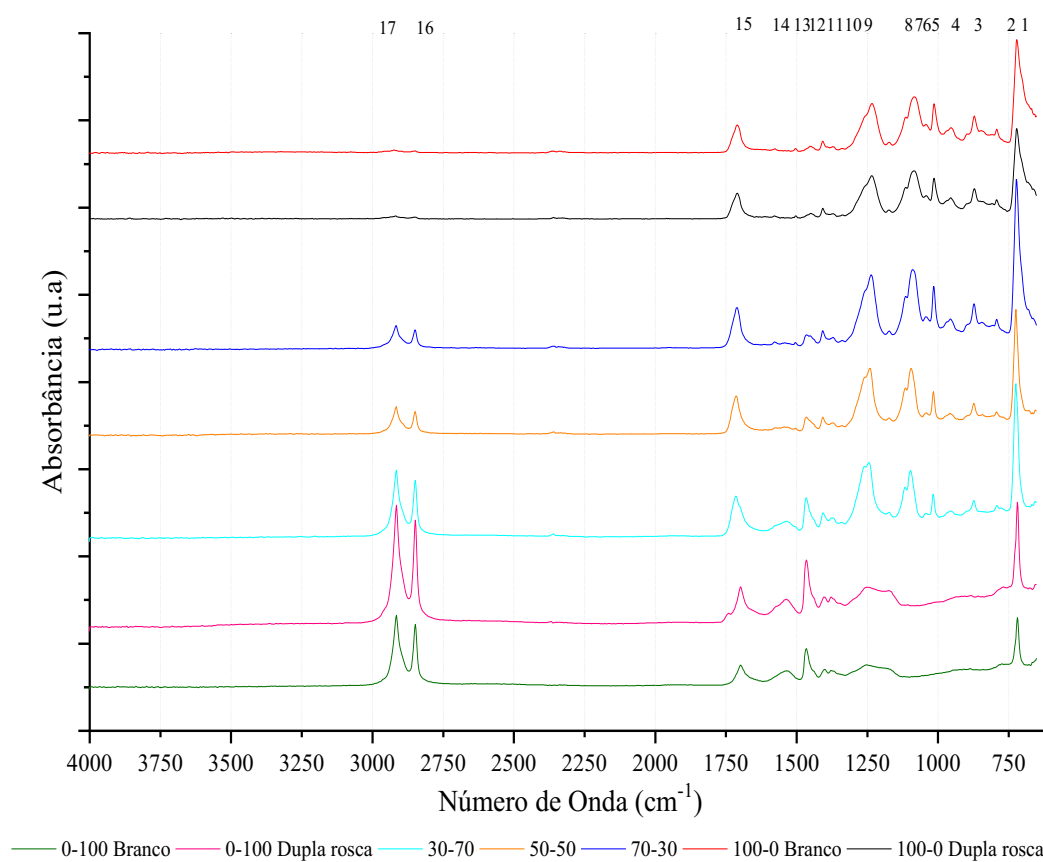


Figura 5.21 - Espectros sobrepostos das blendas poliméricas de PETG/PE-co-AMA

Tabela 5.12 - Assinaturas dos números de onda obtidos por FTIR

Número do Pico na figura 5.5	Número de onda (cm ⁻¹)		Assinatura
17	2912cm ⁻¹	CH ₃ ; CH ₂	Estiramento da ligação na cadeia molecular de PE-co-AMA e grupos laterais ^(51,52)
16	2850cm ⁻¹	CH ₃ ; CH ₂	Estiramento da ligação no esqueleto de PE-co-AMA e grupos laterais ^(51,52)
15	1719cm ⁻¹	C=O	Deformação de grupos éster no PETG e PE-co-AMA ^(17,51)
14	1585cm ⁻¹ e 1550cm ⁻¹ e 1535cm ⁻¹	C-O	Pico alongados presentes no PE-co-AMA que pode ser dividido em três, estando associado a sobreposição de vibrações assimétricas em <i>multiplets</i> e <i>clusters</i> , a estiramentos da ligação no <i>cluster</i> e a oscilações vibratórias ⁽⁵⁰⁾
13	1462cm ⁻¹ e 1473cm ⁻¹	CH ₂	Flexão do grupo com conformação <i>trans</i> . ^(17,52)
12	1460 cm ⁻¹	(C=O)-OH	Vibração de grupos de relacionados a ácido carboxílico. ⁽⁵¹⁾
11	1409cm ⁻¹	CH	Grupo no anel cíclico no plano de ligação química ⁽¹⁷⁾⁽¹⁷⁾
10	1371cm ⁻¹	CH ₃	Abano do grupo químico na conformação <i>gauche</i> ⁽¹⁷⁾
9	1261cm ⁻¹ e 1249cm ⁻¹	(C=O)-O	Alongamento do grupo carboxilato ^(17,51)
8	1119cm ⁻¹	O-CH ₂	Alongamento do grupo químico ⁽¹⁷⁾
7	1098cm ⁻¹	C-O	Alongamento do grupo químico no glicol ⁽¹⁷⁾
6	1048cm ⁻¹	C-O	Alongamento do grupo químico na conformação <i>gauche</i> ⁽¹⁷⁾
5	1018cm ⁻¹	CH	Dobra no plano do grupo químico em anel aromático ⁽¹⁷⁾
4	958cm ⁻¹	C-H do ciclohexileno	Alongamento do grupo químico presente no anel do ciclohexileno ⁽¹⁷⁾
3	873cm ⁻¹	C-H em anel	Grupo químico fora do plano de ligação ⁽¹⁷⁾
2	723cm ⁻¹	C-H	Atribuído a esta ligação química no anel fora do plano de ligação ou aos grupos químicos presentes

			no esqueleto do PE-co-AMA ^(17,50,51)
			Atribuído a vibração deste grupos químicos presentes no PETG E esqueleto do PE-co-AMA químico ⁽¹⁷⁾
1	719cm ⁻¹	C=O; C-H	

Na análise de FTIR retratada na Figura.5.21, observam-se as bandas importantes em 1585cm⁻¹, 1550cm⁻¹ e 1535cm⁻¹ associadas a sobreposição de vibrações assimétricas em *multiplets* e *clusters*, a estiramentos da ligação no *cluster* e a oscilações vibratórias presentes apenas no PE-com-AMA e bandas, 1018cm⁻¹, 958cm⁻¹ e 873cm⁻¹ que representam alongamento do grupo químico presente no anel do ciclohexileno e no grupo químico C-H em anel fora do plano de ligação presente apenas no PETG. A relação entre intensidade da absorbância dessas bandas e assinaturas ($I_{a1535cm^{-1}}/ I_{a1018cm^{-1}}$) no mesmo espectro pode demonstrar a relação dos componentes presentes nas blendas polimérica^(53,54) (figura 5.22).

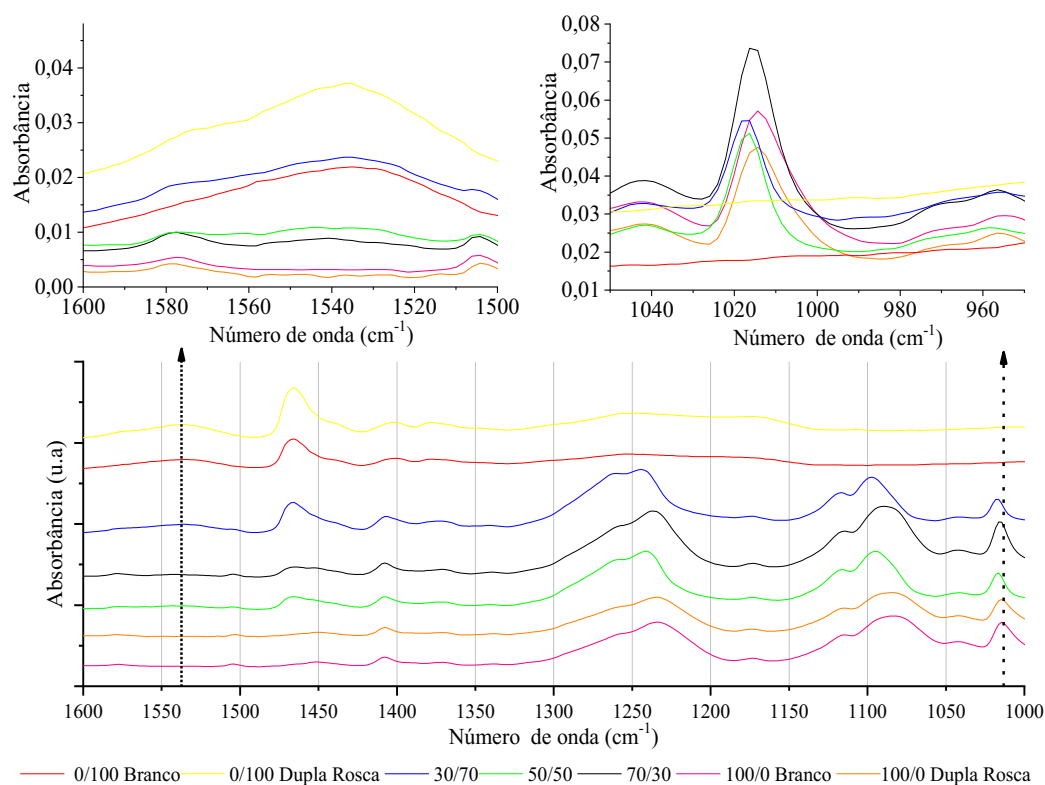


Figura 5.22 – Bandas detalhadas para o cálculo da razão ($I_{a1535cm^{-1}}/ I_{a1018cm^{-1}}$) das intensidades das absorbâncias

A razão entre as absorvâncias manteve uma proporcionalidade conforme o aumento da quantidade de um ou outro componente na blenda afirmando a condição das proporções de mistura do material segundo mostra o gráfico da figura 5.23.

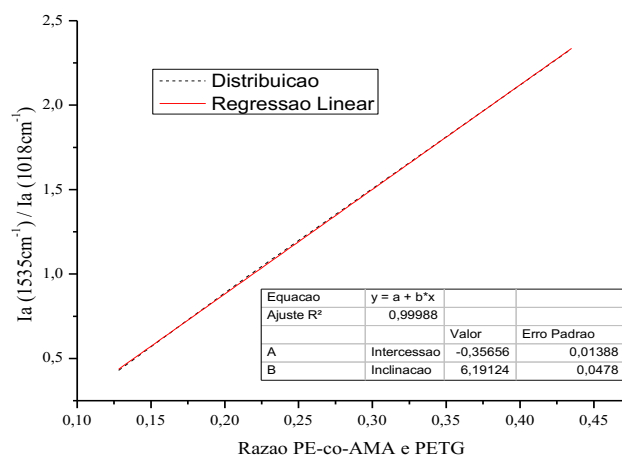


Figura 5.23 – Verificação da proporcionalidade das blendas poliméricas pela razão ($I_{a1535cm^{-1}} / I_{a1018cm^{-1}}$) das intensidades das absorvâncias

Com os espectros sobrepostos dos materiais puros e blendas poliméricas, não ficou evidenciada a presença de novas bandas que conotassem de novas estruturas químicas ou que indicassem desde uma reação química entre os materiais até a degradação entre eles após processamento térmico. O processo de degradação do poli(etileno tereftalato) e de seus copolímeros como o PETG são semelhantes e a cinética de reação deste processo depende do tipo de comonômero que forma o polímero⁽⁵⁵⁾. Considerando-se os vários processamentos térmicos sob ação de uma tensão cisalhante na presença de oxigênio, cabe o questionamento sobre a possibilidade dos materiais envolvidos PETG e PE-co-AMA sofrerem degradação termomecânica e termo-oxidativa.

No caso do PETG, assim como o PET, é relatada degradação termomecânica ou termoxidativa durante o processamento, com a formação de produtos de menor massa molar como acetaldeídos e ácidos carboxílicos após a perda de grupos vinílicos e hidroxílicos terminais e de cisão da cadeia principal além da formação de grupos cromóforos amarelados ou amarronzados⁽⁵⁵⁾. Dessa forma se houvesse degradação do

PETG haveria alteração nas bandas próximas a 1261cm^{-1} , 1249cm^{-1} , 1460cm^{-1} , 1719cm^{-1} referentes respectivamente a grupos carboxilatos, ácido carboxílico, e carbonila que permaneceram sem alteração no espectro referente ao PETG⁽⁵⁵⁾.

Com relação ao PE-co-AMA, a degradação desse copolímero de polietileno foi estudada tendo como base a degradação do homopolímero polietileno que se assemelha a degradação do PETG no sentido da formação de bandas carbonílicas a partir de fenômenos termoxidativos que geram cisão da cadeia principal de polietileno⁽⁵⁶⁾. Dessa forma um indicativo de degradação no PE-co-AMA estaria relacionado ao aumento de bandas próximas a 1719cm^{-1} referentes a carbonila, fenômeno que não foi observado nos espectros de PE-co-AMA como recebido (0/100 branco) e o (0/100 dupla rosca) (2 ciclos de processamento).

5.4 ANÁLISES MECÂNICAS

As análises mecânicas, realizadas via ensaio de tração explicitam as características mecânicas das peças impressas via FDM, a partir da fabricação da blenda polimérica e conformação das mesmas na forma de filamento. Alguns aspectos resumidos e apresentados na tabela 5.13, como o Limite de escoamento, Módulo de Elasticidade e deformação % na ruptura dos materiais e limite de resistência à Tração serão discutidos após observação dos ensaios.

Tabela 5.13 - Propriedades mecânicas obtidas para as peças impressas das blendas poliméricas.

Proporção das blendas	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação % na Ruptura
100/0 Dupla Rosca DC	19,06 ± 0,93	25,35 ± 2,52	493,51 ± 38,96	5,96 ± 0,27
100/0 Dupla Rosca DE	23,62 ± 1,87	30,62 ± 1,18	519,73 ± 26,37	6,74 ± 0,82
70/30 DC	3,68 ± 0,48	6,09 ± 0,74	217,23 ± 8,60	3,80 ± 0,56
70/30 DE	15,57 ± 1,32	26,95 ± 1,32	425,02 ± 22,50	8,92 ± 0,98
50/50 DC	5,68 ± 0,48	8,94 ± 0,23	193,78 ± 19,79	7,94 ± 1,39
50/50 DE	16,14 ± 0,75	20,84 ± 0,51	285,56 ± 7,86	582,50 ± 13,11
30/70 DC	6,84 ± 0,27	9,17 ± 0,38	172,48 ± 16,73	5,81 ± 0,67
30/70 DE	13,82 ± 0,92	17,77 ± 0,76	204,12 ± 25,83	562,96 ± 37,63
0/100 Dupla Rosca DC	4,49 ± 0,43	7,26 ± 0,66	69,31 ± 3,32	19,56 ± 3,58

0/100 Dupla Rosca DE	8,94 ± 0,70	17,52 ± 0,74	86,11 ± 11,00	431,50 ± 51,46
----------------------	-------------	--------------	---------------	----------------

Os resultados comprovam a anisotropia do processo de impressão 3D⁽⁴³⁾ de forma que as peças impressas que são solicitadas na direção do esforço mecânico (DE) apresentam mais elevadas propriedades mecânicas de forma geral dentre as apresentadas, observada a mesma proporção. Para as peças DC, o comportamento sempre foi de uma peça frágil em comparação a peça DE. As figuras 5.24 e 5.25 explicitam graficamente o comportamento dos corpos de prova impressos DE e DC, respectivamente.

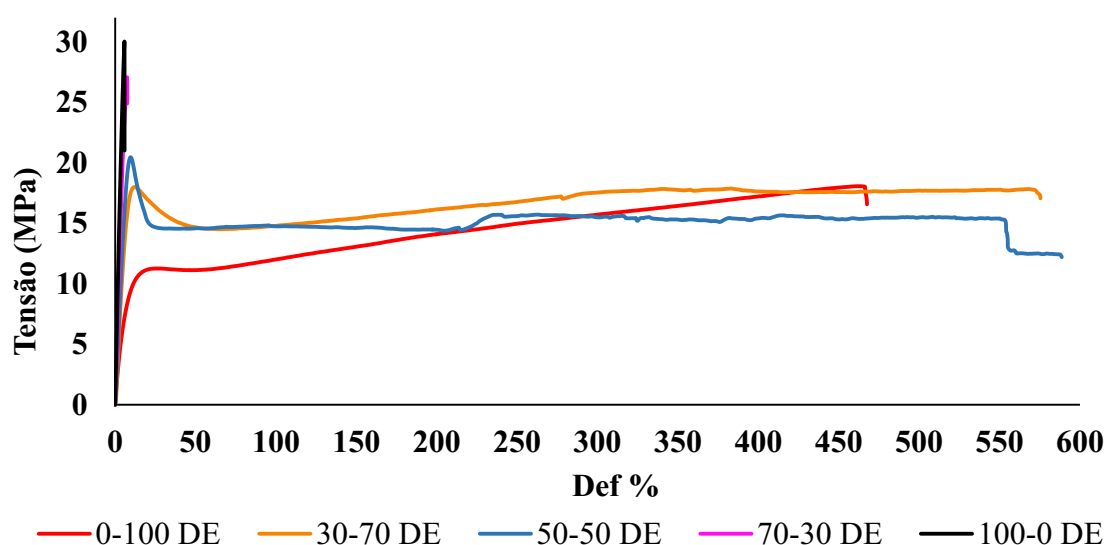


Figura 5.24 – Curvas Tensão x Deformação das peças impressas DE das blendas de PETG/PE-co-AMA

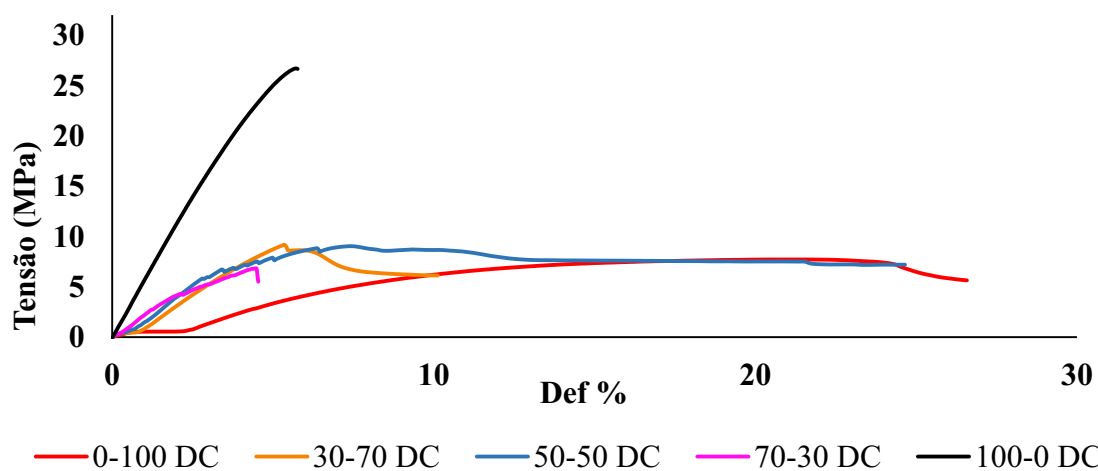


Figura 5.25 – Curvas Tensão x Deformação das peças impressas DC das blendas de PETG/PE-co-AMA

A observação das figuras 5.24 e 5.25 confirmam a presença de pequenos defeitos nos corpos de prova impressos, a partir da observação de pequenas discontinuidades nas curvas tensão e deformação, principalmente visualizadas na figura 5.25. Pequenos vazios ou microtrincas fazem com que as curvas apresentem um comportamento trazendo pequenos degraus na curva tensão deformação uma vez que há um acréscimo na deformação mantendo a tensão constante no ensaio pelo rompimento desses pequenos vazios⁽¹²⁾.

O resultado da presença do PE-co-AMA em meio ao PETG em peças impressas do tipo DE, elevou significativamente a ductilidade do sistema em comparação a um sistema composto apenas por PETG. Esse aumento ocorreu cerca de 87 vezes na proporção 50/50, 83,5 vezes na proporção 30/70, proporções que apresentaram maior ductilidade em relação até ao PE-co-AMA puro nomeado por 0/100 Dupla Rosca DE, conforme apresentado na figura 5.26. Ainda nesse histograma, percebe-se que o PETG puro apresenta um comportamento isotrópico em relação a ductilidade que ficou próxima de 6% de deformação nas duas direções, comprovando o comportamento mais frágil do PETG. A diferença em relação ao comportamento isotrópico se acentua nas outras composições.

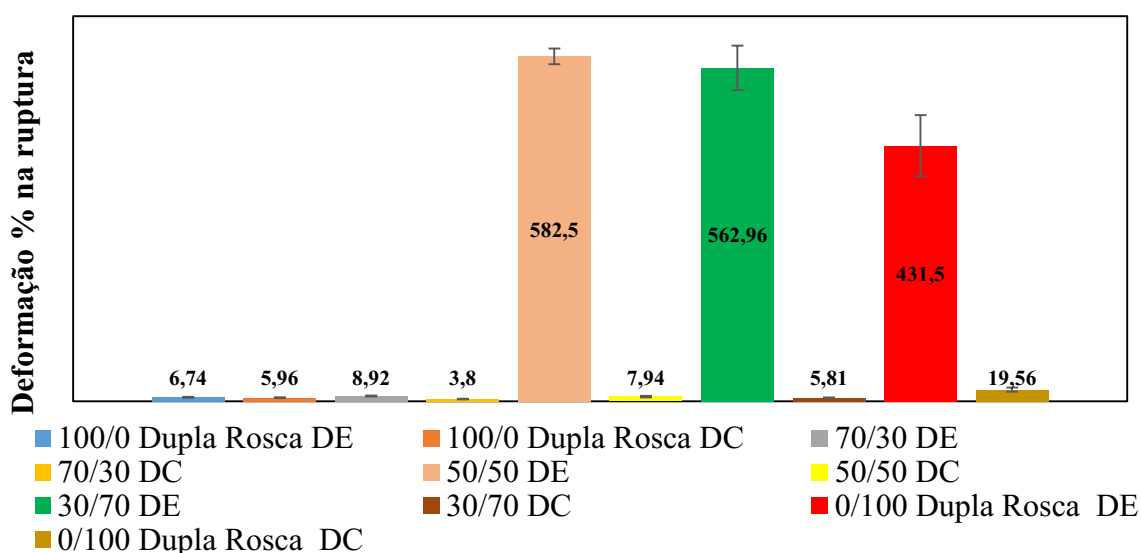


Figura 5.26 – Alongamento percentual na ruptura das peças impressas das blendas de PETG/PE-co-AMA

O acréscimo de PE-co-AMA ao sistema gerou filamentos mais dúcteis e menos quebradiços e peças impressas com o mesmo comportamento conforme mostra a figura 5.26. Entretanto o módulo de elasticidade para a peça também reduz com a adição de (PE-co-AMA) nas duas direções de impressão, DE e DC. A redução do módulo de elasticidade ocorreu, por exemplo, para peças DE cerca de 2,55 vezes para o PETG puro (100/0) em relação a blenda com maior quantidade de PE-co-AMA, blenda 30/70, conforme demonstra o histograma da figura 5.27.

O filamento de PETG puro gerou peças com maior rigidez, ou seja, maior módulo de elasticidade, e mais uma vez, demonstrou ter gerado peças com comportamento mais isotrópico onde apresentou para as peças DE e DC, respectivamente módulos de elasticidade de 519 e 493 MPa, diferença de apenas 9,5% de Módulo de elasticidade nas duas direções. Para as outras peças as diferenças entre os módulos nas direções DC em relação a DE foram de 48,9% para a blenda 70/30, 32,3% para 50/50, 15,5% para blenda 30/70 e 19,5% para a composição 0/100. Observa-se, então, a partir dessa análise, que a adição de PE-co-AMA no sistema blenda, possibilita entre elas, nos corpos de prova DC, a produção de peças mais isotrópicas, reduzindo um dos maiores problemas do processo de impressão FDM que é, como já foi comentado, a anisotropia das peças impressas^(1,4,10,43).

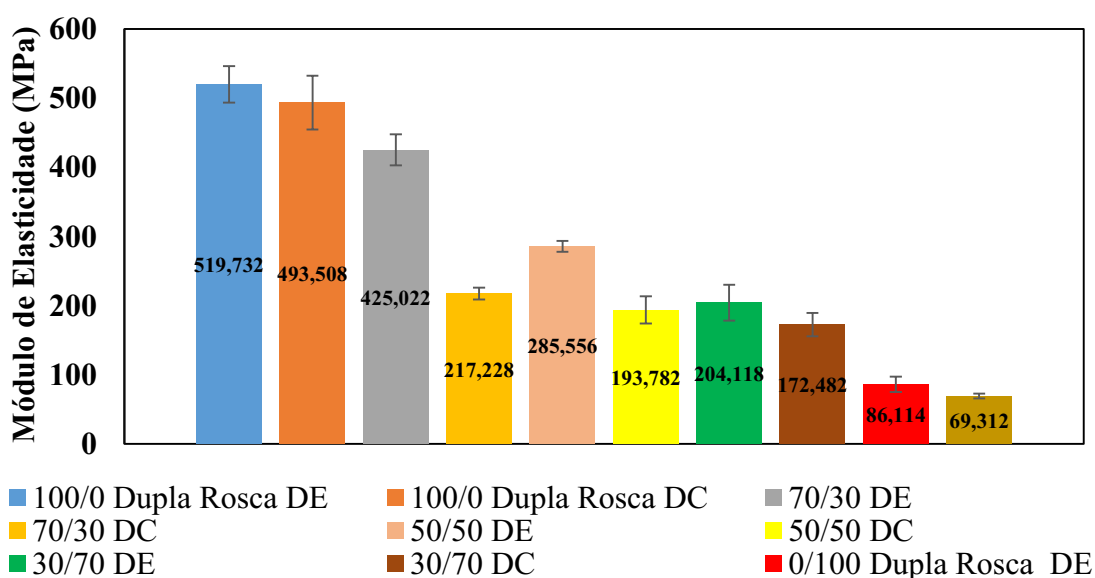


Figura 5.27 - Módulo de Elasticidade das blendas de PETG/PE-co-AMA impressas

Com base no valor do módulo de flexão indicado pelo fabricante para os dois materiais^(19,44), esperava-se que o módulo de elasticidade das blendas poliméricas reduzisse com o acréscimo de PE-co-AMA no sistema devido ao valor menor desta propriedade para esse material em relação ao PETG. Conforme o indicado pelos fabricantes o módulo de flexão do PETG e PE-co-AMA respectivamente é de (2,1GPa) e (350MPa)^(19,44). Observando ainda o histograma da figura 5.27, tal informação se confirma quando todos módulos de elasticidade caem para todas as proporções das blendas e direções de impressão com o acréscimo de PE-co-AMA no sistema.

Em curvas que não exibiram claramente o comportamento linear no regime elástico desde o início do ensaio, devido à acomodações mecânicas na peça, já discutidas, o limite de escoamento foi calculado a partir da coincidência de uma reta paralela a 0,2% de deformação após acomodação da tensão do ensaio.

O limite de escoamento, figura 5.28, e o limite de resistência a tração, figura 5.29, para as blendas impressas na direção da camada, DC, aumentaram respectivamente 46,23% e 33,86% na proporção 30/70 em relação à 70/30. Esse aumento foi de 35,32% e 32,46% na proporção 50/50 em relação a 70/30. A difusão do PE-co-AMA para a intercamada da peça pode ter sido fator chave para a formação de pontos de interação entre as camadas das peças elevando o desempenho das peças com relação a essas propriedades, uma vez que o PE-co-AMA pode gerar pontos de interação de hidrogênio e interação íon-dipolo.^(6,44,46,47) Esse fato pode ser confirmado nas análises morfológicas da sessão 5.5, onde de fato, filamentos que apresentaram PE-co-AMA em sua composição, em comparação ao PETG puro, possuíam maior rugosidade superficial indicando que após a adição de PE-co-AMA no sistema, a alteração na rugosidade superficial do filamento é geralmente causada pela migração de PE-co-AMA para a região mais externa do sistema.

A presença do PE-co-AMA comparativamente nas blendas poliméricas observando a análise da figura 5.28, gerou uma melhoria na adesão das camadas da peça impressa considerando os resultados dos corpos de prova DC,⁽⁴³⁾ onde o efeito da adesão entre as camadas é mais notável devido a forma de impressão do corpo de prova. Era esperado que, se não houvesse melhoria na adesão entre as camadas, o acréscimo de PE-co-AMA

no sistema reduzisse o Limite de Escoamento e de Resistência a Tração, uma vez que tal material puro possui menor valor dessas propriedades em relação ao PETG.

Dentre as blendas poliméricas, a blenda 50/50 apresentou maior limite de escoamento na direção DE comparativamente à proporção 30/70, sendo virtualmente igual a 70/30. Visualiza-se nesta proporção, a partir das análises morfológicas, sessão 5.5, uma orientação das regiões de PETG e boa dispersão e distribuição das fases PE-co-AMA e PETG ao longo do eixo longitudinal da fratura e menor diâmetro médio entre a fase PETG dispersa em PE-co-AMA. Dessa forma, é possível que nessa proporção, o PETG reforce a blenda de forma longitudinal, o que reflete um melhor comportamento mecânico sob tração para essa composição.

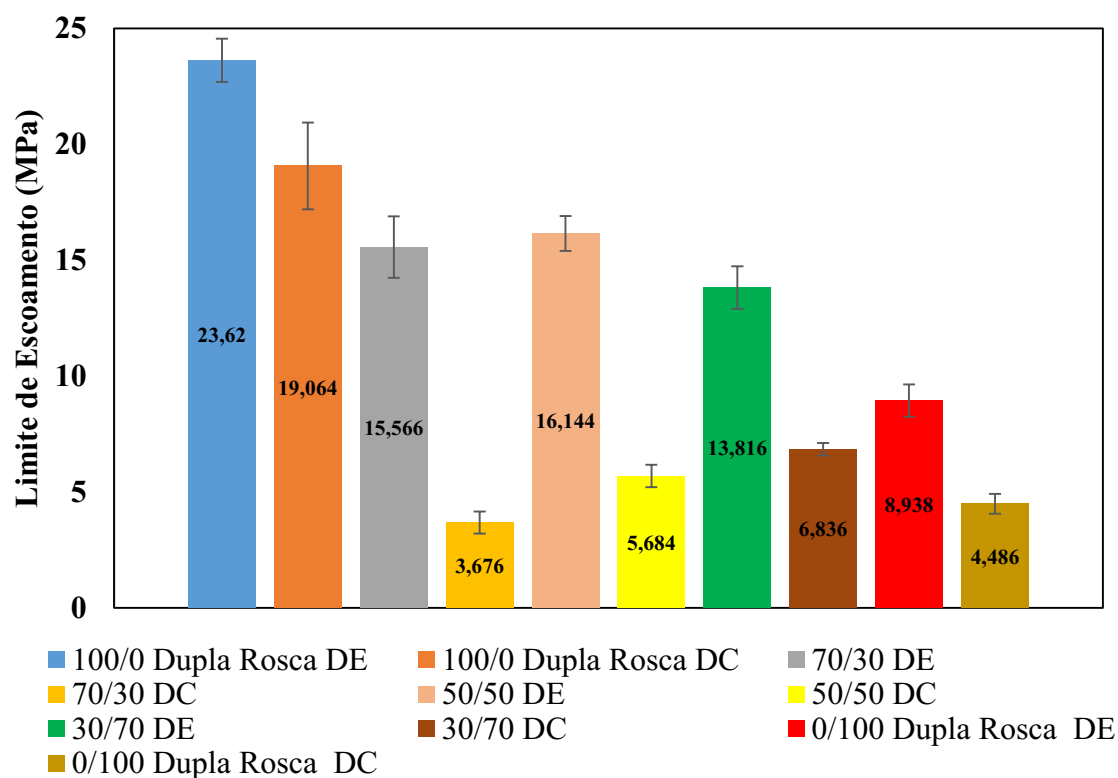


Figura 5.28 - Limite de Escoamento das peças impressas das blendas de PETG/PE-co-AMA nas direções DE e DC

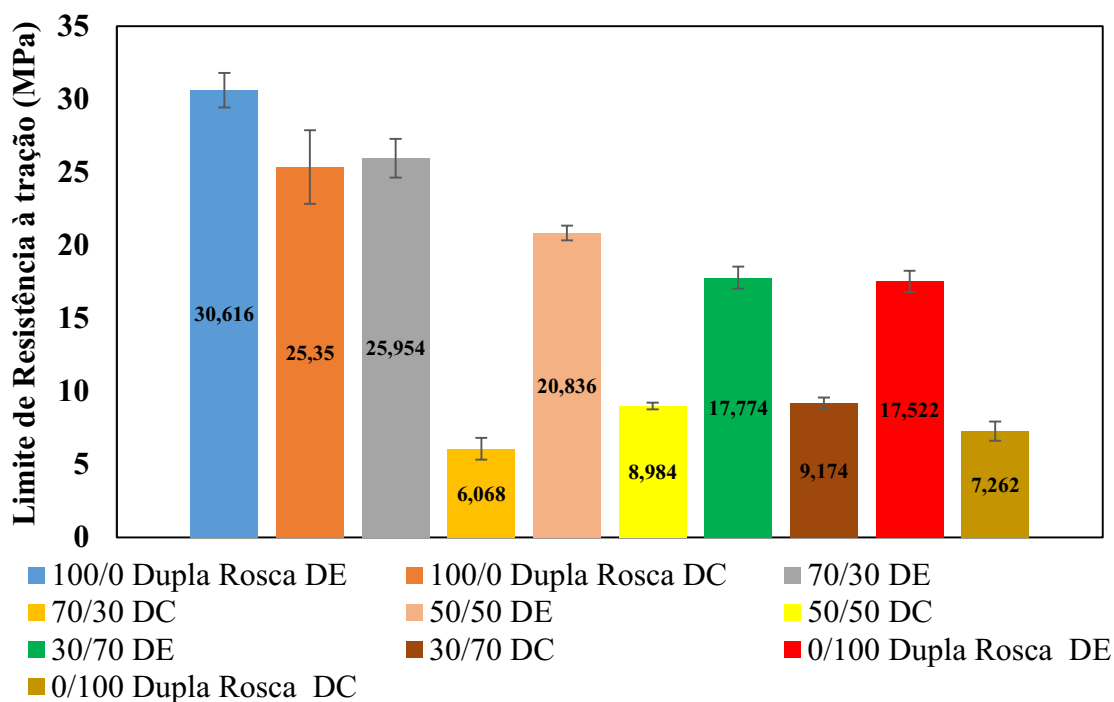


Figura 5.29 - Limite de Resistência à tração das peças impressas das blendas de PETG/PE-co-AMA nas direções DE e DC

A presença de defeitos de impressão fica mais notória quando comparamos as propriedades dos materiais obtidos por processo de injeção^(19,44) segundo consta na literatura, com os materiais impressos, e se observa grande redução das propriedades mecânicas. A tabela 5.14 compara algumas propriedades mecânicas obtidas com corpo de prova impressos na direção DE que apresentaram melhor desempenho mecânico em relação aos DC, comparando-os aos dados da literatura dos corpos de provas injetados.

Tabela 5.14 - Propriedades mecânicas de peças impressas FDM e injetadas

	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação % na Ruptura
PETG injetado para tração ⁽¹⁹⁾	50	130
100/0 dupla rosca DE	23,62 ± 1,87	6,74 ± 0,82
PE-co-AMA injetado para flexão ⁽⁴⁴⁾	15	470
0/100 dupla rosca DE	8,94 ± 0,70	431,50 ± 51,46

As peças injetadas se mostraram melhores mecanicamente devido a obtenção de peças menos defeituosas no processamento.

5.5 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

As análises de microscopia eletrônica realizadas no equipamento FEI modelo inspect S50 utilizando elétrons secundários (SE) com feixe de 15 KV, permitiram a identificação das morfologias dos filamentos, bem como a morfologia das blendas e o aspecto adesivo nas camadas das peças impressas.

É possível observar na figura 5.30 a fratura frágil de todas as blendas poliméricas, ocorridas após o resfriamento por nitrogênio líquido. As micrografias apresentadas, revelam dois aumentos distintos feitos para cada composição do sistema em análise, sendo os mesmos de 1000x e 5000x. As blendas poliméricas isto é, as proporções 70/30, 50/50 e 30/70 foram fraturadas com nitrogênio líquido e em sequência, sofreram ataque com diclorometano, por 30 segundos, visando solubilizar preferencialmente as fases ricas em PETG. Esse ataque, permitiu revelar as regiões que continham PETG, e que posteriormente, foram extraídas.

Os tamanhos das regiões extraídas, correspondentes aos tamanhos da fase PETG dispersa, foram quantificados e sofreram tratamento estatístico através do software ImageJ, onde foi possível definir o diâmetro médio da fase e sua distribuição de acordo com a proporção da blenda polimérica.

As figuras 5.30A e 5.30B apresentam a fratura frágil do PETG puro (100/0) como recebido. Nesse material, a superfície de fratura, sem sofrer ataque, apresentou estruturas em camadas e destacadas, circuladas e pontilhadas em vermelho. Nessa proporção foram analisados apenas os aspectos da fratura. Ainda na figura 5.30, as imagens 5.30I e 5.30J conotam a fratura frágil do PE-co-AMA (0/100) que se assemelha a micrografia da imagem 5.30A e 5.30B com estruturas com ângulos que aparentemente se destacam em camadas, delimitadas por retângulos pontilhados.

A medida que se acrescenta PE-co-AMA gerando as blendas como a 70/30 (PETG/PE-co-AMA), mostrada pela figura 5.30C e 5.30D, o ataque químico revela vazios, vazios maiores em diâmetro e em quantidade comparados à todas outras composições. Estes, também ocorrem em maiores diâmetros e quantidades se comparamos as blendas 50/50, na figura 5.30E e 5.30F com relação a blenda 30/70 na figura 5.30G e 5.30H. Na blenda 30/70, que se mostrou menos dispersa o diâmetro médio das partículas de PETG se mostrou maior que para a blenda 50/50 apesar do componente PETG não ser majoritário nessa proporção. Na blenda 70/30, o diâmetro médio da fase PETG, extraído é maior devido a maior quantidade em peso de PETG na blenda. Quando comparadas as demais blendas, a micrografia relativa a blenda 50/50 permite visualizar uma morfologia bem espaçada e orientada entre as fases, com padrões bem regulares entre os vazios, indicando boa dispersão e distribuição do PETG no PE-co-AMA no sistema e portanto a mesma apresenta o menor diâmetro médio.

A imagem 5.30E, referente a blenda 50/50, permite ainda visualizar uma maior área sem danos causados pelo ataque uma vez que há gradativamente nessa proporção em relação a 70/30, diminuição em peso de PETG no sistema.

A sequência 5.30G e 5.30H apresentam a proporção da blenda com menor quantidade em peso de PETG, a 30/70, a qual é possível visualizar uma região onde o ataque foi bem efetivo gerando vazios aleatórios.

Para a blenda 70/30, 72% das partículas tinham diâmetro menor $0,78\mu\text{m}$ e 92,25% apresentaram diâmetro menor que $1,45\mu\text{m}$. O diâmetro médio das partículas referentes a fase PETG é de $0,74\mu\text{m}$. Ainda nessa amostra, 5% encontrou-se na faixa de $2,14\mu\text{m}$ de diâmetro, totalizando 97,25% da dispersão da amostra abaixo dos $2,14\mu\text{m}$ de diâmetro.

A blenda de proporção 50/50 apresentou 33% do diâmetro das partículas na faixa de $0,35\mu\text{m}$, e 30,5% estavam abaixo de $0,60\mu\text{m}$, totalizando 63,5% abaixo do diâmetro de $0,60\mu\text{m}$. O diâmetro médio foi o menor entre as três proporções de blendas analisadas, sendo de $0,59\mu\text{m}$. Nesta mesma amostra 16,75% das partículas apresentam diâmetro na

faixa de $0,84\mu\text{m}$ e $14,25\%$ na faixa de $1,08\mu\text{m}$. Pode-se observar que para amostra 50/50 que $94,5\%$ apresentaram diâmetro abaixo de $1,08\mu\text{m}$ mostrando que a proporção em peso 50/50 gerou fases muito mais finas no material que a proporção 70/30.

A última proporção analisada 30/70 apresentou partículas $24,75\%$ com distribuição média de diâmetro $0,74\mu\text{m}$, e 47% com distribuição média na faixa $0,80\mu\text{m}$, totalizando $71,75\%$ das partículas abaixo de $0,80\mu\text{m}$. Em comparação com a blenda 50/50 em que $80,25\%$ das partículas possuíam diâmetro menor que $0,80\mu\text{m}$ a blenda 30/70 apresenta distribuição de partículas maiores e mais grossas, mas menores que as distribuições apresentadas pela blenda 70/30 na qual o menor diâmetro de partícula apresentado era de $0,78\mu\text{m}$ onde se encontram 72% das partículas. Além disso, na blenda 30/70 as partículas se encontram com diâmetro de $1,15\mu\text{m}$ numa quantidade $22,25\%$ totalizando 94% abaixo desse diâmetro.

As três proporções das blendas que sofreram ataque com diclorometano, permitiram concluir que o mecanismo de separação de fase que conduziu a tal formação da morfologia das blendas se trata se do mecanismo de nucleação e crescimento, mecanismo típico presente na formação de blendas imiscíveis em que a composição da 2ª fase no sistema é invariante, característico também pela formação de interface abrupta entre os componentes, gerando esferas com baixa conectividade e a tendência de distribuição aleatória de esferas na matriz.⁽²⁴⁾

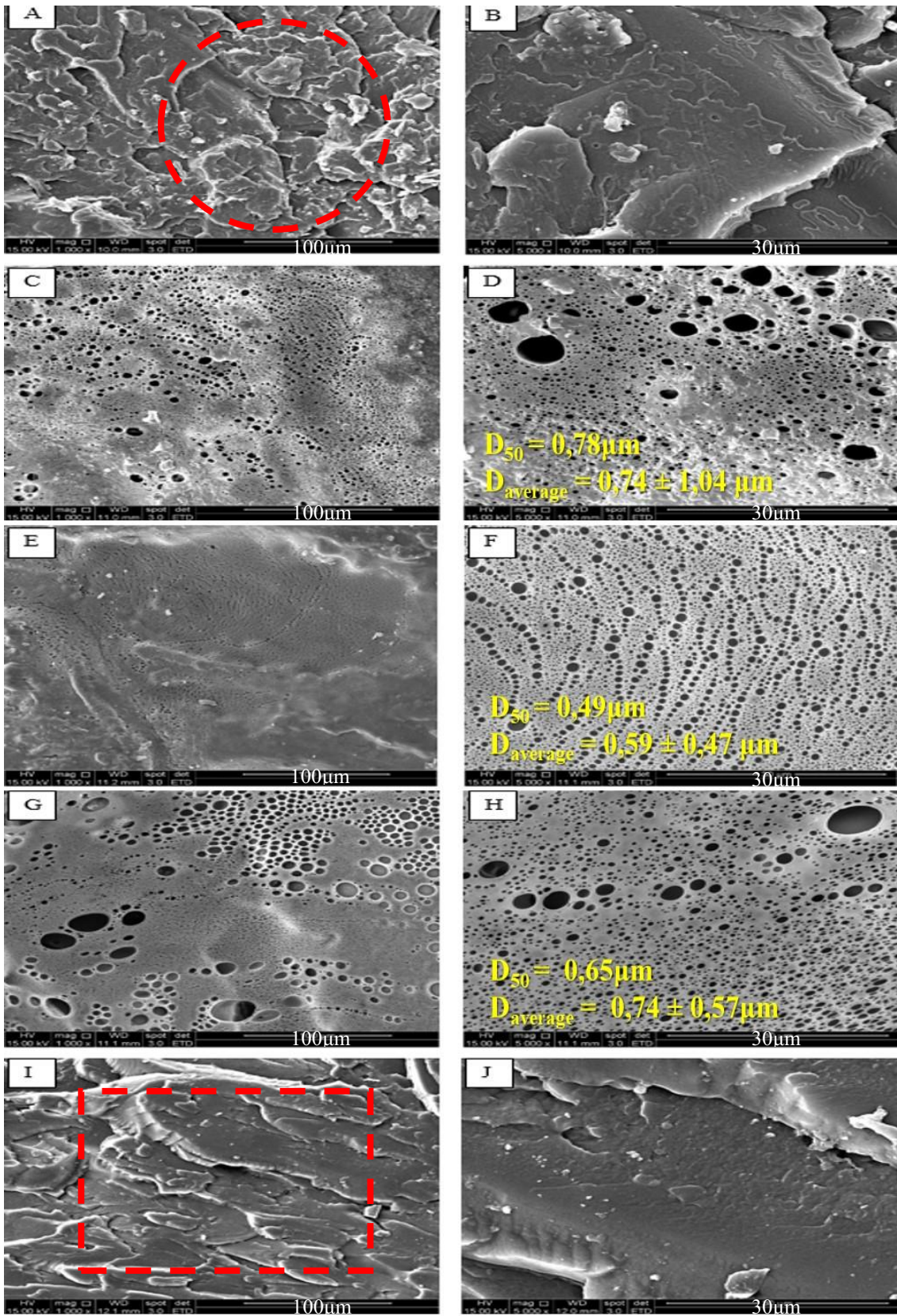
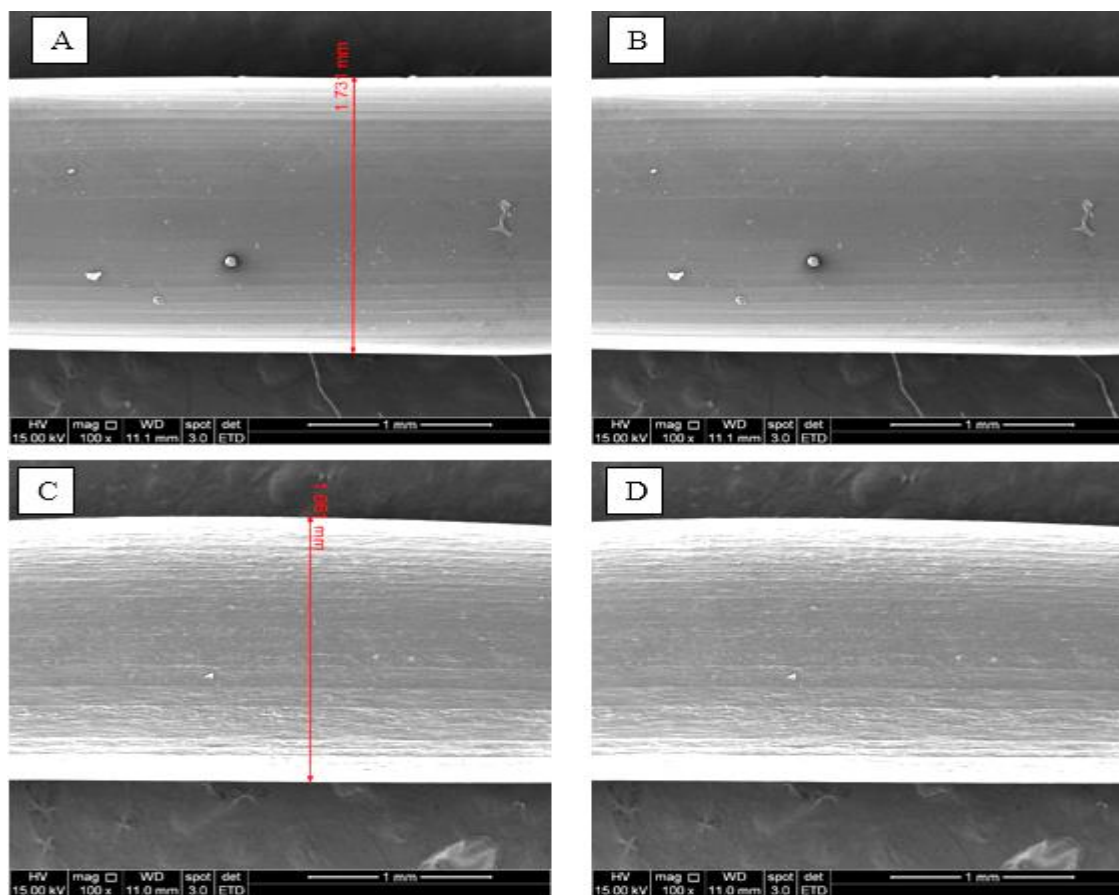


Figura 5.30 – Imagens por Microscopia eletrônica de varredura da fratura em sessão transversal dos filamentos poliméricos. A–100-0 (1000x); B – 100-0 (5000x); C – 70-30 com ataque (1000x); D – 70-30 com ataque (5000x); E – 50-50 com ataque (1000x); F – 50-50 com ataque (5000x); G – 30-70 com ataque (1000x); H – 30-70 com ataque (5000x); I – 0-100 (1000x); J – 0-100 (5000x)

Os aspectos superficiais dos filamentos obtidos através das blendas poliméricas são apresentados na figura 5.31 em aumentos de 100x. Os diâmetros dos filamentos foram mensurados e apresentaram as dimensões próximas a 1.75mm que é o diâmetro necessário para a impressão, comprovando a eficácia do método de fabricação utilizado para obtenção do material. Os filamentos produzidos não apresentaram sujidades superficiais aparentes ou defeitos que impossibilitassem o seu uso em impressoras 3D FDM.



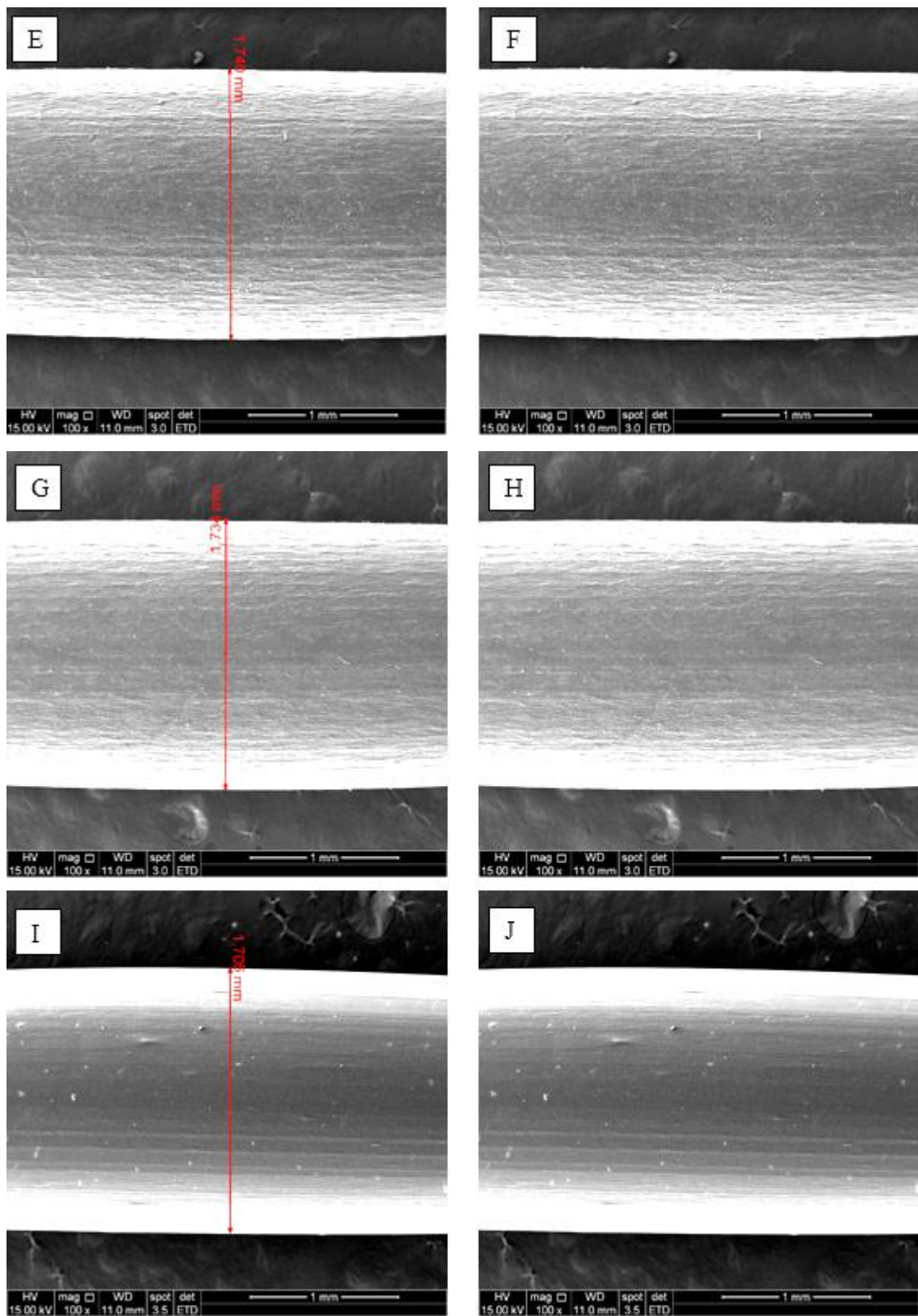


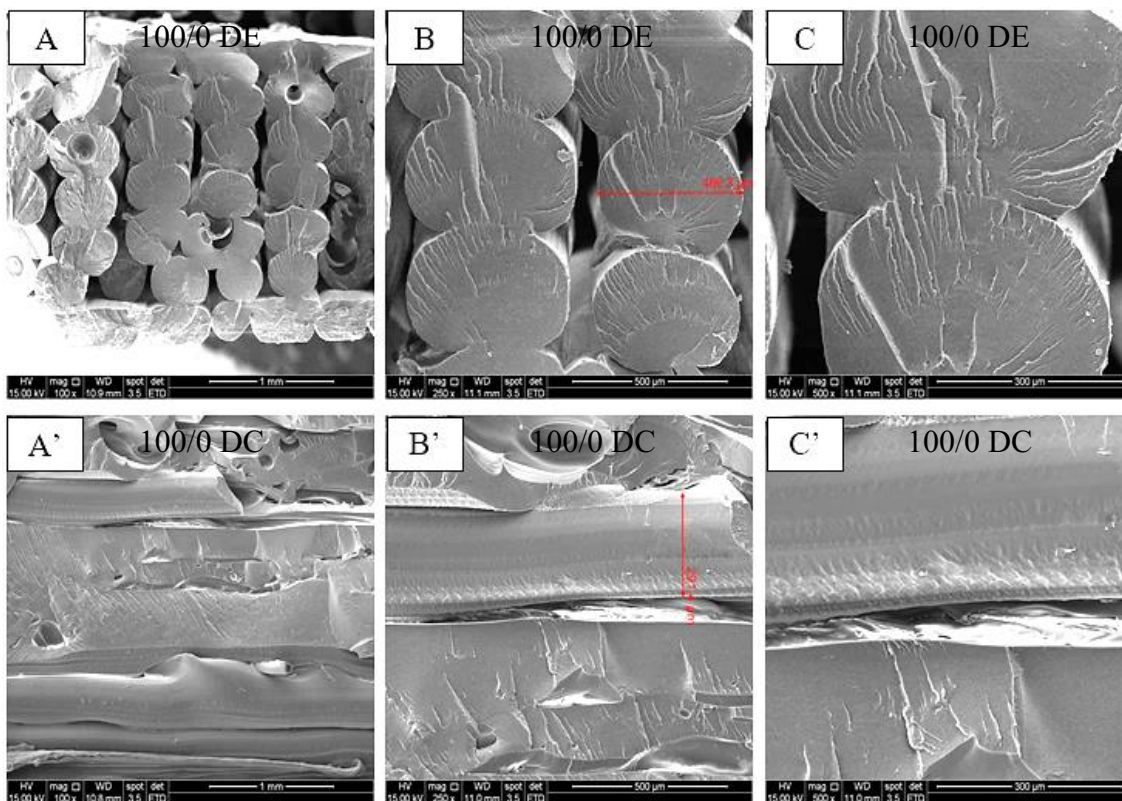
Figura 5.31 - Microscopia eletrônica de varredura dos filamentos poliméricos. A – Filamento 100/0 medida; B – Filamento 100/0; C – Filamento 70/30 medida; D –

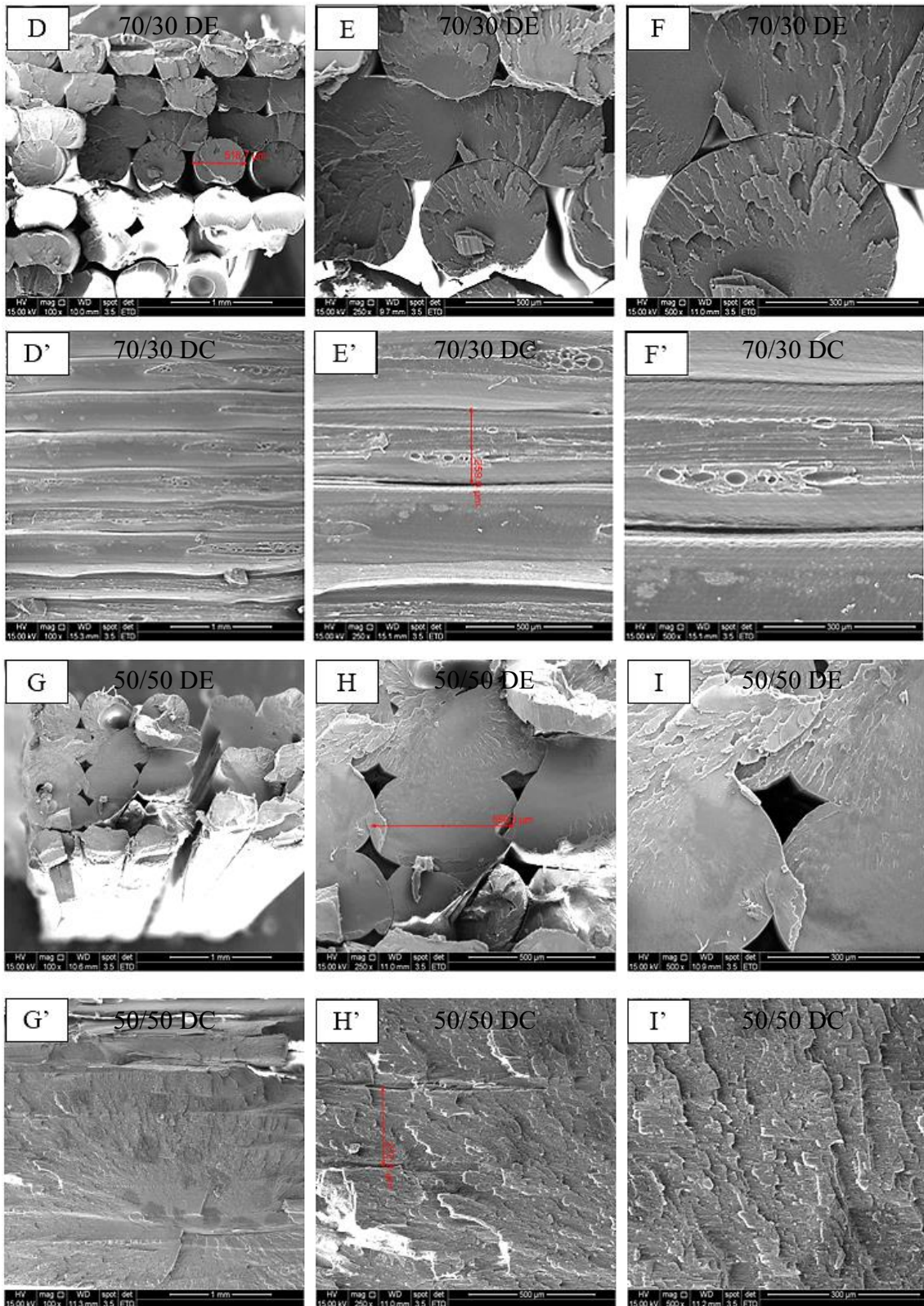
Filamento 70/30; E – Filamento 50/50 medida; F – Filamento 50/50; G – Filamento 30/70 medida; H – Filamento 30/70; I – Filamento 0/100 medida; J – Filamento 0/100.

O aumento da rugosidade superficial é visualizado com o aumento da proporção de PE-co-AMA na blenda polimérica, nas figuras C e D da blenda (70/30), E e F da (50/50) e G e H da (30/70), o que pode sugerir, como observado anteriormente, uma segregação de um dos componentes, provavelmente o PE-co-AMA para a superfície do filamento.

A segregação dos componentes para a superfície do filamento pode ser benéfica, se o material segregado, por exemplo, o PE-co-AMA, possa ser capaz de melhorar a adesão entre as camadas na peça impressa pela promoção do autorreparo nessas regiões.

A figura 5.32 demonstra as fraturas das peças impressas nas duas direções de esforço citadas como DE e DC. Essas micrografias permitiram analisar a condição de adesão das camadas de impressão nas peças impressas em função da concentração do ionômero PE-co-AMA no sistema.





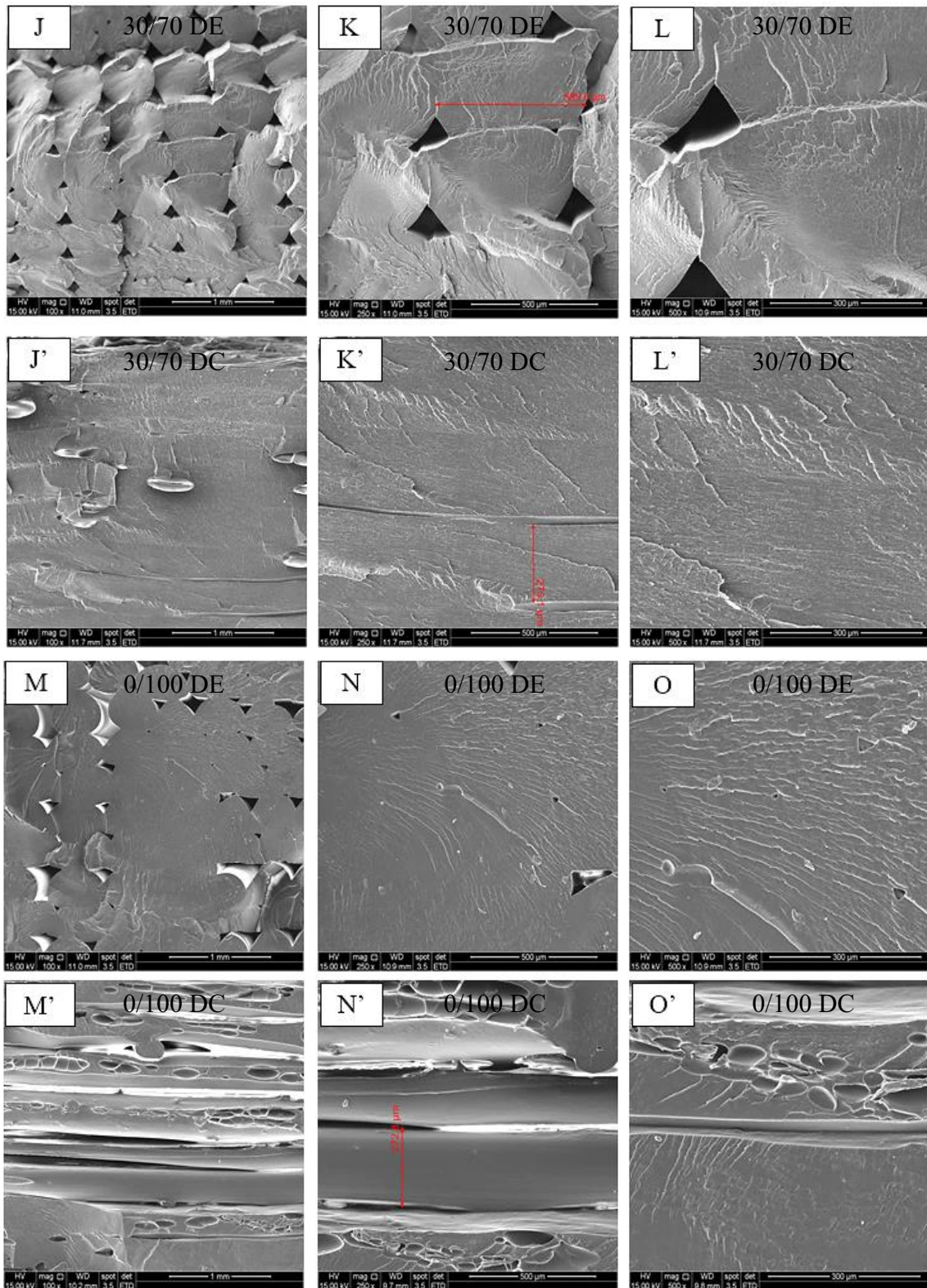


Figura 5.32 – Micrografias por Microscopia eletrônica de varredura da fratura em peças impressas na direção do esforço (DE) e direção da camada (DC). A – 100/0 DE (100x); B – 100/0 DE (250x); C – 100/0 DE (500x); A' – 100/0 DC (100x); B' – 100/0 DC (250x);

C' – 100/0 DC (500x); D – 70/30 DE (100x); E – 70/30 DE (250x); F – 70/30 DE (500x); D' – 70/30 DC (100x); E' – 70/30 DC (250x); F' – 70/30 DC (500x); G – 50/50 DE (100x); H – 50/50 DE (250x); I – 50/50 DE (500x); G' – 50/50 DC (100x); H' – 50/50 DC (250x); I' – 50/50 DC (500x); J – 30/70 DE (100x); K – 30/70 DE (250x); L – 30/70 DE (500x); J' – 30/70 DC (100x); K' – 30/70 DC (250x); L' – 30/70 DC (500x); M – 0/100 DE (100x); N – 0/100 DE (250x); O – 0/100 DE (500x); M' – 0/100 DC (100x); N' – 0/100 DC (250x); O' – 0/100 DC (500x);

Em todas as micrografias de peças DE são visualizados cilindros que demonstram cada camada de impressão, largura da varredura, determinada pelo diâmetro do bocal de extrusão de 0,4mm ou 400 μ m. Algumas medições realizadas nesses cilindros confirmam valores próximos a 400 μ m, exceto quando há uma distorção grande na camada causada por achatamento da camada adjacente ou adesão a mesma.

Nas micrografias das peças DC, a altura de camada fica mais evidente devido a forma de fratura paralela as peças impressas. A altura de camada definida pelo software de impressão era de 300 μ m e algumas medições revelaram valores próximos a este padrão, com algumas varrições pequenas nesta dimensão devido ao achatamento das camadas mais superiores depositadas sobre as camadas mais inferiores.

A investigação de todas as imagens revelou diferenças em relação a formulação das blendas no material. Nas figuras A, B, C e A', B', C' na imagem, 5.32, cujo conteúdo consta apenas PETG puro, são visualizados grande número de vazios entre as camadas impressas em ambas direções. Em A, B, C, na mesma imagem, além da fratura frágil, é possível definir as fronteiras entre as camadas assim como em A', B', C' em que se pode perceber o destacamento entre algumas camadas em relação a outra. Concatenando as informações do ensaio de tração para o PETG puro nas direções DE e DC pode-se verificar que a pouca diferença em módulo de elasticidade e limite de escoamento nas duas direções se dá exclusivamente pelo maior valor nominal dessas propriedades no PETG puro em relação ao material com adição de PE-co-AMA, de menor valor nessas propriedades e não pelo fato do PETG possuir boa adesão entre as camadas na peça impressa.

A adição de 30% de PE-co-AMA, retratado as micrografias da figura 5.32, D, E, F e D', F', E' gerou uma aproximação entre as camadas impressas no sentido x-y para o material. Visualiza-se em D, E, F e D', E', F', as larguras e alturas de camada, que mesmo definidas, não demonstraram maiores destacamentos.

Com 50% de PE-co-AMA, as figuras 5.32 G, H, I e G', H', I' indicaram uma grande redução nos vazios presentes na direção DE da peça principalmente visível na figura I. Entre a altura de camada na direção DC, ainda se percebe a interface entre as camadas, entretanto essa interface fica menos definida a ponto da fratura se propagar por inteiro entre todas as 11 camadas da peça impressa como se visualiza em 5.32 I'. Para essa blenda, as propriedades em tração na direção DC se mostram mais elevadas em relação a formulação 70-30%, e podem ser confirmadas pela melhor adesão entre as camadas na peça.

A maior proporção de PE-co-AMA em blendas, 70%, na formulação 30/70, indicou melhor adesão entre todas as formulações de blendas, devido à redução na quantidade e no tamanho dos vazios na peça em DE, figuras 5.32 J, K, L, e pela união entre as 11 camadas de impressão em praticamente uma, visto nas imagens J', K', L' da peça DC. Indo ao encontro, portanto, das melhores propriedades em tração na direção DC para as blendas poliméricas, e corroborando para justificativa de um melhor efeito adesivo e plastificante na introdução de PE-co-AMA nos filamentos em relação as blendas com maior teor de PETG puro.⁽⁴³⁾

A última formulação estudada no sistema e mostrada nas imagens 5.32 M, N, O e M', N' e O' composta de 100% do PE-co-AMA Puro, demonstrou a melhor adesão na direção DE e baixa adesão na direção DC, confirmando os dados dos ensaios de tração em ambos tipos dos corpos de prova.

5.6 ANÁLISES REOLÓGICAS

As análises reológicas realizadas no reômetro placas paralelas no regime permanente de cisalhamento apresentaram inicialmente as curvas de viscosidade x taxa de cisalhamento para as blendas poliméricas nas figuras à seguir.

Para a análise da zona pseudoplástica das curvas apresentadas, a equação de Lei das potências⁽³³⁾ foi linearizada de acordo com a equação 3.5 e utilizada para descrever essa região das curvas de fluxo. Os dados dessa linearização são apresentados após a apresentação dos gráficos na tabela 5.15.

A curva reológica do PETG sem sofrer nenhum processamento, 100/0 Branco, é mostrada no gráfico da figura 5.33.

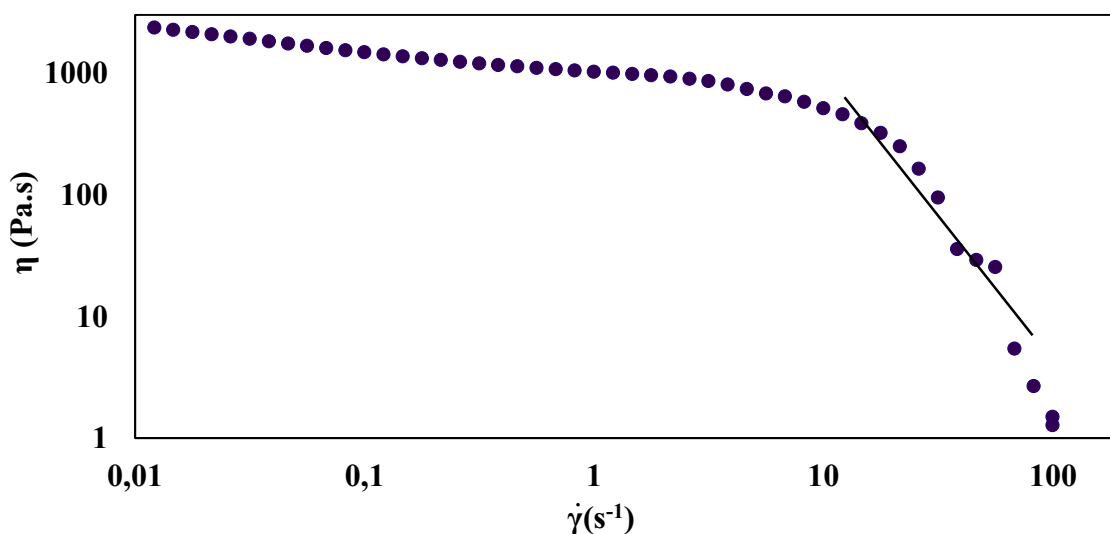


Figura 5.33 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para 100/0 Branco

Para o PETG branco, a figura 5.33 mostrou inicialmente um 1º platô Newtoniano até taxas próximas à 3 s^{-1} , e em seguida apresentou uma queda característica do comportamento de fluidos pseudoplásticos. A curva linearizada (log versus log) permitiu definir os parâmetros como índice de pseudoplaticidade $n = 0,1985$, a consistência do material como $m = 10^{3,4705}$ além da viscosidade à taxa de cisalhamento 0 (η_0) de 2406 Pa.s. A viscosidade do material puro apresentou, em baixas taxas de cisalhamento cerca

de duas vezes maior que a viscosidade do material na forma de filamento, figura 5.34, que passou por 2 ciclos térmicos. O filamento apresentou comportamento bastante semelhante em termos de curva reológica do material puro, 5.33.

Até essa análise de reometria não se havia observado nenhum sinal de degradação por outras técnicas de caracterização presentes nesse documento que justificasse tal alteração na queda da viscosidade. Essa queda inicial pode ser justificada por pequena degradação no material (filamento), quebra de cadeias poliméricas, que era exposto nessa análise ao seu terceiro processamento térmico à elevadas temperaturas⁽³³⁾. Entretanto as características estruturais do material, formato da curva reológica, por exemplo, não foram alterados.

A figura 5.34, retrata a curva de viscosidade x taxa de cisalhamento para o filamento 100-0, apenas com PETG, em 230°C. Diferente dos outros filamentos, este demonstrou um comportamento mais definido em menores taxas de cisalhamento apresentando um platô newtoniano até 10^1 s^{-1} . Acima dessa taxa de cisalhamento o filamento começa a apresentar comportamento pseudoplástico.

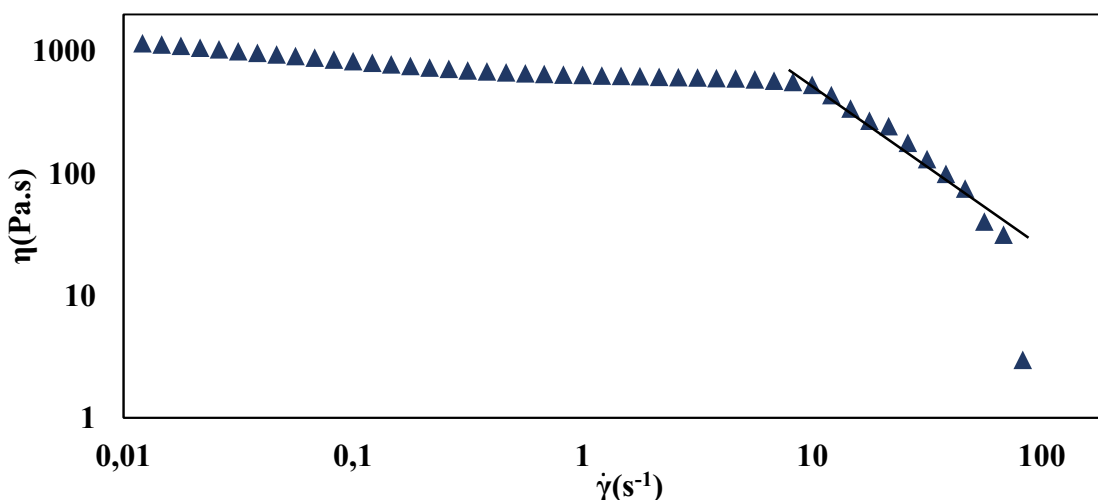


Figura 5.34 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 100/0

A figura 5.35 apresenta a curva de fluxo para o filamento 70/30. A observação dessa figura permite inferir significativas alterações na blenda polimérica a partir da adição de PE-co-AMA no sistema.

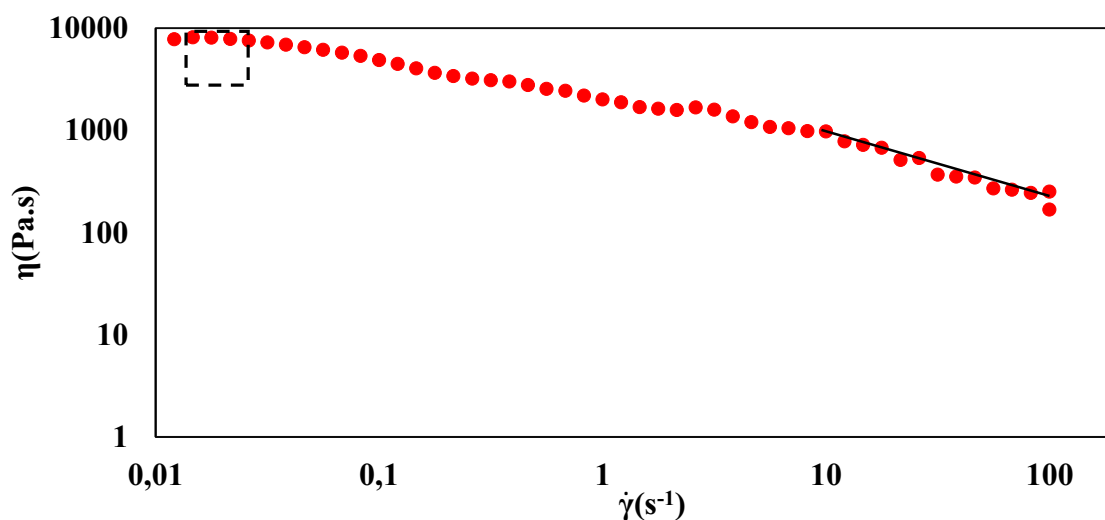


Figura 5.35 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 70/30

Inicialmente, a alteração mais significativa observada neste material é a elevação da viscosidade do mesmo pela adição de PE-co-AMA no sistema. Para tal, η_0 vale 6648 Pa.s, aumentando cerca de 2,7 vezes em relação ao valor observado para o PETG puro não processado, e a curva de fluxo foi alterada de forma que não se percebe mais um platô Newtoniano em baixas taxas de cisalhamento. Os dados obtidos a partir da curva linearizada (log versus log) apresentados na tabela 5.15, permitiu definir os parâmetros como índice de pseudoplasticidade $n = 0,5933$, a consistência do material como $m = 10^{3,2968}$. Entre 0,01 e ,0,03s⁻¹ ocorreu uma pequena elevação do valor da viscosidade. Essa elevação, marcada por um retângulo tracejado, se torna importante e mais visível conforme se acrescenta PE-co-AMA no sistema e portanto, será discutida com a análise das próximas curvas.

A justificativa para o aumento da viscosidade da blenda e alterações de demais propriedades reológicas na blenda, dá-se uma vez que as propriedades viscoelásticas do sistema são altamente modificadas pela presença do ionômero. Existe uma alta dependência dessas propriedades pela concentração dos íons no PE-co-AMA. A viscosidade do material aumenta com o aumento do número de pares iônicos associados

ao polímero e, além disso os grupos ácidos presentes podem gerar interações de hidrogênio temporárias que acabam elevando a viscosidade do sistema⁽⁵⁷⁾.

A figura 5.36 mostra a curva de fluxo viscosidade por taxa de cisalhamento para o filamento 50-50. Semelhante a curva para o filamento 70-30, o aspecto do gráfico revela modelo reológico semelhante já visualizado na curva da figura 5.35, onde entretanto não há um 1° platô Newtoniano bem definido inicialmente, e se visualiza já em baixas taxas de cisalhamento o regime pseudoplástico. A viscosidade a taxa 0 para essa blenda apresentou o maior valor devido ao aumento na composição de PE-co-AMA e pela interação entre o PETG e PE-co-AMA que podem interagir entre se através de ligações de hidrogênio e formação de pares iônicos⁽⁵⁷⁾.

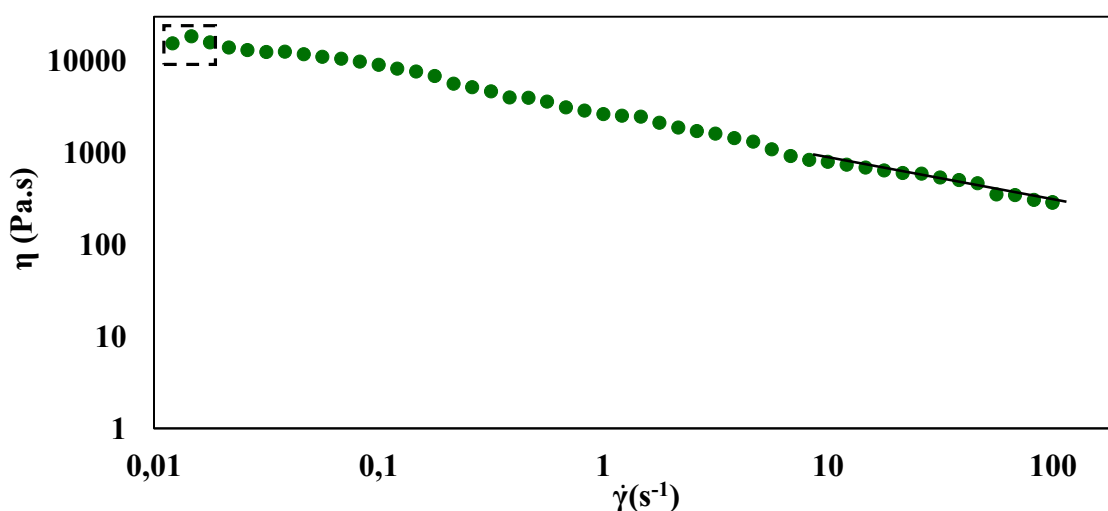


Figura 5.36 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 50/50

Para o filamento 50/50, figura 5.36, a η_0 vale 9.839 Pa.s e o índice de pseudoplasticidade e a consistência do material valem respectivamente $n = 0,5085$ e $m = 10^{3,4319}$. Entre as taxas de cisalhamento de 0,01 a 0,04 (s^{-1}) ocorre uma elevação da viscosidade em um pico com valor máximo de viscosidade de $\eta = 18.340$. Esse aumento na viscosidade, que gera um pico em baixas taxas de cisalhamento, é chamado espessamento em cisalhamento, já visualizado no gráfico da figura 5.35, e será observado na figura 5.37, 5.38 e 5.39, retângulo tracejado. Isso ocorre porque durante o início do cisalhamento as cadeias poliméricas dos ionômeros começam a se alongar enquanto os *multiplets*,

estruturas constituídas por até dez pares iônicos governado por forças Coulombianas, continuam resistindo organizados^(21,57). O alinhamento das cadeias permite que mais pares iônicos reduzam suas distâncias, facilitando a formação de novas ligações entre eles. Assim, o material passa por uma espécie de gelificação, que aumenta sua viscosidade. A continuação da elevação da taxa de cisalhamento leva a destruição dos *multiplsets*, e em seguida se observa novamente a redução da viscosidade do sistema⁽⁵⁷⁾.

A análise do gráfico da figura 5.37 apresenta o comportamento do filamento 30/70, o primeiro filamento com maior quantidade de PE-co-AMA em relação ao PETG, sob fluxo de cisalhamento. Dessa forma, nesta análise, o comportamento do ionômero começa a se sobressair ao comportamento do copolímero de PETG puro.

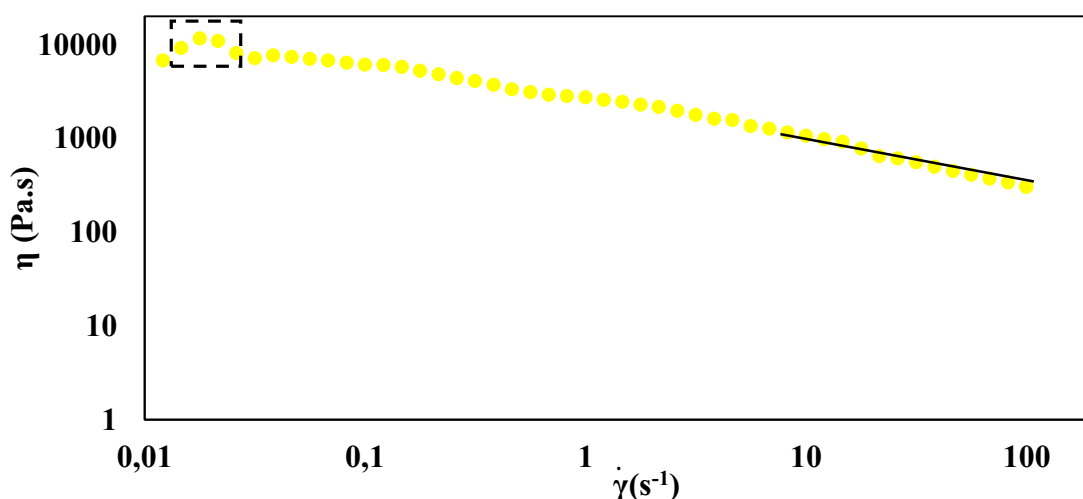


Figura 5.37 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 30/70

A caracterização do efeito das interações iônicas na reologia é complicada pela dificuldade em separar os efeitos devido aos emaranhados moleculares e às interações iônicas,⁽⁵⁸⁾ mas mesmo assim é possível visualizar na figura 5.37, em menores taxas de cisalhamento o efeito do espessamento em cisalhamento. Não há uma definição clara do primeiro platô Newtoniano e pela tabela 5.15, o índice de pseudoplasticidade e de consistência valem respectivamente $n = 0,5837$ e $m = 10^{3,3955}$ e o $\eta_0 = 4632$ Pa.s.

A figura 5.38 demonstra o filamento de PE-co-AMA puro com o comportamento nítido do espessamento em cisalhamento entre as taxas de cisalhamento de 0,01 a 0,1 s⁻¹, sem apresentar definido o 1º platô Newtoniano, com comportamento pseudoplástico definido

através da linearização da curva com determinação dos parâmetros como o índice de pseudoplasticidade de $n = 0,7713$, e a consistência do material de $10^{2,7254}$ e além disso com o $\eta_0 = 998,6$ Pa.s.

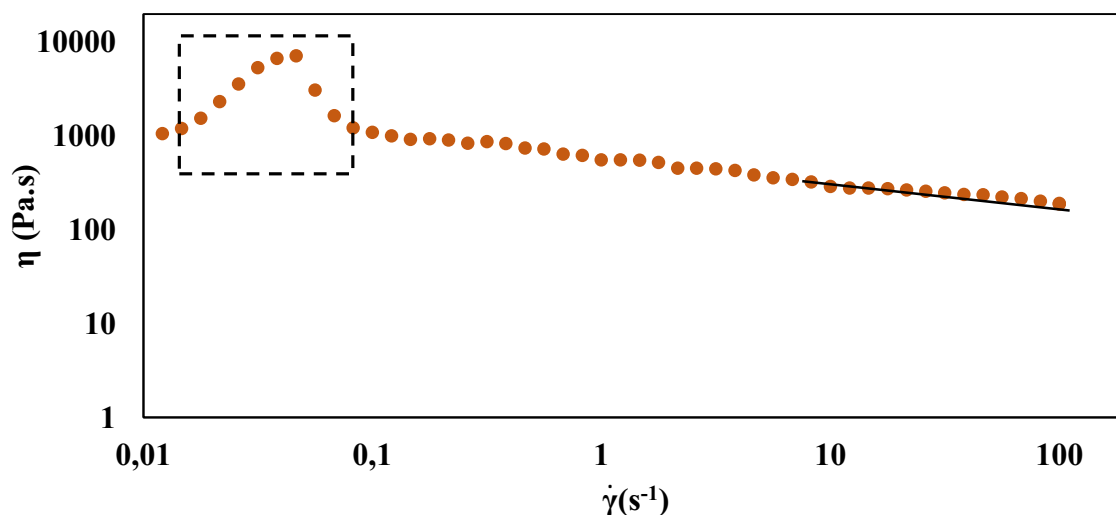


Figura 5.38 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o filamento 0/100

Os menores valores de viscosidade são encontrados para o PE-co-AMA na forma de filamento da figura 5.38 e também para o material sem processamento apresentado na figura 5.39, exceto enquanto ocorre o espessamento em cisalhamento onde o valor da viscosidade chega no valor máximo de 7236 Pa.s para a taxa de cisalhamento de $0,04643$ s⁻¹ para a amostra 0/100 filamento.

A curva de fluxo do material 0/100 branco, como recebido, é apresentada na figura 5.39, onde, visualiza-se o comportamento semelhante ao comportamento para o material 0-100 na forma de filamento com o índice de pseudoplasticidade de $n = 0,7421$, e a consistência do material de $10^{2,7777}$ e, além disso com o $\eta_0 = 903,4$ Pa.s como mostra a tabela 5.15.

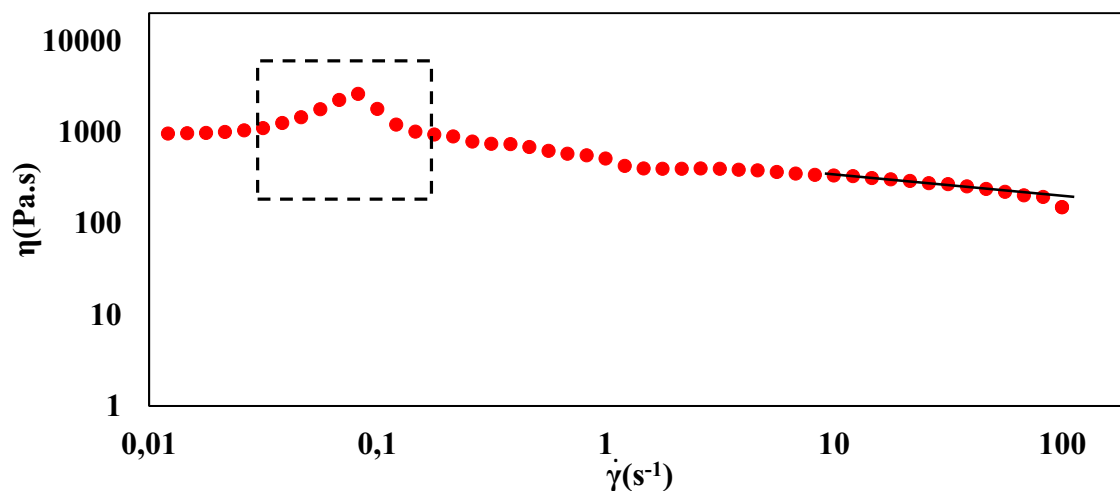


Figura 5.39 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para o PE-co-AMA puro 0-100 branco

Comparando-se o comportamento do polímero já largamente utilizado em impressão FDM, o PETG, em relação as blendas poliméricas com acréscimo de PE-com-AMA, nota-se um grande acréscimo da viscosidade dos materiais desenvolvidos. Esse acréscimo já foi relatado na incorporação de ionômeros em sistemas, o que pode gerar dificuldades ou facilitar o processamento dependendo da viscosidade em que se necessita do material fundido⁽⁵⁹⁾.

Tabela 5.15 - Regressões lineares obtidas no regime pseudoplástico e viscosidade à taxa 0.

Composições (PETG/PE-co-AMA)	η_0 (Pa.s)	Regressão ($\log \eta = (n-1) \cdot \log \dot{\gamma} + \log m$) $y = ax + b$		
		a	b	R^2
100/0 branco	2.406	-0,8015	3,4705	0,923
100/0 filamento	1174	-0,8317	3,5044	0,943
70/30 filamento	6.648	-0,4067	3,2968	0,979
50/50 filamento	9.839	-0,4915	3,4319	0,997
30/70 filamento	4.632	-0,4163	3,3955	0,986
0/100 filamento	998,6	-0,2287	2,7254	0,948
0/100 branco	903,4	-0,2579	2,7777	0,991

A razão de viscosidade (λ) é um parâmetro adimensional definido como a viscosidade da fase dispersa sobre a viscosidade da fase da matriz ($\lambda = \eta_d/\eta_m$)⁽⁶⁰⁻⁶²⁾. Este parâmetro, aqui definido pela razão $\eta_{\text{PETG}} / \eta_{\text{PE-co-AMA}}$, mostra como será a influência na fase dispersa em relação às forças que atuam sobre ela e a deformam, reduzindo, por exemplo, o tamanho dessa fase e alterando sua morfologia⁽⁶⁰⁻⁶²⁾. Essa análise é apresentada na figura 5.40 para toda a faixa de taxa de cisalhamento a 230°C. O comportamento na taxa de cisalhamento de 100 (s⁻¹) é provavelmente o mais importante a ser entendido, pois é mais próximo das taxas praticadas em extrusoras de dupla-rosca⁽³³⁾.

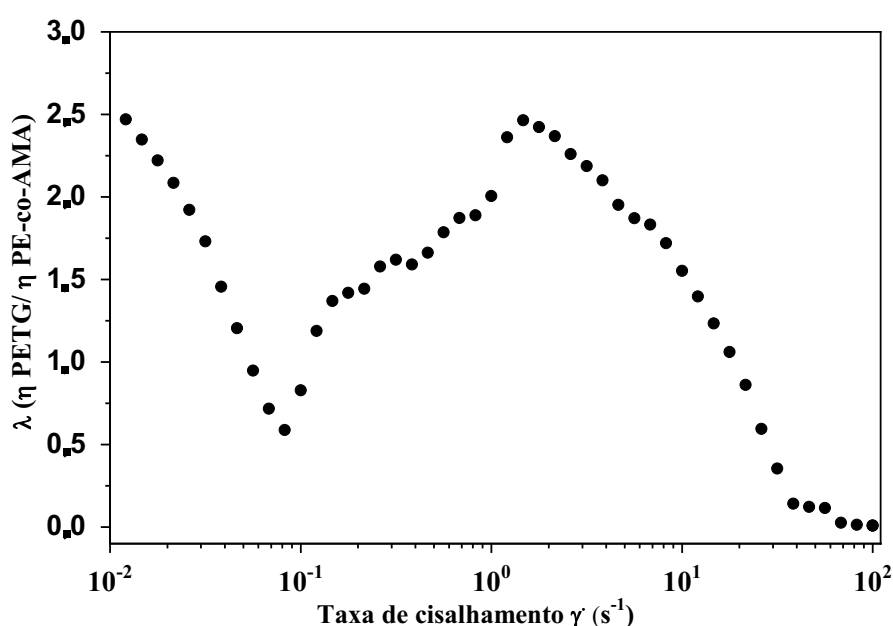


Figura 5.40 – Razão de viscosidade ($\eta_{\text{PETG}}/\eta_{\text{PE-co-AMA}}$) para todas as taxas de cisalhamento.

Nessas condições, a razão de viscosidade apresentou um valor de 0,0086. Está bem estabelecido que, para valores de razão de viscosidade abaixo de 2,5, pode haver uma quebra nas gotas formadas pela fase dispersa em uma condição na qual essas morfologias são obtidas⁽⁶¹⁾. Então, para as proporções 50/50 e 30/70 em que o PETG atua proporcionalmente como uma fase dispersa, pode ter havido uma redução no tamanho dessas partículas. Nessas duas proporções, observa-se pelas análises MEV, figuras 5.30E,F,G e H, que houve a maior redução no tamanho das partículas, principalmente para a razão 50/50. A mistura 70/30, figura 5.30C e D, na qual o PETG está na condição

majoritária, essa razão de viscosidade inverte. Nesse caso, não há redução no tamanho das partículas. Como o PETG, nessa composição 70/30, ainda parece se comportar como uma fase dispersa a partir da análise de imagens MEV na mesma figura, o que se observa é que essa característica reológica levou a uma microestrutura mais grosseira.

De posse das análises reológicas em reômetro placas paralelas no regime de cisalhamento foi possível determinar para as condições de impressão, pontos importantes nas curvas de fluxo, que indicassem para cada filamento de cada sistema, as melhores condições de impressão, condições que somente se forem cumpridas permitirão a impressão desses materiais.

A tabela 5.16 resume essas condições que puderam ser determinadas através de dados presentes nas tabelas 4.7, 5.11, pelos índices de pseudoplasticidades determinados no regime pseudoplástico das curvas de fluxo, tabelas 5.15 e 5.16, e pelas equações 3.6 e 3.7. As condições de contorno aqui estabelecidas, levam em conta o material fundido completamente no interior do capilar apresentando a mesma densidade e que o raio do capilar na região calculada apresentou as mesmas dimensões como foram discutidas no item 4.2.12 e ilustradas na figura 4.3 na sessão citada.

Tabela 5.16 – Condições reológicas em impressão FDM determinadas para os filamentos

Filamentos	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
n	0,1683	0,593	0,5085	0,5837	0,77
$(3n+(1))/4n$	2,2354	1,17	1,24	1,1783	1,07
$\dot{\gamma}$, mínima de impressão (s^{-1})	447,1	234,27	1241,64	942,64	1074,13
$\dot{\gamma}$, máxima de impressão (s^{-1})	6706,33	3514,17	3724,93	3534,91	3222,38
$\dot{\gamma}$ mínima ótima de impressão (s^{-1})	447,10	702,82	1241,64	1178,30	1074,13
$\dot{\gamma}$, máxima ótima de impressão (s^{-1})	4470,89	1874,19	2234,96	2120,94	2363,08
τ , tensão máxima de impressão (Pa)	2845614	2845614	2845614	2845614	2845614
$\eta $ em $\dot{\gamma}$ mín de impressão, (Pa.s)	6364,77	12146,50	2291,82	3018,77	2649,23
$\eta $ em $\dot{\gamma}$ máx de impressão, (Pa.s)	424,32	809,77	763,94	805,00	883,10
$\eta $ em $\dot{\gamma}$ máx ótima de impressão, (Pa.s)	6364,77	4048,83	2291,82	2415,01	2649,23
$\eta $ em $\dot{\gamma}$ mín ótima de impressão, (Pa.s)	636,477	1518,31	1273,23	1341,67	1204,20

Uma determinação importante que se têm analisando os dados da tabela 5.16 é o intervalo de taxa de cisalhamento presente em que se enquadra o processo de impressão 3D FDM. Para todas as formulações das blendas poliméricas, a região de taxa de cisalhamento para impressão se inicia em taxas acima de $10^2(\text{s}^{-1})$ finalizando em taxas de $10^3(\text{s}^{-1})$ possibilitando a adequação desse processo de fabricação a taxas semelhantes ao processo de extrusão para materiais poliméricos⁽³³⁾.

É possível verificar que o material mais pseudoplástico dentre todos os analisados é o PETG com n mais próximo de 0. Dessa forma a queda na viscosidade para tal material acontece de forma mais brusca em seu regime pseudoplástico de forma que a cada elevação na taxa de cisalhamento sua viscosidade cai cada vez mais rapidamente. Dentre todas as blendas produzidas, a que apresentou menor pseudoplasticidade foi a proporção referente ao PE-co-AMA puro, 0/100, e portanto, demonstrou menor sensibilidade na redução da viscosidade com o acréscimo da taxa de cisalhamento^(33,61). Percebe-se que o acréscimo de PE-co-AMA na estrutura da blenda reduz a pseudoplasticidade no sistema final do material, para níveis e intermediários e semelhantes entre os componentes puros.

Conhecendo a faixa de taxa de cisalhamento a qual está concentrada a impressão 3D FDM, médias e elevadas taxas de cisalhamento, é possível representar para cada filamento duas regiões gráficas com a faixa de viscosidade versus taxa de cisalhamento em que se é possível imprimir peças por impressão FDM e faixas ótimas, (hachuradas), onde essa impressão irá ocorrer sem erros com menos defeitos de impressão e com melhor riqueza de detalhes, conforme mostra a figura 5.41.

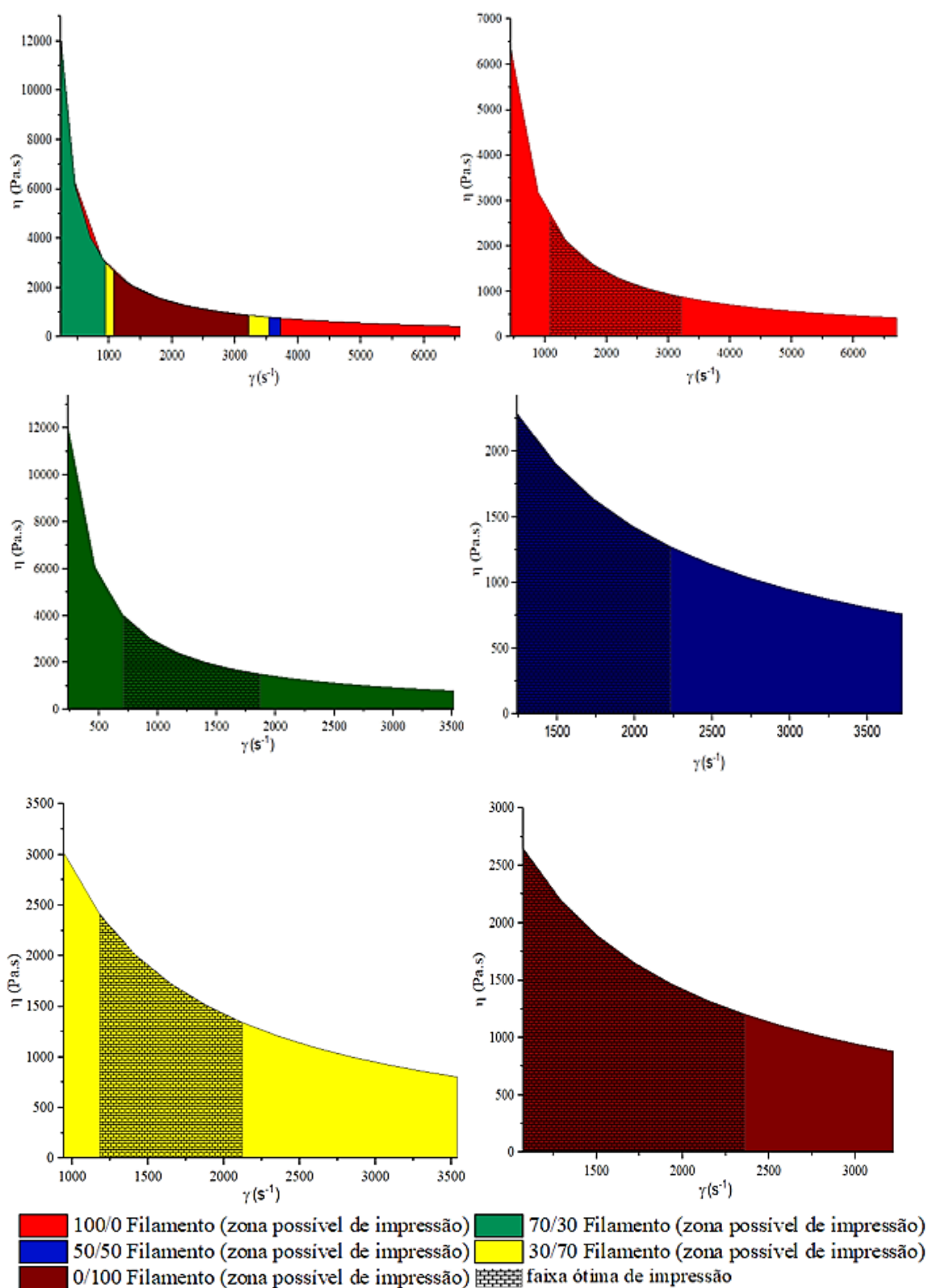


Figura 5.41 – Gráfico Viscosidade x Taxa de cisalhamento para zonas possíveis de impressão de peças com os filamentos produzidas e zonas ótimas de impressão para cada material.

As curvas são representadas com colorações diferentes para cada filamento e a curva com várias colorações representam todos os filamentos sobrepostos, com a área colorida representando as condições possíveis para impressão dos materiais à 230°C na impressora Force One, e as áreas hachuradas representam as regiões ótimas de impressão nesta impressora para cada material, onde se é capaz de obter as melhores condições de impressão para a peça impressa. Essas condições somente são atendidas quando se possui um material com curva reológica de fluxo (viscosidade x taxa) posicionada abaixo das curvas obtidas ou exatamente coincidente às curvas representadas. Assim fica definido um limite superior de viscosidade, isto é, fluidos com viscosidade mais elevada que as definidas na curva em certa taxa de cisalhamento, não são capazes de serem impressos. Isso significa que é possível, com algumas propriedades definidas, para qualquer composição ou material polimérico, obter a velocidade máxima e mínima de impressão possível e que apresentará os melhores resultados nessa impressora antes mesmo de se imprimir o material e testá-lo diretamente no equipamento, poupando tempos de produção ou de otimização de produção. Se a viscosidade for, portanto, apenas o único requisito para a impressão de certo material, será possível prever se o mesmo pode ser impresso via impressora FDM ou não, apenas observando as configurações da impressora 3D.

Para cada um dos materiais apresentados, a curva em verde, para o filamento obtido através da blenda 70/30, apresentou melhor condição de impressão à baixas taxas de cisalhamento, permitindo que o material tenha viscosidades mais elevadas. Tal material, conforme apresentado na sessão 5.2, obteve ótimas condições de impressão, a partir de um filamento sem bolhas, gerando peças sem vazios.

O material com a maior faixa de impressão em termos de faixa de taxa de cisalhamento foi o PETG puro (100/0), seguida da blenda 50/50, 30/70, 70/30 e 0/100. Logo a presença de PE-co-AMA auxiliou o PETG na obtenção de melhores faixas de impressão no caso da blenda 70/30 e o PETG ofereceu a mesma condição se observamos o filamento de PE-co-AMA puro.

Segundo a referência ⁽³⁹⁾, somente a viscosidade do material não é suficiente para prever o êxito na impressão dos materiais ou a incapacidade do mesmo em ser impresso. É

necessário também, compreender a consolidação das camadas da peça de forma que as mesmas tenham uma força adesiva satisfatória⁽³⁹⁾.

Alguns estudos retratam que a consolidação entre as camadas está relacionada com a capacidade de difusão das cadeias para as interfaces entre as camadas. Outros estudos que simulam o movimento de difusão das cadeias poliméricas informam que o tempo para a difusão dessas cadeias capaz de gerar boa adesão só ocorre para tempos de adesão de $3 \cdot 10^6 \cdot \lambda_0$ (s), onde λ_0 representa o tempo de movimento das unidades de repetição. O movimento molecular segmental, está relacionado a transição vítrea dos polímeros, logo se pensarmos em um movimento com tempo milhões de vezes maior, estaremos pensando no estado fundido dos polímeros. Para isso, estaremos focando nas análises reológicas na zona de fluxo ou zona viscoelástica terminal, onde em outras palavras o módulo de perda em cisalhamento $G'' > G'$ ⁽³⁹⁾.

Dessa forma, medidas em regime oscilatório de fluxo podem fornecer, no caso de misturas poliméricas, análises das interações entre as fases presentes na mistura, como tensão entre as interfaces e alterações na morfologia das fases, por exemplo⁽³³⁾.

As análises de G' , G'' são apresentadas para cada blenda polimérica nas temperaturas para condição de impressão, 230°C, nas figuras 5.42 a 5.48. As medidas em regime oscilatório foram realizadas no regime de viscoelasticidade linear após determinação de uma deformação baixa comum a todos os materiais de forma que os módulos em análise se mantivessem constante. Esse valor de deformação foi de 0,3%. Se pudermos descrever a frequência angular em velocidade linear, podemos compreender qual deveria ser para cada sistema a velocidade de impressão que possibilitaria ainda uma boa adesão das peças impressas.

A figura 5.42 apresenta a análise de G' e G'' para a amostra de PETG puro a qual não sofreu nenhum tipo de processamento e figura 5.43 apresenta os mesmos dados para a amostra de PETG que foi duplamente processada termomecânica gerando o filamento para impressão.

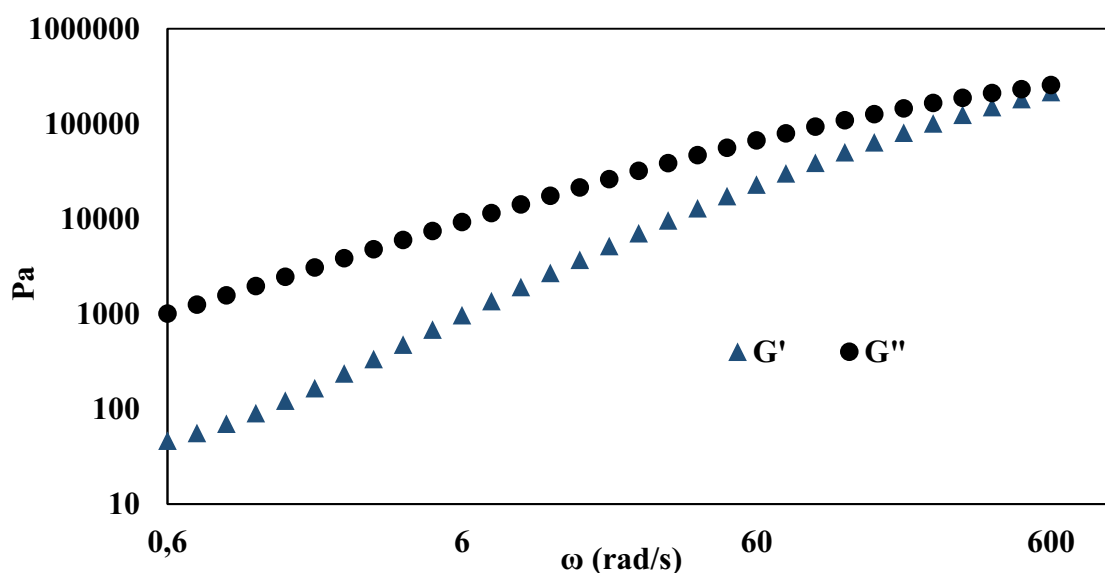


Figura 5.42 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 100/0 Branco.

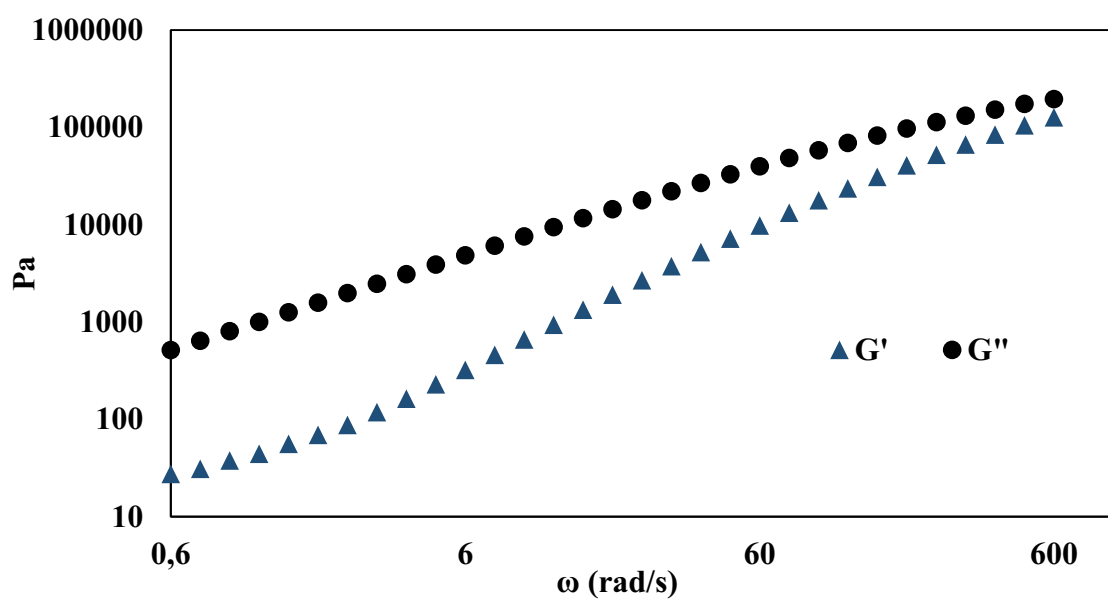


Figura 5.43 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 100/0 Filamento.

Comparando-se ambos momentos na história de processamento do material, é possível notar que nenhuma alteração significativa ocorreu nos materiais como a inversão dos comportamentos de G' e G'' a partir de certas frequências de oscilação, que pudesse indicar por exemplo a formação de reticulações no material devido ao aumento do comportamento elástico do material (G') que predomina em relação ao comportamento viscoso do material (G''). Ambas análises apresentaram a resposta viscosa durante toda faixa de frequência oscilatória maior que a resposta elástica, o que significa que caso ocorresse a impressão do material polimérico via FDM nessa temperatura seria possível verificar adesão entre as camadas da peça impressa.

A análise do gráfico das propriedades viscoelásticas lineares apresentada na figura 5.44 retrata o comportamento do filamento da blenda composta em 70% de PETG, 70/30. O acréscimo de PE-co-AMA, nesse sistema, gerou notáveis alterações no módulo de perda e no módulo armazenamento em cisalhamento. A inclinação na zona terminal de fluxo (baixas frequências de oscilação), foi alterada indicando mudança entre a compatibilidade das fases geradas pelo contato entre os componentes da blenda.⁽⁶¹⁾ Um aumento significativo no módulo de armazenamento G' foi observado partindo para um valor de 776Pa que era para o PETG puro de 46,5Pa e para o PETG puro como filamento de 27,2Pa.

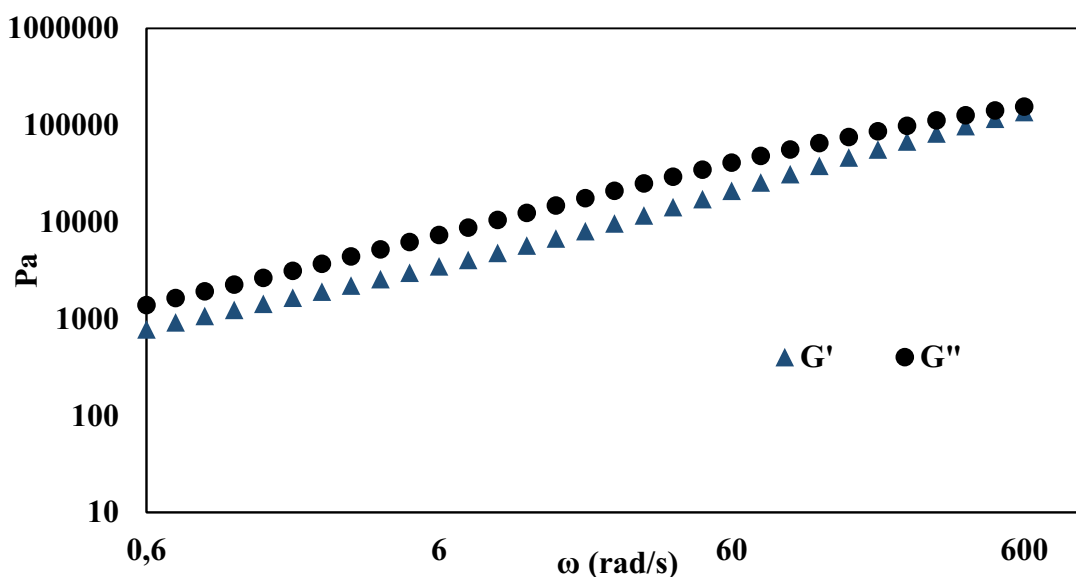


Figura 5.44 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 70/30 Filamento.

Dessa forma, há um indicativo de uma grande força de adesão interfacial entre as fases compostas pelos dois polímeros. Entretanto o comportamento do módulo de perda não alterou de forma significativa ficando muito próximo aos valores do módulo de armazenamento. Logo, para esse filamento, espera-se uma menor condição de adesão entre as camadas no processo de consolidação da peça, o que de fato vai ao encontro de resultados observados nos ensaios mecânicos nos corpos de prova impressos na direção da camada (DC), e na fratura por destacamento ocorrida no material.

O comportamento sob regime oscilatório do filamento 50-50, é apresentado na figura 5.45. A composição de valor médio começa a apresentar melhoras nas propriedades mecânicas em relação a adesão das camadas. Em relação a análise da figura 5.44, esta mostra uma redução no módulo de armazenamento e módulo de perda. Aproximadamente em 190rad/s ocorre uma inversão no comportamento do material que passa a apresentar comportamento de pseudosólido, onde o módulo de armazenamento G' passa a ser maior que o módulo de perda G'' . Pode-se ter a indicação, portanto, da formação de reticulações, pontos de ligação iônicas ou de hidrogênio, no sistema em estudo, sugerindo a ocorrência de tal fenômeno no PE-co-AMA que possui o esqueleto principal da sua estrutura polimérica composto por polietileno, e grupos que se interagem de forma iônica e de hidrogênio, já que nenhum desses fenômenos foi visto ou percebido para o PETG.

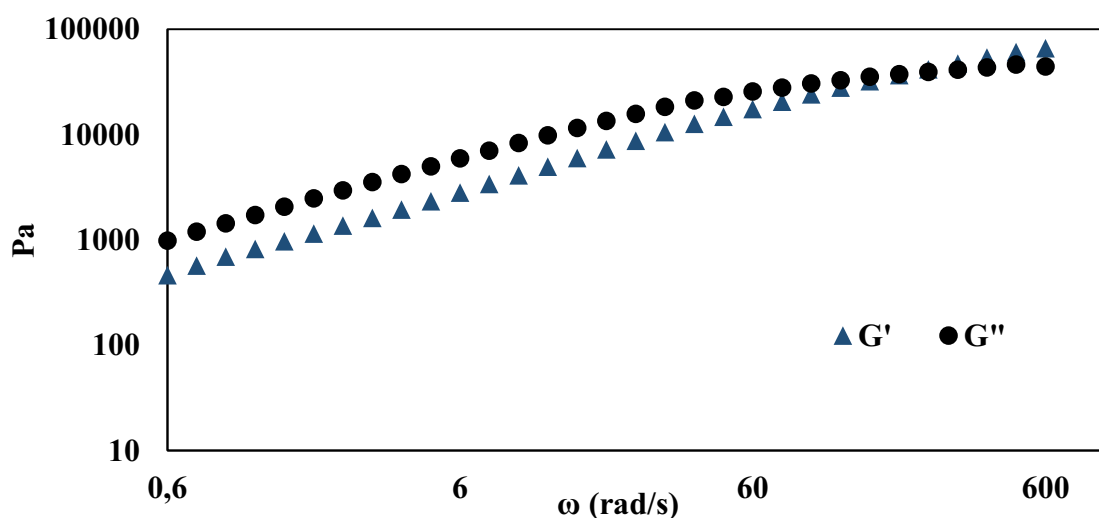


Figura 5.45 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 50/50 Filamento.

Algumas discussões em relação ao comportamento pseudosólido iniciadas na análise da figura 5.45, são novamente observadas e confirmadas na figura 5.46 que retrata a análise no regime oscilatório para o filamento 30/70. Nessa formulação verificamos o aumento do PE-co-AMA em relação ao PETG, se tornando componente majoritário na blenda e com isso, começa-se revelar o comportamento desse material. O que se observa é a inversão de comportamento, $G' > G''$, em frequências de oscilação cada vez menores ratificando a sugestão de alterações moleculares causadas PE-co-AMA. O valor inicial de G' é de 365,8Pa e o G'' 900Pa, valores menores que os encontrados para G' e G'' no filamento 50/50 de, respectivamente, 464,9Pa e 1091Pa.

Mesmo com a diferença entre G'' e G' entre as duas propriedades sendo maior para o filamento 50/50, em comparação ao 30/70, não houve melhoras nas propriedades mecânicas em tração visualizadas para aquele material, 50/50, em comparação a este, 30/70, nos corpos de prova DE e DC. Isso sugere que, eventualmente, a formação de novos pontos de ligação durante a consolidação da peça, possibilitada pela presença do PE-co-AMA, pode também auxiliar na melhora das propriedades mecânicas no sistema em relação aos corpos de prova impressos na direção DC na proporção 30-70 em relação a 50/50 e não apenas a condição de existência de uma grande zona de fluxo terminal.

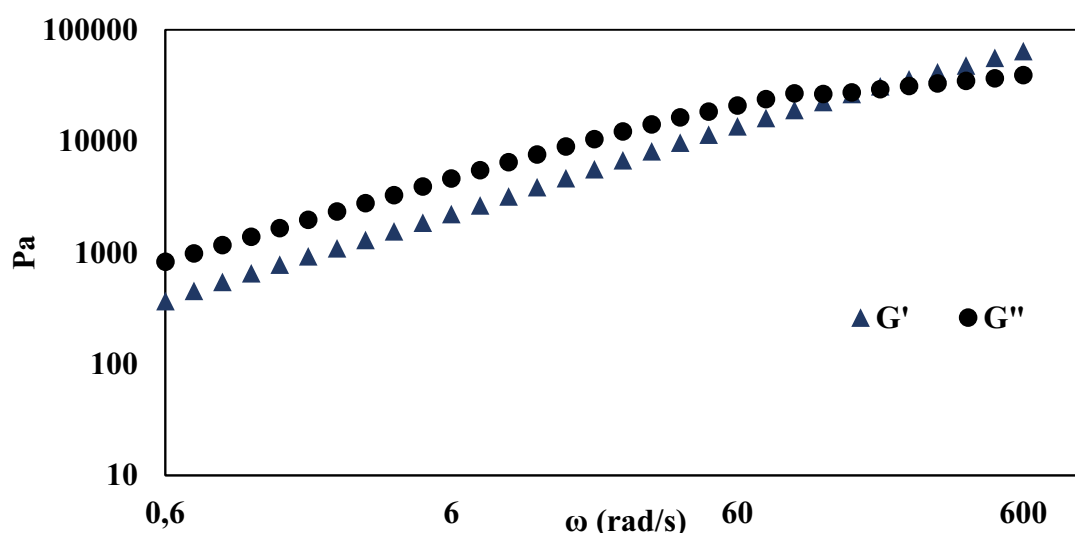


Figura 5.46 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 30-70 Filamento.

A seguir são apresentadas as duas análises de propriedades viscoelásticas, G'' e G' do PE-co-AMA puro sem ser processado, figura 5.48, e o mesmo na forma de filamento, figura 5.47.

O primeiro fato que chama atenção é a redução do módulo de armazenamento (G') em comparação a todas as blendas, sugerindo o aumento da adesão interfacial entre fases nas blendas, em comparação ao material puro. A fase dispersa pode estar se comportando como partículas na estrutura da matriz polimérica conforme sugere as análises de microscopia eletrônica. Além disso, apenas o material na forma de filamento, apresenta inversão no comportamento a partir da frequência de oscilação de 150,7 rad/s, $G' > G''$, demonstrando um comportamento preferencialmente de material elástico em relação ao comportamento viscoso e sugerindo que o material que passou por mais ciclos térmicos, 0/100 filamento, em comparação ao material no seu estado não processado, 0/100 branco, pode estar apresentando um início de formação de reticulações.

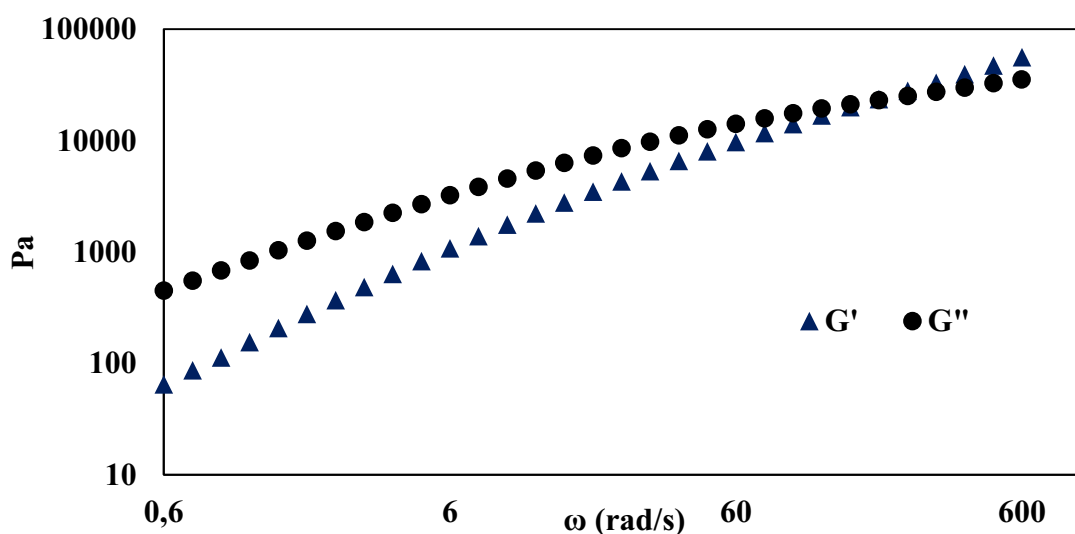


Figura 5.47 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 0/100 Filamento.

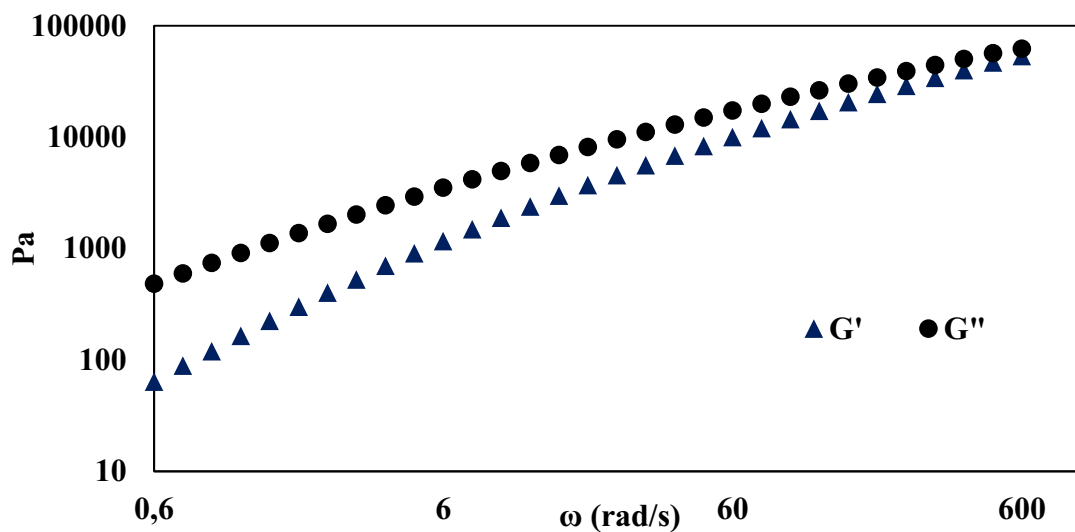


Figura 5.48 – Gráficos dos módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') em cisalhamento para amostra 0/100 Branco.

O material PE-co-AMA como recebido, figura 5.48, não apresenta inversão de comportamento para material pseudo-sólido o que nos leva a especular e sugerir que a interação entre os dois polímeros é o que gera o comportamento de vitrificação do material a partir de certas frequências, reafirmando a grande interação entre os dois, no sistema blenda no estado fundido aumentando os clusters iônicos a partir da participação de grupos químicos do PETG com os grupos do PE-co-AMA.

5.7 ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS

A seguir, na figura 5.49, estão representados os gráficos das composições estudadas em análise de DMA, partindo de -150°C até a 120°C quando possível, o módulo de elasticidade de armazenamento E' de perda E'' de cada material e a constante de amortecimento $\tan(\delta)$.

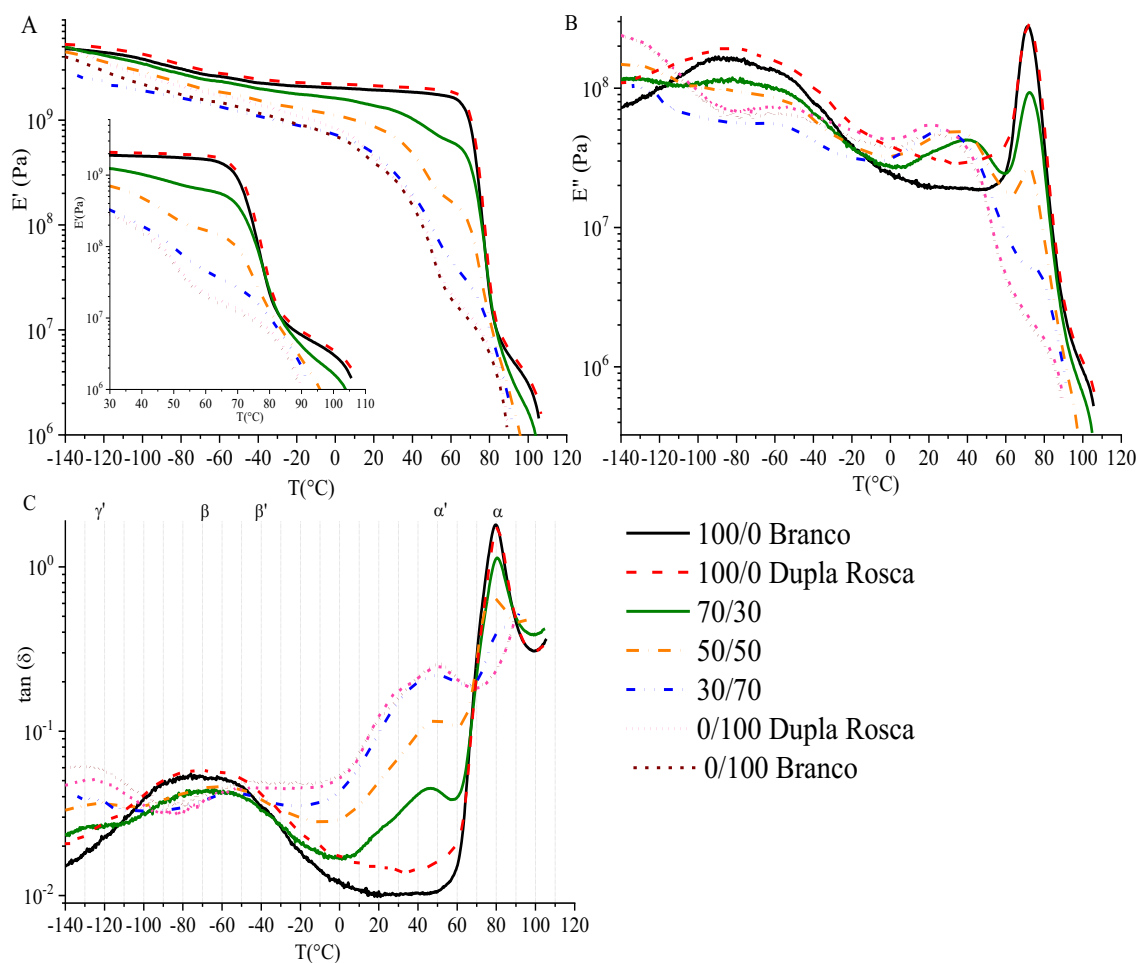


Figura 5.49 – Gráfico do módulo de elasticidade de armazenamento E' , módulo de elasticidade de perda E'' , e constante de amortecimento $\tan(\delta)$ para amostras das blendas. A – E' (Pa) x $T(^{\circ}\text{C})$; B - E'' (Pa) x $T(^{\circ}\text{C})$; C - $\tan(\delta)$ x $T(^{\circ}\text{C})$

O DMA da amostra de PETG como recebida (100/0 Branco), apresentado na figura 5.49, auxiliou em confirmações que já foram discutidas para tal material. Na figura 5.49A, na temperatura de -150°C o módulo de armazenamento do material (E') apresentou maior valor, $4,85\text{GPa}$, uma vez que este material, totalmente amorfo, encontrava-se em condições de total congelamento das cadeias poliméricas. O PET puro apresenta transições térmicas bem definidas por DMA, e algumas dessas transições são visualizadas para o seu copolímero o PETG, que é nosso objeto de estudo. Para o PET, uma transição (γ) ocorre a -270°C , uma transição (β) em -70°C ^(62,63). Essas relaxações sub-Tg's geralmente estão relacionadas a mecanismos de torção, oscilação e rotação de grupos na

cadeia do polímero, relaxações que ocorrem com menor fornecimento de energia em relação a energia necessária para alcançar a T_g do material relacionada a mobilidade dos seguimentos das cadeias poliméricas⁽²⁴⁾⁽²⁴⁾. As análises das figuras 5.49B e 5.49C, confirmam a relaxação (β) em questão devido ao amortecimento que ocorre com a elevação do módulo de perda (E'') e de $\tan(\delta)$ em torno da temperatura de -70°C com pico máximo em $-72,5^\circ\text{C}$. Essa transformação gera um efeito significativo no material deixando-o menos rígido de forma que após tal efeito ocorre uma redução no módulo de armazenamento do material (E') para 2,84GPa. Essa redução ocorre gradativamente até alcançar um valor de 1,91GPa em temperatura ambiente de 25°C . Nesse intervalo nenhuma alteração molecular é verificada. Um grande amortecimento ocorre entre $60-80^\circ\text{C}$ sendo visualizado pelo aumento no módulo de perda (E'') e de $\tan(\delta)$, e grande redução de (E') para valores de 29MPa, indicando a transformação (α), ou T_g , desse material. O maior valor de $\tan(\delta)$ ocorre para a temperatura de $79,5^\circ\text{C}$. A partir dessa temperatura visualiza-se o escoamento borrachoso do material, seguido posteriormente do seu escoamento viscoso.

A figura 5.49A, 5.49B, 5.49C, apresenta a análise de DMA do PETG após ciclo de processamento em extrusora dupla rosca (1ºCiclo térmico). Essa formulação, 100/0 dupla rosca, em comparação ao material como recebido não apresentou grandes distinções, afirmando a estabilidade do material após primeiro processamento. O formato das curvas de módulo de perda, armazenamento e da tangente de perda, são exatamente iguais para esses dois materiais diferenciando apenas na dispersão de dados para os dois ensaios. Na região do estado vítreo, a formulação 100/0 dupla rosca, apresentou módulo de armazenamento (E') de 5,21GPa em -150°C , que reduz para 2,78GPa após sua transição (β) que ocorre em torno de -74°C , e adquire o valor de 2,09GPa em temperatura ambiente de 25°C . A região do couro para este material, aparece em torno de $60-80^\circ\text{C}$, de forma que a resultante da transformação vítrea do material, que ocorre em seu máximo na temperatura de $80,7^\circ\text{C}$, reduz o módulo (E') à 24MPa, com esse valor reduzindo gradativamente até a região de fluxo viscoso. A ausência de um platô borrachoso longo para essas duas formulações confirmam o fato do PETG ser um material totalmente amorfo.

As amostras em outro extremo composicional, retratada como 0/100 Branco apresenta em sua composição apenas PE-co-AMA, como recebido. Analisando as figuras 5.49A, 5.49B e 5.49C, o comportamento do PE-co-AMA como recebido é descrito observando os módulos E' e E'' e $\tan(\delta)$. Entre -130°C e -120°C ocorre um amortecimento, caracterizado pela elevação do modulo de perda e um pico em $\tan(\delta)$ ⁽⁶⁴⁾. Alguns pesquisadores verificaram a energia de ativação relacionada a tais transformações. Acima de 100KJ/mol, essas energias estão associadas a transformação vítrea no material, e abaixo dessa energia, as transformações associadas são transformações (β'), característica de micromovimentos Brownianos de regiões amorfas e transformação (γ') referente a movimentação de grupos laterais na cadeia⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾. Aproximadamente em -128°C é visualizada para tal formulação uma transformação que acredita-se estar associada à transformação vítrea de segmentos de polietileno presentes no material. A T_g de polietilenos se encontra na faixa de -130° à -120°C , uma vez que a cadeia principal do PE-co-AMA se assemelha a cadeia de um polietileno ramificado⁽⁶⁴⁾. As referências^(49,65) mostram que essa mesma transformação em -128°C para esse material pode estar associada à transformação (γ') descrita, bem como, associada a movimentação molecular localizada de pequenos segmentos em regiões amorfas na cadeia.

A relaxação considerada como relaxação β' para esse material ocorre em temperaturas próximas à -40°C , e está relacionada ao esqueleto amorfo de hidrocarboneto que forma esse ionômero, sendo essa uma transição presente e idêntica a transição visualizada para polietilenos ramificados^(49,65).

A relaxação que ocorre em valores próximos a 51°C considerada como relaxação alfa linha (α') é a relaxação associada à desorganização dos agregados iônicos presente no material, transição vítreo-borrachosa dos mesmos, que irá se desfazer na transição ordem e desordem do cluster iônico, essa transição já foi comentada anteriormente e visualizada pela técnica de DSC, porém pode-se apresentar poucos graus de variação entre as técnicas pois tal transição depende da frequência estudada no DMA^(44,49,65-67). Portanto, a presença de relaxações β' e α' para esse material indicam que há uma separação entre as regiões formadas por agregados iônicos internamente no material, e o seu esqueleto de polietileno^(65,66).

Essa série de transições relatadas pode, e vem sendo exploradas por outros autores visando também aplicações para materiais com memória de forma nesses ionômeros⁽⁶⁵⁾. Ainda observando-se o comportamento mecânico do PE-co-AMA, as sequências de relaxações já comentadas conforme se eleva a temperatura do sistema, geram uma queda gradativa no comportamento de E' do material, a partir de um valor de 4,21 GPa à -150°C a um valor de 3,33GPa, após a primeira relaxação (γ'), de 1,16GPa após a segunda relaxação (β'), e de 42 MPa após a relaxação relacionada a transição ordem e desordem do cluster. O formato da curva 5.49A, sugere uma pequena região do couro após a primeira transição (γ'), na figura 5.49C, que gera um platô borrachoso, figura 5.49A, que se estende ao longo da transição (β') na figura 5.49C. Observando ainda concomitantemente as figuras 5.49A e 5.49C, com a transição (α'), o que se observa é uma grande queda no módulo E' dessa região sugerindo um escoamento borrachoso, seguido de um escoamento viscoso iniciado em 80°C , quando a $\tan(\delta)$ começa a se elevar novamente em sua maior intensidade iniciando a fusão dos cristais menos perfeitos presentes no ionômero.

Mais uma vez, o comportamento do gráfico referente a curva 5.49A, 5.49B, 5.49C, 0/100 Dupla rosca, que apresenta a mesma análise para o PE-co-AMA, porém após 1 ciclo de processamento, é idêntico.

Em relação ao material como recebido poucos graus distinguem as temperaturas que ocorrem as transformações, sendo resumidos na tabela 5.17. Esse fato demonstra a perfeita integridade do material mesmo após alguns ciclos térmicos.

Após a análise dos materiais puros, fica mais intuitiva a análise das blendas poliméricas. As figuras 5.49A, 5.49B e 5.49C apresentam a análise dinâmico mecânica para a blenda 70/30 finalizando o diagnóstico da blenda obtida já comentado nas análises anteriores. Essa formulação apresenta todas as transições que já foram apresentadas para os materiais puros separadamente. Na temperatura de -140°C , o módulo de armazenamento obtido de 5,05GPa é muito próximo ao módulo das análises do PETG puro, entretanto a transição γ' visualizada para o PE-co-AMA em $\sim -128^{\circ}\text{C}$ também aparece na mesma faixa de

temperatura gerando um pequeno amortecimento na blenda visualizando-se um pico em E'' e $\tan(\delta)$.

Esse amortecimento reduz E' para 4,39GPa. Esse fenômeno é pequeno em termos de intensidade do pico analisado se observamos logo em sequência na temperatura de -67°C o amortecimento (β) referente ao PETG puro aumentou em média 5°C em relação ao material puro. Esse aumento na temperatura da transição pode estar associado a restrição imposta a movimentações dos grupos laterais pela presença do PE-co-AMA, sendo necessário maior energia para que ela ocorra. Essa alteração molecular leva o módulo E' para valores próximos a 2,41GPa.

Importante notar que a transição β' não é percebida na proporção 70/30 já que há pouco conteúdo de PE-co-AMA disperso numa matriz de PETG, não sendo capaz, portanto, de mostrar as mudanças relacionadas ao esqueleto amorfo do PE-co-AMA. Após essa transição, se visualiza um primeiro platô borrachoso. A transição ordem-desordem do cluster, T_i , é visualizada na sequência pelo aumento de $\tan(\delta)$ em $47,8^{\circ}\text{C}$, confirmando a presença de tais organizações moleculares na blenda e ainda sua imiscibilidade. Tal transição reduz E' para um valor de 834MPa gerando um segundo pequeno platô borrachoso que se estende um pouco mais se comparado a queda de modo sequencial que ocorre para o PE-co-AMA puro após essa transição, figura 5.49A. Isso devido ao efeito rígido que a cadeia molecular de PETG ainda exerce sobre o sistema até tal temperatura, uma vez que a transição α , ou T_g do PETG só ocorre na temperatura de $80,9^{\circ}\text{C}$. Após tal transformação a região do couro é visualizada com grandes quedas no módulo E' do material seguido de um escoamento viscoso. Uma pequena fusão dos cristalitos referentes a pequena quantidade de PE-co-AMA no sistema começa a ocorrer discretamente na temperatura de 94°C que é interrompida pelo término do ensaio. Esse material apresenta curva de E' com módulos mais elevados e deslocados para temperaturas mais altas devido ao comportamento mais rígido do PETG.

A blenda 50/50, que apresentou resultados promissores quanto à dispersão das fases no sistema e quanto características mecânicas e de autorreparo é analisada nas mesmas figuras 5.49A, 5.49B e 5.49C. A curva de E' para essa proporção, figura 5.49A, situa-se

entre as curvas dos materiais puros como esperado, entretanto sem obedecer a regra das misturas ideais, gráfico em zoom na figura 5.49A. Essa composição, apresenta novamente todas as transições já discutidas para a blenda 70/30 sendo elas a transição γ' , β , α' e α respectivamente nas temperaturas de -126° , -66°C , $49,9^\circ\text{C}$ e 79°C . Além disso, o início da fusão dos cristalitos referentes ao PE-co-AMA é observado em 91°C . Dessa forma, essa blenda também se apresenta imiscível, principalmente pela visualização de dois platôs borrachosos, um que se estende até aproximadamente 19°C quando dá se início a transição α' e outro que se estende após essa transição e até a transição α , no intervalo aproximado de $55-67^\circ\text{C}$. O módulo de elasticidade de armazenamento E' , é medido nesses intervalos como $4,28\text{GPa}$ à -150°C , $3,86\text{GPa}$ após a transição γ' , $1,95\text{GPa}$ após β , 261MPa após α' e 15MPa após α .

A última blenda analisada referente às mesmas figuras, 5.49A, 5.49B e 5.49C é a de composição 30/70. Nessa composição, onde majoritariamente há a presença de PE-co-AMA, o comportamento se assemelha bastante ao comportamento da formulação 0/100. Importante notar que para esse material, a transição β referente a mobilidade de seguimentos laterais na cadeia de PETG não é observada, devido à pouca quantidade desse material no sistema e as restrições impostas a tal movimentação pela presença de PE-co-AMA. Em contrapartida, a transição β' apresentada para o PE-co-AMA puro é visualizada nessa análise bem como a transição vítrea do PETG (α). Respectivamente as transições apresentadas na curva, γ' , β' , α' e α ocorrem nas temperaturas de -129°C , -49°C , 50°C , 81°C e, além disso, o início da fusão dos cristalitos no PE-co-AMA ocorre na temperatura de 90°C . Importante constatação é que o módulo E' para essa formulação aparece inicialmente menor que todas as formulações estudadas inclusive para o PE-co-AMA puro sendo aproximadamente de $2,53\text{GPa}$. Esse fato pode estar associado à uma menor fração de agregados iônicos no material ou por uma má interação entre as fases nessa temperatura a ponto de reduzir inicialmente sua resistência mecânica. Entretanto, para essa formulação, o primeiro platô borrachoso é longo, e após a transformação β' o módulo E' passa a ser maior, que o mesmo módulo em comparação ao material puro 0/100 branco, de forma que na temperatura ambiente, 25°C , zoom no gráfico 5.49A. Na temperatura de 30°C , o módulo E' para a proporção 30/70 é de 397MPa , maior que os 335MPa para o material 0/100 Branco mostrando que o uso do PETG pode melhorar as

propriedades mecânicas do PE-co-AMA em temperaturas mais elevadas. O segundo platô borrachoso para a blenda 30/70 ocorre mantendo o E' próximo de 88MPa, após a transição α' , e em sequência o escoamento viscoso ocorre juntamente com o escoamento final. Todas as transições importantes citadas são resumidas na tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Temperaturas e Módulos de armazenamento para transições visualizadas no DMA

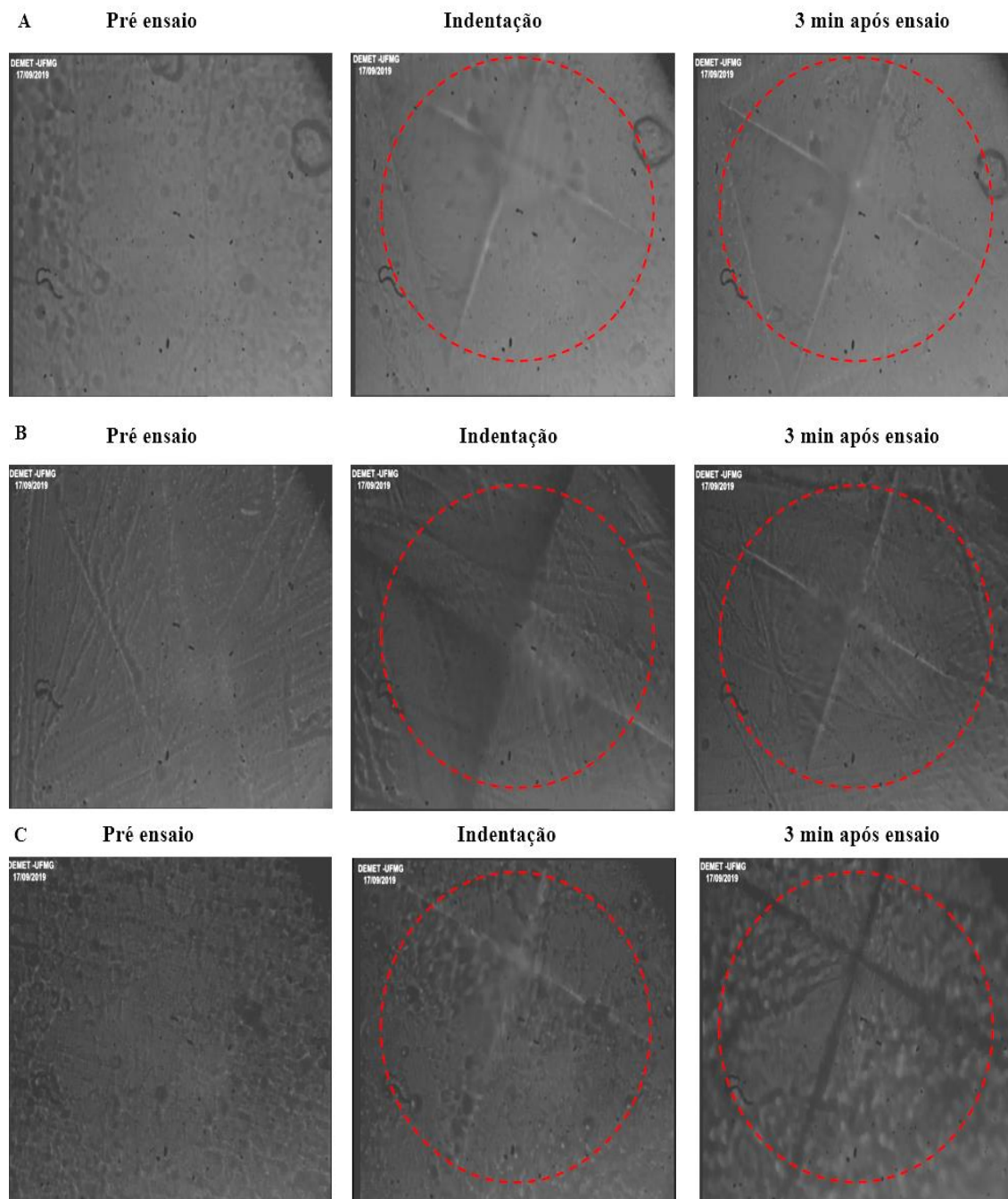
Composições	Transições									
	γ'		β		β'		α'		α	
	T(°C)	E' (GPa)	T(°C)	E' (GPa)	T(°C)	E' (GPa)	T(°C)	E' (MPa)	T(°C)	E' (MPa)
100/0 Branco	-	-	-72,5	2,84	-	-	-	-	79,5	29
100/0 Dupla Rosca	-	-	-74	2,78	-	-	-	-	80,7	24
70/30	-128	4,39	-67	2,41	-	-	47,8	834	80,9	19
50/50	-126	3,86	-66	1,95	-	-	49,9	261	79,0	15
30/70	-129	2,47	-	-	-49	1,19	51	88	81	7,9
0/100 Dupla Rosca	-126	3,98	-	-	-39	1,35	51	44	-	-
0/100 Branco	-128	3,33	-	-	-40	1,16	51	42	-	-

O acréscimo de PE-co-AMA no PETG reduz de maneira geral as propriedades mecânicas do material em temperaturas mais elevadas como pode ser visualizado na tabela 5.17, entretanto sugere-se que o acréscimo de PE-co-AMA no sistema, introduzindo várias transições sub-Tg's pode ter alterado positivamente a resistência ao impacto do sistema em comparação ao PETG puro, necessitando mais estudos nessa área. De forma contrária, o PETG pode ser usado como reforço às propriedades mecânicas do PE-co-AMA puro em temperaturas maiores que a temperatura ambiente 25°C.

5.8 ANÁLISES DE AUTORREPARO

Para verificação do autorreparo nas blendas poliméricas e nos materiais puros estudados é apresentada a figura 5.50 com o desenvolvimento do dano nos materiais em análise.

A figura 5.50A é referente ao material 100-0 Branco, ou seja 100% de PETG como recebido. Sequencialmente, as figuras 5.50B, 5.50C, 5.50D se referem respectivamente as blendas 70/30, 50/50 e 30/70. A última figura, 5.50E, se refere ao PE-co-AMA como recebido ou ao PE-co-AMA em 100% de peso. O círculo pontilhado em vermelho marca em cada figura a área do dano criado realçando o mesmo.



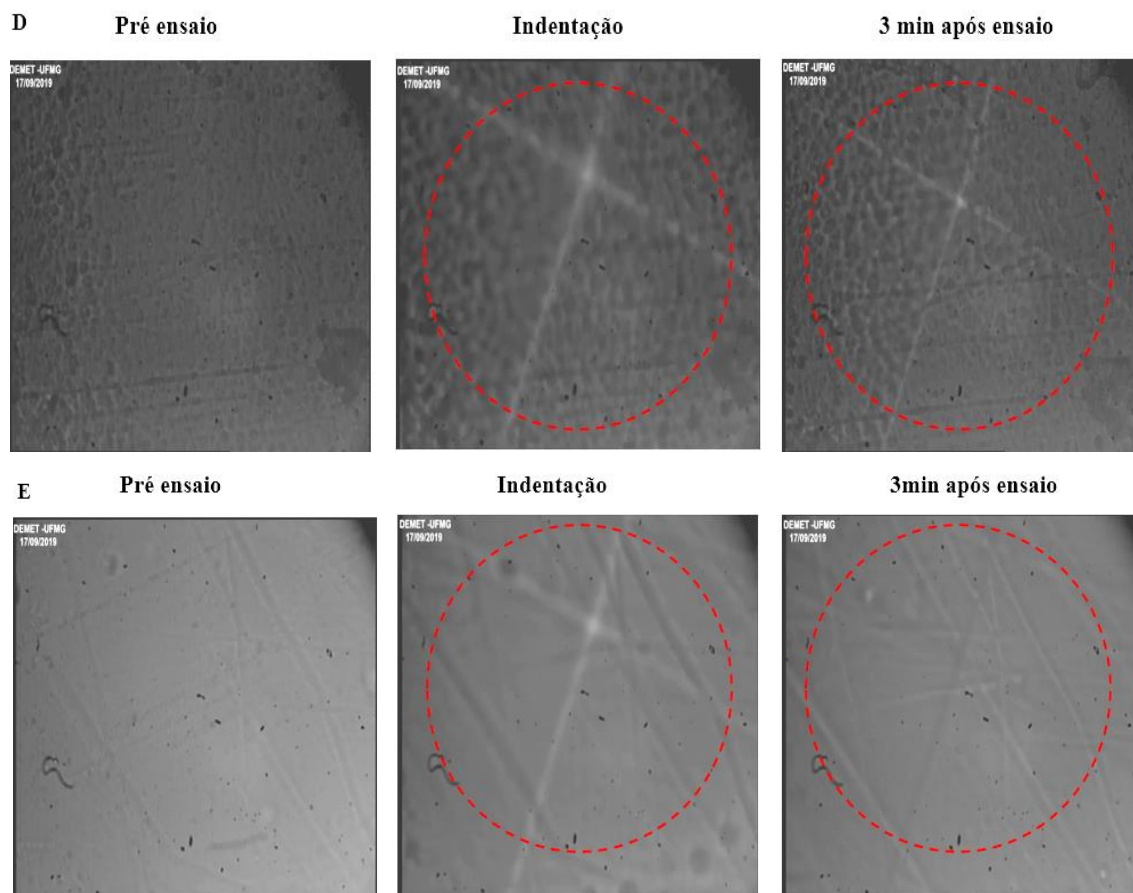


Figura 5.50 – Desenvolvimento dos defeitos gerados nos filmes poliméricos através da microdureza Vickers. A– 3 estágios de autorreparo (100/0 Branco); B - 3 estágios de autorreparo (70/30); C - 3 estágios de autorreparo (50/50); D - 3 estágios de autorreparo (30/70); E - 3 estágios de autorreparo (0/100 Branco)

Não foi relatado em nenhuma referência bibliográfica qualquer condição de autorreparo para o PETG puro sem qualquer modificação química ou como blends^(17,34,66). Dessa forma era de se esperar que não fosse visualizado nenhuma recuperação ao dano produzido pela indentação no material. Observando-se portanto a figura 5.50A, que apresenta o PETG puro (100/0), o acompanhamento do dano imediatamente após a indentação e 3 minutos depois, não denotou nenhuma alteração que indicasse autorreparo neste material.

No outro extremo composicional é possível perceber na figura 5.50E o comportamento intrínseco de autorreparo do material PE-co-AMA puro,^(5,46,47,71) uma vez que o dano

gerado foi após 3 minutos, totalmente recuperado. O dano, nessa amostra, que apresentava um contraste claro, foi escurecido e sumiu por completo o que sugere que a movimentação do PE-co-AMA para a região danificada e posterior preenchimento do dano pelo material escurece a região.

A figura 5.50B apresenta 3 estágios distintos a blenda 70/30. Possuindo 30% em peso de PE-co-AMA, este material demonstrou uma recuperação ao dano induzido de forma que, visualmente, 3 minutos após o ensaio, é possível verificar uma redução no comprimento e na largura das ranhuras produzidas no material.

A blenda 50/50 apresentou entre as blendas a resposta mais significativa de autorreparo. 3 minutos após o ensaio, o dano, que era claro, tornou-se escuro, indicando a cicatrização do dano. Essa mudança de contraste no defeito produzido e indicado pela imagem 3 minutos após o dano pode ser indicativa para a alteração do material na região danificada, isto é, a região pode ter sido ocupada posteriormente por PE-co-AMA como ocorrido para o material puro na figura 5.50E ou PETG (arrastado pelo PE-co-AMA) deixando uma espécie de cicatrização como ocorre com organismos vivos⁽²¹⁾. Comparativamente, essa proporção obteve visualmente nas análises de MEV a característica de melhor dispersão, e mais regular e mais fina distribuição entre os componentes da blenda de forma que o comportamento geral do material têm se mostrado mais contínuo e parecido com o PE-co-AMA puro.

A figura 5.50D apresenta três estágios do material 30/70 (70% em peso de PE-co-AMA). Imediatamente após danificado a imagem mostra um dano grande em comprimento e largura que 3 minutos depois se apresenta bastante afilado em relação ao momento que foi criado. Há, portanto um grande indicativo de cura do material, porém menor que aquele demonstrado para a blenda 50/50. A blenda 30/70 apresentou grande segregação entre as fases componentes do sistema de forma que o PE-co-AMA bastante segregado no sistema pode não ter sido capaz de induzir um comportamento geral de autorreparo na blenda, apesar de o mesmo ter sido visualizado pontualmente na amostra. De fato, parece que não somente a concentração do material que contém capacidade de autorreparo é

suficiente para conduzir o material totalmente a um autorreparo intrínseco, é necessário também uma boa relação interfacial entre os materiais e boa dispersão entre eles.

A cinética de recuperação dos defeitos, bem como a regressão matemática apresentada para cada blenda é mostrada na figura 5.51. A cinética de recuperação foi definida a partir de instantâneos retirados das filmagens de cada blenda a cada 6s após o desenvolvimento do dano. Dessa forma, durante 1 minuto, foram adquiridos para cada blenda 10 pontos referentes ao desenvolvimento do tamanho do dano. O tamanho de cada dano foi medido pelo software ImageJ, através de várias medidas das dimensões danificadas e pela aquisição da média dessas medidas. A razão entre as medidas forneceu o tamanho percentual do dano ao longo do tempo em segundo.

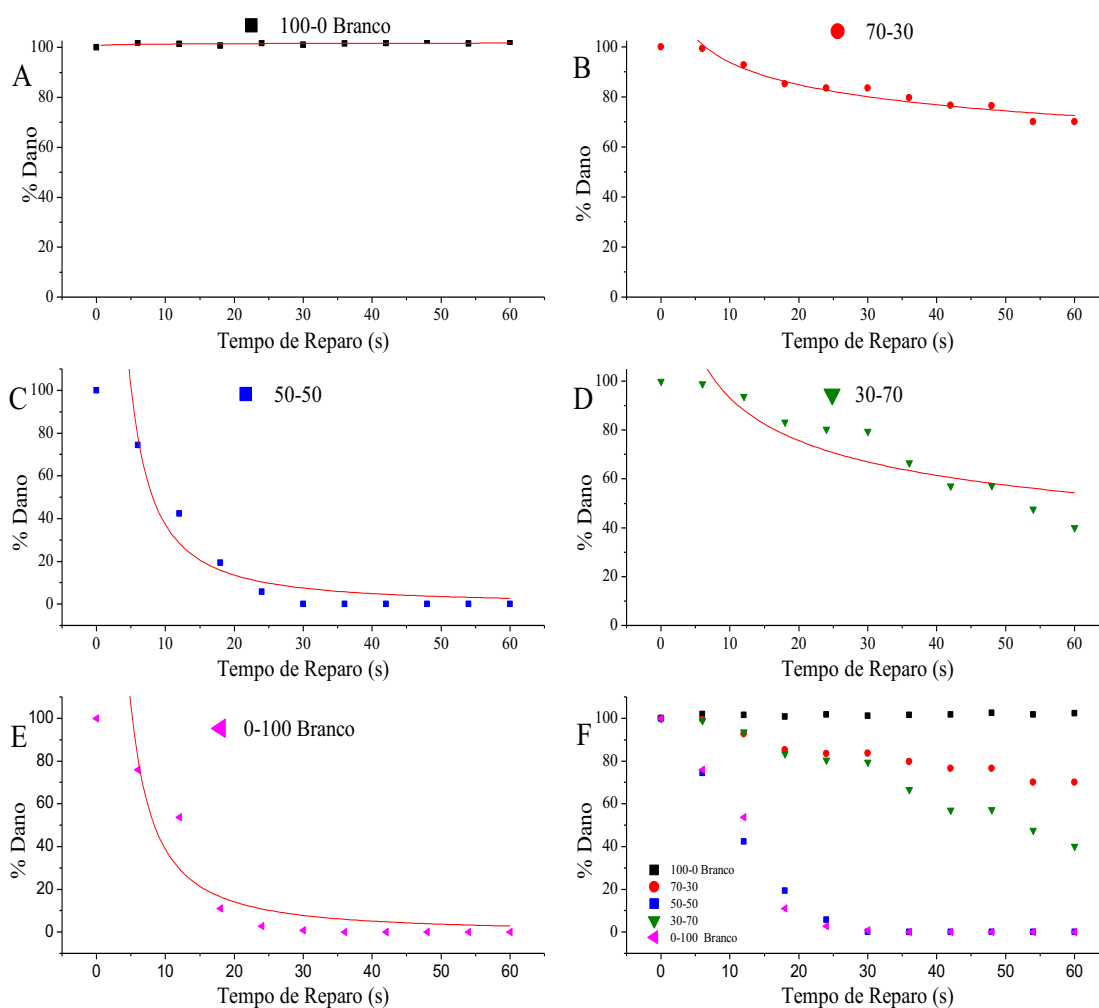


Figura 5.51– Cinética de recuperação do dano criado nas proporções. A – 100/0 Branco; B – 70/30; C – 50/50; D – 30/70; E – 0/100 Branco.

Como já discutido, o PETG, figura 5.50A, não apresentou nenhum sinal de recuperação ao longo de 60 segundos de forma que o tamanho relativo do dano criado à esse material permaneceu 100% durante toda análise.

A partir da inserção de PE-co-AMA na blenda, fica claro o seu poder de autorreparo uma vez que a blenda 70/30, 5.50B, apresentou após 60 segundos uma regeneração de aproximadamente 30% do dano. Para a blenda 50/50, figura 5.50C, como discutido, após 60 segundos de análise o tamanho do dano gerado reduziu para 0 assim como o comportamento esperado e visualizado para o PE-co-AMA puro na análise da figura 5.50E. O maior incremento de PE-co-AMA no sistema, na blenda 30-70 mostrada na figura 5.50D, encontrou-se a segunda melhor condição de reparo, onde o dano reduziu seu tamanho em 60%. A figura 5.50F compara na mesma análise a condição de reparo dos materiais no sistema.

A tabela 5.18 mostra os ajustes matemáticos obtidos a partir das curvas de cinética de autorreparo das composições

Tabela 5.18 - Ajustes matemáticos obtidos a partir das curvas de cinética de autorreparo das composições.

Composições	Ajuste R ²	Equação ($y = a \cdot x^b$)	
		Valor de a	Valor de b
100/0 Branco	-0,02712	100,98982 ± 0,79808	0,00205 ± 0,00234
70 – 30	0,93811	130,58127 ± 5,01933	-0,14345 ± 0,01186
50 – 50	0,92462	1036,66637 ± 417,90843	-1,44613 ± 0,20121
30 – 70	0,78007	185,68069 ± 29,14057	-0,29952 ± 0,05114
0/100 Branco	0,85879	1080,7025 ± 621,02322	-1,44705 ± 0,28688

Todas as curvas foram ajustadas em equações de potência, com o objetivo de descrever os mecanismos que podem estar associados ao comportamento de autorreparo observado, como os relacionados a comportamentos difusivos ou reptitavos. Valores do expoente b próximos a $\frac{1}{2}$ podem indicar um tipo de difusão fickiana⁽²⁴⁾. No entanto, nenhum valor de b relatado na Tabela 5.18 para as diferentes misturas foi próximo de $\frac{1}{2}$. Assim, outros fatores além da difusão devem ser considerados para esse comportamento não-fickiano

para descrever a cinética de autorreparo. Isso incluiria um efeito sinérgico entre a força motriz de reordenação dos aglomerados iônicos presentes no PE-co-AMA e a reptação de cadeias.

6. CONCLUSÕES

Blendas poliméricas autorreparáveis compostas por PE-co-AMA e PETG foram preparadas em diversas proporções via processo de fusão. A forma de fabricação via métodos industriais por fusão corriqueiros, possibilitou o direcionamento desses materiais autorreparáveis em escala industrial para aplicações como filamentos para impressão 3D FDM. Em sequência foi possível produzir corpos de prova por tal técnica com os filamentos e avaliar a impressão desses filamentos bem como o processo de impressão 3D parametrizando o mesmo. Através da análise dos materiais, foram observadas transições específicas de cada componente da blenda mantendo ainda a presença de clusters iônicos e demonstrando a necessidade do envelhecimento nesses materiais para que houvesse rearranjo molecular. A introdução de PETG no sistema permitiu alterações na cristalização e cristalinidade do PE-co-AMA e pode ter participado na interação dos cluster iônicos naturalmente presentes em apenas no ionômero. As blendas formadas apresentaram imiscibilidade em todas as proporções estudadas, como foi observado nas micrografias eletrônicas e nos resultados das análises dinâmico mecânicas, entretanto medidas reológicas mostraram que ambos materiais apresentaram interface compatibilizada pelo aumento das suas interações no estado fundido em detrimento ao comportamento dos materiais puros. A presença de diversos amortecimentos no sistema observados pelas análises dinâmico mecânicas sugerem ainda a possibilidade de aplicações futuras como materiais responsivos e com memória de forma. A adição de PETG num sistema composto apenas por PE-co-AMA elevou as propriedades mecânicas do material em temperatura ambiente. Todas as blendas apresentaram condições de autorreparo intrínseco sem qualquer necessidade de estímulo externo posterior de modo que a blenda 70/30 recuperou 30% do dano causado, a 50/50, 100% do dano causado e a 30/70, 60% do dano causado mostrando haver uma proporção ótima para condição de autorreparo entre os materiais e que o estado de dispersão entre as fases componentes no sistema influencia no processo de recuperação da estrutura como um todo. Finalmente, nenhum modelo matemático-cinético difusional foi adequado ao processo de autorreparo comprovando que a recuperação do dano nesses materiais não é regida apenas pela difusão das cadeias de PE-co-AMA para a região danificada e sim pela força motriz de rearranjo dos clusters iônicos desfeitos no momento do dano e reordenado

após a o dano causado. Em relação a parametrização do processo de impressão 3D FDM e aplicação dos materiais de forma direta nesse processo, conclui-se que o material pode passar por vários ciclos térmicos sem perder suas propriedades, necessitando de um período de envelhecimento para reordenamento dos clusters iônicos na peça impressa. As blendas produzidas melhoraram a adesão das peças impressas com a mesa de impressão bem como geraram filamentos com maior ductilidade e menos quebradiços. Os filamentos produzidos apresentaram também grande estabilidade dimensional. Foi possível obter as faixas de velocidades capazes de imprimir as peças via FDM para cada blenda produzida e material utilizado na impressora 3D analisada bem como a temperatura ótima e comum à impressão de todos os materiais, o que permitiu correlacionar o processo de impressão 3D FDM com análises reológicas. As peças impressas produzidas a fim de realçar a fragilidade da técnica, peças DC, foram testadas ortogonalmente à direção de impressão, elas apresentaram melhoria da adesão entre as camadas em todas as proporções das blendas, uma vez que de forma geral elevaram suas propriedades mecânicas sob esforço de tração. Além disso, as análises morfológicas corroboraram para a afirmação do aumento da adesão entre as camadas das peças impressas a partir da incorporação de PE-co-AMA em PETG puro, uma vez que a introdução desse material no sistema fez com que os defeitos e descontinuidades entre camadas reduzissem drasticamente. Além disso, a presença de PE-co-AMA alterou reologicamente o sistema em estudo para cada proporção da blenda polimérica em relação aos materiais puros, o que possibilitou parametrizar o processo de impressão 3D FDM de forma que fosse possível prever a capacidade do material em ser impresso ou não por um tipo de impressora, através do conhecimento dos parâmetros da mesma e algumas propriedades do material, antes mesmo de testá-lo diretamente no equipamento. O material apresentou autorreparo, entretanto é necessário maior aprofundamento na verificação do autorreparo da peça impressa pelo material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas dúvidas surgiram durante a execução do projeto de forma que tais dúvidas podem ser sanadas se futuramente forem realizados alguns testes específicos. As peças produzidas por impressão 3D, apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas, entretanto, não ficou esclarecido se as peças impressas apresentarão autorreparo após danos causados, apesar de comprovado que o material possui autorreparo. Sugere-se portanto, o desenvolvimento de um ensaio personalizado que simule ou crie danos às peças impressas e avalie posteriormente o autorreparo da peça impressa.

Vale também verificar a possibilidade de realizar-se análises em reômetro capilar, avaliando o comportamento das blendas produzidas em elevadas taxas de cisalhamento, acima de 100s^{-1} , taxas que, foram definidas nesse trabalho através de extrapolação matemática. Dessa forma seria possível validar a parametrização reológica realizada. Ainda em relação a caracterização intrínseca da blenda, sugere-se a realização de ensaios mecânicos utilizando peças injetadas das blendas poliméricas, a fim de que se minimize os efeitos do processamento nas propriedades mecânicas obtidas na verificação das propriedades mecânicas intrínsecas às blendas.

Foi relatado para o ionômero em questão, a capacidade de realizar autorreparo em impactos balísticos^(6,21,46,47), dessa forma, essa capacidade pode ser investigada para esse material a partir da realização futura de ensaios de impactos balísticos para a verificação dessa condição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) NGO, T. D. et al. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. **Composites part b: Engineering**, Fevereiro 2018. 1-79.
- (2) BALLETTI, C.; BALLARIN, M.; GUERRA., F. 3D printing: State of the art and future perspectives. **Journal of cultural heritage**, Veneza, 17 Fevereiro 2017. 1-11.
- (3) STANSBURYA, J. W.; IDACAVAGE., M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. **Dental Materials**, Colorado, 2016. 54-64.
- (4) WANG, X. et al. 3D Printing of Polymer Matrix Composites: A Review and Prospective. **Composites part b: Engineering**, Orlando, 14 Novembro 2016. 1-51.
- (5) HERBST, F. et al. Self-Healing Polymers via Supramolecular forces. **Macromolecular Journals**, 2013. 203-220.
- (6) KALISTA JR, S. J. **Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture**. Virgínia: [s.n.], 2003.
- (7) DUPONT™. **SURLYN® FOR POLYMER MODIFICATION**, 2018. Disponível em: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/uses-and-applications/surlyn-polymer-modification.html>>. Acesso em: 29 Julho 2018.
- (8) VARLEY, R. J.; SHEN, S.; ZWAAG., S. V. D. The effect of cluster plasticisation on the self healing behaviour of ionomers. **Polymer**, 51, Janeiro 2010. 679-686.
- (9) CHENG, G. Z. et al. 3D Printing and 3D Slicer – Powerful Tools in Understanding and Treating Structural Lung Disease. **Chest**, 2016.
- (10) MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 25 Fevereiro 2015.
- (11) STRATASYS. **Stratasys**, 2018. Disponível em: <http://www.stratasys.com/br/materiais>>. Acesso em: 24 Julho 2018.
- (12) SZYKIEDANS, K.; CREDO, W.; OSIŃSKI., D. Selected mechanical properties of PETG 3-D prints. **Procedia Engineering**, Varsóvia, 177, 2017. 455 – 461.

- (13) MIAO, S. et al. 4D printing of polymeric materials for tissue and organ regeneration. **Materials Today**, v. 00, n. 00, Julho 2017.
- (14) TURNER, S. R. Development of Amorphous Copolyesters Based on 1,4-Cyclohexanedimethanol. **Wiley InterScience**, Tennessee, Agosto 2004.
- (15) JIAN, W.-R. et al. Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride. **Materials & Design**, 59, 22 Março 2014. 524–531.
- (16) YUA, Z.-Z. et al. On compatibilization and toughening of a copolyester with a maleated thermoplastic elastomer. **Polymer**, v. 43, p. 6993–7001, 2002.
- (17) CHEN, T.; ZHANG, W.; ZHANG, J. Alkali resistance of poly(ethylene terephthalate)(PET) and poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG) copolyesters: the role of composition. **Polymer Degradation and Stability**, 8 Junho 2015. 1-46.
- (18) ZHANG, X. et al. The effect of interfacial adhesion on the impact strength of immiscible PP/PETG blends compatibilized with triblock copolymers. **Polymer**, v. 50, p. 4737–4744, 2009.
- (19) EASTMAN™. **Eastar Copolyester GN001, Natural Data Sheet**, 2007. Disponível em:
<<http://www.activas.com.br/downloads/especialidades/copoliester/GN001.pdf>>.
Acesso em: 30 Julho 2018.
- (20) HWANG, S. W. et al. Grafting Maleic Anhydride onto EVA and Effect on the Physical and Rheological Properties of PETG/EVA-g-MAH Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2732–2739, 2012.
- (21) BINDER, W. H. **Self-Healing Polymers From Principles to Applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.
- (22) YANG, Y.; DING, X.; URBAN, M. W. Chemical and physical aspects of self-healing materials. **Progress in polymer science**, 50, 22 Junho 2015. 34-59.
- (23) BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- (24) PERLING, L. H. **INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE**. 4ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

- (25) SHARMA., K. R. **Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible polymerization**. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- (26) HUANG, J.-W. et al. Morphology, melting behavior, and non-isothermal crystallization of poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-co-methacrylic acid) blends. **Thermochimica Acta**, 16 Setembro 2007. 48-58.
- (27) ZOLALI, A. M.; FAVIS, B. D. Toughening of Cocontinuous Polylactide/Polyethylene Blends via an Interfacially Percolated Intermediate Phase. **Macromolecules**, Montreal, 51, 2018. 3572-3581.
- (28) MAURIZIO, P. et al. Novel system with damage initiated autonomous healing property based on heterogeneous blends of ethylene-methacrylic acid ionomer. **Materials Letters**, Brescia, n. 65, 07 Maio 2011. 2107–2110.
- (29) GARCÍA-HUETE, N. et al. Effect of the blend ratio on the shape memory and self-healing behaviour of ionomer-polycyclooctene crosslinked polymer blends. **European Polymer Journal**, Bilbao, 2017.
- (30) PAPADOPOULOU, C. P.; KALFOGLOU., N. K. Bends of an amorphous copolyester with poly(butylene terephthalate). **European Polymer Journal**, Patra, 33, n. 2, 1995. 191-197.
- (31) WILEY. **Processing and Finishing of Polymeric Materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., v. II, 2011.
- (32) MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of polymer processing**. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 1977. 540 p.
- (33) BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2ª. ed. São Carlos: edUFSCAR, 2005.
- (34) KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S. Compatibility of blends of poly(ethylene terephthalate) with the ionomer of ethylene-methacrylic acid copolymer. **European Polymer Journal** , 30, 1994. 933-939.
- (35) KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S.; SOTIROPOULOU, D. D. Compatibilization of blends of poly(ethylene terephthalate) and linear low density polyethylene with the ionomer of poly(ethylene-co-methacrylic acid). **Polymer**, 35, 1994. 3624-3630.
- (36) MIWA, Y. et al. The effects of local glass transition temperatures of ionic core-shell structures on the tensile behavior of sodium-neutralized poly(ethylene-co-

- methacrylic acid) ionomer/lauric acid blends. **Polymer**, v. 148, p. 303-309, 19 Junho 2018.
- (37) DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt Rheology and its role in plastics processing theory and applications**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- (38) HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials**. Polymer Rheology. ed. Nova York: Oxford University Press, Inc., v. 1, 2007.
- (39) CALAFEL, M. I. et al. Tuning the viscoelastic features required for 3D printing of PVC-acrylate copolymers obtained by single electron transfer-degenerative chain transfer living radical polymerization (SET-DTLRP). **eXPRESS Polymer Letters**, v. 12, n. 8, p. 824–835, Maio 2018.
- (40) COSTA, L. C. et al. Rheological approach for an additive manufacturing printer based on material extrusion. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, p. 1-12, August 2019.
- (41) TOMKOVIC, T.; MITSOULIS, E.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Contraction Flow of Ionomers. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, Abril 2018.
- (42) NISHIO, M. et al. Rheological properties of ethylene ionomer neutralized with binary metal cation. **Polymer**, v. 46, p. 261–266, 2005.
- (43) LEVENHAGEN, N. P.; DADMUN, M. D. Interlayer diffusion of surface segregating additives to improve the isotropy of fused deposition modeling products. **Polymer**, v. 152, p. 35-41, 2018.
- (44) DUPONT Packaging & Industrial Polymers. **Surlyn® 8940 resins Product Data Sheet**, p. 1-3, 2015. Disponível em: <<http://surlyn.dupont.com>>.
- (45) DUPONT™ Surlyn® Extrusion Guide. **DuPont™ Surlyn®**. Disponível em: <<http://surlyn.dupont.com>>. Acesso em: Julho 2018.
- (46) KALISTA JR, S. J.; WARD, T.. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. **Journal of Royal Society**, 4, 2007. 405-411.
- (47) KALISTA, JR, J.; PFLUG, R.; VARLEY,. Effect of ionic content on ballistic self-healing in EMAA copolymers and ionomers. **Polymer Chemistry**, 4, 4 Março 2013. 4910–4926.
- (48) HIGUITA, G. D. G. **Morfologia de ionômero E/MMA-NA+ propostas por técnicas termo-ópticas**. São Carlos: [s.n.], 2017.

- (49) WAKABAYASHI, K.; REGISTER, R. A. Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers. **Macromolecules**, 39, 2006. 1079-1086.
- (50) ZENG, X. et al. Structure and properties of ionomers based on ethylene-co-methacrylic acid copolymer (EMAA). **Materials Science Research International**, 5, 1999. 28-32.
- (51) REYNOLDS, P. J. **A Surlyn® Ionomer as a Self-Healing and Self-Sensing Composite**. Birmingham: University of Birmingham, 2011. 1-192 p.
- (52) WANG, M. et al. Investigation of Water Diffusion in Low-Density Polyethylene by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Two-Dimensional Correlation Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2011. 6447–6454.
- (53) LING, S. et al. Structural determination of protein-based polymer blends with a promising tool: combination of FTIR and STXM spectroscopic imaging. **Phys.Chem.Chem.Phys**, 25 Fevereiro 2014.
- (54) PAUN, I. A. et al. Thin films of polymer blends deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation: Effects of blending ratios. **Applied Surface Science**, 2011. 5259–5264.
- (55) ROMÃO, W. et al. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, n. 2, 2009. 121-132.
- (56) ERBETTA, C. D. C. et al. Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures. **Materials Sciences and Applications**, 5, 2014. 923-931.
- (57) VORONTSOV, S. **Rheology of ionomers**. Akron: [s.n.], 2015.
- (58) WEISS, R. A.; ZHAO, H. Rheological behavior of oligomeric ionomers. **Journal of Rheology**, 54, n. 191, 2009.
- (59) STREET, D. P. et al. Self-Complementary Multiple Hydrogen-Bonding Additives Enhance Thermomechanical Properties of 3D-Printed PMMA Structures. **Macromolecules**, 1 Julho 2019.

- (60) ZHANG, C. et al. Influences of viscosity ratio and processing conditions on the formation of highly-oriented ribbons in polymer blends by tape extrusion. **Industrial and engineering chemistry research**, 2015, 1-24.
- (61) YEE., M. Estudo do comportamento reológico da mistura PMMA/PS compatibilizada ou não. PhD Thesis, São Carlos: [s.n.], 2008, 1-153.
- (62) AYAD, E. et al. Effect of Viscosity Ratio of Two Immiscible Polymers on Morphology in Bicomponent Melt Spinning Fibers. **Advances in Polymer Technology.**, 2016, 0, 0, 21772-21780.
- (63) YAO, X. et al. Poly(ethylene terephthalate)/Attapulgite Nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 2008, 110, 1–146
- (64) BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares**. São Carlos: [s.n.], 2008. 192 p.
- (65) FALL, R. **Puncture Reversal of Ethylene Ionomers – Mechanistic Studies**. Blacksburg: [s.n.], 2001. 72 p.
- (66) TACHINO, H. et al. Dynamic Mechanical Relaxations of Ethylene Ionomers. **Macromolecules**, 26, 2 Novembro 1992. 752-757.
- (67) LU, L.; LI, G. One-way multi-shape memory effect and tunable two-way shape memory two-way shape memory. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 8, Maio 2016. 14812–14823.
- (68) ASHBY, V. S. et al. Supramolecular engineering polyesters: endgroup functionalization of glycol modified PET with ureidopyrimidinone. **Polymer Chemistry**, October 2016. 6744–6751.
- (69) DUPAIX, R. B.; , M. C. B. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). **Polymer**, 46, 31 March 2005. 4827–4838.
- (70) SEO, K. H. et al. Grafting Maleic Anhydride onto EVA and Effect on the Physical and Rheological Properties of PETG/EVA-g-MAH Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, 125, 30 January 2012. 2732–2739.
- (71) FU, Q. et al. The effect of interfacial adhesion on the impact strength of immiscible PP/PETG blends compatibilized with triblock copolymers. **Polymer**, 50, 2009. 4737–4744.

(72) GORDON, K. L. et al. **Engineering Polymer Blends for Impact Damage Mitigation**. Virginia: NASA/TM, 2016.