

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA POR MÚCIO LEITE  
DE BARROS E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 08/07/93.

ORIENTADOR

PROF. DR. MARCO A. F. SCARPARO

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E OBTENÇÃO DE PEÇAS  
PLÁSTICA TRIDIMENSIONAIS ATRAVÉS DA LITOGRAFIA  
TÉRMICA, UTILIZANDO LASER DE CO<sub>2</sub>.

Múcio Leite de Barros

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marco A. F. Scarparo  
CO-ORIENTADOR: Dr. Edgardo Gerck

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia  
Mecânica da Universidade Estadual de Campinas,  
como parte dos requisitos para a obtenção do  
Título de Mestre em engenharia Mecânica.

Julho - 1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

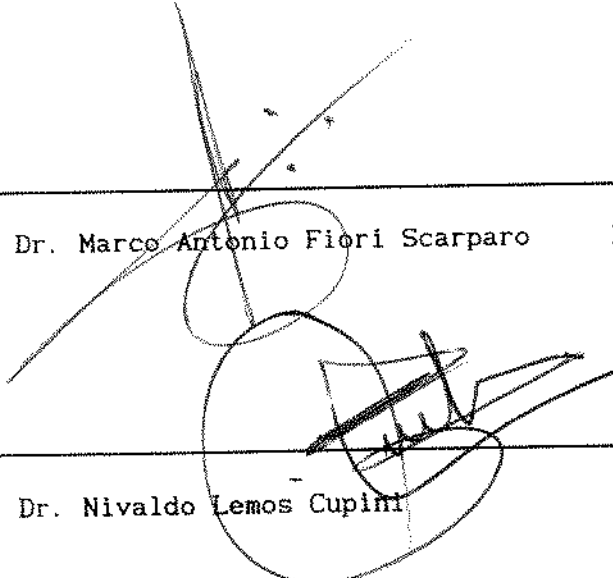
TESE DE: Mestrado

TÍTULO DA TESE: Estudo, Desenvolvimento e Obtenção de Peças  
Plásticas Tridimensionais Através da Litografia  
Térmica com Laser do CO<sub>2</sub>.

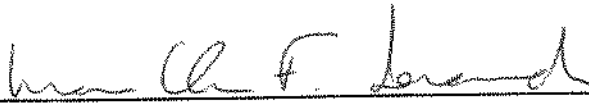
AUTOR: Múcio Leite de Barros

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marco Antonio Fiori Scarparo

APROVADO POR:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marco Antonio Fiori Scarparo      Presidente

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Marco A.F. Scarparo e ao Dr. Edgardo Gerck, respectivamente o orientador e co-orientador desta presente tese, pela decisiva e eficiente orientação na realização e conclusão da mesma.

Ao Prof. Dr. Helion Vargas - Laboratório de fototérmica e ressonância magnética - DEQ, pela orientação e auxílio na determinação das medidas de condutividade e difusividade térmica realizadas nas resinas poliméricas estudadas nesta tese, assim como, ao Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros - Laboratório de Espectrofotometria - IF, pela orientação e auxílio na determinação das medidas de transmitância e absorbância.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck - Laboratório de físico-química - IQ, pelos esclarecimentos e sugestões a respeito do processo de cura de resinas poliméricas e do processo de interação laser-resina.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Lemos Cupini, por ter possibilitado brilhantemente a integração da Faculdade de Engenharia Mecânica e o Instituto de Física, integração da qual resultou esta presente tese, e pelo apôio e incentivo na finalização deste trabalho.

Aos técnicos Celso A.P. dos Santos e Zairo Crispim, pela grande capacidade, eficiência e dedicação demonstrada durante a implantação do laboratório e na execução das medidas experimentais.

A Empresas Dow (Marcos Pini França), pela orientação técnica a respeito das resinas epóxi e fornecimento de amostras para estudo e desenvolvimento.

A Lasertech, pelo apôio financeiro e técnico para a realização de medidas experimentais.

A todos os meus amigos da Engenharia Mecânica, os quais foram espetaculares nesses anos todos de convivência.

E finalmente, a meus pais que me deram força e incentivo ao longo de todo o trabalho, e a "Julimari", de modo particular, por ter me orientado e me direcionado para a conclusão deste trabalho. Por todo seu apôio, amor e carinho a mim dados. Ingredientes fundamentais no desenvolvimento e finalização de qualquer trabalho.

AGRADECIMENTOS .....	I
INDICE .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
INTRODUÇÃO .....	01
CAPITULO I - TEORIA DO LASER .....	05
1.0 - PRINCIPIOS BÁSICOS .....	05
1.1 - EMISSÃO ESTIMULADA .....	09
1.2 - TIPOS DE LASER .....	12
1.3 - LASER DE CO2 .....	15
1.4 - ELEMENTOS CONSTITUINTES DE UM LASER DE CO2 ..	17
2.0 - LASER COMO FONTE DE RADIAÇÃO .....	18
3.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	20
CAPITULO II - RESINAS POLIMÉRICAS .....	22
1.0 - RESINAS POLIMÉRICAS .....	22
1.1 - CONCEITOS BASICOS .....	22
1.2 - MODOS DE CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS .....	23
1.3 - POLIMERIZAÇÃO POR FOTOINICIAÇÃO E TERMOINICIAÇÃO .....	28
2.0 - RESINA EPÓXI .....	34
2.1 - INTRODUÇÃO .....	34
2.2 - REAÇÃO DE CURA .....	37
3.0 - COMPONENTES DE UMA RESINA .....	39
4.0 - RESINA POLIESTER .....	46
4.1 - INTRODUÇÃO .....	46
4.2 - REAÇÃO DE CURA .....	46
5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49
CAPITULO III - SISTEMAS CAD/CAM/CNC .....	51
1.0 - SISTEMA CAD/CAM/CNC .....	51
2.0 - APLICAÇÃO DO SISTEMA CAD NA ELABORAÇÃO DE PEÇAS POR LITOGRAFIA-TÉRMICA-3D .....	56
3.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

CAPITULO IV - SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR .....	60
1.0 - MODOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO SISTEMA	
LASER-RESINA .....	60
2.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
CAPITULO V - MODELOS TEÓRICOS .....	70
1.0 - MODELO DESENVOLVIDO .....	70
2.0 - PULSO DE PRESSÃO VOLUMÉTRICO .....	74
CAPITULO VI - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	
OBTIDOS .....	77
1.0 - DETERMINAÇÃO DO TIPO DE RESINA .....	77
2.0 - DETERMINAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA DAS RESINAS .....	77
3.0 - DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E CONDUTIVIDADE TÉRMICA	
DAS RESINAS .....	86
4.0 - PREPARAÇÃO DAS RESINAS: EPÓXI E POLIESTER .....	86
4.1 - RESINA EPÓXI .....	86
4.1.1 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA	
PARA A RESINA EPÓXI .....	86
4.1.2 - PREPARAÇÃO DA RESINA EPÓXI .....	91
4.1.3 - COMPONENTE TESTADO PARA RESINA EPÓXI ....	92
4.1.4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA RESINA EPÓXI	
ELABORADA .....	94
4.2 - RESINA POLIESTER .....	94
4.2.1 - PREPARAÇÃO DA RESINA DE POLIESTER .....	94
4.2.2 - COMPONENTES TESTADOS PARA A RESINA DE	
POLIESTER .....	94
4.2.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA RESINA DE	
POLIESTER ELABORADA .....	95
5.0 - SUBSTRATO .....	95
6.0 - OBTENÇÃO DAS PRIMEIRAS PARTES CURADAS .....	96
6.1 - SUBSTITUIÇÃO DE FIBRAS POR CARGAS EM PÓ .....	97
7.0 - SISTEMA LASER .....	97
7.1 - POTÊNCIA DE OPERAÇÃO .....	100
8.0 - CARACTERÍSTICAS DAS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DESENVOLVIDAS	
PARA O PROCESSO DE CURA COM LASER DE CO <sub>2</sub> .....	100
9.0 - OBTENÇÃO DE PEÇAS TRIDIMENSIONAIS - CILINDROS .....	104
10 - INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE .....	110

11 - CARACTERÍSTICAS DA AÇÃO DOS CATALIZADORES NAS RESINAS ..	113
CAPITULO VII - CONCLUSÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	116
CAPITULO VIII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	124
APÊNDICE .....	126

## RESUMO

Este trabalho de tese apresenta uma nova técnica denominada litografia térmica 3D, destinada ao estudo e confecção de peças tridimensionais de plástico com geometria desejada, através da interação entre o laser de CO<sub>2</sub> (10,6µm) e resinas líquidas termosensíveis de alta viscosidade, do tipo epóxi e poliéster insaturado. Nesta técnica é utilizada o laser de CO<sub>2</sub> com potência da ordem de 20 watt na confecção de peças (anéis), com resolução da ordem de 0,20 mm e 0,10 mm respectivamente para as resina epóxi e poliéster. Para a obtenção das peças foi desenvolvido um modelo de interação laser-resina e usadas cinco formulações químicas, duas das quais foram utilizadas na confecção das peças tridimensionais, com a utilização do processo de litografia térmica 3D, enquanto que as outras três foram viáveis apenas para a confecção de peças com uma única camada. Convencionalmente, o processo de litografia a laser ou estereolitografia tem sido desenvolvido com a utilização de resinas fotosensíveis com a aplicação do laser operando na região espectral do ultra violeta (325 nm), portanto, em região espectral distante da que é utilizada neste trabalho.



## ABSTRACT

This work presents a new technique called thermal-3D-Lithography, which is able to produce tri-dimensional plastic structures through the interaction between a CO2 laser (10,6 $\mu$ m), and high viscosity liquid resins, of the epoxy and unsaturated polyester type. The technique uses a CO2 laser with a 20 watt power level and obtains parts with a resolution of 0.2 mm for epoxy and 0.1 mm for polyester resin. Five chemical formulations were obtained through the application of a laser-resin interaction model. Two formulations led to tri-dimensional structures and three formulations to one-layer structures. Usually, laser lithography, or stereolithography, was used with photo-sensitive resins cured by a UV-laser, whereas this work uses a IR-laser.

## 1.0 - INTRODUÇÃO

Em 1987 a 3D System dos Estados Unidos divulgou o primeiro processo de estereolitografia [1]. Imediatamente, essa nova técnica de fabricação foi reconhecida e considerada como um dos maiores avanços dentro da área de fabricação de protótipos e modelos, tendo sido denominada de prototipagem rápida.

Hoje, a prototipagem rápida é vista como uma ferramenta estratégica, e sua tecnologia, em constante evolução, se difunde cada vez mais para outros países, substituindo as técnicas convencionais de fabricação de protótipos, modelos e moldes.

Os tipos de sistemas de prototipagem desenvolvidos até 1990, já se mostravam comercialmente viáveis, no que se refere a criação de um modelo físico de uma peça. Hoje, com um investimento cada vez maior, o processo se mostra mais rápido, preciso e de menor custo, embora com várias limitações.

Diversas universidades iniciaram suas pesquisas na área, e novas resina e compósitos têm sido desenvolvidos permitindo maior flexibilidade na criação e desenvolvimento de protótipos, atendendo deste modo, as mais diferentes áreas como:

- \* medicina - criação e desenvolvimento de próteses;
- \* engenharia - modificação e aperfeiçoamento do produto;
- \* arquitetura - modelamento de objetos;
- \* fundição - produção de moldes e modelos com forma e geometria praticamente ilimitadas.

Os primeiros sistemas desenvolvidos foram adquiridos pela indústria automotiva, aeronáutica e fabricante de computadores.

A prototipagem rápida pode ser dividida em dois grupos; o primeiro grupo é constituído de um sistema líquido de fotopolímeros, no qual a peça é criada através da aplicação de luz ultravioleta, onde o polímero líquido é solidificado.

O segundo grupo é constituído de um sistema sólido granulado, no qual a peça é criada pela aplicação de calor, através da sinterização do material como; ceras e compósitos.

Esta nova técnica de desenvolvimento e fabricação, permite criar peças plásticas tridimensionais a partir de um banco de dados de um sistema CAD (Computer Aided Design), permitindo passar do desenho para a peça em algumas horas.

Sua tecnologia combina a ciência dos polímeros, a computação gráfica e a tecnologia do laser.

Inicialmente, o sistema CAD envia para o CNC (Computer Numerical Control) do sistema estereolitográfico, o desenho e respectivas informações necessárias para a construção do modelo tridimensional. Este desenho é então convertido em fatias, em seguida, o feixe laser é projetado sobre a superfície a qual contém uma camada de resina polimérica. Cada camada tem uma espessura que pode variar dependendo do tipo de resina empregada, da potência do laser e do tempo de varredura.

O feixe laser descreve sobre esta superfície uma trajetória de varredura equivalente à fatia do desenho enviada pelo sistema CAD. A interação entre o laser e a resina líquida, provoca a solidificação da mesma exatamente no formato da fatia desejada.

Terminada esta etapa, uma nova camada de resina é então adicionada, e a operação se repete até que o CNC execute toda a varredura (em fatias) do desenho da peça, e desta forma, a superposição das camadas resulta na peça pronta, dispensando o uso de ferramentas ou qualquer etapa posterior de usinagem.

Na UNICAMP, o Departamento de Engenharia Mecânica - DEF, em conjunto com o Instituto de Física - DEQ e a LASERTECH, estão desenvolvendo métodos e processos diferentes, onde utilizam-se resinas termosensíveis e laser de CO<sub>2</sub> (infravermelho), enquanto que nos Estados Unidos utilizam-se resinas fotosensíveis e laser de HeCd (ultravioleta).

Esta tese está dividida em oito capítulos, onde os quatro primeiros capítulos são capítulos básicos os quais abordam uma teoria básica já existente, a qual foi utilizada no desenvolvimento desta tese.

O capítulo I, trata sobre os lasers de modo geral, mais especificamente o laser de CO<sub>2</sub>, o qual é utilizado nesta tese. São abordados seus mecanismos de funcionamento e principalmente, seu entendimento como fonte de radiação.

O capítulo II, trata de materiais poliméricos, mais especificamente resinas poliméricas do tipo epóxi e poliéster insaturado. São abordados os mecanismos de fotoiniciação e termoiniciação, além de toda uma teoria básica para o entendimento sobre polímeros.

O capítulo III, trata do sistema integrado CAD/CAM/CNC voltados para a litografia térmica 3D.

O capítulo IV, trata dos mecanismos de transferência de calor no sistema laser-resina.

Os capítulos V e VI, são os mais importantes pois mostram a contribuição desta tese. O capítulo V trata do modelo teórico desenvolvido e o capítulo VI, de todo o desenvolvimento experimental e resultados obtidos.

Os capítulos VII e VIII, tratam respectivamente da conclusão e discussão dos resultados obtidos, e sugestões para trabalhos futuros.

O objetivo desta tese foi o de desenvolver uma formulação polimérica que possa interagir com o laser de CO<sub>2</sub> (10,6 microns), provocando uma cura superficial, localizada e praticamente instantânea. Que essa formulação polimérica possa ser distribuída ao longo de uma superfície, de modo homogêneo e uniforme, formando camadas, e que a sobreposição e aderência dessas camadas resulte em peças tridimensionais com geometria simples.

[1] - Vide apêndice para uma discussão sobre o termo "estereolitografia" e "litografia a laser".

CAPITULO I - TEORIA SOBRE O LASER

---

## CAPÍTULO I - TEORIA SOBRE O LASER

Neste trabalho de tese, o laser de CO<sub>2</sub> é o agente responsável pelo processo térmico que acelera a taxa de reação de polimerização de resinas termoplásticas. É portanto, de fundamental importância o controle da energia gerada pelo laser e seus modos de aplicação. Deste maneira, ficam em segundo plano seus princípios físicos, sua estrutura interna e seus mecanismos de geração desta energia.

A teoria abordada neste capítulo limita-se portanto, a conceitos básicos para um entendimento inicial sobre laser.

### 1.0 - PRINCÍPIOS BÁSICOS DE OPERAÇÃO DE UM LASER

Os elétrons que gravitam em torno do núcleo de um átomo podem ocupar diferentes orbitas de posições bem definidas. Quando ocorre a passagem de um elétron de uma posição para outra mais distante do núcleo, observa-se um aumento da energia interna do átomo. Da mesma forma que um átomo, uma molécula pode possuir estados de vibração e rotação; cada modo de vibração e rotação correspondendo a um nível diferente de energia e a transição entre estes níveis correspondendo a energia absorvida ou fornecida pela molécula. No caso da energia absorvida ou fornecida ser do tipo radiativa, diz-se que a molécula absorve ou emite fótons. A energia do fóton é definida como  $E = h\nu$  onde  $h$  é a constante de planck e  $\nu$  é a frequência da onda emitida ou absorvida.

Denomina-se estado fundamental o estado correspondente à menor energia, enquanto que outros estados, de energia superior à do estado fundamental, são denominados estados excitados.

Existem três maneiras distintas pelas quais as moléculas podem interagir com os fótons, por:

- absorção;
- emissão espontânea;
- emissão estimulada.

A passagem do estado fundamental para o estado excitado (ou de um estado excitado para um outro de energia maior), realiza-se pela absorção de uma energia exterior do átomo, isto é, se um átomo absorver um fóton de energia  $h\nu$  e a diferença entre os níveis de energia nesse átomo for igual à  $h\nu$ , o fóton vai elevar o nível de energia do mesmo. A FIGURA 01 ilustra essa absorção de energia exterior ao átomo.

Na emissão espontânea, FIGURA 02, a energia adquirida pelo átomo excitado poderá ser perdida espontaneamente por transição para um nível inferior, e transformada, por exemplo, em energia cinética durante colisões, resultando deste modo em um aumento de temperatura. Essa perda de energia pode dar lugar também à emissão de uma radiação eletromagnética.

A emissão estimulada, FIGURA 03, corresponde a liberação de um fóton por transição de um átomo excitado a um nível inferior de energia, provocado pela proximidade de um fóton de energia igual àquela passível de ser liberada pelo átomo que retorna ao nível inferior, isto é, o fóton indutor deve ter a mesma frequência que o fóton cuja emissão será induzida por ele. Um átomo em um nível 2, por exemplo, pode ser estimulado a emitir um fóton  $h\nu$  pela interação com outro fóton de mesma energia. Na ausência de fótons com energia  $E_2-E_1$  em um sistema de átomos com nível  $E_n$  acima do estado neutro, esses átomos permanecem estáveis.

Assim, se forem introduzidos alguns fótons de energia  $E_3-E_2$ ,  $E_2-E_1$ , eles irão estimular imediatamente a emissão de uma série de fótons. Isso, eleva o número de fótons do sistema, que por sua vez irão estimular a emissão de outros fótons. Ocorre assim um efeito avalanche. A FIGURA 04, mostra o processo semelhante em que os átomos do sistema estão liberando rapidamente seus fótons.

A emissão espontânea é incoerente, isto é, como cada átomo emite um fóton independente dos outros em qualquer momento, e, durante um período muito curto não existe relação de fase, de direção e polarização em todas as emissões, a radiação é multidirecional.

No entanto, a emissão estimulada possui propriedades notáveis, onde as radiações induzidas e indutoras apresentam:

- mesma fase;
- mesma direção;
- mesmo sentido de propagação;
- mesma polarização.

Portanto, não existe qualquer discriminação física possível entre o fóton indutor e o fóton induzido, e tudo ocorre como se houvesse uma verdadeira "Amplificação da Luz". Esse é o processo conhecido por ação laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - LASER).

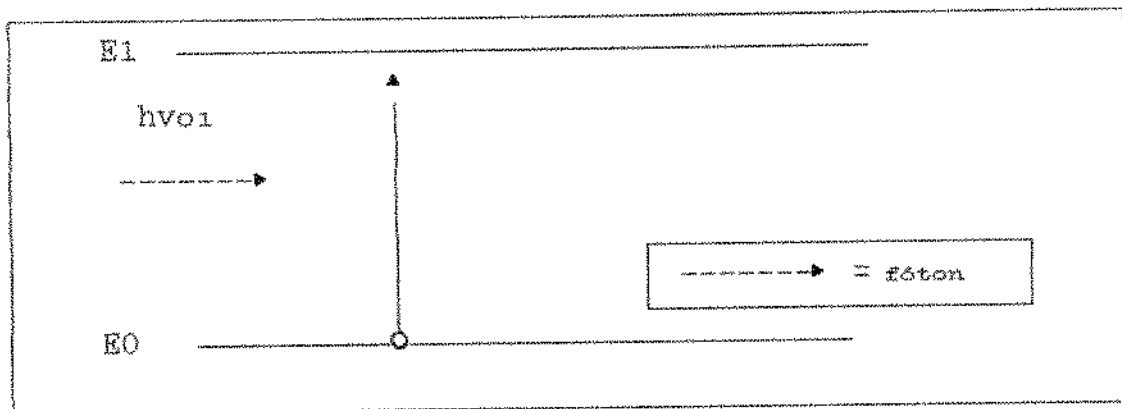


FIGURA 01 - Interação de um átomo com um fóton por absorção.

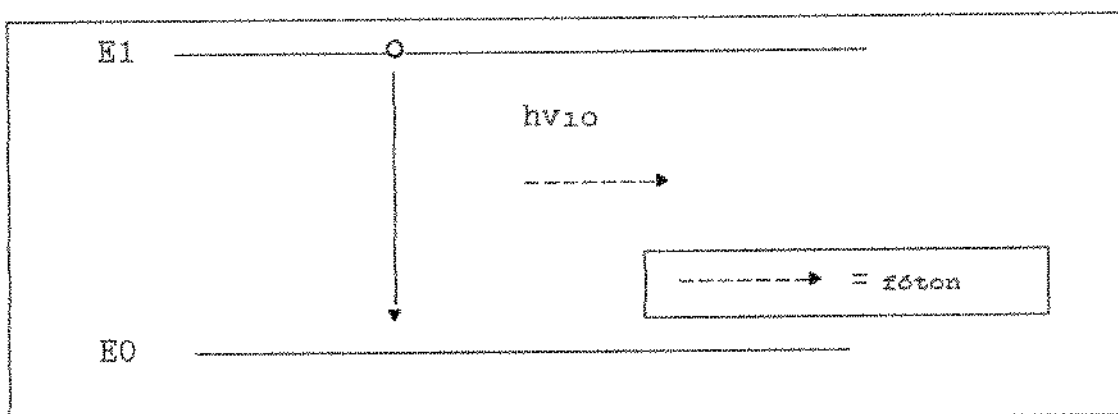


FIGURA 02 - Interação de um átomo com um fóton por emissão espontânea.



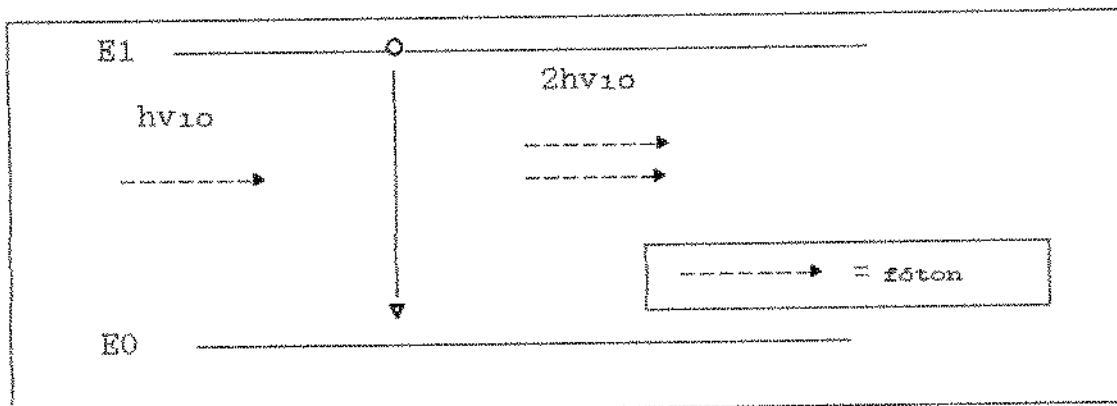


FIGURA 03 - Interação de um átomo com um fóton por emissão estimulada.

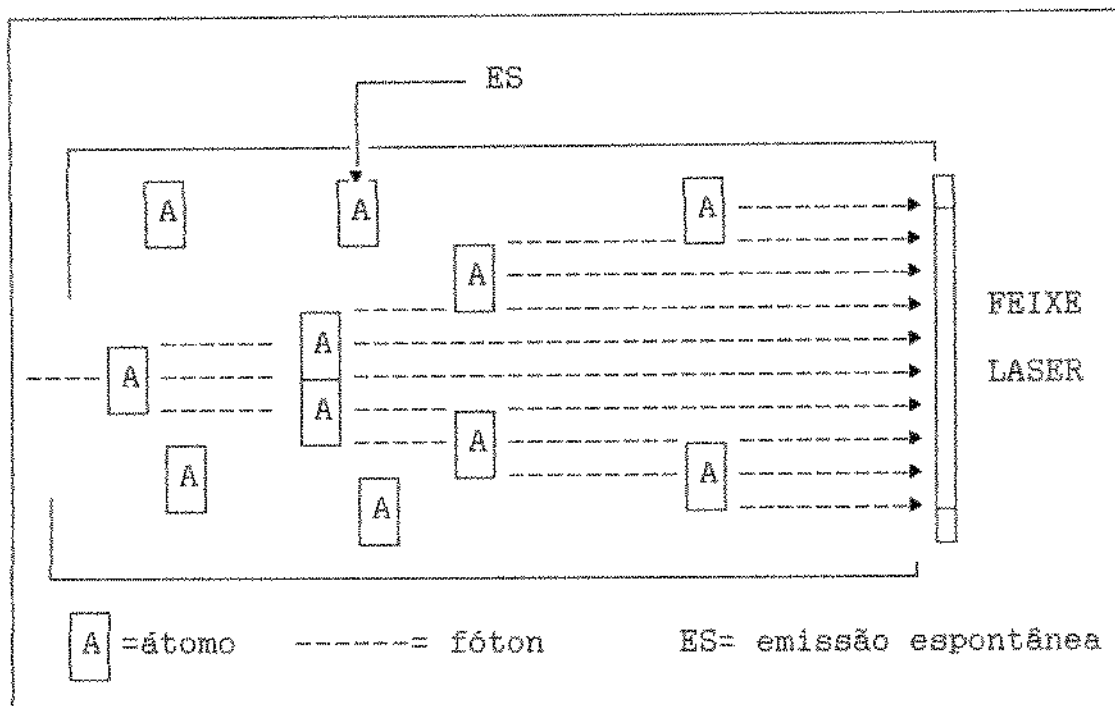


FIGURA 04 - Efeito avalanche resultante da introdução de um ou mais fótons em um sistemas de átomos.

## 1.1 - EMISSÃO ESTIMULADA

Em um sistema de átomos equilibrados termicamente, o número de átomos no estado neutro é muito superior ao número de átomos que se encontra em níveis maiores de energia. É o que se costuma chamar de população normal de átomos.

Considerando-se  $N$  átomos em dois níveis de energia possíveis, estando  $N_1$  átomos no estado fundamental  $E_1$  e  $N_2$  no estado excitado  $E_2$ , onde  $(E_2 > E_1)$ , no equilíbrio térmico, a distribuição de tais átomos obedece a lei de Boltzmann:

$$N_2 = N_1 \frac{\text{Exp}[-(E_2 - E_1)]}{KT} \quad (1)$$

onde:

$K$  - constante de Boltzmann

$T$  - temperatura absoluta do meio considerado

$E_1$  - nível de energia inicial

$E_2$  - nível de energia ao qual é conduzido

A partir da equação (1) pode-se deduzir que, à temperatura ambiente,  $N_2$  é consideravelmente menor que  $N_1$ . Portanto, em um corpo em equilíbrio térmico em temperatura ambiente, praticamente não existem átomos em estado excitado. Uma radiação incidente tem uma probabilidade muito próxima de zero de provocar uma emissão estimulada, e uma probabilidade muito próxima a 1, de ser absorvida.

Ao nível de átomos individuais, em uma densidade espectral de energia suficiente, a emissão estimulada pode predominar sobre

a espontânea. Porém, a nível coletivo de átomos, a população do nível inferior da transição é indiscutivelmente a mais elevada, e a absorção predomina sobre a emissão estimulada. Deste modo, para que a emissão estimulada predomine sobre a absorção, cujo efeito é o de reduzir o número de fótons ressonantes disponíveis, é necessário produzir uma situação a qual não existe naturalmente; é necessário destruir o equilíbrio termodinâmico e fazer com que o nível superior de transição seja o mais povoado. Para tal condição ocorrer, é preciso fornecer energia ao meio ativo por intermédio de uma fonte exterior de energia, processo este chamado de bombeamento. O bombeamento produz uma inversão de população entre o nível fundamental  $N_1$  e o nível  $N_2$ .

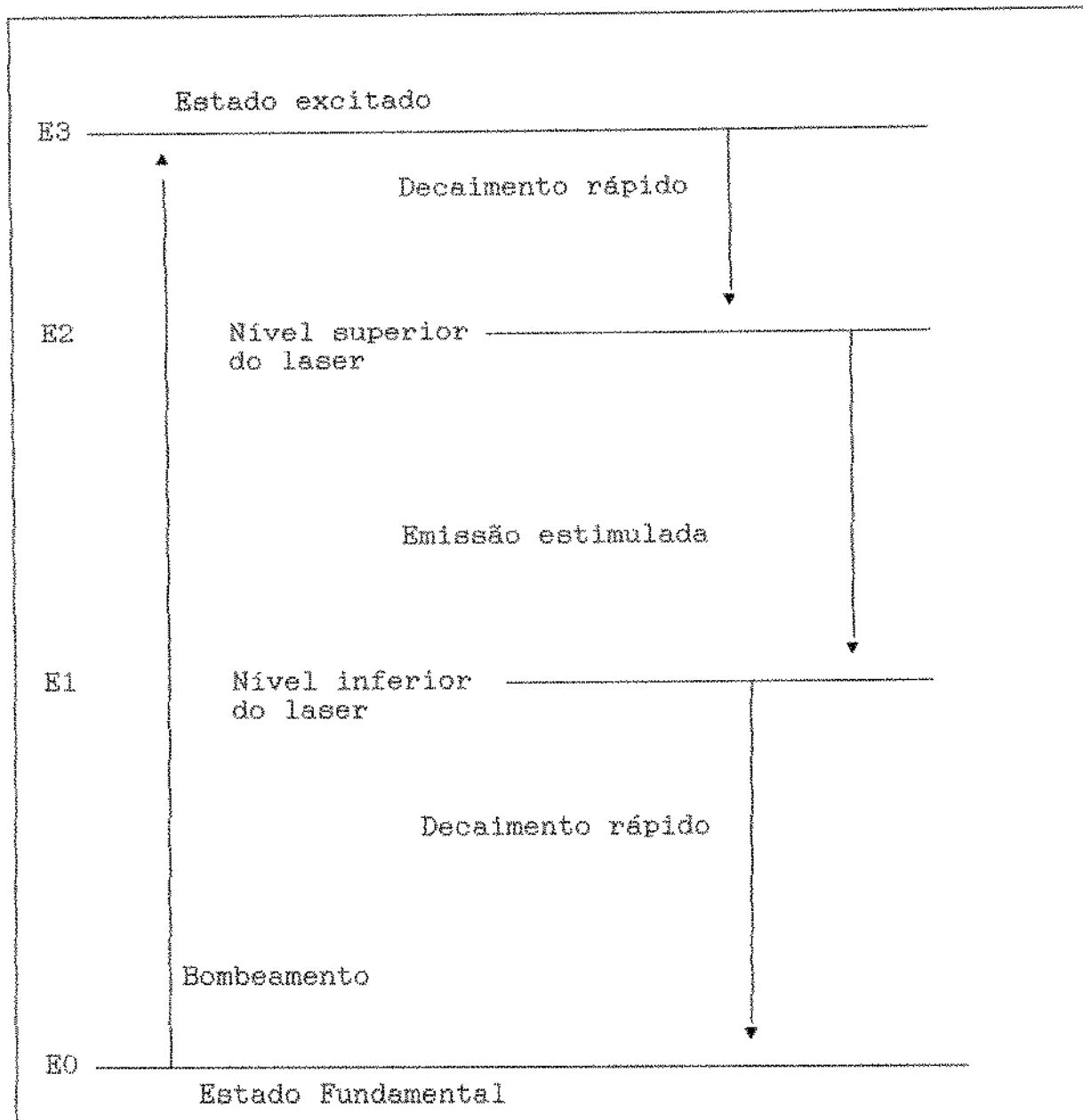
A introdução desta energia, a qual conduzirá os átomos do meio ativo para seus níveis superiores, mantendo assim o equilíbrio térmico necessário para a inversão de população, pode ser feito por diferentes métodos de bombeamento. O método adequado está intimamente relacionado com o tipo do meio ativo.

Alguns dos métodos de bombeamento mais correntemente empregados, são os seguintes [3]:

- \* Bombeamento óptico:
  - lâmpada de flash, lâmpada de arco.
  
- \* Bombeamento eletrônico:
  - descargas elétricas, feixes eletrônicos.
  
- \* Bombeamento térmico:
  - expansão hidrodinâmica.
  
- \* Bombeamento químico:
  - combustões químicas exotérmica, combustões rápidas.
  
- \* Bombeamento por partículas pesadas:
  - Feixe de ions, produto de fissão de um reator.

- \* Bombeamento por radiação ionizante:
  - Explosão nuclear, fonte de raio-X.

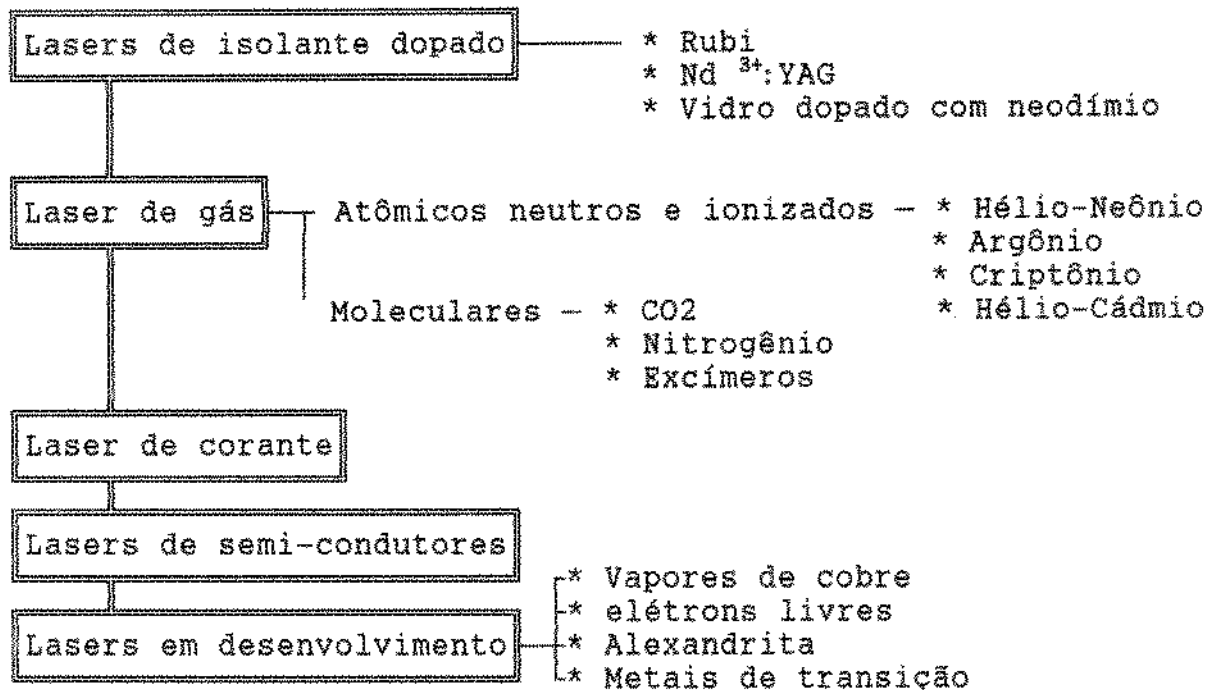
A FIGURA 05 a seguir ilustra um esquema geral de bombeamento, desexcitação e emissão laser.



A FIGURA 05 - Esquema geral de bombeamento, desexcitação e de emissão laser.

## 1.2 - TIPOS DE LASERS

Historicamente, o primeiro laser foi contruido em 1960 por Th. Maimam. O material ativo eram íons de cromo implantados em um cristal de recepção de rubi e bombeados ópticamente em pulsos. A partir desta data até nossos dias seguem os estudos avançados sobre lasers de elétrons livres e raios-x, naturalmente várias centenas de tipos de lasers, funcionando em comprimento de ondas que vão do infravermelho até o ultravioleta, e utilizando praticamente todos os meios ativos disponíveis, demonstraram no laboratório sua viabilidade. Entretanto, apenas algumas dezenas deles chegaram e continuam a ser fabricados industrialmente. Embora todos esses lasers possuam em comum um meio ativo, um sistema de bombeamento e uma cavidade ressonante, suas características de funcionamento diferem bastante em numerosos aspectos, tais como as propriedades do feixe e limitações de operação. Naturalmente, não é possível expor com detalhes essa evolução tecnológica; assim, vamos examinar as famílias mais importantes, descrevendo os lasers que são objeto de aperfeiçoamento, ou de aplicações de natureza científica ou industrial. A classificação é a seguinte [3], [2]:



Em *LASERS DE ISOLANTE DOPADO*, a radiação proveniente de uma lâmpada flash ou de uma lâmpada de arco, excita opticamente a emissão de átomos introduzidos sob a forma de íons metálicos e de terras raras em uma matriz sólida isolante de cristal de vidro.

Em *LASERS DE GÁS*, os quais constituem a maior parte da indústria laser e funcionam com base em uma excitação, geralmente de natureza elétrica, mas ocasionalmente também de natureza química, de meios gasosos atômicos neutros, ionizado ou moleculares, apresentam dois modos de funcionamento: contínuo e pulsado, e dois regimes gasosos: fluxo ou em regime selado.

Em *LASERS DE CORANTE*, todos operam com o mesmo meio ativo: um corante orgânico diluído em um solvente líquido; porém retiram energia da radiação emitida por outras fontes ópticas (lâmpadas flash ou lasers). Suas características dependem essencialmente das características da fonte óptica de bombeamento.

EM *LASERS DE SEMICONDUTORES*, a radiação é emitida no interior de uma junção p-n em um diodo de tipo semiconductor. O comprimento de onda vai depender da composição deste material.

A faixa útil do espectro eletromagnético, na qual emitem a maioria dos lasers, estende-se do infravermelho (10 $\mu$ m) até próximo do ultravioleta (200nm). A FIGURA 06 apresenta, nessa faixa do espectro, as respectivas posições dos comprimentos de onda de emissão dos lasers mais comuns. A FIGURA 07 apresenta a faixa de trabalho do infravermelho, região de interesse desta tese.

De acordo com o espectro, FIGURA 06, existem duas faixas bem distintas nas quais um determinado laser pode operar. Dependendo do material e do tratamento a ser dado, a interação laser-material poder ser eficiente ou não. No caso de resinas poliméricas, o tratamento superficial feito através de um laser que opere na faixa do infravermelho, ocasionará uma variação térmica localizada devido ao movimento vibracional-rotacional a nível molecular. Agora, tratando a mesma resina com um laser que opere na faixa do ultravioleta, será provocado uma excitação a nível eletrônico.

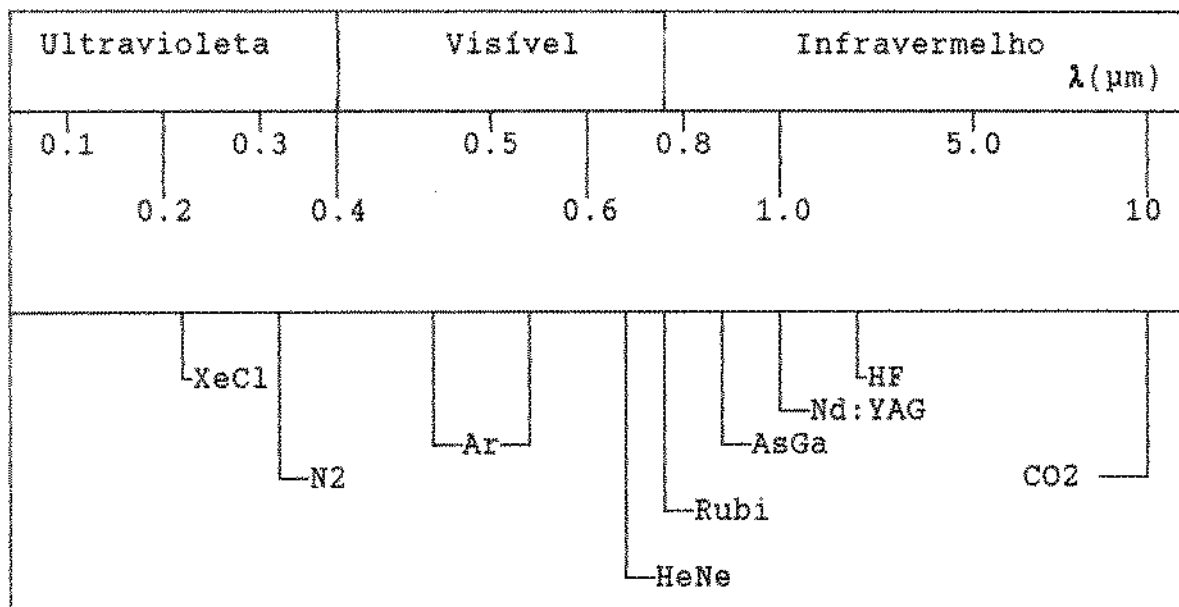


FIGURA 06 - Comprimento de onda de emissão dos lasers mais comuns.

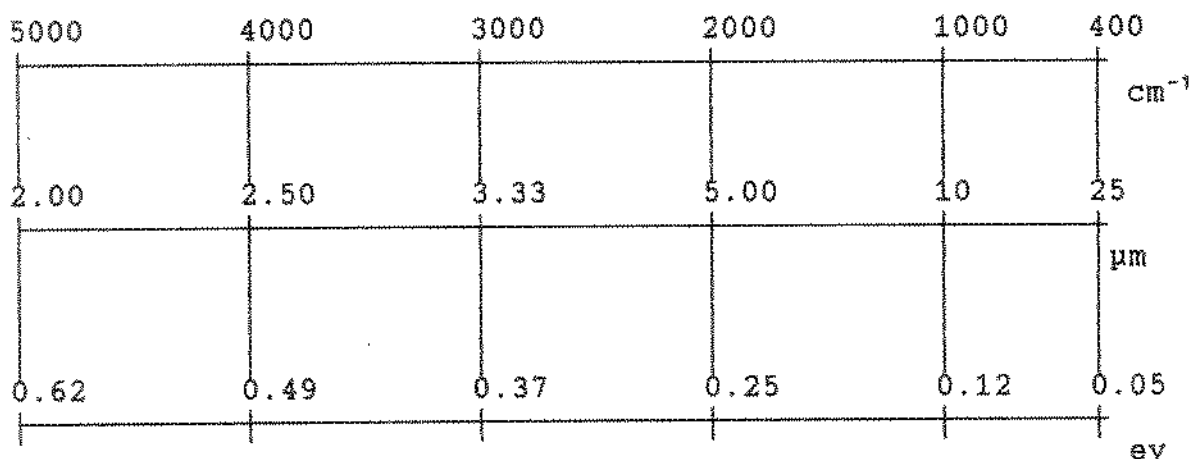


FIGURA 07 - Comprimento de onda de emissão infravermelha.

### 1.3 - LASER DE CO<sub>2</sub>

Do ponto de vista industrial, o laser de dióxido de carbono é indiscutivelmente o mais importante dos lasers de gás. As transições entre níveis rotacionais-vibracionais da molécula de CO<sub>2</sub> correspondem a numerosas emissões infravermelhas em comprimento de ondas que variam entre 9 à 11 $\mu$ m. O laser de CO<sub>2</sub> pode fornecer potências contínuas que vão desde a fração de watt nas aplicações científicas até dezenas de quilowatt no trabalho de materiais, com rendimento notáveis de até 30%.

O laser de CO<sub>2</sub> pode também fornecer pulsos intensos muito rápidos de alguns milijoules, e até alguns quilojoules. A origem de tal diversidade existe devido aos vários tipos diferentes de lasers de CO<sub>2</sub>. Os lasers de CO<sub>2</sub>, têm em comum o meio ativo, mas diferem profundamente quanto a estrutura interna e sobretudo quanto as característica funcionais.

Geralmente, o seu meio ativo é constituído por uma mistura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e hélio (He). Cada um destes três elementos desempenha um papel fundamental.

A molécula linear de CO<sub>2</sub> possui três modos de vibração: modo simétrico, modo de flexão e modo assimétrico. Cada um deles está quantificado, e seus primeiros níveis excitados situam-se respectivamente em 1337 cm<sup>-1</sup>, 667 cm<sup>-1</sup> e 2349 cm<sup>-1</sup> com relação ao nível fundamental. Cada um destes níveis, por sua vez, subdividem-se em subníveis correspondente a quantificação da energia de rotação da molécula [1], [3], [2]. A FIGURA 08 mostra o diagrama de níveis de energia do sistema CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Quando ocorre uma descarga na mistura gasosa (bombeamento), as moléculas de CO<sub>2</sub> são excitadas preferencialmente no nível 00<sup>0</sup>1 do modo assimétrico, ao passo que as moléculas de azoto (N<sub>2</sub>) mais provavelmente serão excitadas para seu primeiro estado de vibração, o estado metaestável v=1. Devido à pequena diferença de energia entre esses níveis (18 cm<sup>-1</sup>), as colisões ressonantes de troca entre as moléculas N (v=1) e as moléculas de CO<sub>2</sub> no estado fundamental, canalizam continuamente e de forma eficaz as moléculas de CO<sub>2</sub> para o nível 00<sup>0</sup>1.



Quando se estabelece a inversão de população, a emissão estimulada efetua-se através de dois canais; ou para o nível  $10^0$  do modo simétrico (10,6 microns), ou para o nível  $02^0$  do modo de flexão (9,6 microns). A subdivisão em subníveis de rotação acarreta a existência de duas grandes famílias de emissões em cada uma das bandas em 10 e 9 microns. A desexcitação desses níveis inferiores faz-se pela cascata do nível  $02^0$  seguido de  $01^0$  em direção ao fundamental. Graças a sua função de reservatório de energia, a presença de N2 melhora consideravelmente o funcionamento do laser de CO2; e nesse sentido, o sistema CO2-N2 constitui um sistema de quatro níveis.

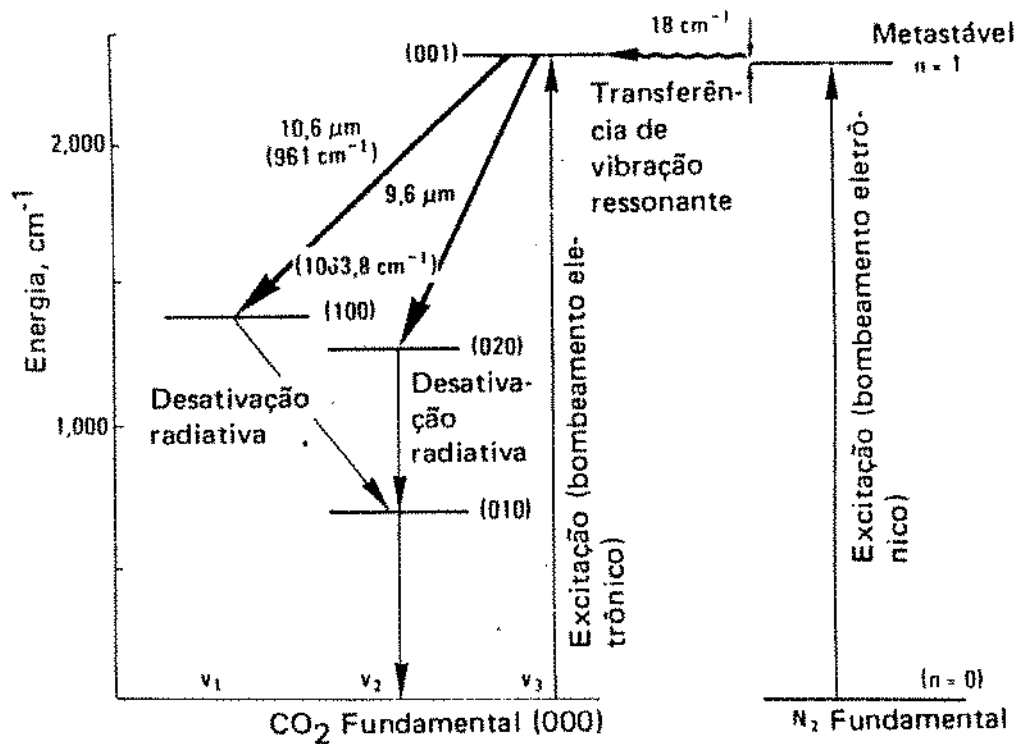


FIGURA 08 - diagrama CO2-N2.

A função do hélio é aumentar a desativação dos níveis inferiores, especialmente o  $01^10$ , impedindo assim o acúmulo de moléculas de  $CO_2$  nesses níveis, o que a longo prazo destruiria a inversão de população. A desativação se dá por colisão entre moléculas de  $CO_2$  e átomos de hélio, que, devido a sua grande velocidade térmica, termalizam de modo eficaz populações desses níveis inferiores.

#### 1.4 - ELEMENTOS CONSTITUTIVOS DE UM LASER DE $CO_2$

Considerando o laser como uma fonte de radiação na qual um fóton emitido por uma molécula excitada é levada a extrair energia de outras moléculas excitadas, criando deste modo, outros fótons e aumentando assim a amplitude do campo eletromagnético original, é preciso se dispor de um grande número de átomos excitados passíveis de serem estimulados.

Para que essa situação seja proporcionada, um sistema laser deve apresentar os seguintes elementos estruturais:

- 1- Meio ativo e sistema de gases;
- 2- Eletrônica de potência (descarga);
- 3- Eletrônica de controle (baixa potência);
- 4- Cavidade ressonante (interferômetro);
- 5- Sistema de refrigeração.

O esquema de um sistema laser é ilustrado na FIGURA 09.

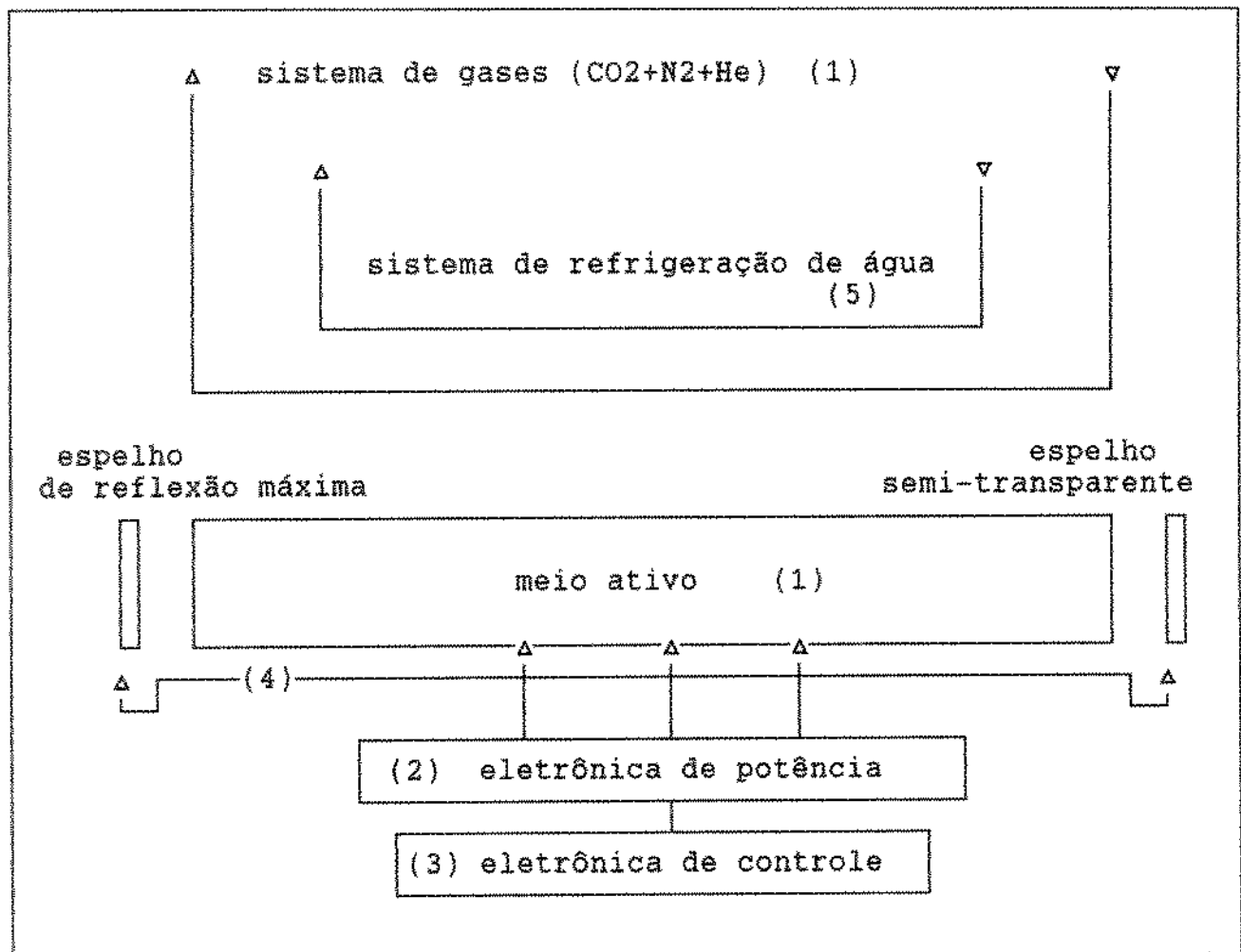


FIGURA 09 - Esquema simplificado de um laser de CO<sub>2</sub>.

## 2.0 - LASER COMO FONTE DE RADIAÇÃO

A característica principal de um laser utilizada para o trabalho de materiais é sua capacidade de dirigir uma quantidade considerável de energia sobre uma superfície muito pequena, ou seja, de aplicar pontualmente intensidades extremamente elevadas, compreendidas entre  $10^4$  a  $10^6$  watt/cm<sup>2</sup>, sobre uma pequena região localizada na superfície a ser tratada.

Naturalmente, dentro de cada classe de material (cerâmica, polímeros e metais), existe uma intensidade a qual é ótima para o

---

tratamento indicado, seja ela na faixa de kilowatt ou miliwatt por  $\text{cm}^2$ .

Graças à sua coerência e baixa divergência, que se manifestam por uma propagação monocromática acompanhada de a colimação quase perfeita, é que os feixes lasers podem ser focalizados, por meio de lentes ou de espelhos, sobre escalas espaciais muito pequenas. Em seguida, a fração absorvida dessa energia eletromagnética é rapidamente convertida em energia térmica no próprio interior do material.

Conforme as características do material e o período de interação entre esse material e o feixe, pode-se provocar uma transformação do material ( alteração de propriedades mecânicas, mudança de fase, etc), em um tempo muito curto. Por exemplo, pode-se atingir o ponto de fusão ou até mesmo a temperatura de vaporização.

O grande fluxo de energia eletromagnética emitido por um laser, quando aplicado em uma superfície, é absorvido por uma fina película superficial do material (dezenas de nanômetros no metal, e dezenas de microns em uma resina polimérica). Esta região torna-se então, uma fonte pontual de calor extremamente intensa. Devido ao laser, é possível canalizar e utilizar a energia térmica unicamente na zona a ser tratada. Assim, a eficiência energética dos lasers é consideravelmente maior que as do sistemas clássicos, onde as perdas térmicas são maiores devido ao grande volume de matéria que é preciso conduzir a altas temperaturas, para usinar uma peça, por exemplo. Esta exatidão na localização da zona de interação, que em superfícies complexas pode ser muito inferior ao milímetro quadrado, contribui para fazer o laser um instrumento com propriedades únicas.

3.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Verdeyen J. T., "Laser Electronics"  
Prentice-Hall, 1981.
- [2] - Yariv A., "Introduction to Optical Electronics"  
Second edition - 1976.
- [3] - Maillet H., "O laser - Princípios e Técnicas de  
Aplicação" - Editora Manole Ltda. - 1987.
- [4] - Kogelnik H., Li T., "Laser Beams and Resonators"  
Proc.IEEE, vol.54, pp. 1312-1329, Oct.1966.

## CAPITULO II - RESINAS POLIMÉRICAS

## 1.0 - RESINAS POLIMÉRICAS

### 1.1 - CONCEITOS BÁSICOS

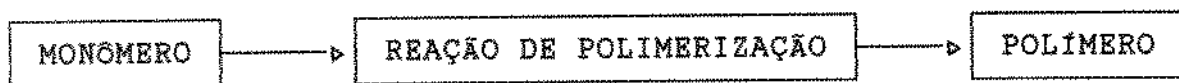
Um material pode ser caracterizado, a primeira instância, conhecendo-se:

- tipo(s) de átomo(s) presente em sua microestrutura;
- modo de ligação estabelecido por esses átomos;
- número em que estão ligados.

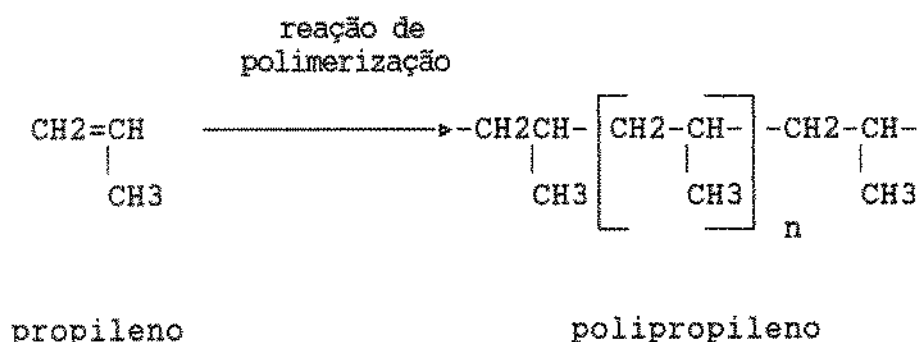
Desta forma, um material polimérico pode ser definido como sendo uma macromolécula com centenas e milhares de unidades de repetição, as quais estão unidas por ligações do tipo covalente.

Essas unidades de repetição usadas para sintetizar os polímeros denominam-se monômeros e as reações pelas quais os monômeros se unem são chamadas de reação de polimerização.

Dependendo do tipo de monômero e do grau de polimerização, o material final poderá ser um plástico, uma borracha ou uma fibra. Assim, uma reação de polimerização pode ser entendida como sendo o ato de desenvolver um polímero, a partir de um monômero, isto é, são todas as reações que partem de uma molécula de baixo peso molecular (monômero) e que vai produzir uma molécula de alto peso molecular (polímero).



A seguir é ilustrado uma reação de polimerização onde o propileno é polimerizado para formar o polipropileno.



## 1.2 - ALGUNS MODOS DE CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Um polímero pode ser classificado através de diferentes parâmetros, por exemplo: comportamento mecânico, comportamento termológico, estrutura molecular e mecanismos de polimerização.

### (A) - COMPORTAMENTO MECÂNICO:

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros podem ser:

- plásticos;
- elastômeros;
- fibras.

Plástico é um polímero sólido a temperatura ambiente. Um elastômero é definido como sendo um material borrachoso que aceita altas deformações, superiores a 200%, voltando em seguida ao comprimento original, e a fibra como um termoplásticos com razão comprimento/diâmetro maior ou igual a 1.



---

(B) - COMPORTAMENTO TERMOLÓGICO:

Quanto a características termológicas os polímeros podem ser:

- termofixo ou termorigido;
- termoplástico.

Um polímero do tipo termofixo é aquele que, quando sob efeito da temperatura e pressão, funde e flui uma única vez, resultando em uma microestrutura reticulada. Apresenta cadeias com ligações cruzadas, insolúveis, infusíveis e não permite reciclagem. A tentativa de reciclagem resulta em degradação do material.

Um polímero do tipo termoplástico é aquele que, funde quando aquecido e solidifica quando resfriado. Este ciclo de pode ser aplicado diversas vezes sem comprometimento de suas propriedades. Os polímeros que se enquadram nesta categoria não apresentam estrutura reticulada.

Um termoplástico portanto, é um plástico que, quando submetido as mesmas condições de um termofixo, isto é, sob pressão e temperatura, funde e flui. Seu processamento é reverssível, onde o material é fusível, solúvel e reciclável. Apresenta cadeias lineares ou ramificadas.

(C) - ESTRUTURA MOLECULAR

Quanto a estrutura molecular, os polímeros podem ser classificados como:

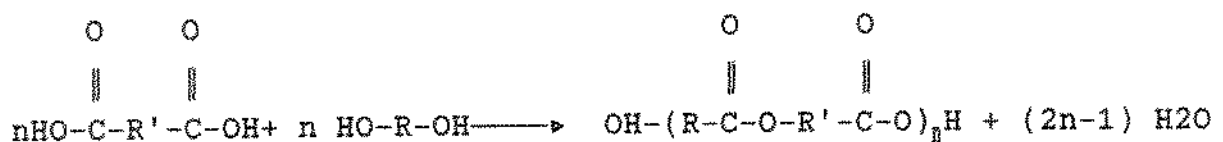
- polímeros de cadeia linear;
- polímeros de cadeia ramificada;
- polímeros de estrutura reticulada.

## (D) - MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Quanto aos mecanismos de polimerização, os polímeros podem ser classificados como [6], [7]:

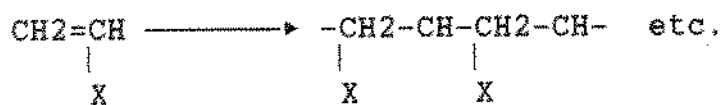
- Polimerização por condensação;
- Polimerização por adição
  - radical livre
  - iônica
    - catiônica
    - aniônica
  - coordenação

Na polimerização por condensação existem grupos funcionais reativos em cada molécula, e a propagação da cadeia polimérica ocorre através da reação entre estes grupos funcionais. Uma vez que cada molécula possui um grupo funcional, a reação pode ocorrer entre duas moléculas qualquer, isto é, entre duas moléculas do monômero, duas moléculas do polímero ou entre uma molécula do monômero e outra molécula do polímero. Uma característica comum da condensação é a eliminação de moléculas de baixo peso molecular como por exemplo,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ , etc. A seguir é ilustrado o mecanismo de polimerização por condensação.



Neste exemplo, os grupos reativos ou funcionais são o -OH do glicol e o -COOH do ácido. Como só existem dois grupos funcionais em cada monômero, a molécula do polímero pode crescer somente em uma direção e o polímero produzido apresenta cadeia linear.

A polimerização por adição, se divide em polimerização via radical livre, polimerização iônica e polimerização por coordenação. A poliadição é resultado de uma reação em cadeia envolvendo algum tipo de centro ativo. Os monômeros se polimerizam na presença de um iniciador, o qual continuamente produz centros de crescimento na reação, a qual acumula moléculas de monômeros. O aumento do peso molecular ocorre pela rápida sequência de adição de moléculas de monômero aos centros de crescimento. Esta sequência de adição é basicamente o que diferencia a poliadição da policondensação, além do fato da polimerização por adição, em geral, não gerar subprodutos de reação. A seguir é ilustrado o mecanismo de polimerização por adição.



X = radical

Entre os mecanismos de poliadição, o mecanismo por radical livre é observado tanto no processo de cura de resinas epóxi como no de poliéster.

Algumas diferenças entre os mecanismos de polimerização por adição e polimerização por condensação são apresentadas na TABELA 01.

As pesquisas desta tese foram desenvolvidas, utilizando como matéria-prima, uma resina do tipo epóxi e outra do tipo poliéster. A reticulação de um sistema epóxi tem como mecanismo de polimerização a poliadição, enquanto que a reticulação de um

poliester em geral segue a policondensação seguida de polimerização iniciada por radicais livres [1]. A seguir é mostrado, de modo simplificado, uma polimerização radicalar.

I = Iniciador

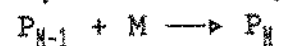
M = Monômero

$P_n$  = Cadeia polimérica com radical livre

INICIAÇÃO:

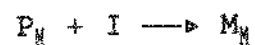


PROPAGAÇÃO:

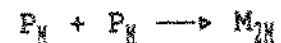


TERMINAÇÃO:

Primária:



Combinação:



Disproporção:

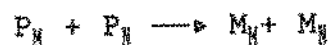


TABELA 01 - Comparação entre reação de poliadição e policondensação.

POLIADIÇÃO	POLICONDENSAÇÃO
centro ativo é uma dupla ligação	centro ativo é um grupo funcional
não há formação de subprodutos	há formação de subprodutos
cadeia carbonica	cadeia heterogênica
presença das três etapas: iniciação, propagação, terminação.	não há etapas
coexiste polímero e monômero durante toda reação	consumo de materiais iniciais ocorre rapidamente no início da reação
não depende do tempo é função da temperatura	o peso molecular médio aumenta com o tempo
precisa de iniciador	não necessita de iniciador

### 1.3 - POLIMERIZAÇÃO POR FOTOINICIAÇÃO E TERMOINICIAÇÃO

Em geral o processo de iniciação de uma reação de polimerização é afetada pela decomposição térmica do iniciador, isto é, a reação se inicia por ativação térmica. A ativação térmica, apresenta a desvantagem da taxa de geração de radicais livres (os centro ativos), não permitindo um controle rápido do processo de reação, devido a própria capacidade térmica do sistema [5].

A polimerização por fotoiniciação, por outro lado, permite este controle e com alta precisão, uma vez que a geração de radicais pode ser feita de modo instantâneo através do controle da radiação geradora da iniciação.

A luz, com um comprimento de onda adequado, pode iniciar

diretamente uma polimerização. Um exemplo típico é o iniciador fotoquímico benzoíla, o qual é decomposto em radicais livres pela incidência de radiação ultravioleta na região de 360 nm, onde a iniciação direta através da decomposição do monômero não ocorre [6].

Os iniciadores para fotopolimerização são utilizados em temperatura suficientemente baixas o que impede qualquer decomposição térmica significativa.

O número de cadeias poliméricas iniciadas por unidade de tempo pode ser calculada pelo número de radicais livres produzido no sistema, isto, se a eficiência do iniciador for conhecida. Na fotopolimerização, o número de radicais livres produzidos é o dobro do número de quanta absorvido, sendo que um quantum de luz decompõe uma única molécula em dois radicais livres [5].

Certos monômeros purificados, sem nenhum traço de iniciador, podem iniciar um processo de polimerização quando submetidos a uma temperatura suficientemente alta. Neste caso, a iniciação é resultado direto da decomposição térmica do monômero em radicais livres. A taxa de iniciação térmica é geralmente proporcional a concentração de monômero.

Toda reação fotoquímica envolve estados eletronicamente excitados, e cada estado tem energia, tempo de vida e estrutura definidos. A reação ocorre pela ativação de uma molécula excitada por absorção de um fóton de luz do sistema.

A reação fotoquímica pode ser dividida em três estágios [5]:

(A) - absorção: o qual produz um estado eletronicamente excitado. Esta reação ocorre pela absorção de um fóton ou quantum de energia sendo independente da temperatura;

(B) - processo fotoquímico primário: este envolve os estados eletronicamente excitados. Inclue o passo inicial de absorção e todos os processos fotoquímicos primários, os quais envolvem o estado eletronicamente excitado da molécula que absorveu o fóton de luz.

(C) - reações secundárias ou escuras: reações entre as várias espécies químicas produzidas pelo processo primário.

A relação quantitativa entre o número de moléculas que reagem ou são formadas numa reação fotoquímica e o número de fótons absorvido por unidade de tempo é expressada pelo QUANTUM YIELD ( $\phi$ ), que é a razão entre o número de moléculas reagindo em um processo pelo número de quanta absorvido pelo sistema [5].

O número de moléculas reagindo em um determinado processo pode ser determinado por qualquer método adequado, e o número de quanta absorvido pelo sistema por unidade de tempo pode ser medida por métodos físicos ou químicos.

O conhecimento do valor de ( $\phi$ ) é importante para o entendimento do mecanismo da reação fotoquímica [5]:

quando  $\phi=1$ , cada quantum absorvido produz uma reação fotoquímica;

quando  $\phi<1$ , outras reações competem com a reação fotoquímica principal;

quando  $\phi>1$ , ocorre uma reação em cadeia.

A cinética de uma reação fotoquímica é normalmente estudada através do diagrama de Jablonski, diagrama de níveis de energia ilustrado na FIGURA 01.

Um processo fotoquímico obedece quatro leis, as quais são empregadas na fotoquímica [5]:

- uma reação fotoquímica ocorre somente se a luz com energia suficiente é absorvida pelo sistema;

- cada fóton ou quantum absorvido ativa uma única molécula na etapa de excitação primária da sequência fotoquímica;

- cada fóton ou quantum absorvido pela molécula tem certa probabilidade de "popular" tanto o "singlet state" (S1) quanto o "triplet state" (T1);

- O menor estado excitado "singlet state" (S1) e os estados "triplet"(T1), são os níveis iniciais de um processo fotoquímico.

A natureza de uma ativação fotoquímica se diferencia da ativação térmica. Em uma ativação fotoquímica a absorção de um fóton de luz pode excitar especificamente uma ligação em particular ou um grupo em uma dada molécula, enquanto que a ativação térmica da mesma molécula ou de uma ligação em particular, somente pode ser alcançado pelo aumento global de energia do sistema [3], [5], [6].

A FIGURA 02 ilustra os tipos de mecanismos de reticulação predominante em polímeros fotosensíveis.

A transição de moléculas para um estado eletronicamente excitado resulta na mudança de sua configurações eletrônicas, como consequência, suas propriedades físicas e químicas assim como a reatividade, são também alteradas. No estado excitado, a afinidade eletrônica da molécula e sua capacidade de transferir um elétron para outra molécula são aumentadas [5].



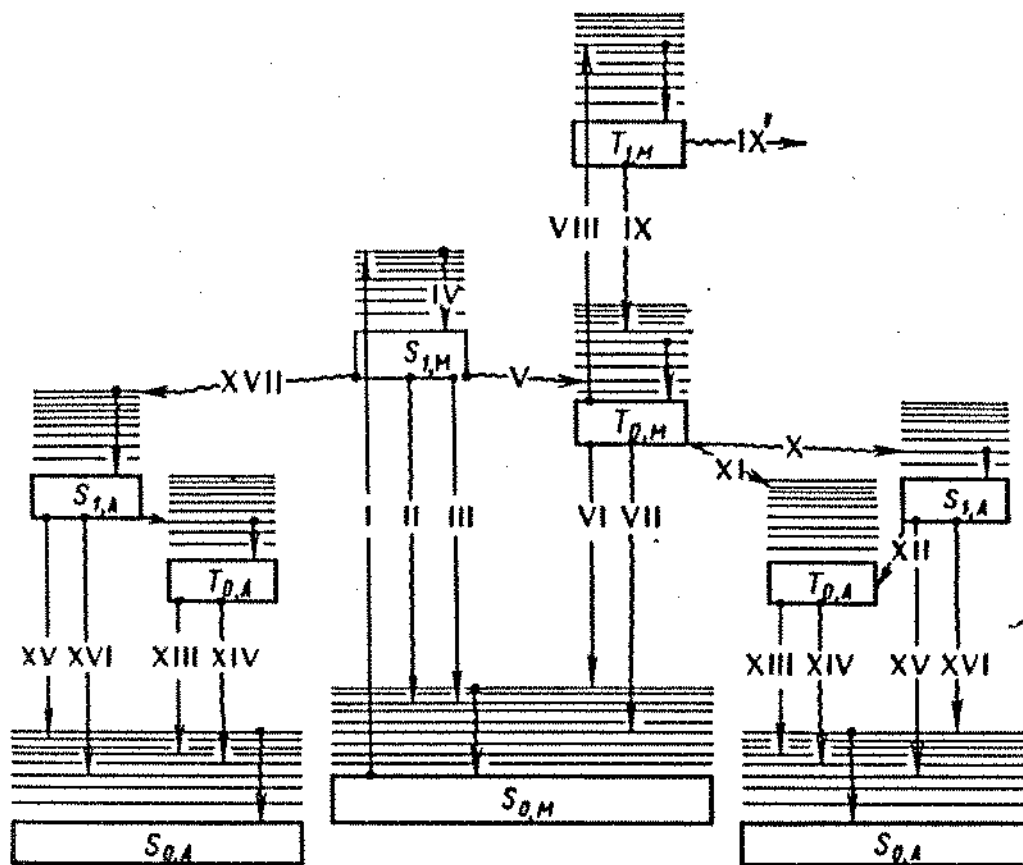


FIGURA 01 - Ilustração do diagrama de Jablonski.

A cura de resinas fotosensíveis vem sendo feita através da exposição à uma radiação adequada dentro do espectro eletromagnético. As regiões expostas a esse "banho de luz", se solidificam como resultado da reação de polimerização, isto é, do estabelecimento de uma microestrutura reticulada.

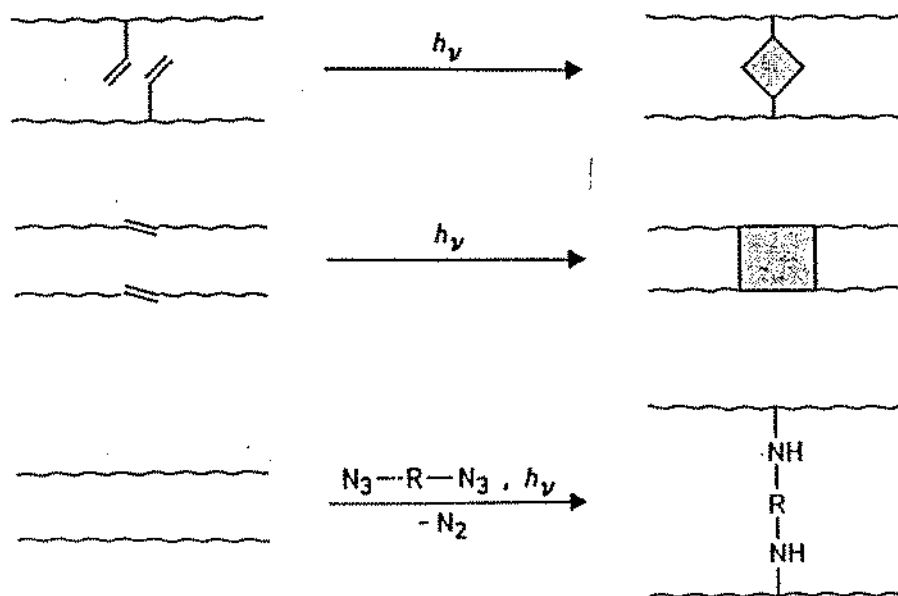


FIGURA 02 - Esquema de mecanismos de foto-reticulação.

A cura por este método não permite um controle apurado das partes curadas, como: profundidade de cura, geometria, permanecendo tudo em função da superfície ou do molde utilizado.

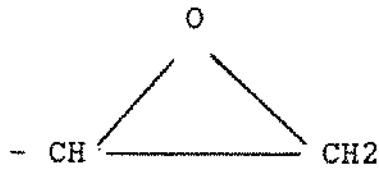
Uma nova técnica de tratamento através de radiação vem sendo aplicada a determinadas resinas fotosensíveis. Nesta técnica, o "banho de luz" é substituído por um feixe de luz monocromático, o laser, que opera exatamente nas mesmas condições que o banho, porém, com a vantagem de uma cura altamente localizada (função do diâmetro do feixe), uma penetração determinada, além do desenvolvimento de geometrias praticamente ilimitadas (função da capacidade de varredura através do feixe).

Nesse tipo de trabalho faz-se uso de lasers que operam na região do ultravioleta e do visível, o que determina em geral, a utilização de resinas fotosensíveis. Isto ocorre em função da capacidade da absorção da luz emitida naquele comprimento de onda em níveis suficientes para se provocar a iniciação da reação de polimerização. Tratar uma resina termosensível com um laser de argônio por exemplo, não resultaria em nada. O mecanismo de polimerização não seria ativado devido a não variação térmica necessária para se provocar a decomposição térmica do monômero, dando início ao processo de cura. Além disso, para esse comprimento de onda uma resina termosensível apresenta uma transmitância próximo de 100%, é praticamente transparente ao laser de argônio. É necessário então, adequar um determinado comprimento de onda ao sistema polimérico em questão.

## 2.0 - RESINAS EPÓXI

### 2.1 - INTRODUÇÃO

O termo epoxi é um prefixo o qual refere-se a uma ponte constituída por um átomo de oxigênio ligado a dois outros átomos com ligações já estabelecidas [4]. No contexto desta tese, epoxi é subentendido como sendo um anel constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois outros átomos de carbono, ou seja:



Desenvolvidas com base no diglicidil éter de Bisfenol-A, FIGURA 03, as resinas epóxi permitem a conversão à forma termorígida ou a uma estrutura de grau de reticulação tridimensional variado, a partir de uma estrutura de baixo peso molecular.

As resinas epóxi não são monômeros de fato, mas sim misturas resinosas de moléculas que se diferenciam pelo seu peso molecular. Uma característica única das resinas epóxi de bisfenol-A, é que, a medida que o número de unidade de repetição na cadeia epóxi varia, o número de grupos hidroxila também varia, mantendo uma funcionabilidade epoxidica dois, ou seja, mantendo sempre dois centros reativos [4], [8]. A concentração de grupos hidroxila influencia, entre outras propriedades, a reatividade, a viscosidade e a tixotropia, as quais são de grande importância para cura através do laser de CO<sub>2</sub>.

As resinas epoxi são obtidas em diversos estados físicos variando desde líquidos com baixa viscosidade até sólidos a temperatura ambiente, e apresentam funcionabilidade bem definida. A diversidade dos agentes de cura permite a obtenção de microestruturas reticuladas, diferenciadas pela densidade de ligações cruzadas estabelecidas no processo de cura, o que resulta em um produto epoxi final, obtido pela interação entre resina e agente de cura, com propriedades físicas e químicas pré-determinadas.

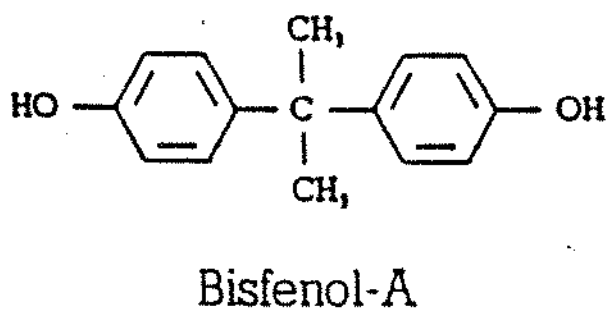


FIGURA 03 - Estrutura do Bisfenol-A.

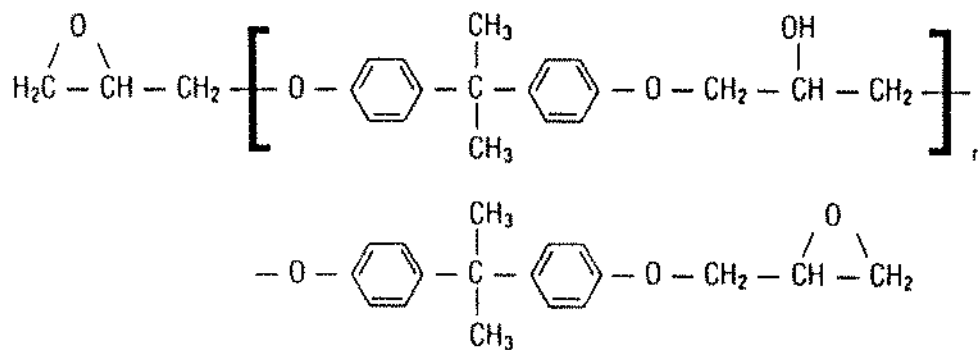


FIGURA 04 - Estrutura de uma resina epóxi de Bisfenol-A

As resinas epóxi são fundamentalmente polieteres, mas retêm seus nomes em função dos materiais iniciais (matéria-prima), e também pela presença do grupo epóxi no polímero antes da reação de reticulação [6].

## 2.2 - REAÇÃO DE CURA

Uma resina epóxi apresenta como características [1]:

- Tipo de monômero: bisfenol A, epicloridrina;
- Tipo de polimerização: poliadição por abertura de anel via reação com agentes de cura polifuncionais.

A reação de polimerização ocorre através da abertura do anel epóxi (oxiranos), seguido da adição de moléculas e reagentes (associação a um determinado agente de cura). O monômero (resina epóxi) se polimeriza na presença de iniciadores específicos. A reação envolve processo térmico, significando que, dependendo do tipo do agente utilizado a reação de polimerização pode se iniciar e terminar à temperatura ambiente.

Apesar de se tratar de um processo térmico, não é comum verificar a decomposição térmica do monômero, cuja reação é típica em resinas termosensíveis. Isto ocorre devido a estabilidade térmica dos monômeros presentes numa resina epóxi.

Os agentes de cura utilizados são compostos que apresentam hidrogênios ativos como: poliaminas, poliamidas ou polifenóis [8]. Logo, a reação se inicia via hidrogênio ativo e o carbono terminal do grupo epóxi, com a subsequente conversão do epóxi em grupos hidroxilas. A FIGURA 05 ilustra a reação de poliadição por abertura de anel com uma amina.

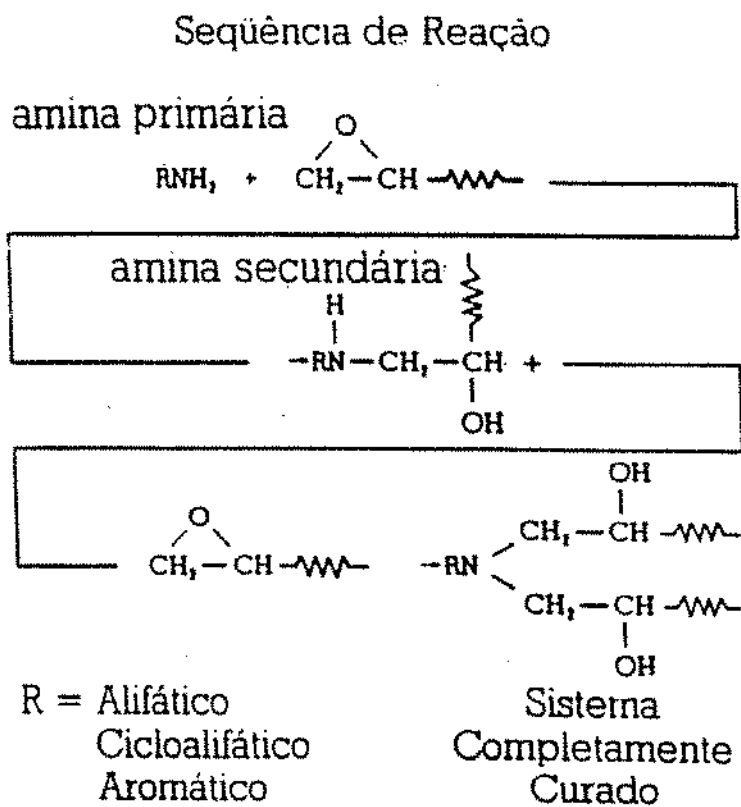


FIGURA 05 - Seqüência de reação de polimerização a qual utiliza uma amina como agente de cura.

### 3.0 - COMPONENTES DE UMA RESINA

Os sistemas epoxi são normalmente obtidos através de uma ou mais resinas epoxi, curadas na presença de diferentes tipos de agentes de cura e aceleradores. Podem ser utilizados também diluentes (reativos e não reativos), agentes modificadores e cargas, onde cada um deles tem sua função específica dentro do sistema a ser produzido [4], [8].

#### \* Agente de cura:

O termo *cura* é utilizado para descrever o processo no qual um ou mais tipos de reagentes, isto é, um epóxi e um agente de cura são transformados em uma estrutura final altamente reticulada, partindo-se de um material de baixo peso molecular. A reticulação obtida poderá ser composta por segmentos envolvendo apenas epóxi, ou o epóxi e o agente de cura.

A escolha de um agente de cura apropriado depende principalmente das técnicas de aplicação, tempo de manuseio requerido "Pot-Life", condições de cura e das propriedades físicas desejadas [4]. Além de afetar a viscosidade como a reatividade da formulação, os agentes de cura determinam tanto os tipos de ligações químicas formadas, como a densidade de ligações cruzadas que irá se estabelecer.

A TABELA 02 a seguir ilustra os agentes de cura mais comuns.



TABELA 02 - Agentes de cura epóxi mais comuns.

Polissulfetos	Catalíticos
Aminas Alifáticas	Anidridos
Poliâmidas	Melamina-Formaldeído
Amidoaminas	Uréia-Formaldeído
Aminas Aromáticas	Fenol-Formaldeído
Diciandiamida	

\* Aceleradores:

Estes são comumente adicionados aos sistemas epoxi com o objetivo de aumentar a cinética das reações entre os componentes do sistema. Isto provoca uma redução no tempo de gel, isto é, no tempo, no qual a mistura permite ser manuseada. A partir deste, a viscosidade do sistema se eleva dificultando qualquer tipo de modificação [8].

Os aceleradores classificados como sendo do tipo ácido (comumente usados com aminas, poliâmidas e amidoaminas), doam um átomo de hidrogênio ao oxigênio do anel epoxi, fazendo com que o anel se abra. Deste modo, o átomo terminal de carbono exibe então uma ligeira carga positiva, que é prontamente atacada, por exemplo, pelo par de elétrons de uma amina primária ou secundária. A FIGURA 06 ilustra esse mecanismo de reação.

Geralmente, quanto mais ácido for o acelerador, mais disponível será o seu hidrogênio e maior será o grau de aceleração. No entanto, os aceleradores extremamente ácidos podem provocar um aumento do tempo de manuseio em virtude da protonação do agente de cura básico tipo amina formando um sal de amina.

O uso de compostos que aceitam ligações com hidrogênio, como a maioria dos compostos básicos, podem diminuir a velocidade de reação por meio do bloqueio da ligação do hidrogênio ao oxigênio do anel de epoxi. Isto por sua vez, torna o átomo de carbono terminal menos susceptível a ligação.

Os aceleradores básicos podem, também, ligar-se preferencialmente ao átomo terminal de carbono, reduzindo a densidade de ligações cruzadas. Os aceleradores básicos usados com agentes de cura ácidos, tais como anidridos e diaciandiamina, podem reduzir grandemente o tempo de gel.

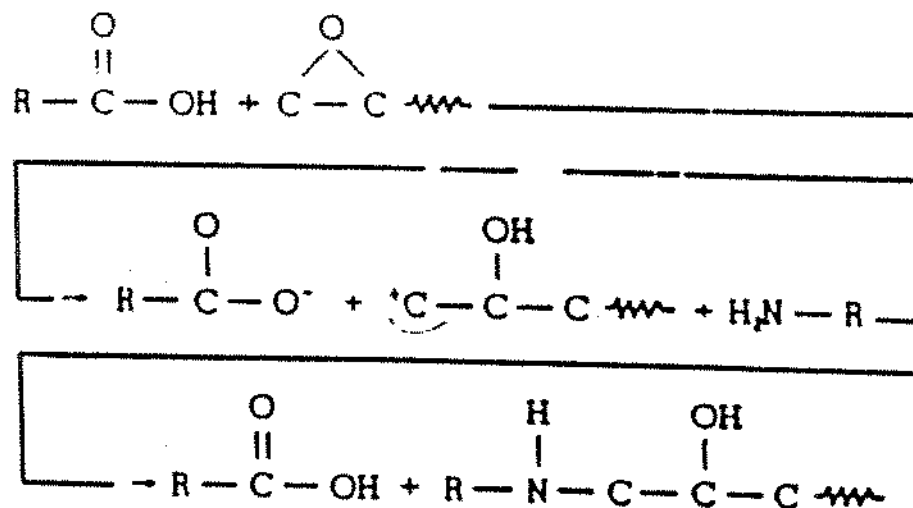


FIGURA 06 - Mecanismo de reação com uso de acelerador.

## \* Diluentes:

Os diluentes têm um papel importante na formulação de resinas epóxi. São materiais de baixa viscosidade, que, ao serem adicionados a resina epoxi mais viscosa, reduzem bastante a viscosidade da mesma permitindo maior fluxo, maior molhabilidade e maior capacidade de incorporação de cargas.

Os diluentes podem ser classificados como reativos e não reativos. Os diluentes reativos são tipicamente compostos que contêm anel epoxi, de baixo peso molecular, cuja funcionabilidade é mono ou bifuncional. Os diluentes não-reativos são materiais de baixa viscosidade que não possuem quaisquer grupos reativos e, portanto, não reagem formando a matriz epoxi [8].

As resinas epoxi diluídas proporcionam baixa viscosidade e permitem o uso de quantidade maior de carga e aceleram levemente a cura. Entretanto, as propriedades de desempenho diminuem mais rapidamente com os níveis crescentes de diluentes não-reativos do que com diluentes reativos. O efeito do nível de diluente sobre a viscosidade da resina epoxi baseada em bisfenol-A é ilustrado na FIGURA 07. A TABELA 03 ilustra os diluentes mais comuns utilizados com resina epóxi.

TABELA 03 - Diluentes reativos e não-reativos mais comuns.

TIPOS	
REATIVOS/MONOFUNCIONAIS	NAO-REATIVOS
Glicidil éter de uma mistura de álcoois $C_{12}$ - $C_{14}$	nonil-fenol
O-Gresil Glicidil Éter (CGE)	álcool furfurico
Butil Glicidil Éter (BGE)	dibutil-ftalato

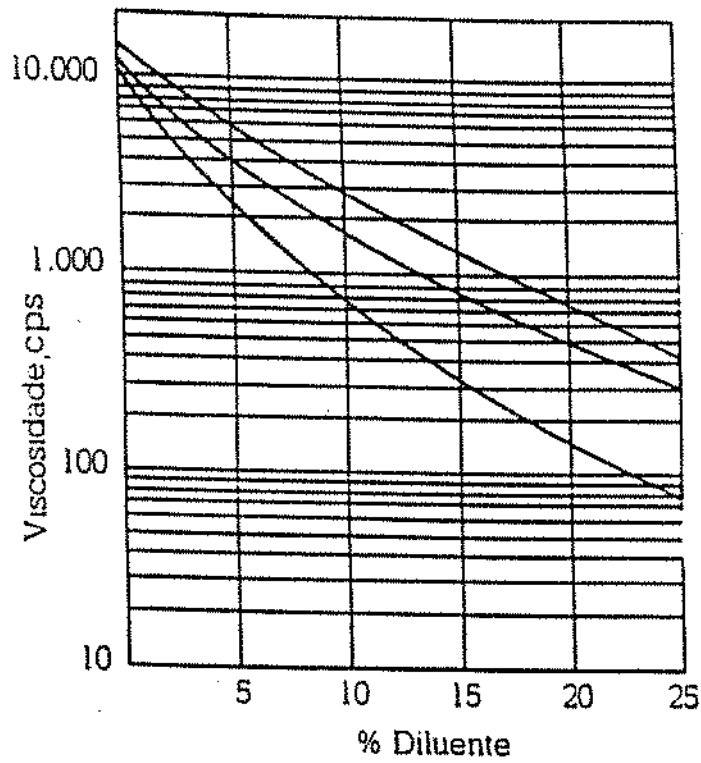


FIGURA 07 - Efeito do diluente na viscosidade de uma resina epóxi.

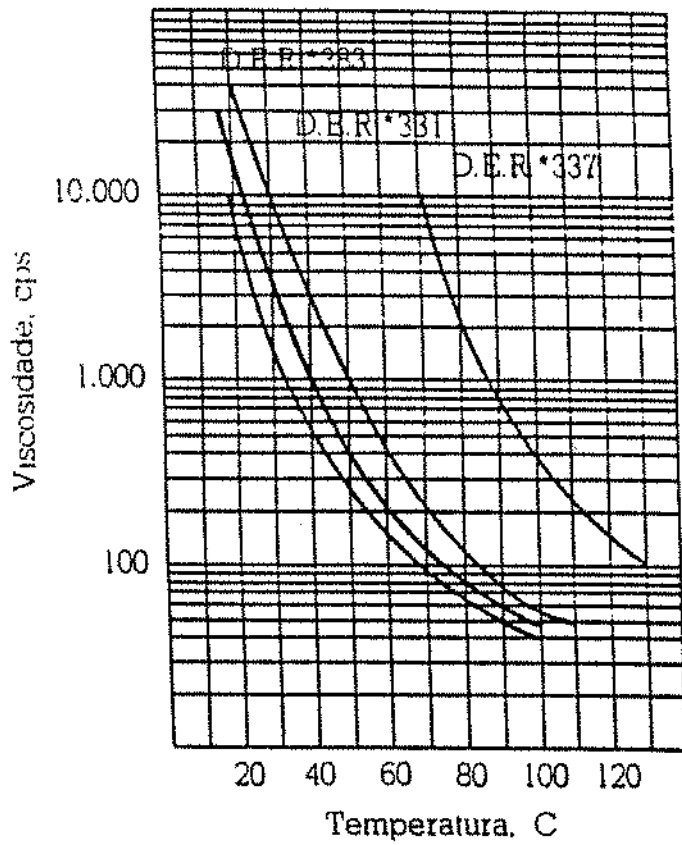


FIGURA 08 - Efeito da temperatura na viscosidade de uma resina epóxi.

---

\* Agentes Modificantes:

Os agentes modificantes de resina são elementos geralmente utilizados para alteração de propriedades físicas e químicas do material, ou seja, resistência mecânica, choque térmico, alongamento, resistência ao impacto e flexibilidade [4]. Porém, a melhora em determinadas propriedades acarretará em diminuição de outras, desta maneira, a adição de modificadores à mistura resinosa deve ser bem avaliada.

\* Cargas:

As Cargas, classificadas como inertes, reativas ou reforçantes, são incorporadas em formulações de resina epoxi para acentuar ou para se obter propriedades específicas em um sistema. As cargas influenciam a condutividade durante e após cura, alteram dureza, usinabilidade, temperatura de distorção térmica, resistência a abrasão, tração, flexão e reduzem a exotermia devido a menor concentração de material reativo [4]. Propriedades reológicas tais como tixotropia, pseudoplastia e dilatância podem ser desenvolvidas também. A TABELA 04 mostra o efeito de algumas cargas nas propriedades de uma resina epóxi.

Em relação ao laser, isto é, a interação entre laser e resina, três características devem ser bem avaliadas:

- Tempo de manuseio da resina "pot-life";
- Exotermia do sistema;
- Contração durante o processo de cura, os quais variam tanto no processo que utiliza resina fotosensível, quanto no termosensível.

A aplicação adequada de cargas vai depender de algumas características da mesma, tais como [4]:

- Tamanho da partícula, forma da partícula, características de absorção e volume ideal de carga.

Um poliéster insaturado também permite que seja adicionado em sua composição cargas e catalisadores, bem como diluentes e aceleradores.

TABELA 04 - Efeito de algumas cargas nas propriedades de uma resina epóxi [4].

CARGAS	PROPRIEDADES MELHORADAS
Alumina, sílica	Resistência a abrasão
Sílica; Carbonato de cálcio	Custo
Microbolas de vidro	Densidade
Fibras de vidro	Resistência ao impacto
Asbestos, microfibras de fluorcarbono	Resistência a tração
Carbonato de cálcio, silicatos, alumínio e cobre em pó	Resistência a flexão
Carbon black	Resistência térmica
Sílica; metais em pó	Estabilidade dimensional
Pós metálicos e fibras, sílica, alumina	Condutividade térmica
Silicato alumínio lítio	Coefficiente de expansão térmica
Asbestos; carvão em pó	Resistência química
Mica; sílica	Impermeabilidade
Mica; sílica; asbetos	Isolamento elétrico
Prata ou alumínio em pó; carbono; grafita	Condutividade elétrica

#### 4.0 - RESINA POLIESTER

##### 4.1 - INTRODUÇÃO

Um poliéster pode ser definido sendo como macromoléculas de cadeia heterogênea contendo grupos ester (  $-COO-$  ) que se repetem na cadeia principal [2].

Poliésteres insaturados (ou resinas de poliéster insaturado) pertencem a uma grande família de poliésteres, no entanto, sua estrutura química é diferente das estruturas dos poliésteres lineares comuns, pois, além das típicas ligações com ester, apresentam ligações duplas capazes de reagir com monômeros vinílicos [1].

A síntese de um poliéster envolve duas etapas, a primeira inclui a formação de oligoesters devido a reação entre ácidos saturados e insaturados (ácidos anidridos) com diois (glicóis). Na segunda etapa, após a adição do monômero de vinil (estireno), a reticulação da estrutura se inicia.

Da classe de poliéster fazem parte os seguintes polímeros: polietileno tereftalato (PET), polibutileno tereftalato (PBT), polihidroximetilciclohexil tereftalato, poliésteres insaturados, poliésteres aromáticos e policarbonato (PC). Nesta tese o poliéster utilizado foi um poliéster insaturado, devido atender as condições previamente estabelecidas pelo modelo teórico.

##### 4.2 - REAÇÃO DE CURA

Resinas de poliéster insaturado são polímeros de policondensação formados pela interação de misturas estequiométricas de ácidos di-básicos ou anidridos com óxidos ou álcool di-hídricos. O ácido insaturado é um componente fundamental para a reatividade dos polímeros de baixo peso molecular formados.

As resinas de poliéster comerciais são tipicamente soluções de polímeros de poliéster insaturado, dissolvido em um co-reagente líquido insaturado (monômero), para proporcionar maior

reatividade e capacidade de processamento. A catálise por radical livre inicia a reação de reticulação, envolvendo o poliéster e o monômero insaturado. Rapidamente, observa-se a transformação da resina de baixa viscosidade em um plástico rígido termofixo, ou seja, em uma estrutura tridimensional reticulada [2].

O grau de insaturação tanto do polímero de poliéster quanto do monômero, determinam a complexidade e as características físicas da estrutura reticulada. O produto final se forma pela reticulação envolvendo a reação entre o poliéster insaturado e os monômeros vinílicos; estireno ou outros monômeros vinílicos e suas misturas.

O processo é iniciado por ativadores e iniciadores através de radicais livres. A primeira parte desses radicais livres produzida pelo iniciador é neutralizada pelo estabilizador quinona presente na solução estireno-poliéster. Após certo tempo, os radicais livres remanecentes iniciam a reticulação através das reações entre as unidades fumaricas e o monômero vinílico (estireno) [9].

O efeito exotérmico induz a uma taxa de crescimento exponencial a reticulação da estrutura. Quando a quantidade de estireno excede 45%, o mesmo tende a homopolimerização, formando blocos de estireno em adição a estrutura reticulada de poliéster. Por ser exotérmica, esta reação deve ser mantida sob controle [2]. A TABELA 05 mostra a melhor temperatura de processamento para alguns iniciadores utilizados em poliésteres insaturados.

Uma resina de poliéster insaturado apresenta como características:

- Tipo de monômero: estireno, peróxido de benzoila, anidrido maleico, etileno glicol, propileno glicol, ácido fumárico.

- Tipo de polimerização: policondensação seguida de polimerização vinílica iniciada por radicais livres.



TABELA 05 - Temperatura de processamento para alguns iniciadores para poliéster insaturado [2].

Catalizador	Ativador	Temperatura de processamento (°C)
Peróxido de Benzoila	Dimetil anelina	0-25
Peróxido de di-t-Butila	calor	110-160
Peróxido de Dicumila	calor	130-175
Perbenzoato de t-Butila	calor	105-150
Peróxido de Layroyl	calor	50-80

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Ulrich H., "Introduction to Industrial Polymers"  
Hanser Publishers - 1982.
  
- [2] - Handbook of Polymer Synthesis  
Part A - Edited by Kricheldorf H.R. - 1992.
  
- [3] - Shlyapintokh V. Y., "Photochemical Conversion and  
Stabilization of Polymers" - Hanser Publisher 1984.
  
- [4] - May C.A., "Epoxy Resins - Chemistry and Technology"  
Second Edition - 1988.
  
- [5] - Rabek J. F., "Mechanisms of Photophysical Processes and  
Photochemical Reactions in Polymers - Theory and  
Applications" - John Wiley & Sons - 1987.
  
- [6] - Billmeyer F.W., "Textbook of Polymer Science"  
Second Edition - 1971.
  
- [7] - Kumar A., Gupta S.K., "Fundamentals of Polymer Science and  
Engineering" - Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. -  
1978.
  
- [8] - Catálogos Dow.
  
- [9] - "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"  
Second Edition - Vol.12 - 1992.

### CAPITULO III - SISTEMAS CAD/CAM/CNC

## 1.0 - SISTEMA CAD/CAM/CNC

CAD - Computer Aided Design, CAM - Computer Aided Manufacturing e o CNC - Computer Numerical Control, são tecnologias que foram desenvolvidas com o objetivo de auxiliar, principalmente, a indústria da manufatura procurando intervir de modo direto no rendimento e produtividade de determinados setores.

O sistema integrado CAD/CAM/CNC está envolvido com computadores digitais e procura realizar atividades específicas envolvendo a área de projetos e a linha de produção. Esta tecnologia está se voltando cada vez mais para uma maior integração entre projeto e fabricação, duas atividades que tradicionalmente tem sido tratadas como funções distintas e separadas dentro de uma empresa.

O projeto auxiliado por computador - CAD, é uma técnica na qual a máquina e o homem se misturam formando um grupo de resolução de problemas, agrupando intimamente as melhores características de cada um, permitindo deste modo, um acompanhamento das várias etapas: criação, modificação, análise, e otimização do desenho ou do projeto.

O sistema consiste de um hardware e de um software para realizar funções gráficas específicas requerida para um determinado projeto. O hardware consiste tipicamente de um computador, um ou mais terminais com monitores gráficos, teclado e outros periféricos, enquanto que o software consiste de programas específicos para apoio em sistemas gráficos.

Exemplos de aplicação desses programas incluem, entre outros, a análise tensão-deformação de componentes, resposta dinâmica de mecanismos, cálculos de transferência de calor.

O sistema CAM/CNC tem como função planejar, gerenciar, e controlar as operações de uma linha de fabricação, através de uma interface direta ou indireta do computador com os recursos de uma linha de produção, sendo dividida em duas categorias:

\* Controle e monitoração por computador (Computer monitoring and control):

- Estas são aplicações nas quais o computador é conectado diretamente a linha de produção com o propósito de monitorar e controlar o processo.

\* Aplicações de Apoio a Fabricação (Manufacturing support application):

- Estas são as aplicações indiretas nas quais o computador é utilizado para atender as operações da linha de produção, porém não existe nenhuma interface direta entre o computador e o processo de fabricação.

A distinção entre essas duas categorias são fundamentais para o entendimento do CAM, o qual pode ser separado em:

- \* APLICAÇÃO POR MONITORAMENTO ( monitoring application );
- \* CONTROLE DE APLICAÇÃO ( control application ).

O *monitoramento de um processo* envolve uma interface direta entre o computador e o processo de fabricação, com o propósito de se observar o processo e os equipamentos envolvidos; além de coletar dados deste processo quando em atividade. O computador não é usado para controlar diretamente o processo, permanecendo o controle com operadores, os quais podem ser orientados por informações compiladas pelo computador.

O *controle de um processo* através do computador vai além da monitoração por observação, ele também controla o processo baseado nas informações compiladas. Na MONITORAÇÃO o fluxo de dados entre o processo e o computador é apenas em uma direção, ou seja, do processo para o computador. No CONTROLE, a interface com o computador permite dois fluxos de dados. Na primeira etapa os

sinais são transmitidos do processo para o computador, exatamente no caso da monitoração. Na segunda etapa, o computador envia sinais de comandos diretamente para o processo de fabricação baseado em algoritmos de controle contidos no software. A FIGURA 01 ilustra esses processos.

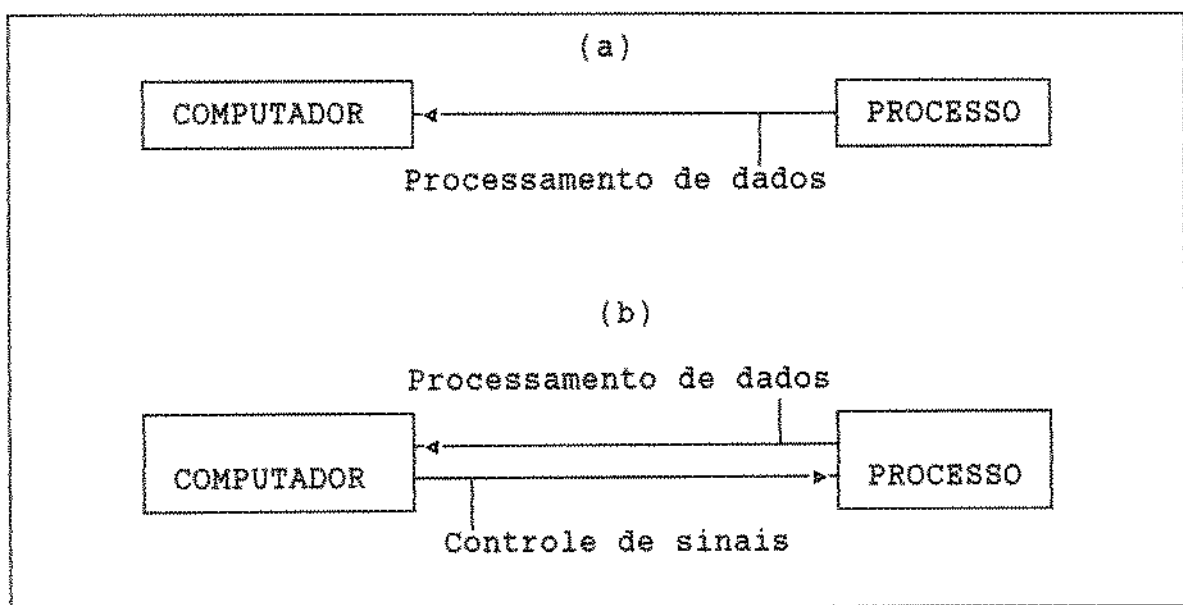


FIGURA 01 - (a) monitoramento por computador  
(b) controle por computador

O sistema CAD permite uma redução bastante significativa no número de etapas envolvidas num processo de elaboração de um desenho para um determinado produto e permite também, o desenvolvimento de cada etapa de modo mais simples e fácil, além de ser menos trabalhoso para o projetista. Como resultado, um volume de trabalho maior pode ser executado em um mesmo intervalo, além de uma grande redução no tempo entre a concepção de uma idéia até suas implementações finais. O sistema CAD permite uma representação

bastante precisa do desenho elaborado e permite ao projetista a manipulação da ideia confeccionada até em três dimensões, através de um versátil menu de ferramentas oferecidas pelo software. Essa flexibilidade de manipulação de várias partes do desenho de um projeto em qualquer momento e qualquer sequência, ajuda o projetista a tomar melhores decisões reduzindo a possibilidade de erros os quais podem ser de difícil localização ou correção por outros métodos. Deste modo, o projetista estará mais próximo da melhor solução, o que eventualmente o orientará ao aprimoramento da qualidade final do produto tornando-o mais competitivo no mercado.

A FIGURA 02 ilustra o processo convencional de desenho. Neste processo, as informações são assinaladas pelo projetista através da especificação da entrada. O processo de solução do projeto prossegue, visto que a informação é passada do projetista para o papel e de volta novamente na forma de esboço e cálculos. Quando este processo se completa, a informação sobre a fabricação na forma de projetos e instrução é fornecida.

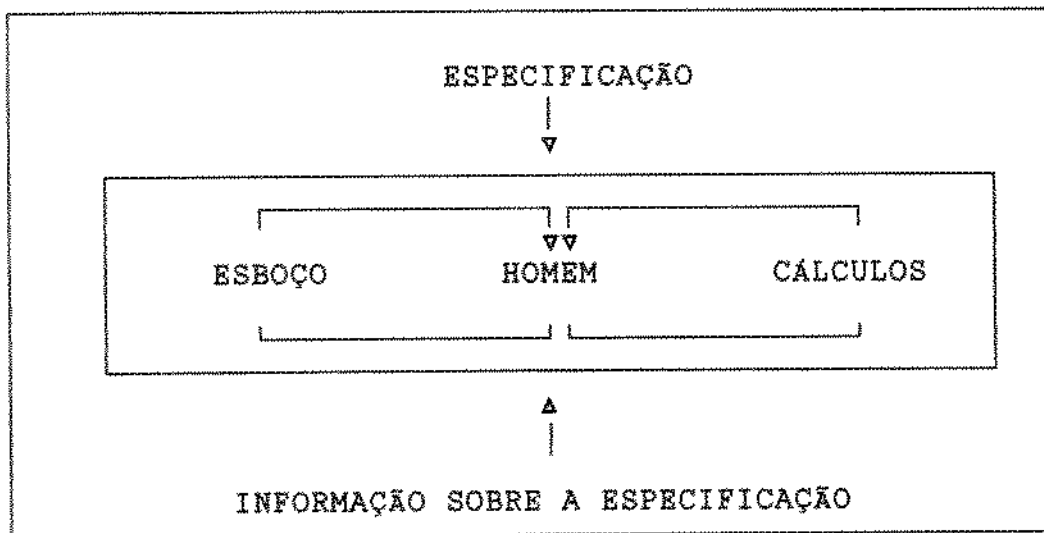


FIGURA 02 - Processo convencional de desenho

A FIGURA 03 ilustra o processo expandido para a combinação

de desenhista e computador. O estágio de solução de desenho, inclui agora um fluxo de informações entre o projetista e o computador na forma de gráficos e caracteres alfanuméricos.

Deve-se dar entrada da especificação inicial para o desenhista para que as partes selecionadas possam ser comunicadas ao computador numa linguagem que ele possa entender e usar. O primeiro papel do computador é verificar a informação em busca de erros humanos, que devem ser corrigidos pela intervenção do projetista.

O cérebro humano é capaz de armazenar informações de uma maneira intuitivamente ordenada, mas sua capacidade de armazenamento é limitada e a informação, com o passar do tempo, poderá sair da memória. Em contraste, os computadores não têm a capacidade de organizar os dados intuitivamente, mas têm grande capacidade de armazenamento permanente. O armazenamento deve ser feita pelo computador sob direção do projetista.

A saída da informação sobre a fabricação, a partir do estágio de solução do projeto, geralmente envolve a produção de esboços. Fica a cargo do computador gerar tantas informações sobre a produção quanto possível, o que libera o projetista da trabalho repetitivo em todos os estágios do processo de desenho.

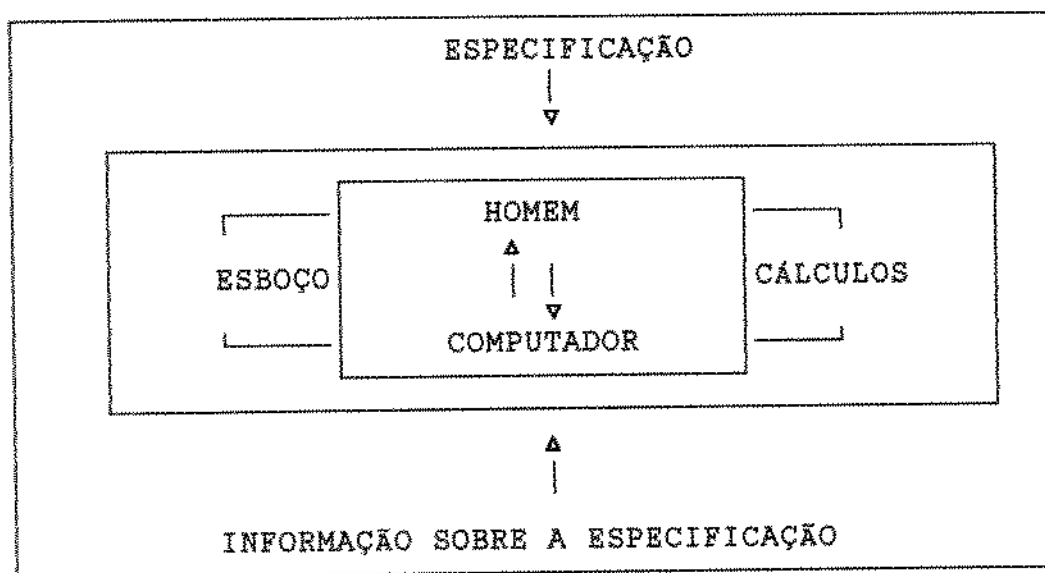


FIGURA 03 - Processo de desenho utilizando CAD.



O CAD tem como função gerar a definição de uma peça ou de um sistema, o qual será fabricado, na forma de um banco de dados, isto é, as informações contidas neste banco de dados representam o desenho apresentado no monitor gráfico de um computador.

Por outro lado, o propósito do CAM é a tradução da definição estabelecida dessa peça em um outro banco de dados, o qual pode ser entendido por outros sistemas eletromecânicos; um CNC - sistema de comando numérico, por exemplo. O CAM atua como uma interface entre o CAD e o CNC.

## 2.0 - APLICAÇÃO DO SISTEMA CAD NA ELABORAÇÃO DE PEÇAS POR LITOGRAFIA-TÉRMICA 3D.

No processo de litografia térmica 3D, o projeto auxiliado por computador - CAD, é responsável pelo desenvolvimento teórico de uma peça em estudo, na forma gráfica, e é imprescindível para concretização física desta peça, uma vez que, os modelos físicos tridimensionais são obtidos a partir de informações contidas em um banco de dados gerado pelo CAD, referente ao modelo gráfico.

Além de sua flexibilidade quanto a modificações e correções, a principal característica do CAD utilizada pela litografia térmica 3D, está na capacidade de fracionamento do desenho elaborado, ou seja, a divisão do desenho em fatias, assim como mostra a FIGURA 04.

Sem a possibilidade de fracionamento de uma peça via CAD, sua fabricação através do processo de litografia-térmica se torna inviável, uma vez que, a litografia constroi uma peça tridimensional por etapas, onde cada etapa corresponde a uma fatia do desenho elaborado graficamente. A somatória dessas fatias resulta na peça final.

Uma vez elaborado o desenho pelo CAD, e armazenado na forma de um banco de dados, faz-se a conversão destas informações através de um software específico, em filas compatíveis com o sistema que irá receber essas informações. No caso da técnica desenvolvida

nesta tese, é um sistema CNC, o qual orienta e direciona o feixe laser, além de executar a varredura equivalente àquela representada pela fração do desenho.

O sistema americano utiliza filas em um formato especificado por STL, que são uma espécie de lista de triângulos guardados em caracteres ASCII ou na forma binária. Vertices e retas normais descrevem cada face do triângulo, sendo que os vértices do triângulo se ligam para formar o interior e exterior do modelo. No caso desta tese, o software de desenvolvimento em fatias será objeto de estudo futuro.

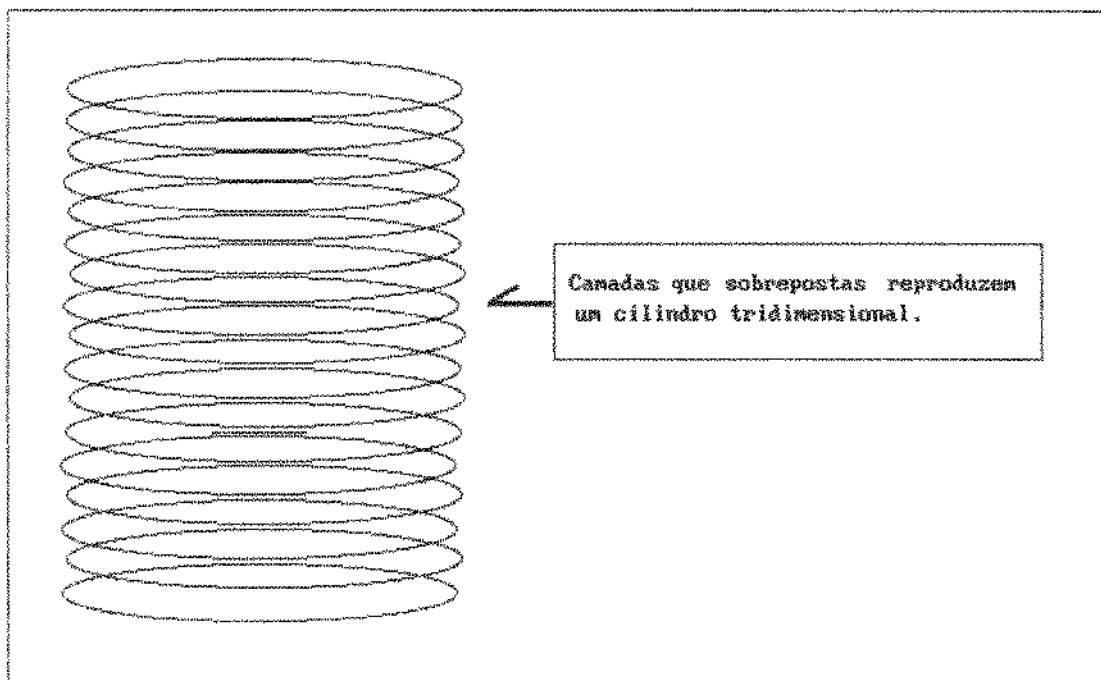


FIGURA 05 - Ilustra uma peça (cilindro) tridimensional dividido em fatias pelo CAD. As fatias desta peça são enviada individualmente, através de um CAM, para um sistema CNC que varre a superfície da resina reproduzindo uma camada solidificada equivalente a fatia enviada pelo CAM.

## 3.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Barr P.C., Krimper R.L., Lazear M.R. "CAD: Principles And Applications" - Prentice-Hall, 1985.
- [2] - Besant C.B., Liw C.W.K. "Computer -Aided Design And Manufacturing" - Third edition - 1986.
- [3] - Besant C.B. "CAD/CAM Projeto e Fabricação com Auxílio de Computador" - Editora Campus - 1985.

**CAPITULO IV - SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR**

## 1.0 - MODO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO SISTEMA LASER-RESINA

O estudo do processo de transferência de calor, procura investigar como se dá a transferência de energia e sua taxa de transferência entre corpos materiais, como resultado da diferença de temperatura observada nesses corpos quando submetidos a determinados processos e condições específicas de tratamento.

Os processos de transferência de calor são separados em três classes: transferência de calor por condução, transferência de calor por convecção e transferência de calor por radiação.

Em um sistema laser-resina, a investigação dos mecanismos de transferência de calor pode ser entendido a partir do conhecimento do tipo de laser empregado e das características do material a ser submetido a um determinado tratamento pelo laser.

É claro que a transmissão de um feixe laser se dá por radiação, mas é preciso estudar qual sua faixa de trabalho ou comprimento de onda (infravermelho, ultravioleta), qual o nível de interação laser-resina (penetração do feixe no material, transformação de fase, geração de calor, geração de estados eletronicamente excitados, etc.), enfim, das etapas intermediárias do processo de interação laser-material, até a obtenção do produto final.

No sistema laser-resina estudado nesta tese, o laser é entendido como sendo o meio gerador de calor, enquanto que a resina polimérica como o meio que irá receber o calor gerado pelo laser. Neste contexto, são observados os três mecanismos de transferência de calor, ou seja, condução, convecção e radiação, os quais são brevemente descritos a seguir.

### \* Transferência de calor por condução:

O transporte de calor por condução térmica ocorre quando a energia cinética interna dos átomos ou moléculas de uma parte de

um material sofre um aumento em resposta a uma elevação de temperatura, e estes átomos ou moléculas interagem com outros átomos ou moléculas vizinhas, passando parte de sua energia interna adquirida a outras partículas do sistema.

A condução é um mecanismo de troca de energia interna de um corpo para outro, ou de uma parte de um corpo para outra parte do mesmo corpo, através da troca de energia cinética das moléculas por comunicação direta, ou pela movimentação de elétrons livres no caso da condução de calor nos materiais metálicos. Este fluxo de energia ou de calor passa das moléculas com alta energia para as de menor energia, isto é, da região de maior temperatura para a região de menor temperatura. Deste modo, a energia térmica pode fluir de uma parte do material para a outra, sempre que houver diferença de temperatura.

A condução térmica ocorre em materiais sólidos, líquidos e nos gases, embora os processos moleculares que os originam difiram de algum modo.

Nos gases, a energia cinética interna de translação é transferida de uma molécula para outra através de colisões diretas entre as moléculas, enquanto que nos sólidos e boa parte dos líquidos, a transferência de energia cinética dá de uma parte da substância a outra por ondas acústicas muito curtas que se propagam através da substância. Estas ondas acústicas são provocadas por vibração térmica de átomos ou moléculas perto das posições de equilíbrio da rede cristalina.

A taxa de transferência de calor por condução em um ponto situado no interior de um meio é relacionado ao gradiente local de acordo com a lei de Fourier. Em muitos problemas unidimensionais, pode-se escrever o gradiente de temperatura simplesmente pela análise da situação física. Porém, em casos mais complexos e no caso de problemas multidimensionais, há a necessidade de se elaborar uma equação de energia que governa a distribuição de temperatura de um modo genérico. Conhecendo-se o perfil de temperatura, o gradiente em qualquer ponto do meio fica determinado, sendo calculada a taxa de transferência de calor.

Esta distribuição de temperatura é obtida fazendo-se um BALANÇO DE ENERGIA, em um elemento de volume do meio em questão. A inclusão da variável tempo, (t), responderá a uma das principais questões de engenharia, ou seja, o tempo necessário para processamento de objetos sólidos. Por exemplo:

- o tempo de cura de objetos moldados em plásticos ou borrachas;
- tratamento térmico de peças;
- fundição de metais,

e de modo geral, em problemas de transmissão de calor, onde as variações de temperatura periódicas ou transitórias são de interesse primordial.

A equação geral de calor pode ser obtida considerando-se um elemento de volume sólido ou de fluido estagnante em coordenadas retangulares, assim, fazendo-se o balanço de energia no elemento de volume obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left( k \frac{\partial T}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left( k \frac{\partial T}{\partial Y} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left( k \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

onde  $K$  = difusividade térmica;  
 $\rho$  = densidade;  
 $C_p$  = calor específico;  
 $T$  = temperatura;  
 $t$  = tempo.

\* Transferência de calor por convecção

Na transferência de calor por convecção, a energia interna de uma substância é transportada de uma região para outra pelo transporte de massa, isto é, pelo movimento físico do material como um todo de um lugar para outro.

A convecção ocorre então em um fluido pela mistura de uma parte desse fluido com outra parte de fluido através da movimentação de toda a mistura. O processo de transferência de energia de uma molécula ou partícula do fluido para outra partícula é ainda por condução, mas a energia pode ser transportada de um ponto para outro pelo deslocamento do próprio fluido. O calor por convecção é então um processo de transporte de energia pela ação combinada da condução de calor, pelo armazenamento de energia e pelo movimento da mistura.

A movimentação do fluido pode ser causada por mecanismos externos (bombas mecânicas por exemplo), neste caso o processo é chamado de convecção forçada.

Se a movimentação do fluido é causada por diferenças de densidades as quais são criadas pela diferença de temperatura existente no sistema, o processo é chamado de convecção natural.

É praticamente impossível observar em um fluido apenas transferência de calor por condução, pois, a medida que a diferença de temperatura é imposta ao fluido, será observado uma corrente de convecção natural como resultado da diferença de densidade.

A equação geral da transferência de calor por convecção é a seguinte:

$$Q = h \cdot A(T_s - T_f) \quad (2)$$



$h$  = coeficiente de transferência de calor por convecção

$A$  = área de troca térmica

$T_s$  = temperatura da superfície

$T_f$  = temperatura do fluido

\* transferência de calor por radiação

O transporte de energia térmica por radiação é propagada na forma de ondas eletromagnéticas à velocidade da luz. O termo radiação é usado para descrever a radiação eletromagnética que é emitida pela superfície de um corpo o qual foi termicamente excitado. O calor é transmitido de um corpo a alta temperatura para um outro corpo de menor temperatura quando estes estão separados no espaço; ainda que exista vácuo entre eles. Esta radiação é emitida em todas as direções, e quando atinge outro corpo, parte desta radiação pode ser refletida, parte pode ser transmitida e outra parte pode ser absorvida. Quando a fonte de radiação é um laser a emissão é direcional.

Se a radiação incidente for do tipo térmica, isto é, se for de comprimento de onda apropriado, a radiação absorvida aparecerá como calor no material, o que justamente acontece quando um feixe laser de CO<sub>2</sub> incide a superfície de um material. No caso de uma resina termosensível, a radiação incidente tem sua amplitude reduzida devido à absorção de parte da radiação pela resina. A FIGURA 01 ilustra esse fato.

Este modo de transferência é completamente diferente do modo de condução e do modo de convecção. Neste caso, o calor pode passar de um corpo para outro sem a necessidade de um meio de transporte entre eles.

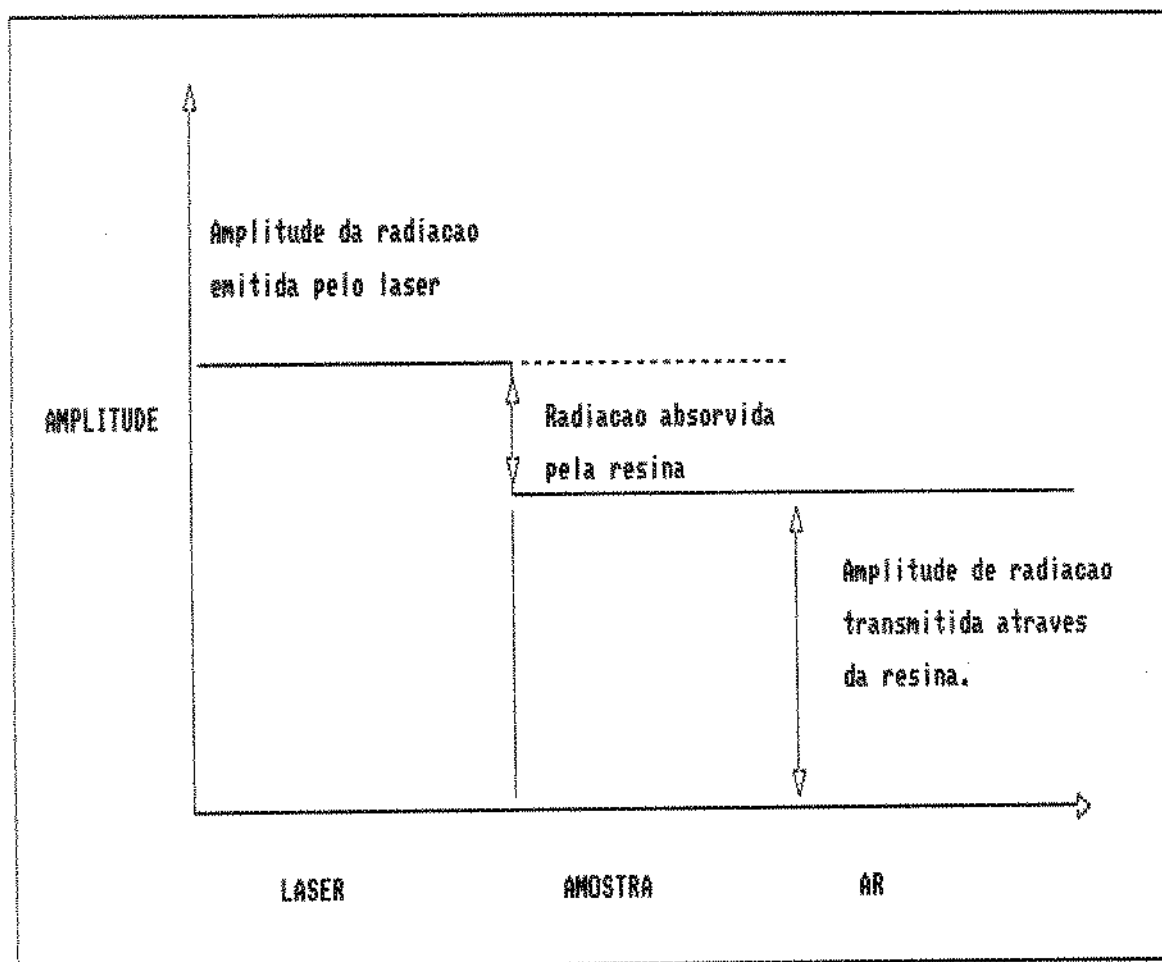


FIGURA 01 - Variação da amplitude da radiação laser, devido a absorção da radiação pela resina.

\* MECANISMOS CONJUNTOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO SISTEMA LASER-RESINA.

Como dito anteriormente, em um sistema laser-resina observam-se os três modos de transferência de calor.

A transferência de calor por radiação ocorre somente quando o feixe laser é gerado e em seguida transmitido até uma determinada região na superfície da resina. A incidência do feixe nesta superfície irá provocar, por radiação térmica, uma variação de temperatura quase que instantânea e inicialmente localizada.

Deste ponto em diante, o calor "depositado" localmente pelo laser começa a se dissipar para as camadas de resina adjacentes e subjacentes ao ponto de incidência do feixe, criando deste modo na resina, um gradiente térmico onde a energia ou calor gerado de modo pontual se dissipa simultaneamente por mecanismos de condução e convecção, por todo o volume de material disponível, sendo a convecção predominante sobre a condução.

O calor por condução é transmitido na resina polimérica, principalmente, pelas partículas sólidas de carga, enquanto que o calor por convecção é transmitido pela movimentação do fluido causado pela diferença de densidade e pressão, provocada pelo gradiente térmico estabelecido quando da incidência do feixe laser, o que é denominado nesta tese de pulso de pressão.

A FIGURA 02, ilustra os três modos de transferência de calor observados no sistema laser-resina estudado.

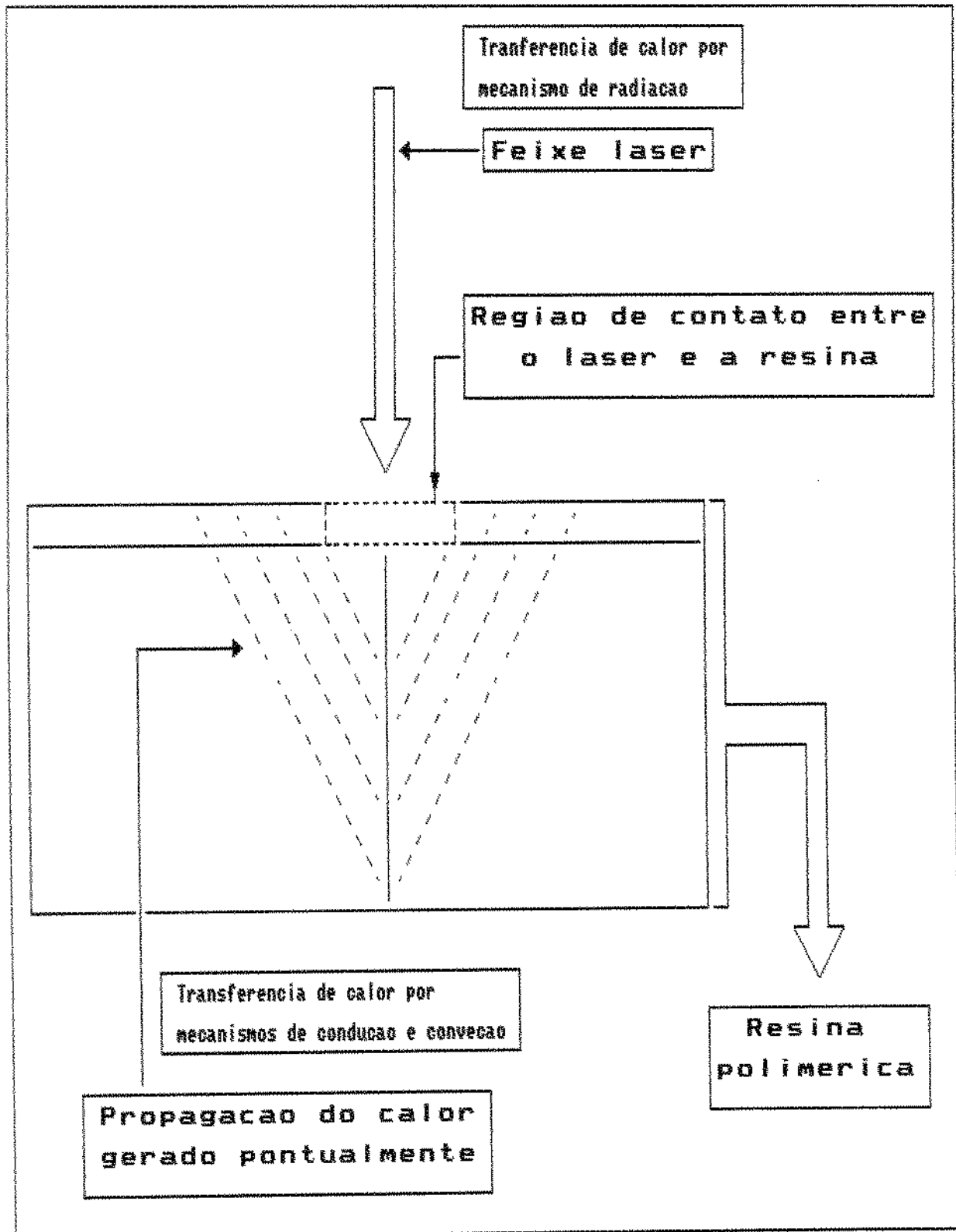


FIGURA 02 - Modos de transferência de calor no sistema laser-resina.

2.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Holman J.P., "Heat Transfer"  
McGraw-Hill, Inc. - 1981.
- [2] - Chapman A.J., "Heat Transfer"  
Macmillian Publishing Co., Inc.  
Third edition - 1974.
- [3] - Sears F.W., Zemansky M.W., "Física"  
Segunda edição - 1964.
- [4] - "An Introduction to Heat Transfer Principles and  
Calculations" - International Series of Monographs  
in Heating, Ventilation and Refrigeration - vol.2,  
1977.

## CAPITULO V - MODELO TEÓRICO DESARROLLADO

## 1.0 - MODELO DESENVOLVIDO

O processo de litografia térmica 3D consiste na fabricação de peças plásticas tridimensionais, através da cura de resinas poliméricas de alta viscosidade, obtidas pelo aquecimento a laser da resina, induzida pela interação laser-resina.

O desenvolvimento destas peças tridimensionais dependem fundamentalmente da disponibilidade de um material-base (matéria-prima para construção da peça), passível de transformação de fase (transformação de um líquido com viscosidade adequada em um sólido com propriedades estruturais compatíveis com a aplicação desejada), através da aplicação de radiação laser com comprimento de onda adequado. No caso desta tese, o laser utilizado é um laser de CO<sub>2</sub>, em 10,6  $\mu\text{m}$ .

O modelo do processo de litografia térmica 3D desenvolvido consiste em:

- o feixe laser incide pontualmente sobre o material-base, sendo absorvido localmente em um ponto de dimensão próximo de zero, gerando uma variação de temperatura de modo quase que instantâneo. Esta variação de temperatura deve provocar a transformação localizada de fase na resina, isto é, de líquida para sólido, provocando apenas a solidificação no ponto de incidência. A potência e o tempo de exposição do laser, devem ser controlados para evitar pontos não curados ou pontos degradados. Após a cura do primeiro ponto, o feixe se desloca para o ponto seguinte, executando o mesmo perfil de atividade. Deste modo, o feixe varre a superfície da resina solidificando exatamente a trajetória percorrida pelo feixe. O calor gerado pela radiação e que é depositado pontualmente pelo feixe laser, deve permanecer confinado ao ponto, para evitar que regiões adjacentes e subjacentes a esse ponto sejam afetadas, resultando em perda de precisão mecânica.

As predições sobre as propriedades adequadas do material-base e do laser, elaborados a partir do modelo proposto, permitiram selecionar o material-base e suas características

físicas, além de alguns fatores adicionais, os quais foram observados experimentalmente.

(A) - COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MATERIAL-BASE:

Quanto ao comportamento do material-base frente a variação da temperatura imposta pelo laser, foi considerado que a variação térmica na resina, proporcionada pela incidência do feixe laser, deve ser quase que instantânea, superficial e localizada.

A temperatura da resina deve variar de uma temperatura T1 (temperatura ambiente) para uma temperatura T2 (temperatura correspondente ao "gap" de energia necessário para provocar mudança de fase na resina), no menor espaço de tempo possível. A temperatura T2 deve estar dentro de um limite, o qual é definido pela própria resina por ser intrínseco da mesma, evitando assim, a degradação da região tratada e o beneficiamento da dissipação da energia para regiões não desejadas. Isto resultaria em perda da precisão mecânica.

(B) - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO MATERIAL-BASE:

O material-base em estudo é uma resina polimérica, cujas características físicas previstas pelo modelo foram as seguintes:

- Apresentar alto coeficiente de absorção óptica (baixa transmitância na faixa de operação do laser);
- Apresentar baixa difusividade térmica, ou seja, a resina não deve permitir a propagação da energia que foi gerada localmente;



- Apresentar baixa variação expansão/contração, ou seja, a resina não deve sofrer variações dimensionais significativas, para não interferir nas especificações da peça previamente estabelecida em etapas anteriores.
- Apresentar baixa viscosidade (inferior a 3000 cps), o que está relacionado diretamente com a manipulação da resina e distribuição homogênea e uniforme (espessura constante) ao longo de uma superfície;

(C) - FATORES ADICIONAIS:

- O agente de cura deve atuar acima da temperatura ambiente, ou seja, qualquer tipo de reação química que desencadeie o processo de cura, isto é, a solidificação da resina à temperatura ambiente deve ser evitado, ou pelo menos, controlado para permitir um tempo de manuseio bastante razoável (alguns dias).
- O tempo de exposição do feixe laser deve ser tal que a espessura da camada a ser curada deve ser inferior a 0.20 mm, o que está relacionado diretamente com a precisão mecânica. Quanto menor a espessura solidificada maior o detalhamento de uma peça.
- A viscosidade da resina antes do tratamento com o laser, deve ser controlada, quando for necessário, pela modificação do agente de cura ou pela incorporação de cargas específicas;

A partir das várias medidas obtidas experimentalmente foi possível a consistência de cada hipótese estabelecida pelo modelo teórico e pelas previsões iniciais, tornando possível deste modo, realizar alterações e implementações nas previsões

estabelecidas. Desta forma estabeleceu-se que as características de uma resina polimérica para viabilizar o processo de litografia térmica são as seguintes:

- A viscosidade da resina preparada dever ser adequada para que sua interação com o feixe laser resulte na solidificação da região tratada. Deste modo, são os sistemas eletromecânicos que devem ser adaptados a resina, e não adaptar a resina aos sistemas eletromecânicos.
- O agente de cura deve ser determinado em função do tipo de resina empregado no processo de litografia térmica. Para resinas do tipo epóxi o agente de cura deve atuar a temperatura ambiente, enquanto que para a resina de poliéster insaturado o agente de cura deve atuar acima da temperatura ambiente.
- A composição do sistema resina/agente de cura/carga é bastante crítica em relação a sua proporção estequiométrica. Isto deve ser controlado para evitar partes não curadas.
- Foi verificado a existência de um pulso de pressão volumétrico, o qual é resultado da interação entre o laser e a resina, cujo controle é de fundamental importância. Este pulso de pressão representa um canal térmico dissipativo, por convecção, o que deve ser evitado de acordo com o modelo.

## 2.0- PULSO DE PRESSÃO VOLUMÉTRICO

No contexto desta tese, foi observado experimentalmente que um dos principais efeitos prejudiciais nas resinas termocuráveis, do tipo epóxi e poliéster insaturado para utilização em processos de prototipagem rápida, é a presença de uma alteração macroscópica do tipo termovolumétrica, que definimos como "pulso de pressão", gerado pela expansão pontual da resina aquecida pelo laser.

Quando a resina é tratada por um feixe laser, a energia gerada é inicialmente absorvida pela de modo superficial, devido ao seu baixo valor de difusividade térmica. A absorção desta energia provoca uma intensa variação de viscosidade acompanhada de expansão volumétrica. Deste modo, as camadas subjacentes e adjacentes ao ponto de incidência, sofrem ação desta energia a qual é dissipada por mecanismos de condução e convecção, gerando um gradiente térmico na resina. Macroscopicamente, observa-se uma região afetada pelo calor muito maior que a região de incidência do feixe laser. Quando maior o volume de resina a ser tratada pelo laser maior o efeito deste pulso de pressão.

A medida que o tempo de irradiação pelo laser aumenta, o pulso se torna mais nítido e significativo, uma vez que, mais camadas adjacentes e subjacentes ao ponto de incidência do feixe laser passam a ser afetadas. Este efeito de pulso de pressão é análogo ao de uma pedra atirada em um lago, o impacto da pedra na água gera pulsos de ondas de origem pontual que se propagam livremente. O controle desse pulso de pressão é de fundamental importância uma vez que, sem o seu controle, resinas termosensíveis não podem ser curadas de modo pontual, ou seja, exatamente nos pontos onde o feixe laser varrer. Sem o controle do pulso de pressão, a energia é absorvida pela resina e se propaga por todo o volume de material disponível, desencadeando uma reação descontrolada e até certo ponto repentina, a qual resulta na cura de todo o volume de resina.

O pulso de pressão volumétrico está intimamente ligado a capacidade da resina ter sua viscosidade alterada em função da variação térmica imposta pelo feixe laser. Se os mecanismos de

---

dissipação dessa energia, ou sejam, a convecção e a condução, sendo a convecção predominante sobre a condução, forem reduzidos o suficiente para que uma quantidade de energia gerada seja transportada até a região pré-determinada para o tratamento, e lá, absorvida de modo a se ter a variação da viscosidade, controlada, e, ausência de gradiente térmico, as regiões adjacentes e subjacentes a este ponto de tratamento passam a não ser mais afetadas pela temperatura. A energia transportada pelos mecanismos de transferência de calor atuantes passa a ser tão insignificante que não conseguem gerar o "gap" de energia necessário para acelerar de modo quase instantâneo a reação química de cura. Se tais regiões não são quimicamente ativadas ou aceleradas, naturalmente permanecerão líquidas. Isto significa, ter sob controle o pulso de pressão. Como resultado, tem-se assegurado que o calor depositado localmente pelo feixe laser será absorvido também localmente e superficialmente, aumentando em muito a precisão mecânica da peça em questão, e, garantindo a viabilidade do processo de litografia térmica através de laser de CO<sub>2</sub>.

## CAPITULO VI - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS OBTIDOS

## 1.0 - DETERMINAÇÃO DO TIPO DE RESINA

A escolha da resina polimérica para utilização no processo de litografia térmica 3D levou em consideração as características especificadas no modelo teórico estabelecido, e a sua disponibilidade no mercado nacional.

As características inicialmente observadas para se iniciar a análise da viabilidade de uma resina para tratamento com laser de CO<sub>2</sub> foram:

- termosensibilidade;
- baixa viscosidade;
- baixa variação dimensional durante processo de cura.

Essas informações foram cedidas pelo fabricante, enquanto que, as demais características como: a capacidade de transmitância e absorvância na faixa do infravermelho (10,6 microns), a difusividade e condutividade térmica, tipos de agentes de cura e de cargas indicados para tratamento com laser, foram determinados experimentalmente.

Neste contexto, baseando-se na termosensibilidade, baixa viscosidade e baixa variação dimensional, as resinas estudadas e que mostraram características semelhantes, foram o epóxi e o poliéster.

A resina epóxi é do tipo D.E.R (Dow Epóxi Resin) 383, enquanto que o poliéster é do tipo insaturado (comercial).

## 2.0 - DETERMINAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA DAS RESINAS EPÓXI E POLIESTER

As resinas de poliéster e de epóxi foram submetidas a ensaios com espectrofotômetro para verificação da capacidade de absorção de radiação infravermelha, uma vez que essa radiação é a energia responsável pela ativação e aceleração do processo de polimerização. A faixa varrida esteve entre 400 à 2500 cm<sup>-1</sup>,

passando pelo comprimento de onda de nosso interesse que é o de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , onde opera nosso laser.

O equipamento utilizado para avaliação das resinas foi um espectrofotômetro de infravermelho modelo IR-700 da JAPAN SPECTROPHOTOMETER VERSÃO 2.00.

O princípio de operação se baseia na comparação, entre dois feixes de luz infravermelha, através de um detector. Um dos feixes é o de referência (padrão) e o outro feixe é o transmitido através da amostra. O sistema óptico-eletrônico do espectrofotômetro recebe os dois feixes de luz, os quais são manipulados e em seguida guiados até o detector. Este então, compara, analisa e faz a conversão desta análise em sinais eletrônicos, os quais são gerados na tela do computador, tanto na forma gráfica quanto na forma numérica.

A FIGURA 01 ilustra o fluxograma do espectrofotômetro e as FIGURAS 02 e 03 mostram as curvas obtidas com as amostras analisadas. As FIGURAS 04 e 05 mostram o mascaramento do valor real de transmitância devido a espessura incorreta da amostra utilizada.

As análises das amostras só foram possíveis através da preparação de camadas delgadas de epóxi e poliéster, em torno de 0,5 à 1,0 mm. Camada com espessura superior a 2,0 mm atua como um corpo escuro, absorvendo toda radiação nela projetada, o que inviabiliza a análise por gerar um curva constante, isto é, sem variação de transmitância/absorbância.

As camadas delgadas de resina analisadas foram obtidas através da deposição da resina, já preparada, em folhas de mayla. Após a cura ter sido completada, a resina foi retirada facilmente em camadas delgadas. A espessura da camada produzida vai depender da composição química elaborada.

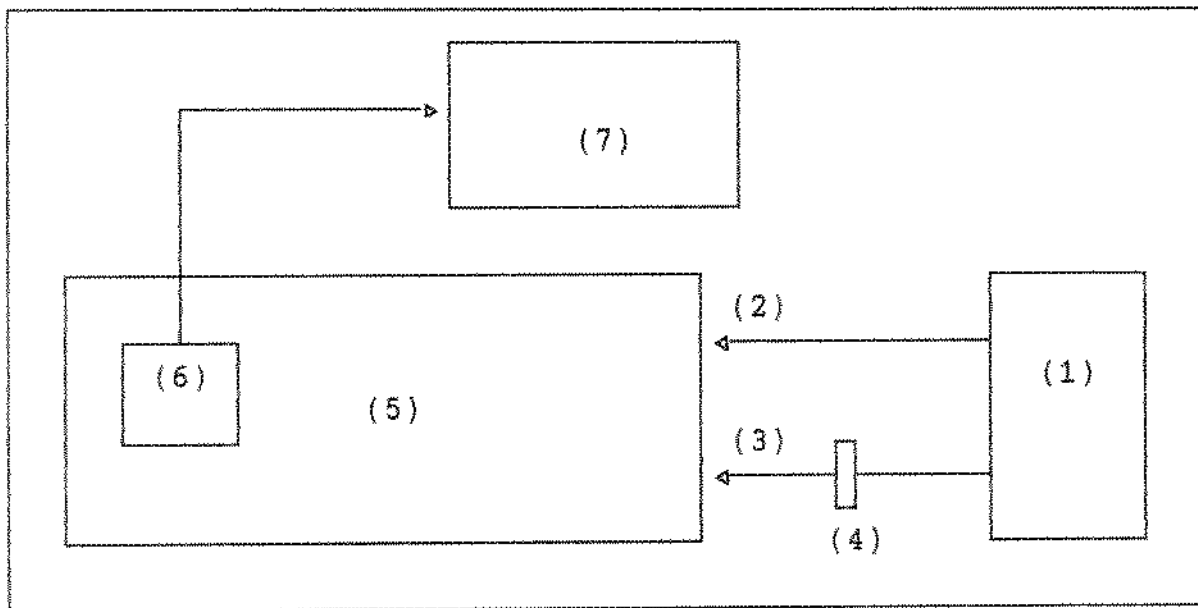


FIGURA 01 - Fluxograma do espectrofotômetro IR-700.

- (1) - Local de geração dos feixes de luz;
- (2) - Feixe de referência;
- (3) - Feixe que atravessa a amostra;
- (4) - Amostra;
- (5) - Sistema óptico-eletrônico;
- (6) - Detector;
- (7) - resposta da amostra analisada mostrada no computador.

Os valores de transmitância obtidos experimentalmente para as resinas epóxi e poliéster, curadas e sem carga em suas formulações, foram as seguintes:

RESINA	TRANSMITÂNCIA (%)
Epóxi	12
Poliéster insaturado	10



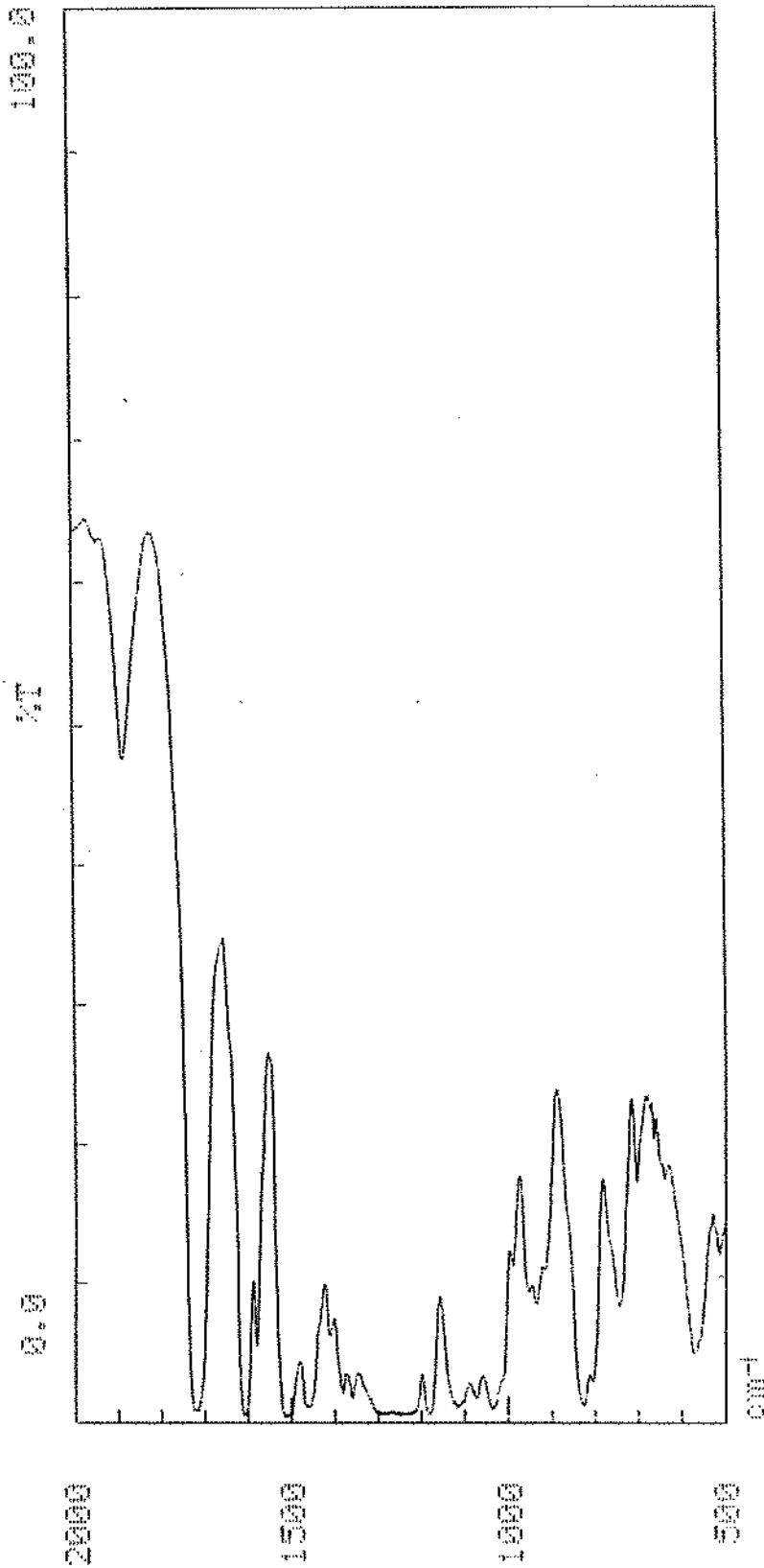


FIGURA 02 - Curva de transmitância da resina epóxi.  
Transmitância em torno de 12% para amostras com  
espessuras inferiores a 1.0 mm.

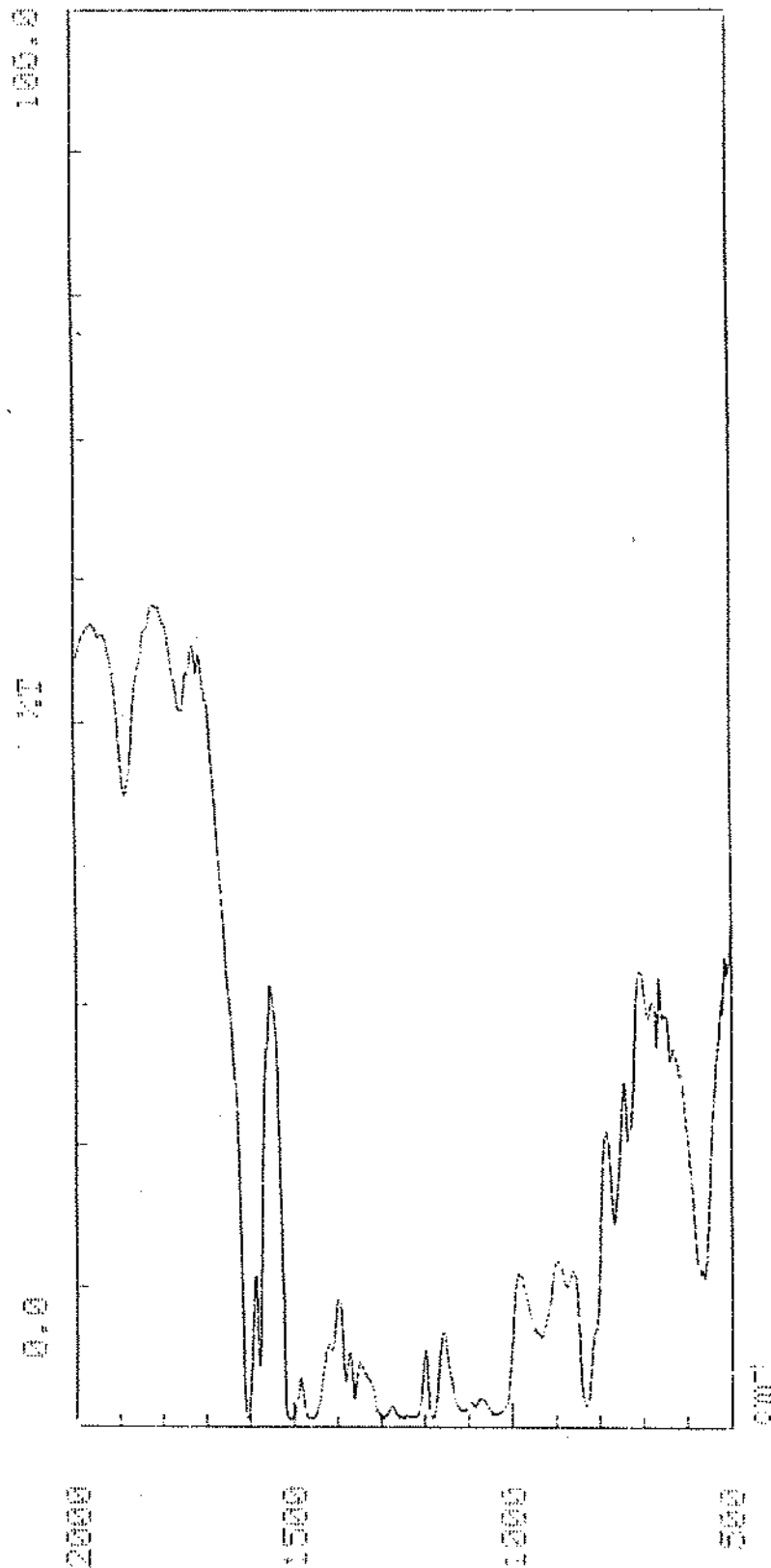


FIGURA 03 - Curva de transmitância da resina de Poliester insaturado. Transmitância em torno de 10% para amostras com espessuras inferiores a 1.0 mm.

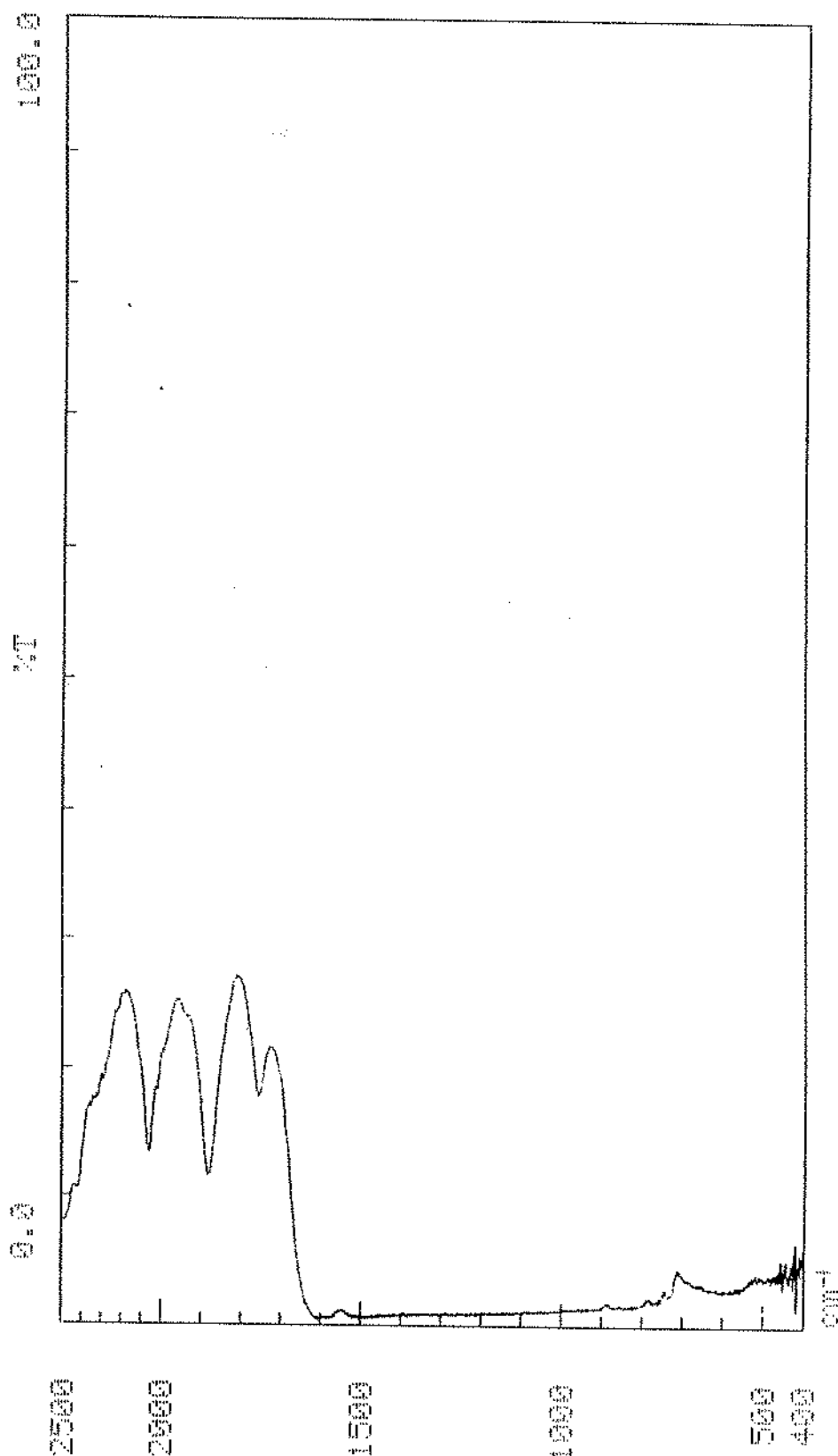


FIGURA 04 - Curva de transmitância de uma amostra de resina epóxi evidenciando um mascaramento do valor real de transmitância em função da espessura da amostra (2.0 mm).

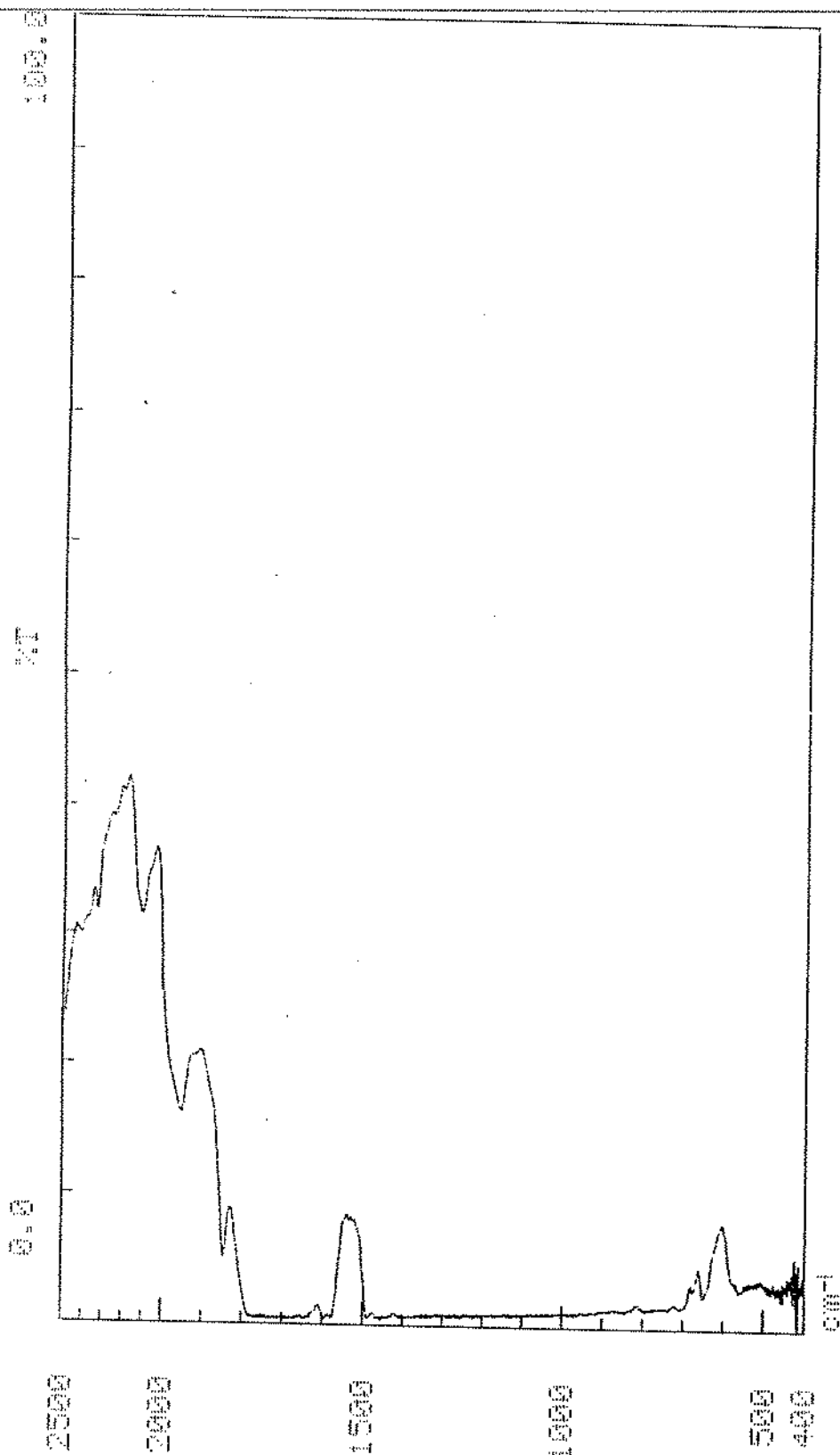


FIGURA 05 - Curva de transmitância de uma amostra de resina de poliéster evidenciando um mascaramento do valor real de transmitância em função da espessura da amostra (2.0 mm).

### 3.0 - DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA E CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA RESINA

As medidas de condutividade e difusividade térmica foram realizadas para se investigar o comportamento da resina quanto a sua capacidade de dissipar a energia para as vizinhanças ao ponto tratado pelo laser.

O método empregado para a determinação da condutividade térmica foi o da elevação de temperatura sob iluminação contínua. Neste método, uma lâmpada de halogênio gera um feixe de luz branca a qual incide diretamente a amostra. O feixe de luz, focado através de uma lente comum, aquece a amostra que se encontra presa por uma haste de nylon em um dewar selado à vácuo ( $10^{-3}$  Torr). Junto à amostra um termopar do tipo chromel-alumel, é fixado por pasta térmica, o qual envia sinais ao computador, que registra os dados na forma gráfica (Temperatura x Tempo). A FIGURA 02 ilustra o fluxograma do método empregado para determinação da condutividade.

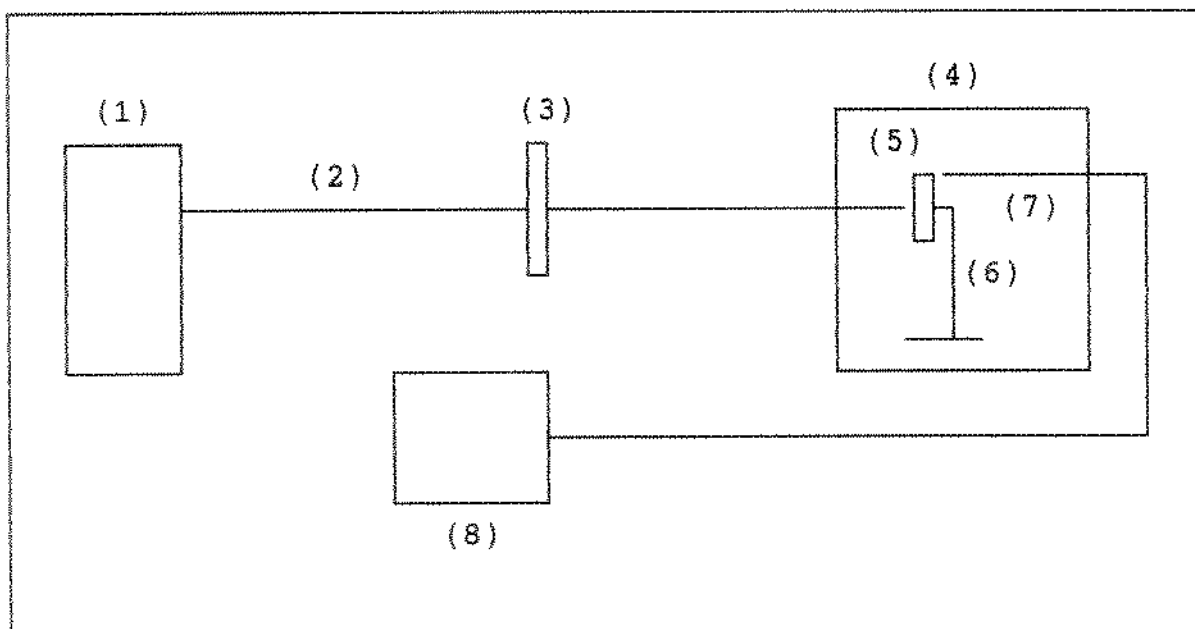


FIGURA 04 - Fluxograma do método de determinação de condutividade térmica.

- (1) - Lâmpada de Halogênio;
- (2) - feixe luz de Halogênio;
- (3) - Lente;
- (4) - Dewar selado à vácuo;
- (5) - Amostra;
- (6) - Haste de nylon que suporta à amostra;
- (7) - Termopar Chromel-Alumel;
- (8) - Computador.

A difusividade térmica foi determinada por fotoacústica, através do método dos dois feixes. Neste método, um feixe de Argônio, modulado por um chopper, incide a célula fotoacústica a qual emite sinais para um detector (lock-in), modelo 5210 EE & PAR. Este detector emite sinais para o chopper ajustando-o e modulando-o em uma frequência de rotação adequada.

O feixe laser modulado quando atinge à amostra, a faz vibrar sensibilizando um microfone, posicionado logo atrás. A geração desse sinal fotoacústico é a resposta do comportamento da amostra, o qual é enviado para o computador onde os resultados são gerados.

Existem três mecanismos de geração fotoacústica: o termoelástico, a expansão térmica e a difusão térmica. No caso das amostras de polímeros analisadas o comportamento apresentado foi o termoelástico.

Os valores de difusividade e condutividade obtidos experimentalmente para as resinas epóxi e poliéster, curadas e sem carga em suas formulações, foram as seguintes:

RESINA	DIFUSIVIDADE ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	CONDUTIVIDADE ( $\text{mw}/\text{cmk}$ )
Epóxi	0,00022	0,359
Poliéster	0,00028	0,553

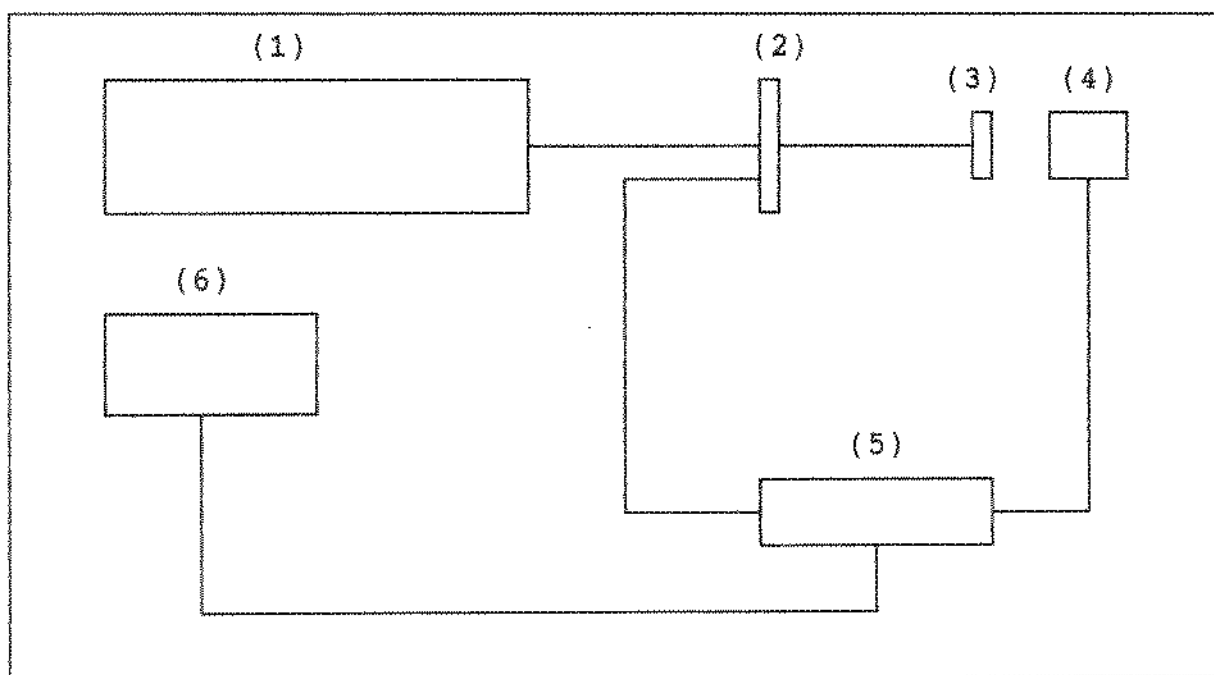


FIGURA 05 - Fluxograma do método de determinação da difusividade térmica.

- (1) - Laser de Argônio (415 à 514 nm);
- (2) - Chopper;
- (3) - Amostra;
- (4) - Microfone;
- (5) - Detector (lock-in);
- (6) - Computador

#### 4.0 - PREPARAÇÃO DAS RESINAS POLIMÉRICAS: EPÓXI E POLIESTER

##### 4.1 - RESINA EPÓXI

##### 4.1.1 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA PARA A RESINA EPÓXI

A quantidade de agente de cura que deve ser adicionada ao monômero de epóxi, é até certo ponto, bastante crítica devido a sua influência direta nas propriedades finais da peça produzida. Portanto, para se obter propriedades ótimas com resinas epóxi polifuncionais e agentes de cura reativos, deve-se

reagir a resina epóxi e o agente de cura em quantidades estequiométricas. Os cálculos foram realizados e apresentam a seguinte sequência:

(A) - O Cálculo do peso equivalente em hidrogênio ativo (PEHA) do agente de cura é dado por:

$$PEHA = \frac{MASSA\ MOLECULAR\ DO\ AGENTE\ DE\ CURA}{NUMERO\ DE\ HIDROGENIOS\ ATIVOS}$$

Para calcular a massa molecular do agente de cura, deve-se contar o número de átomos de cada elemento contido na molécula e multiplica-los pela respectiva massa atômica de cada elemento, somando-os no final. Os hidrgênios ativos de uma molécula de amina por exemplo, são aqueles ligados diretamente aos nitrogênios.

(B) - O Cálculo da parte em peso do endurecedor para 100 partes de resina (PPER) é dado por:

$$PPER = PEHA \cdot \frac{100}{PEER}$$

onde PEER é o peso equivalente em epóxi da resina.



(C) - O Cálculo do peso equivalente em epóxi da mistura total (PEEMT). As resinas epóxi são frequentemente misturadas e modificadas com componentes reativos ou não-reativos ou recebem a adição de cargas. Nestes casos é preciso ajustar a concentração do agente de cura, de modo a curar somente a porção da mistura que seja reativa. Isto é feito calculando o peso equivalente em epóxi da mistura total da seguinte forma:

$$PEEMT = \frac{MASSA\ TOTAL}{\frac{Ma}{PEERa} + \frac{Mb}{PEERb} + \frac{Mc}{PEERC}}$$

Obs: A massa total que inclui todos os materiais reativos e não reativos. a, b, c, etc, referem-se àqueles materiais que são reativos com o agente de cura.

(D) - A determinação da quantidade estequiométrica do agente de cura a ser adicionado a 100 partes de mistura é feita aplicando a equação:

$$Q = \frac{PEHA}{PEEMT}$$

onde Q partes de agente de cura devem ser adicionados a 100 partes de mistura.

No caso do tratamento localizado através do laser, estes cálculos são muito importantes também, porém, fornecem apenas valores de referência, isto é, a quantidade de agente de cura que deve ser adicionada ao monômero é sempre maior ou igual ao valor obtido, e sua distribuição é feita empiricamente.

A seguir é dado um exemplo mostrando cada etapa da sequência de cálculos:

Partindo-se dos seguintes elementos:

- \* agente de cura: (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>);
- \* resina: epóxi 331 e 337;
- \* diluente: 30 parte de mono diglicidil éter;
- \* carga: 230 partes.

Os pesos moleculares médios são os seguintes:

- \* epóxi 331 = 189
- \* epóxi 337 = 240
- \* diluente = 290

Os cálculos são os seguintes:

O peso equivalente em hidrogênio ativo do agente de cura, é dado por:

$$PEHA = \frac{146}{6} = 24,3$$

As partes em peso de endurecedor (quando for necessária sua utilização) por 100 partes de resina é dado por:

$$PPER = \frac{24,3 \cdot 100}{189} = 12,9$$

O peso equivalente em epóxi da mistura total é dado por:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ partes de epoxi 331} \\ 100 \text{ partes de epoxi 337} \\ 30 \text{ partes diluente} \\ \hline 230 \text{ partes de carga} \\ \hline 460 = \text{total de partes} \end{array}$$

$$PEEMT = \frac{460}{\frac{100}{189} + \frac{100}{240} + \frac{30}{290}} = 438$$

A quantidade do agente de cura a ser adicionado a 100 partes de mistura é dado por:

$$Q = \frac{PEHA}{PEEMT} = \frac{24,3 \cdot 100}{438} = 5,5$$

logo, neste exemplo, deve-se adicionar 5,5 partes de amina para cada 100 partes da mistura.

#### 4.1.2 - PREPARAÇÃO DA RESINA EPÓXI

A preparação da resina epóxi sem carga é feita simplesmente adicionando o agente de cura ao monômero seguindo os valores fornecidos pelo cálculo da relação estequiométrica.

Para o tratamento com o laser, este valor deve ser o ponto de referência da quantidade de agente de cura a ser adicionado; a partir deste valor determina-se experimentalmente qual a melhor quantidade de agente de cura em função do processo a ser submetido a resina, e das propriedades que se desejam obter na peça final.

No caso da preparação da resina epóxi com carga, o procedimento é o mesmo que o anterior, sendo que, a carga é o último elemento a ser adicionado, e no cálculo de relações estequiométricas sua presença deve ser considerada.

Este cálculo estequiométrico, é um ponto de referência para o laser, informa sobre a relação entre monômero e agente de cura, apesar da carga fazer parte das equações. Neste caso então, têm-se duas variáveis; o agente de cura e a carga, sendo o monômero uma constante. A quantidade de carga ou agente de cura deve ser variado, mantendo sempre uma dessas variáveis fixas, até a determinação do "ótimo" entre monômero/agente de cura/carga.

## 4.1.3 - COMPONENTES TESTADOS PARA RESINA EPÓXI

Os agentes de cura testados foram os seguintes:

- Dicianodimina;
- Anidrido Cíclico Alifático;
- Dimetil-Triamina;
- Trietileno-Tetramina.

As cargas testadas foram as seguintes:

- Silica pulverizada;
- óxido de Zinco;
- óxido de Alumínio;
- óxido de Cobre;
- óxido de Magnésio;
- Argila Bentonítica;
- Alumínio em pó;
- Gesso em pó;
- Carbonato de Cálcio.

Acelerador testado:

- Benzil-Dimetil-Amina.

Diluyente testado:

- Glicidil-Éter-Alifático.

Existe uma infinidade de cargas e agentes de cura disponíveis e que podem ser submetidas a testes junto a resina epóxi. O grupo de agentes de cura selecionado possui características bem distintas, permitindo desta forma, uma variação bastante significativa nas condições de ensaio, ou seja, cada tipo de agente de cura modifica a composição química da

amostra, modificando também seu comportamento quando submetida ao tratamento com laser.

Assim como os agentes de cura, o grupo de cargas selecionado é bem diversificado, permitindo também uma boa avaliação de sua influência junto ao laser.

#### 4.1.4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA RESINA EPÓXI ELABORADA

Entre os elementos do grupo de cargas e agentes de cura foi possível o desenvolvimento de duas composições químicas susceptíveis a cura através do laser de CO<sub>2</sub>:

##### - Primeira composição química (EP-1):

Monômero: epóxi 383;  
Agente de cura: Dimetil-triamina;  
Carga: Sílica pulverizada.

Para cada 100 partes de monômero são adicionados 14 partes de catalizador, e mais 7 partes de carga.

##### - Segunda composição química (EP-2):

Monômero: epóxi 383;  
Agente de cura: Anidrido cicloalifático;  
Acelerador: Benzil-Dimetil-Amina;  
Carga: Óxido de Alumínio;

Para cada 100 partes de monômero são adicionados 80 partes de catalizador, 4 partes de acelerador e 300 partes de carga.

##### - Terceira composição química (EP-3):

Monômero: epóxi 383;  
Agente de cura: Anidrido cicloalifático;

Acelerador: Benzil-Dimetil-Amina;  
Carga: Pó de Alumínio.

Para cada 100 partes de monômero são adicionados 80 partes de catalizador, 4 partes de acelerador e 300 partes de carga.

#### 4.2 - RESINA DE POLIESTER

##### 4.2.1 - PREPARAÇÃO DA RESINA DE POLIESTER

A preparação da resina de poliester é mais simples que a epóxi, pois, os valores referêntes a quantidade de poliester, de monômero e de catalizador não envolvem nenhum tipo de cálculo. São valores disponíveis na literatura e fornecidos pelo fabricante, permitindo no entanto, modificações na sua composição química.

Apenas o tipo e quantidade de carga a serem adicionados não se encontra determinado. Logo, sua determinação é feita experimentalmente, variando a composição química da resina e submetendo-a ao tratamento com laser.

A resina de poliester é preparada adicionando-se o monômero de estireno ao poliester e adicionando-se em seguida o ativador e a carga.

##### 4.2.2 - COMPONENTES TESTADOS PARA RESINA POLIESTER

As cargas testadas para a resina de poliester foram as mesmas que as da resina epóxi.

Os ativadores testados foram os seguintes:

- Peróxido de Benzoila;
- Peróxido de Dicumila suportado com argila;

#### 4.2.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA RESINA DE POLIESTER ELABORADA

Com a resina de poliéster pôde-se desenvolver duas composições susceptíveis a cura através do laser de CO<sub>2</sub>:

- Primeira composição química (PL-1):

resina: Poliéster insaturado;  
monômero: Estireno;  
Ativador: Peróxido de Benzoila;  
Carga: Sílica pulverizada.

Para cada 100 partes de resina, adiciona-se 20 partes de monômero, 1.0 à 2.0 partes de ativador e 2.0 à 3.0 partes de carga.

- Segunda composição química (PL-2):

resina: Poliéster insaturado;  
monômero: Estireno;  
Ativador: Peróxido de Dicumila suportado com argila;  
Carga: Sílica pulverizada.

Para cada 100 partes de resina, adiciona-se 20 partes de monômero, 0.5 à 1.0 parte de ativador e 2.0 à 3.0 partes de carga.

#### 5.0 - SUBSTRATO

O substrato é a base ou a superfície na qual a primeira camada de resina é depositada. Experimentalmente verificou-se que o substrato deve ser constituído de um material que absorva a resina de modo à fixa-la, impedindo assim, seu deslocamento durante o manuseio e durante o processo de cura.



Os substratos testados foram: borracha, acrílico, metal, celulose, madeira. A celulose apresentou o melhor comportamento, fixando bem a primeira camada curada e permitindo a deposição das camadas subsequentes sem qualquer deslocamento indesejado. Os demais substratos citados, apresentam um comportamento irregular, oferecendo pouca aderência a resina, permitindo desta forma, um desalinhamento das camadas de resina que são depositadas.

#### 6.0 - OBTENÇÃO DAS PRIMEIRAS PARTES CURADAS

Apesar das resinas selecionadas (epoxi e poliéster) apresentarem as características especificadas pelo modelo teórico, a cura obtida não era instantânea e muito menos localizada, o material absorvia a energia transmitida pelo laser e, após certo tempo, solidificava-se completamente.

O fato constantemente observado durante as variações do experimento, as quais envolveram tempo de exposição do feixe e variação de potência do laser, foi a presença de um deslocamento de material a partir do ponto de tratamento para suas vizinhanças, ou seja, a presença do pulso de pressão.

A primeira tentativa de impedir esse deslocamento foi a da adição de fibras na formulação polimérica elaborada. A formulação elaborada era preparada nas proporções indicadas como referência pela relação estequiométrica e, em seguida, adicionava-se fibras de algodão de modo aleatório, formando um sistema bastante viscoso. Isto provocou uma redução do pulso de pressão, levando a uma solidificação quase que instantânea, porém pouco localizada.

O passo seguinte foi a substituição das fibras por uma outra estrutura também fibrosa, porém não aleatória, mas formando uma espécie de reticulado. Este reticulado reduziu o pulso de pressão a níveis suficientes para gerar as primeiras partes curadas.

### 6.1 - SUBSTITUIÇÃO DE FIBRAS POR CARGAS EM PÓ

A adição de fibras formando um reticulado permitiu a obtenção das primeiras partes curadas, porém, inviável no que diz respeito a distribuição, sobreposição, e aderência de camadas, além da impossibilidade de separar as partes curadas das partes não curadas. Estas dificuldades foram contornadas substituindo as fibras por cargas em pó.

Existe na literatura uma indicação do tipo e quantidade de carga que deve ser adicionada a resina para aplicações convencionais como: revestimentos, reforço de estruturas, adesivos, etc. Em aplicações mais específicas, o tipo e quantidade de carga fica estabelecido em função do tipo de propriedade (condutividade térmica e elétrica, usinabilidade, resistência mecânica, propriedades reológicas, etc), que se deseja obter no material final.

No caso do tratamento com o laser, a carga deve intervir tanto no controle do pulso de pressão quanto na resistência mecânica do material final.

Nesta tese, foram testados alguns tipos de cargas sendo que, as melhores cargas e suas respectivas quantidades foram determinadas experimentalmente, de acordo com os procedimentos utilizados para preparação de epóxi. Em seguida, cada mistura resina/agente de cura/carga era submetida a exposição do feixe laser, para avaliação final.

### 7.0 - SISTEMA LASER

O sistema laser consiste no equipamento desenvolvido e utilizado no tratamento de resinas termosensíveis, para a construção de pequenos cilindros de plástico. Este sistema é constituído basicamente por um laser de CO<sub>2</sub>, modelo 325 da COHERENTE LASER apresentando uma potência de 300 watt; uma mesa óptica e um suporte manual para deposição das camadas de resina.

O laser de CO<sub>2</sub>, operando com 20 Watt de potência, gera um feixe de radiação infravermelha com comprimento de onda de 10,6 microns e diâmetro de aproximadamente 2,0 cm. Este feixe é guiado, através de espelhos, até uma superfície, a qual contém a resina polimérica a ser tratada.

Antes do feixe atingir o material polimérico, o mesmo atravessa uma lente de silineto de zinco com distância focal de 26 cm, a qual converge o feixe para um diâmetro de aproximadamente 1.0 mm. Esta lente está fixada a um motor com eixo excêntrico e com giro de 180 rpm. Quando o motor se encontra desligado a região de tratamento é simplesmente um ponto com dimensões determinadas pelo diâmetro do feixe. Ligando-se o motor, a região de varredura passa a ser anelar. Desta forma, pôde-se obter uma área curada na forma de um anel.

O suporte para deposição das camadas de resina possui uma base de metal com diâmetro de 6.0 cm, a qual está presa a um fuso com um passo de rosca de 0.05 mm, o que permite o deslocamento vertical da mesma. FIGURA 06 ilustra o sistema laser.

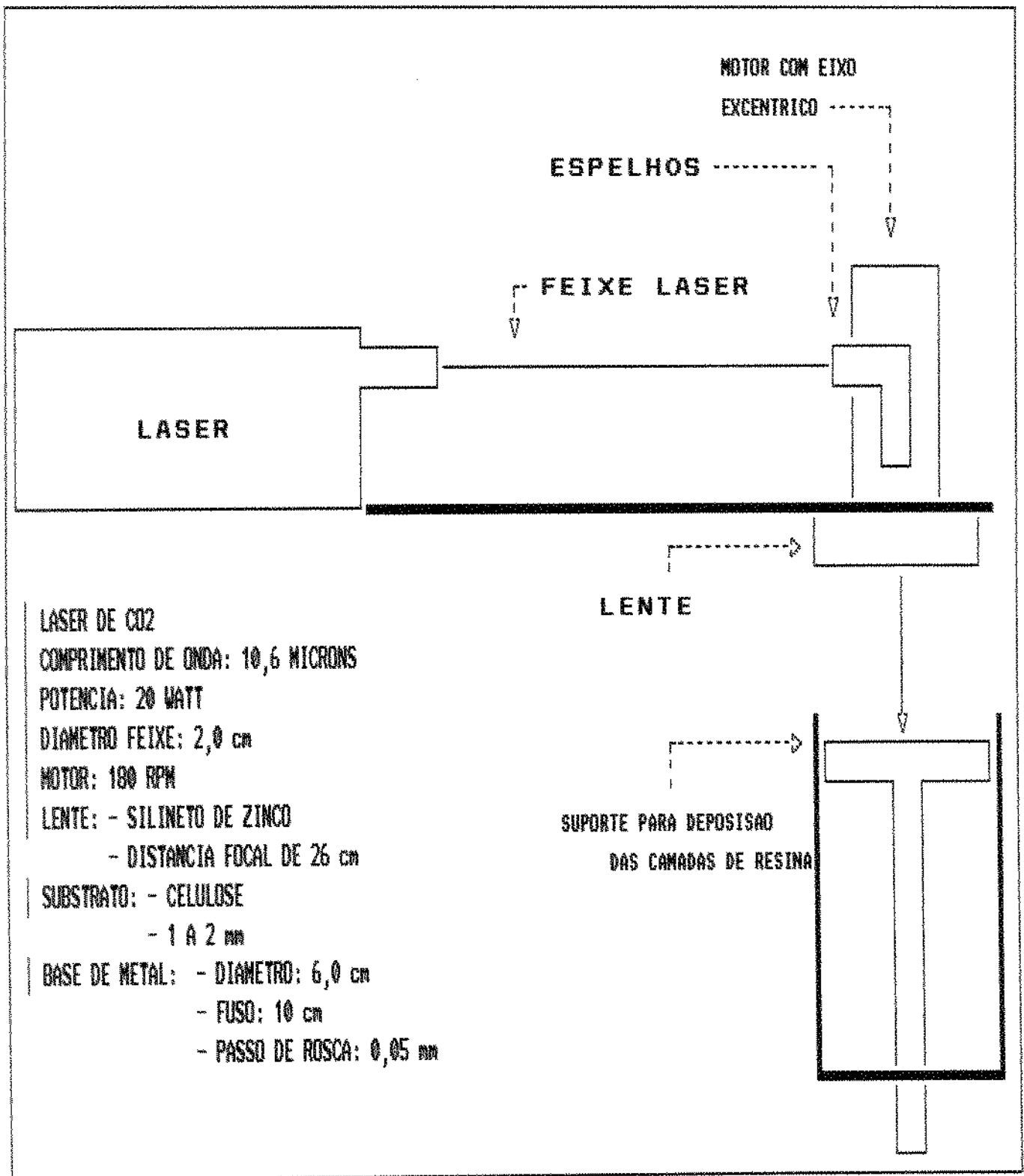


FIGURA 06 - Ilustra o sistema laser utilizado para a formação de anéis e de peças tridimensionais - cilindros

### 7.1 - POTÊNCIA DE OPERAÇÃO

A cura de resinas termosensíveis através do laser exige, além do controle da composição química da resina, um controle bastante apurado em termos de potência aplicada e tempo de exposição do feixe, ou seja, a energia transmitida.

Experimentalmente verificou-se que, para potências inferiores a 20 Watt, a cura de uma amostra de resina é total, isto é, inicia-se no ponto de incidência do feixe e se propaga por todo o volume de material disponível, sendo de modo não instantâneo.

Para potências entre 21 e 28 Watt, a cura é completa, instantânea e altamente localizada, ideal para a litografia térmica 3D.

Para potências entre 29 e 45 Watt, a cura é completa, quase que instantânea, porém, perde-se precisão da região curada. Acima de 45 Watt a resina degrada.

As medidas foram realizadas com o laser trabalhando sempre no modo contínuo, sendo que o feixe, guiado pela lente presa ao motor com eixo excêntrico, se movia com uma velocidade de varredura em torno de 180 rpm.

A tentativa de trabalhar no modo pulsado, auxiliado por um chopper, resultou também em cura total do volume de resina. isto é, cura de todo material disponível.

### 8.0 - CARACTERÍSTICAS DAS COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DESENVOLVIDAS NO PROCESSO DE CURA COM LASER DE CO<sub>2</sub>

Foram desenvolvida 5 composições química susceptíveis a cura através do laser de CO<sub>2</sub> na faixa de 10.6 microns; três composições envolvendo a resina epóxi, designadas de EP-1, EP-2, e EP-3, e duas composições envolvendo a resina de poliéster insaturado as quais foram designadas de PL-1 e PL-2.

O comportamento apresentado pelas composições EP-1, EP-2 e EP-3 foram os seguintes:

(1) - Característica da EP-1:

- Cura localizada, quase que instantânea (aproximadamente 3 segundos) e superficial;

- Largura da camada curada é próxima do diâmetro do feixe do laser, enquanto que a espessura da camada curada está em torno de 0.7 mm, o que significa alta precisão (estes são valores obtidos quando é tratada uma quantidade aleatória de material);

- Espessura da camada depositada no substrato (maior espessura permitida para cura e construção de peças) é de 0.20 mm;

- Apresenta média resistência mecânica para manuseio da peça;

- Quantidade de material curado próximo de 100%, significando a não necessidade do tratamento de pós-cura. O material remanescente se cura a temperatura ambiente;

- Variação dimensional é próxima de zero, significando que as dimensões da peça determinadas com sistema CAD permanecem praticamente inalteradas;

- Apresenta alta viscosidade (aproximadamente 23000 cps), tempo de manuseio em torno de 25 minutos, transmitância de aproximadamente 12%, baixa difusividade térmica (0,000337 cm<sup>2</sup>/s);

- Disponibilidade no mercado nacional, tanto do monômero de epóxi quanto da carga e agente de cura utilizados.

(2) - Característica da EP-2:

- Cura com menor precisão que EP-1 e maior que EP-3, quase instantânea (aproximadamente 5 segundos) e menos superficial que EP-1 e semelhante a EP-3;

- Largura da camada curada um pouco superior ao diâmetro do feixe do laser, enquanto que a espessura da camada curada está em torno de 1.2 mm, o que significa média precisão (estes são valores obtidos quando é tratada uma quantidade aleatória de material);

- Espessura da camada depositada no substrato (maior espessura permitida para cura e construção de peças) é de 0.20 mm;

- Resistência mecânica da peça é inferior a EP-1 e EP-3;

- Quantidade de material curado próximo de 100%, significando a não necessidade do tratamento de pós-cura. O material remanescente se cura à temperatura ambiente;

- Variação dimensional próxima de zero, significando que as dimensões da peça determinadas com sistema CAD permanecem praticamente inalteradas;

- Apresenta alta viscosidade (em torno de 23000 cps), tempo de manuseio em torno de 4 à 5 horas, transmitância de aproximadamente 12%;

- Disponibilidade no mercado nacional, tanto do monômero de epóxi quanto da carga e agente de cura utilizados.

### (3) - Característica da EP-3:

- Cura menos localizada que EP-1 e EP-2, quase instantânea (aproximadamente 5 segundos) e menos superficial que EP-1 e EP-2;

- Largura da camada curada 2 vezes maior que o diâmetro do feixe do laser, enquanto que a espessura da camada curada está em torno de 1.2 mm, o que significa média precisão (estes são valores obtidos quando é tratada uma quantidade aleatória de material);

- Espessura da camada depositada no substrato (maior espessura permitida para cura e construção de peças) é de 0.20 mm;

- Resistência mecânica da peça é muito superior a EP-1 e EP-2;

- Quantidade de material curado próximo de 100%, significando a não necessidade do tratamento de pós-cura. O material remanescente se cura à temperatura ambiente;

- Variação dimensional é próxima de zero, significando que as dimensões da peça determinadas com sistema CAD permanecem praticamente inalteradas;

- Apresenta alta viscosidade (em torno de 23000 cps), tempo de manuseio em torno de 2 à 3 horas, transmitância de aproximadamente 12%;

- Disponibilidade no mercado nacional, tanto do monômero de epóxi quanto da carga e agente de cura utilizados.

O comportamento apresentado pelas composições PL-1 e PL-2 são os seguintes:

(4) - Característica da PL-1:

- Cura localizada, quase instantânea (aproximadamente 5 segundos) e superficial;

- Largura da camada curada está próximo ao diâmetro do feixe do laser, enquanto que a espessura da camada curada está em torno de 0.7 mm, o que significa alta precisão;

- Espessura da camada depositada no substrato (maior espessura permitida para cura e construção de peças) é menor ou igual a 0.10 mm;

- Resistência mecânica baixa para manuseio da peça;

- Quantidade de material curado próximo de 75%, significando a necessidade do tratamento de pós cura. O material remanescente se cura em forno com tempo e temperatura controlados;

- Variação dimensional é superior ao epóxi, porém, ainda próxima de zero, significando que as dimensões da peça determinadas com sistema CAD sofrem pequenas variações;

- Apresenta viscosidade intermediária (aproximadamente 16000 cps), tempo de manuseio em torno de 3 à 4 dias, transmitância de aproximadamente 12%, baixa difusividade térmica (0,000310 cm<sup>2</sup>/s);

- Disponibilidade no mercado nacional, tanto do monômero de estireno quanto da resina de poliéster. O ativador utilizado necessita ser importado.



## (5) - Característica da PL-2:

- Cura pouco localizada, quase instantânea (aproximadamente 5 segundos) e pouco superficial;

- Largura da camada curada é aproximadamente 3 vezes maior que o diâmetro do feixe do laser, enquanto que a espessura da camada curada está em torno de 2.0 mm, o que significa baixa precisão;

- Espessura da camada depositada no substrato (maior espessura permitida para cura e construção de peças) é menor ou igual a 0.10 mm;

- Resistência mecânica alta para manuseio da peça;

- Quantidade de material curado próximo de 75%, significando a necessidade do tratamento de pós-cura. O material remanescente se cura a temperatura ambiente;

- Variação dimensional é superior ao epóxi, porém, ainda próxima de zero, significando que as dimensões da peça determinadas com sistema CAD sofrem pequenas variações;

- Apresenta baixa viscosidade quando comparado a EP-1 e PL-1 (aproximadamente 10000 cps), tempo de manuseio em torno de 1 hora, transmitância de aproximadamente 10%, baixa difusividade térmica (0,00028 cm<sup>2</sup>/s);

- Disponibilidade no mercado nacional, tanto do monômero de estireno, quanto da resina de poliéster e do ativador utilizado.

## 9.0 - OBTENÇÃO DE PEÇAS TRIDIMENSIONAIS: CILINDROS

O processo utilizado para a obtenção de peças tridimensionais - cilindros, foi realizado através da superposição das camadas, unidas com a aplicação do laser, formando a peça como um todo. No processo de obtenção, o método aplicado para uma camada é o mesmo que para o todo.

Inicialmente prepara-se o substrato de celulose (papel com

alta capacidade de absorção de líquidos), o qual é fixado na base do suporte manual. Em seguida, uma camada de resina é depositada e distribuída de modo homogêneo sobre o substrato, onde a espessura da camada vai depender do tipo de resina empregada. No caso do epóxi esta camada é aproximadamente de 0.20 mm, enquanto que no poliéster a espessura é menor ou igual a 0.10 mm.

O conjunto substrato-resina é então colocado em um suporte (cilíndrico neste caso), que é um sistema com dimensões apropriadas para a obtenção da peça que se quer construir, o que funciona como um elevador.

Quando uma camada de resina é depositada sobre o substrato, tem-se disponível uma área determinada pelo diâmetro da base do suporte, onde o laser irá atuar. Nesse sistema, cujo controle é aplicado com a mesa meca-ópto-eletrônica, pode-se à princípio, se estabelecer a geometria ou desenho da peça que se quer construir, em duas dimensões. A geometria definida neste estudo foi circular, significando que a área a ser varrida pelo feixe laser e sujeita a transformação de fase, é também circular.

O processo consiste então na deposição de uma camada de resina, com espessura determinada e constante, no substrato. Em seguida, o feixe laser se desloca pela superfície seguindo uma trajetória de varredura especificada, no caso do cilindro a trajetória é circular. A interação entre o laser e a resina líquida, provoca a solidificação da mesma exatamente no formato do cilindro. Em seguida, a base do suporte é abaixada de um valor exatamente igual a espessura da primeira camada, e, uma nova camada de resina é então adicionada e tratada com feixe laser. A operação se repete até que todas as camadas constituintes do cilindro sejam executadas, e desta forma, a superposição das camadas resulta no cilindro pronto. É importante observar que a primeira camada solidificada adere ao substrato de celulose, enquanto que a segunda camada adere a primeira camada curada, e assim sucessivamente.

Outro fato importante é que a peça a ser construída é dividida em um número de camadas múltiplo da espessura da primeira camada curada.

A FIGURA 09 ilustra o processo utilizado para construção do cilindro. Para peças com geometria mais complexa, o princípio de fabricação é exatamente o mesmo, porém, auxiliado com sistema CAD/CAM e CNC, cujo ciclo de desenvolvimento é mostrado na FIGURA 10.

A FIGURA 11 mostra o processo evolutivo na obtenção de anéis de epóxi, com alta precisão mecânica, através do ajuste de parâmetros físicos-químicos. As FIGURAS 12 e 13 mostram cilindros tridimensionais, respectivamente de epóxi e poliéster.

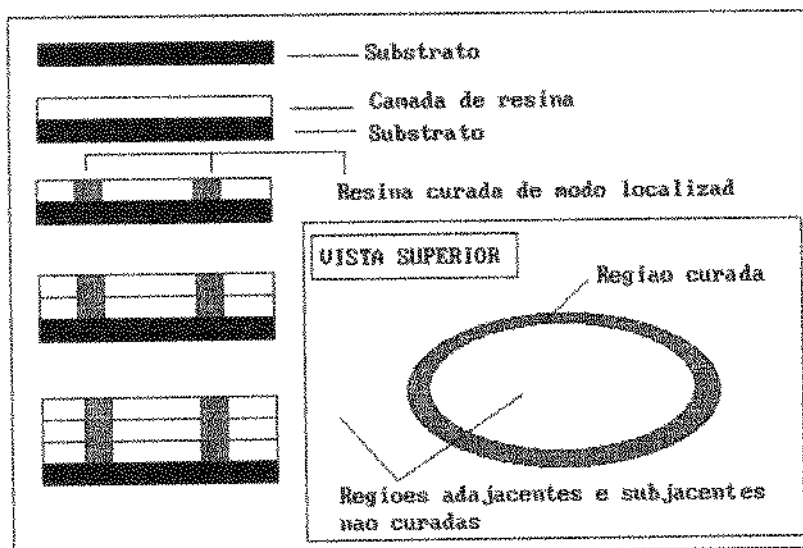


FIGURA 09 - Método utilizado para construção de cilindros.

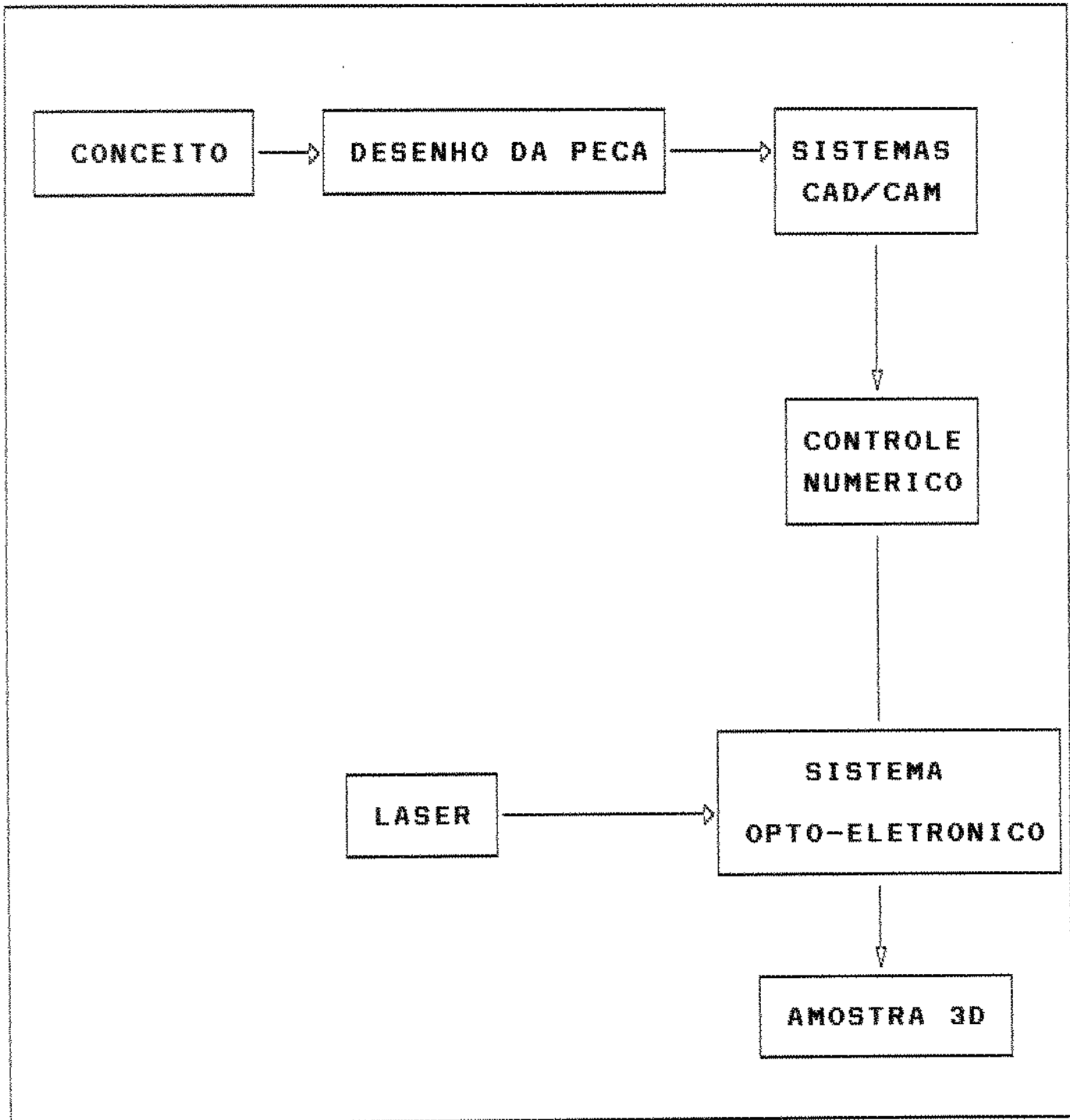


FIGURA 10 - Ciclo de desenvolvimento de peças com geometria complexa.

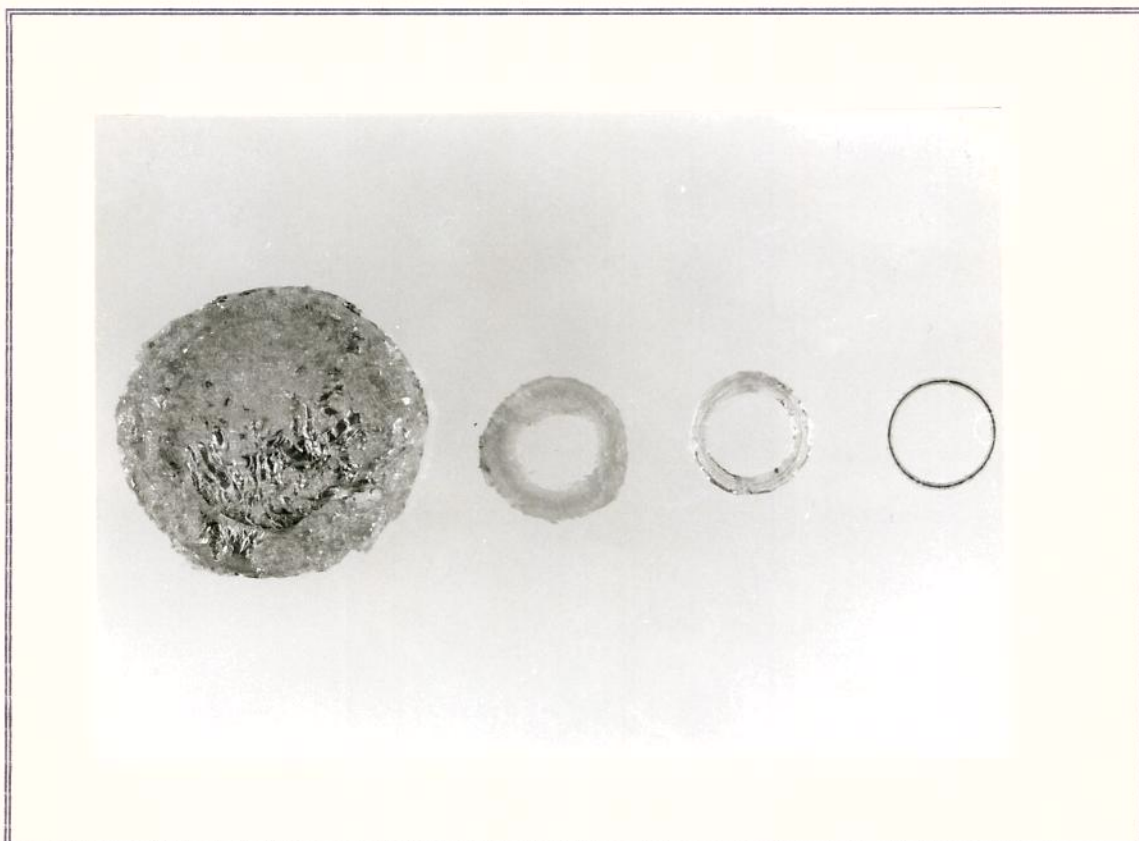


FIGURA 11 - Processo evolutivo na obtenção de anéis, a medida que os parâmetros físicos-químicos do modelo apresentado são ajustados.

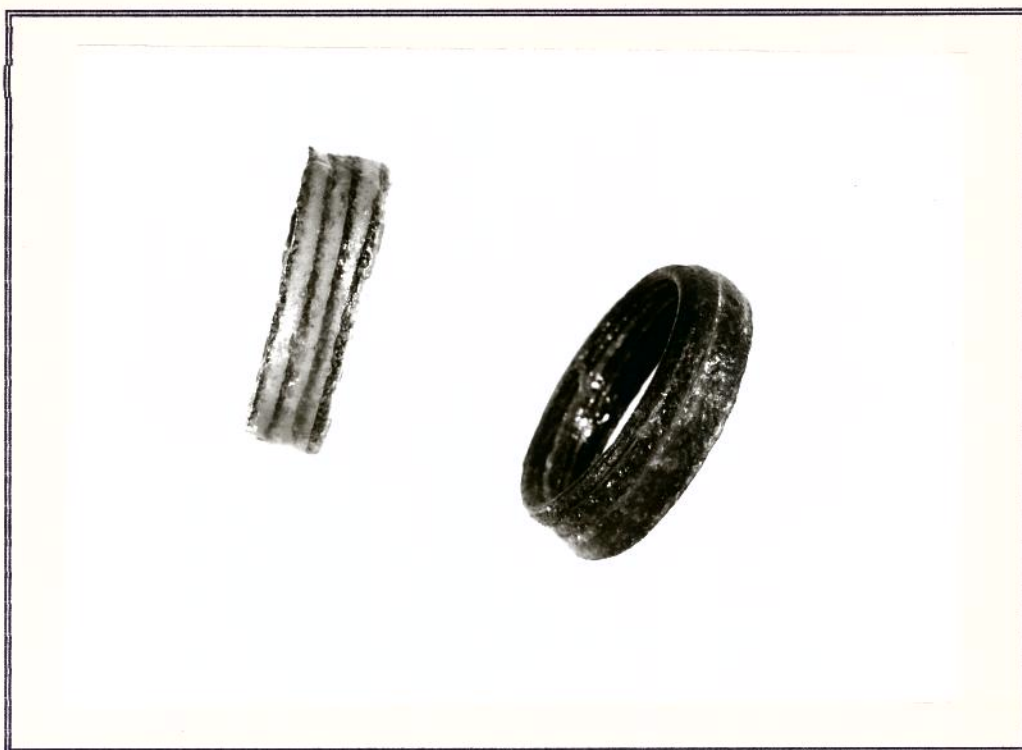


FIGURA 12 - Cilindro de epóxi.

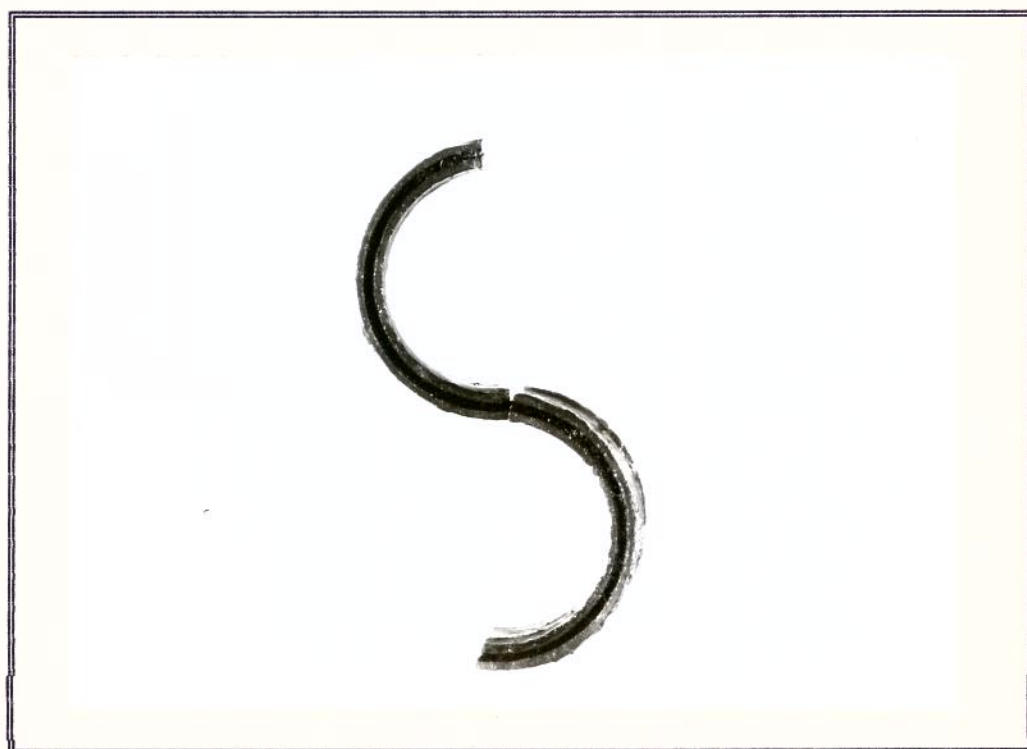


FIGURA 13 - Cilindro de poliester.

## 10 - INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE

Entre as variáveis presentes no processo de litografia térmica 3D, a viscosidade é uma das variáveis mais importantes, a qual exige um controle apurado por estar associada diretamente ao pulso de pressão.

Entre os fatores responsáveis pela alteração da viscosidade de uma resina, os principais são os seguintes:

- Aplicação de calor;
- Adição de agentes tixotrópicos;
- Adição de diluentes.

Experimentalmente observou-se que a viscosidade de um sistema polimérico, cuja aplicação está voltada para o tratamento com laser de CO<sub>2</sub>, deve assumir um determinado valor (dependente do tipo de resina empregada), e este valor deve permanecer constante ao longo desse tratamento.

As resinas de epóxi e de poliéster, de acordo com nosso modelo teórico, apresentam certa viscosidade a qual é considerada muito baixa para tratamento com laser.

Deste modo, a utilização de diluentes é descartada, uma vez que, são materiais de baixa viscosidade e são adicionados às resinas com o propósito de reduzir ainda mais a viscosidade da mesma.

A aplicação de calor é outro fator que modifica a viscosidade, isto é, reduzindo-a, à medida que a variação da temperatura é intensificada. Mas, independente do modo de interferência em um sistema polimérico, a aplicação de calor, a qual é feita pela aplicação de radiação infravermelha, deve ser obrigatoriamente mantida, pois é a energia indutora da cura da resina.

Portanto, a viscosidade de uma resina deve ser elevada a níveis considerados ótimos, dependendo do tipo de resina, através da adição de agentes tixotrópicos. A tixotropia é uma tendência

de certos geis coloidais de fluir quando sujeitos a cisalhamento e voltar ao estado de gel quando em repouso. Um gel tixotrópico pode ser produzido através da adição de cargas de alta área superficial.

As cargas utilizadas que resultaram em aumento de viscosidade e favoreceram a tixotropia, foram a sílica pulverizada, óxido de alumínio e pó de alumínio para o epóxi, enquanto que para o poliéster foi sílica pulverizada.

Entre as cargas utilizadas para controle da viscosidade, a sílica pulverizada foi a que apresentou melhor comportamento e a que mais se aproximou do modelo teórico.

Quando a sílica pulverizada é dispersada na resina, os grupos de silanol (SiOH) existentes na superfície das partículas se entrelaçam por pontes de hidrogênio, resultando em uma estrutura reticular tridimensional que provoca o espessamento da resina.

Quando a resina é submetida a um esforço mecânico, agitação por exemplo, a estrutura estabelecida é desfeita, e a extensão desse desarranjo (degradação) é determinada pelo tipo e pela duração da ação mecânica imposta. Assim, o sistema espessado vai tornando cada vez mais líquido.

Quando cessa a ação sobre a resina, isto é, quando o sistema volta ao repouso, as partículas voltam a se reagruparem e a viscosidade atinge seu valor original. Este comportamento é conhecido como tixotropia.

O efeito espessante e tixotópico das partículas depende da polaridade do sistema, onde polaridade significa a capacidade das moléculas do líquido formar pontes de hidrogênio. Os melhores resultados são obtidos em sistemas predominantemente não polares, como os hidrocarbonetos.

A FIGURA 13 mostra a influência da temperatura sobre a viscosidade de um óleo de parafina com espessamento mediante a sílica pulverizada (nome comercial - aerosil), e o comportamento da viscosidade de alguns líquidos com espessamento com sílica pulverizada também.



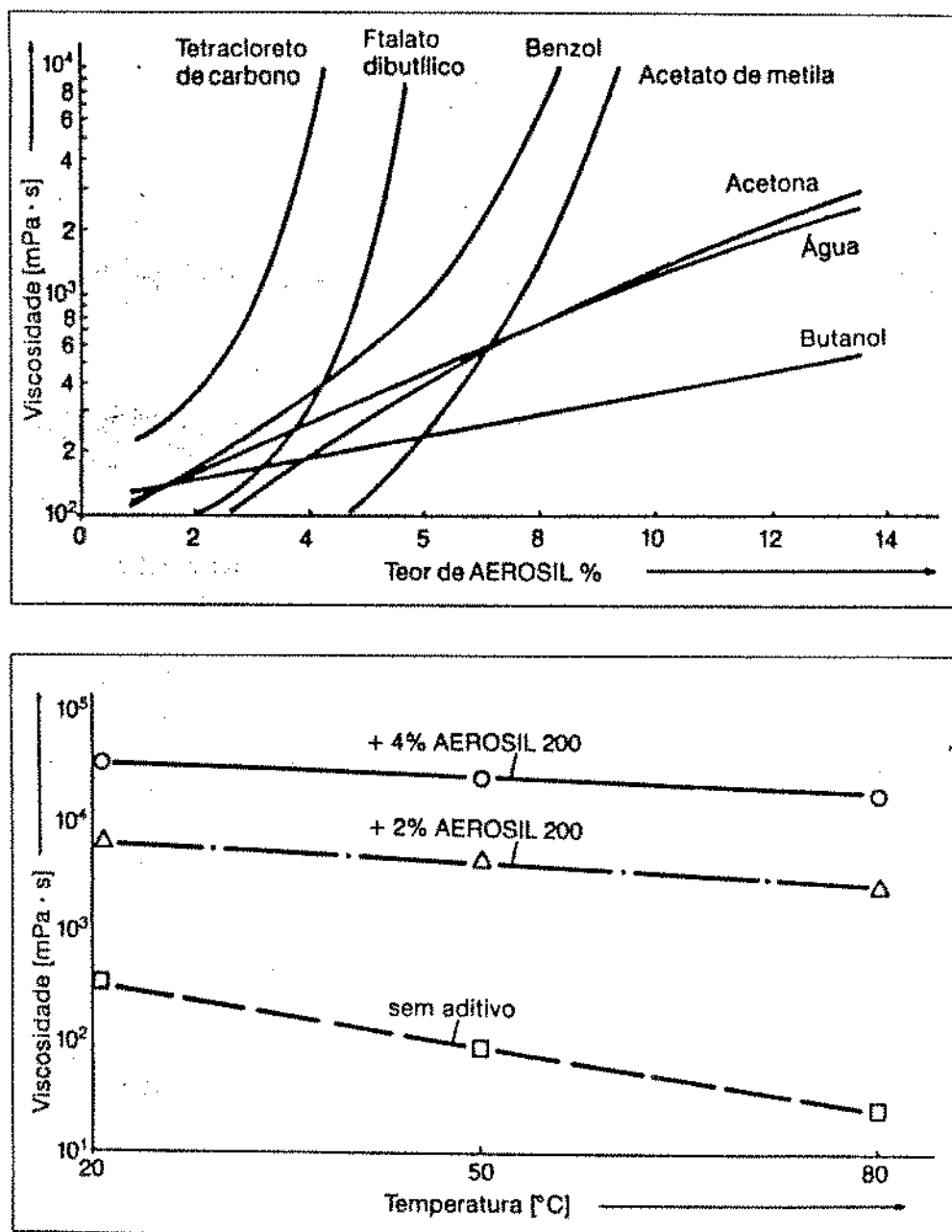


FIGURA 13 - Influência da temperatura sobre a viscosidade de um óleo de parafina com espessamento mediante a Sílica pulverizada, e o espessamento de diversos líquidos.

## 11 - CARACTERÍSTICA DA AÇÃO DOS CATALIZADORES NAS RESINAS

O processo de polimerização que é estabelecido em uma resina do tipo epóxi, ocorre pela adição à resina, de um agente de cura específico. Este agente de cura pode desencadear o processo de polimerização tanto a temperatura ambiente, quando a temperaturas superiores.

Os ensaios com resina epóxi utilizando agentes de cura de ação a temperatura ambiente apresentaram limitações, entre elas, o curto tempo de pot-life, ou seja, um tempo reduzido para o processamento da resina e para a confecção de uma determinada peça.

O curto espaço de tempo disponível para tratamento era resultado então, da utilização do agente de cura pois, este atuava à temperatura ambiente. Logo, a energia necessária para ativação do processo de polimerização estava disponível, bastando portanto, misturar os componentes adequados em proporções adequadas para o processo de cura se iniciar.

A tentativa de correção deste comportamento, foi substituição do agente de cura, por outro agente que atuasse a temperaturas superiores à temperatura ambiente. Deste modo, a cura seria apenas desencadeada quando a energia de ativação do processo atingisse seu valor, isto é, permanecesse latente a temperatura ambiente, sendo ativada sob a aplicação do laser. Para tal verificação foram testados dois agente de cura:

- Anidrido: Proporciona longo tempo de manuseio, baixa exotermia e cura a temperatura elevada;

- Diciandiamida: agente de cura latente, reage com resina epóxi somente sob aquecimento e cessa a reação quando o aquecimento é removido.

Nenhum dos dois agente de cura foi susceptível ao tratamento com o laser de CO<sub>2</sub>. A energia de ativação do processo se elevou, uma vez que à temperatura ambiente não se observou nenhuma alteração quanto a cura. Mas também, quando submetida ao tratamento com laser nenhuma região foi curada.

A susceptibilidade ao tratamento com laser passou a ser verificada quando foi adicionado ao sistema resina epóxi/anidrido, um acelerador do tipo Benzil-dimetil-amina. A cura passou a ser instantânea e localizada.

Com a adição do acelerador a temperatura de ativação do processo de cura deve ter sido reduzida, atingindo uma velocidade de cura próxima a velocidade de cura proporcionada pelo agente de cura que atua à temperatura ambiente.

Experimentalmente observou-se que agentes de cura que atuam a temperaturas acima de 100 °C, inviabilizam o processo de cura através do laser de CO<sub>2</sub>, para as resinas do tipo epóxi.

No caso da resina de poliéster insaturado, seu tempo disponível para processamento é bastante razoável, ou seja, em torno 4 à 5 horas. Porém, a ação do ativador a temperatura ambiente resulta em uma cura muito irregular e imprecisa, no que se refere a precisão mecânica. O interesse em utilizar um ativador de ação a temperatura elevada (150°C) foi o de melhorar a precisão mecânica, sensibilizado apenas a região varrida pelo laser. Como resultado, foi observado uma cura extremamente localizada e precisa. Isto mostra a eficiência do ativador de ação a alta temperatura para resina poliéster.

Deste modo, fica claro que para a resina do tipo epóxi o agente de cura deve atuar a temperatura ambiente, enquanto que para a resina de poliéster o ativador deve atuar a temperaturas mais elevadas.

## CAPITULO VII - CONCLUSÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

## 1.0 - CONCLUSÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O desenvolvimento de peças plásticas tridimensionais, através da litografia térmica 3D a laser, permite a utilização de diferentes espécies de materiais-base, desde que, estes materiais sejam passíveis de transformação de fase líquido-sólido. Nesta tese, o material-base utilizado, assim como, o material-base utilizado no modelo norte americano, foi uma resina polimérica, sendo que, os nossos estudos foram voltados para resinas do tipo termosensíveis, enquanto que nos Estados Unidos, o trabalho desenvolvido até o momento, abordam uma resina do tipo fotosensível.

A diferença entre um estudo e o outro, está principalmente, no processo utilizado para a geração de uma peça, tanto a nível de características físicas e químicas do material (os mecanismos de polimerização são completamente diferentes), quanto na engenharia empregada no desenvolvimento do sistema meca-opto-eletrônico (tipo de laser utilizado, direcionamento do feixe pelo sistema óptico e mecanismo de movimentação do feixe).

A escolha do tipo de resina termosensível se deu pelo fato da disponibilidade do laser de CO<sub>2</sub>, do apêio técnico tanto para manutenção quanto para possíveis modificações necessárias no equipamento, pela disponibilidade de resinas termosensíveis no mercado nacional, além da motivação de se desenvolver uma formulação susceptível a cura pelo infravermelho, por se tratar de um trabalho inédito a nível nacional e muito pouco explorado a nível mundial. Outro fator importante é o menor custo tanto das resinas termosensíveis quanto dos lasers de CO<sub>2</sub>, quando comparados respectivamente a resinas fotosensíveis e aos lasers que operam na região do ultravioleta.

As resinas do tipo epóxi e do tipo poliéster insaturado foram selecionadas para estudo, por serem as poucas resinas disponíveis no mercado à apresentar as propriedades intrínsecas de: termosensibilidade, líquidos de baixa viscosidade e baixa variação dimensional durante o processo de cura. As demais propriedades exigidas pelo nosso modelo teórico e confirmadas

através da espectroscopia e da fotoacústica, foram respectivamente a baixa transmitância no infravermelho (região de 10,6 microns), e a baixa difusividade e condutividade térmica.

Apesar das várias formulações elaboradas, apenas as composições sem cargas foram susceptíveis a análise pela espectroscopia e pela fotoacústica. Isto se deve ao processo de preparação das amostras no que diz respeito a espessura e a irregularidades como bolhas e poros, os quais são resultado da presença de cargas na formulação. As amostras espessas inviabilizam a espectroscopia, enquanto que amostras porosas inviabilizam a fotoacústica.

Em termos das propriedades analisadas, a análise da transmitância foi realizada para se verificar o quanto de radiação infravermelha, dentro da faixa de interesse, a resina absorve. Quanto maior este valor, menor a quantidade de radiação que está se perdendo por reflexão e refração, o que nos orienta a respeito da potência do laser a ser irradiada e a respeito do tempo de exposição do feixe em um determinado ponto.

A difusividade e a condutividade térmica, foram realizadas para nos orientar a respeito da capacidade de transferência de calor pela resina. O que se deseja é uma baixa condutividade e difusividade térmica, para que o calor gerado pontualmente não sensibilize as vizinhanças ao ponto irradiado, evitando deste modo, que essas regiões se curem também, o que resultaria em perda de precisão mecânica.

As formulações elaboradas tanto com a resina epóxi quanto com a resina de poliéster insaturado, são bastante críticas quanto a proporção de cada constituinte a ser adicionado. Isto se deve ao fato de que a variação da formulação de uma resina, altera significativamente seu comportamento quando da interação com o laser, além de alterar as propriedades da peça final, como resistência mecânica. Para as resinas epóxi, o valor de referência da relação monômero e agente de cura deve ser determinado com o auxílio das equações referentes ao cálculo estequiométrico, sendo que, seu valor ideal, inclusive a quantidade e tipo de carga, devem ser obtidos experimentalmente.

Para a resina de poliéster, as proporções dos seus elementos constituintes se encontram definidos pelo fabricante, sendo necessário no entanto, ajustar a quantidade e tipo de carga adequada, experimentalmente.

Foram elaboradas cinco composições a base de resinas poliméricas; três com resina epóxi e duas com resina de Poliéster, onde em todas essas formulações verificou-se a interação com o laser de CO<sub>2</sub> e consequente cura localizada. Porém, apenas as formulações designadas por EP-1 e PL-2 se mostram susceptíveis ao processo de litografia térmica 3D. Isto se deve ao fato dessas resinas apresentarem:

- Cura localizada e quase que instantânea;
- Fácil manuseio e distribuição uiniforme e homogênia da resina na base do suporte;
- Tempo de manuseio adequado;
- Alta aderência entre as camadas curadas;
- Resistência mecânica suficiente para manuseio.

De acordo os equipamentos disponíveis para a litografia térmica 3D, a EP-1 fica limitada pelo seu curto "pot-life", enquanto que a PL-2 fica limitada pelo controle da espessura da camada a ser curada, a qual deve ser em torno de 0.1 mm, além do tratamento de pós-cura.

As demais formulações, EP-2, EP-3 e PL-2, se mostram eficientes apenas para um número de camadas igual a um, por apresentarem dificuldades, principalmente, no que se refere a distribuição da resina sobre um substrato (todas), aderência entre as camadas curadas (todas) e resistência mecânica da peça final (EP-2 e PL-2).

Deste modo, apesar de se interagirem com o laser, as formulações EP-2, EP-3 e PL-2, não são viáveis para o processo de litografia térmica 3D por se tratar de um processo tridimensional. Para um processo no qual seja exigido apenas a formação de uma única camada curada, estas formulações poderão ser úteis.

O tempo de manuseio das resinas, é uma variável bastante crítica, sendo mais crítica para o epóxi que para o poliéster, o que se deve respectivamente as características do agente de cura e do ativador utilizado. Quanto ao poliéster, o problema foi amenizado substituindo o peróxido de benzoila (ativador que atua a temperatura ambiente), pelo peróxido de dicumila suportado com argila (ativador que atua a alta temperatura). Isto não significa que a reação não ocorra a temperatura ambiente, mas sim que, sua velocidade passa a ser muito menor, aumentando deste modo, seu tempo de manuseio de algumas horas (1,5 horas), para alguns dias (3 dias).

Uma consequência interessante da substituição do ativador, foi a melhora acentuada da precisão mecânica. Isto ocorreu, devido a quantidade de calor não consumida pela reação e dissipada do ponto de tratamento para suas vizinhanças, não possuir energia suficiente para ativar a reação de cura; além é claro, da presença da carga.

A tentativa de se conseguir o mesmo comportamento com a resina epóxi não foi bem sucedida. Existem agentes de cura que aumentam o "pot-life", para horas, enquanto outros por tempo indefinido permanecem latentes e serem ativados apenas com uma quantidade de calor intrínseca do mesmo. A dificuldade observada experimentalmente foi a não interação laser-resina, ou seja, o laser não cura uma resina epóxi formulada com agente de cura de ação a alta temperatura, apesar da variação da potência e tempo de exposição efetuada dentro do limite de 50 Watt. Este tipo de formulação exige alta temperatura e longo tempo de tratamento, o que vai contra ao modelo elaborado, o qual exige cura praticamente instantânea.



Algumas formulações, cujo agente de cura oferece um tempo de manuseio de 1 à 2 horas, se mostraram susceptíveis ao laser, porém, resultaram em peças extremamente frágil e com baixa precisão mecânica.

Deste modo, uma formulação a base de resina epóxi, para tratamento com laser de CO<sub>2</sub>, deve apresentar exclusivamente, um agente de cura de ação a temperatura ambiente.

É interessante observar que o comportamento das resinas frente ao tipo de agente de cura são opostos. Enquanto que no poliéster o ativador de ação a alta temperatura resulta em cura localizada e aumento de precisão mecânica, na resina epóxi observa-se justamente o oposto.

Um outro ponto que exige atenção é como controlar o espalhamento da quantidade de calor não consumido pela reação de cura. Embora seja mais crítico para o epóxi do que para o poliéster, este calor se dissipa para as regiões vizinhas, e de alguma forma vai se acumulando no sistema. Se essa quantidade de calor não for controlada, o tempo de manuseio da resina se restringe cada vez mais, restringindo-se também o tamanho da peça a ser fabricada.

A formulação a base de poliéster PL-2, permite um acúmulo de calor a níveis bastante satisfatórios, uma vez que, a reação de cura ocorre em torno de 150°C, já no epóxi, a reação ocorre a temperatura ambiente, sendo portanto, extremamente susceptível a ação do calor acumulado. Apesar de ser crítico, esse problema pode ser contornado através do controle da temperatura do sistema de resina. Se a temperatura for mantida constante dentro de um intervalo entre 5 à 10°C, o tempo de manuseio passa a ser indefinido, uma vez que a temperatura de cura nunca é alcançada, a não ser pelo feixe laser.

A seguir é mostrado um quadro comparativo geral, o qual ilustra a situação de pesquisa na UNICAMP e nos Estados Unidos.

RESINA DO TIPO FOTSENSÍVEL (USA)	RESINA TERMOSENSÍVEL DO TIPO EPÓXI - (UNICAMP)	RESINA TERMOSENSÍVEL DO TIPO POLIESTER - (UNICAMP)
Alto custo, elaborada na Suíça especialmente para o processo.	Baixo custo e disponibilidade no mercado nacional.	Baixo custo e disponibilidade no mercado nacional.
Necessita tratamento complementar de pós-cura.	Não necessita de tratamento complementar de pós-cura.	Necessita de tratamento complementar de pós-cura.
Ocorre retração pós-cura.	Não ocorre retração pós-cura (próxima de zero)	Não ocorre retração pós-cura (próxima de zero)
Tipo de laser: HeCd e ArI (ultravioleta 325 nm)	Tipo de laser: CO2 (10.6 microns) (infravermelho).	Tipo de laser: CO2 (10,6 microns) (infravermelho).
Potência do laser: 10 à 20 mw.	Potência do laser: 15 à 30 w.	Potência do laser: 15 à 30 w.
Alta rigidez do produto final. Espessura da camada curada da ordem de 0.13 mm.	Alta rigidez do produto final (Sílica pulverizada como carga). Espessura da camada curada da ordem de 0.2 à 0.10 mm.	Moderada rigidez do produto final (Sílica pulverizada como carga). Espessura da camada curada da ordem de 0.10 mm.
Viscosidade da ordem de 1000 cps.	Viscosidade da ordem de 23000 cps.	Viscosidade da ordem de 16000 cps
Tempo de manuseio não conhecido por nós.	Tempo de manuseio (pot-life) da ordem de 30 min.	Tempo de manuseio (pot-life) da ordem de 3 à 4 dias.

A principal característica apresentada por uma resina termosensível frente a um laser de CO<sub>2</sub>, foi a presença do que definimos como "pulso de pressão". É um fator extremamente prejudicial, uma vez que, sua presença impede a cura localizada e inviabiliza todo o processo de litografia térmica 3D. O único caminho encontrado para reduzir esse efeito a níveis satisfatórios, foi através do aumento e controle da viscosidade da formulação elaborada, ao longo do processo de cura. Este controle foi feito pela adição de cargas, onde a melhor carga foi a Sílica pulverizada. A carga, além de provocar o aumento da viscosidade e da tixotropia, age como obstáculo ao pulso de pressão, que nada mais é do que a dissipação da energia por mecanismos de condução e convecção, ao longo de todo o material polimérico disponível.

**CAPITULO VIII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

---

## 1.0 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### \* Aumento do "pot-life" das resinas

Cada composição química elaborada nesta tese, apresenta vantagens e desvantagens quanto a sua utilização para a fabricação de protótipos tridimensionais. Entre essas composições químicas, a designada de EP-1, foi a que melhor se comportou quanto a capacidade de cura localizada e instantânea. A sua única desvantagem, em nosso ponto de vista, é seu pequeno tempo de manuseio, restrito em torno de 25 minutos.

Uma sugestão para melhorar esse tempo, ou até quem sabe aumentá-lo para um tempo "indefinido", é controlar a temperatura da resina polimérica mantendo-a constante em torno de 5°C.

Cada milímetro percorrido pelo feixe laser na superfície da resina, absorve o calor gerado pela radiação incidente. Parte desse calor gerado é consumido para ativar o processo de cura, e uma outra parte se perde pela resina gerando um efeito cinérgico.

Quando a energia acumulada até um certo valor, intrínseco da resina utilizada, é atingido, a resina como um todo começa a se solidificar, inviabilizando todo o processo.

Deste modo, teóricamente parece bastante viável que, o controle da temperatura da resina deva aumentar o tempo de manuseio da mesma.

### \* Utilização de sistemas CAD/CAM/CNC

O desenvolvimento de uma peça propriamente dita, necessita da implementação de um sistema meca-opto-eletrônico, isto é:

- a peça deve ser elaborada e dimensionada em sistema CAD;
- a tradução e interpretação da peça elaborada para o sistema CNC deve ser feita por um sistema CAM;

- o sistema CNC deve estar acoplado ao CAD/CAM para receber as informações da peça, e adaptado ao sistema óptico para guiar o feixe laser exatamente nas regiões delimitadas pelas informações recebidas pelo CAD/CAM.

- o suporte, que sustenta a base a qual recebe cada camada de resina, deve se movimentar no eixo z de modo constante, após cada término de varredura.

- a deposição da resina na base do suporte dever ser automatizada:

- deposita resina;
- laser varre a região delimitada;
- a base desce (eixo z) uma distância x;
- nova camada de resina é depositada, e o processo se repete.

#### \* Utilização do modo pulsado de laser

Como mencionado no capítulo referente a teoria do laser, um laser de CO<sub>2</sub> pode operar tanto no modo contínuo, onde o fluxo de radiação emitido é constante, quanto no modo pulsado onde observa-se um intervalo constante no fluxo de radiação entre os pulsos emitidos.

Os tratamentos nos quais, as resina foram submetidas nesta tese, envolveram o modo de emissão contínua, sendo feito apenas algumas experiências envolvendo o modo pulsado, onde foram observadas modificações significativas no processo de interação laser-resina, porém, não avaliadas.

Acreditamos que no modo pulsado, como o controle do fluxo de radiação é mais apurado, os resultados possam ser ainda melhores que os resultados obtidos com o tratamento realizado no modo contínuo, isto é, quanto maior o controle das variáveis: potência aplicada e tempo de exposição em um determinado ponto, maior será a precisão mecânica obtida.

## APÊNDICE

Os termos "litografia a laser" ou "estereolitografia" são consagrados na literatura mundial para designar o processo que usa um feixe laser (geralmente na região do ultravioleta) que objetiva polimerizar seletivamente uma resina e formar uma geometria tri-dimensional por superposição de camadas polimerizadas. Contudo, a palavra "litografia" (lito = pedra e grafia = escrita) não possui nas suas raízes linguísticas o conceito pretendido.

Na verdade, "litografia" significa: "processo executado sobre pedra calcária (pedra litográfica) ou placa de metal (em geral, zinco ou alumínio), granadas, e baseado na repulsão entre as substâncias graxas e a água, usadas na tiragem, a qual impede que a tinta de impressão adira às partes que absorveram a umidade, por não terem sido inicialmente cobertas pelo desenho, feito também à tinta oleosa", de acordo com o dicionário Aurélio.

A base do processo laser descrito nesta tese não é impedir que a substância utilizada adira às camadas subjacentes, mas sim, ao contrário, promover a aderência da substância utilizada com as camadas subjacentes.

Desta forma, o tema desta tese deve ser entendido no conceito, linguisticamente errôneo, já existente na literatura mundial, em termos de "litografia a laser".