ANDRE LUIS DE CARVALHO

Avaliação comparativa da interação intermolecular do PMMA em termoformagem

SÃO PAULO
2006

ANDRE LUIS DE CARVALHO

Avaliação comparativa da interação intermolecular do PMMA em termoformagem

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO
2006

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 19 de janeiro de 2007

Autor:

Orientador:

FICHA CATALOGRÁFICA

Carvalho, André Luis de
Avaliação comparativa da interação intermolecular do PMMA em termoformagem / A.L. de Carvalho -- São Paulo, 2006.
106 p.

Dissertação (Mestrado)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.PMMA 2.Termoformagem de chapas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

“O propósito do aprendizado é crescer;

e nossas mentes, diferentes de nossos

corpos, podem continuar crescendo

enquanto continuamos a viver”

Motiner Adler

DEDICATÓRIA

A minha esposa Simone

A minha mãe Sophia e ao meu pai João

Aos meus irmãos e amigos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela orientação acadêmica e apoio na realização deste trabalho.

À Profª Drª Maria Zanin por ter me levado pelas mãos à iniciação cientifica e à pós-graduação, que resultou nesta conquista pessoal e divisível com todo o grupo do 3R-NRR.

Aos amigos Alex e Murilo, pelo companheirismo, pelas discussões filosóficas sobre Engenharia de Materiais e pelos momentos de descontração pós-aula.

Aos companheiros da Resarbras Acrílicos e Policarbonatos do Brasil, pelas discussões técnico-científicas sobre o tema.

Ao senhor Andor Stern pelas pacientes e incansáveis aulas sobre a vida e sobre chapas de acrílico.

Aos colegas do IPEN/DQMA e UFSCar/DEMa pela disponibilidade e apoio na realização dos ensaios de caracterização.

A minha esposa pela compreensão sobre a demanda de tempo, que exige um mestrado, pelo amor e pelo apoio durante todo o curso.

A minha mãe que sempre apoiou minhas decisões, recomendando apenas cautela nos exageros.

A Deus sobre tudo, pelas oportunidades a mim dadas, pela saúde e pelo livre arbítrio sobre a condução de minha vida, para que eu possa interferir de forma positiva na vida das pessoas que são do meu convívio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....X

LISTA DE TABELAS.....XII

LISTA DE ABREVIATURAS.....XIII

RESUMO.....XV

ABSTRACT.....XVI

1 INTRODUÇÃO 17

1.1 Apresentação sobre a investigação desta dissertação..... 17

1.2 Objetivo..... 18

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1 Metodologia da busca bibliográfica 19

2.2 Revisão dos artigos 20

2.3 O PMMA 30

2.3.1 Histórico e aplicações..... 30

2.3.2 Propriedades típicas [20, 22,23] 31

2.3.2.1 Propriedades óticas [20,22] 33

2.3.2.2 Resistência ao intemperismo..... 34

2.3.2.3 Propriedades térmicas..... 34

2.3.2.4 Propriedades mecânicas 35

2.3.3 Produção do monômero e polimerização do PMMA[20, 22]..... 35

2.3.4 Ligações cruzadas[24] 37

2.3.5 Plastificantes 40

2.3.5.1 Efeito de plastificantes em polímeros [25, 26] 40

2.3.6 Plastificantes Ftálicos[25]..... 45

2.4 Produção de chapas PMMA 46
2.4.1 Chapas tipo fundidas[27] 46
2.4.2 Chapas extrudadas [28] 49
2.5 Termoformagem [29, 30] 50
2.5.1 Processo de termoformagem por bolha livre[27] 52
2.5.2 Distribuição de espessura em termoformagem em cavidade simples[27] 57
2.5.3 Termoformagem de chapas de PMMA do tipo fundidas[22] 58
3 MATERIAIS E MÉTODOS 62
3.1 Materiais 62
3.1.1 MMA 62
3.1.2 DOP 62
3.1.3 TEGDMA 63
3.2 Métodos 64
3.2.1 Preparação das composições 64
3.2.2 Formulações escolhidas 65
3.2.3 Confecção dos corpos-de-prova 66
3.2.4 Caracterização das amostras 68
3.2.4.1 Caracterizações físicas 68
3.2.4.1.1 Termoformagem das chapas em molde tipo cilindro 68
3.2.4.1.2 Inchamento por solvente[9, 13] 71
3.2.4.1.3 Teste de anisotropia[4, 5, 15] 72
3.2.4.1.4 Dureza superficial[3, 7, 10, 14] 73
3.2.4.2 Caracterização mecânica 74
3.2.4.2.1 Ensaio de tração[1, 4, 9, 15, 16, 18] 74
3.2.4.3 Caracterização térmica 74
3.2.4.3.1 Temperatura de amolecimento *Vicat* 75
3.2.4.3.2 Análise térmica dinâmico-mecânica – *DMTA*[3, 9, 15, 17, 18] 75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
4.1 Termoformagem das chapas em molde tipo cilindro 75
4.1.1 Pré-teste para definir parâmetros do processo 76
4.1.2 Testes de termoformagem em diferentes temperaturas 78
4.2 Inchamento por solvente 82
4.3 Testes de anisotropia 85

4.4 Dureza superficial 87
4.5 Ensaio de tração 90
4.6 Temperatura de amolecimento *Vicat* 94
4.7 Análise térmica dinâmico-mecânica - *DMTA* 95
5 CONCLUSÃO 98
5.1 Sugestões para trabalhos futuros 100
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação entre acetona e cianeto de hidrogênio formando acetona cianidrina
Figura 2 - Reação entre acetona cianidrina e hidrólise com ácido sulfúrico formando o sulfato de metacrilamida
Figura 3 - Reação entre sulfato de matacrilamida com metanol formando o monômero MMA
Figura 4 - Polimerização do MMA em processo de poliadição
Figura 5 - Influência da adição de enxofre na T_m[24]
Figura 6 - Efeito das ligações cruzadas no grau de inchamento[26]
Figura 7 - Atuação do plastificante a) alterando a temperatura de amolecimento, b) alterando apenas a temperatura de fluxo[24]
Figura 8 - Influência da concentração de um plastificante (tibutirina) em T_f e T_g do PVC[25]
Figura 9 - Estrutura de plastificante ftálico
Figura 10 - Estrutura do DOP
Figura 11 - Esquema de extrusão de chapas palanas
Figura 12 - Esquema ilustrativo de preenchimento de uma cavidade por uma chapa termoformada
Figura 13 - Representação da bolha livre com simetria rotacional
Figura 14 - Copo profundo de PMMA termoformado em 1 e após ser submetido a distensionamento a 160°C por 55 minutos em 8
Figura 15 - Termoformagem de peça simples por *vaccum forming*
Figura 16 - Curva de tempo para moldagem de chapas de PMMA do tipo fundidas[22]
Figura 17 - Esquema ilustrativo do jato de água abrasivo utilizado para cortar os corpos-de-prova para tração
Figura 18 - Corpos-de-prova após o corte com jato d´água abrasivo
Figura 19 - Sistema de aquecimento de termoformagem das chapas por vácuo
Figura 20 - Amostragem das chapas para teste de termoformabilidade
Figura 21 - Esquema de amostragem das chapas para teste de inchamento por solventes
Figura 22 - Medidas das dimensões das amostras para teste de anisotropia
Figura 23 - Curva dos valores de deformação para condições de pré-teste de termoformagem
Figura 24 - Resultados comparativos de termoformagem das formulações nas temperaturas de 180°C e 190°C
Figura 25 - Resultados da termoformagem a 180°C
Figura 26 - Resultados da termoformagem a 190°C
Figura 27 - Detalhes dos resultados das deformações a) CTF5 a 185ºC, b) CTF2 a 192ºC
Figura 28 - Representação de porcentagem de ganho de massa e aumento de volume das amostras expostas ao solvente
Figura 29 - Resultados da exposição ao solvente para as cinco formulações

Figura 30 - Representação da variação de dureza superficial entre amostras antes e depois de serem submetidas a aquecimento de 182º por 30 minutos. XI
Figura 31 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF1
Figura 32 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF2
Figura 33 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF3
Figura 34 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF4
Figura 35 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF5
Figura 36 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CT
Figura 37 - Curvas do módulo de armazenamento como função da variação de temperatura para as seis formulações de chapa
Figura 38 - Curvas de tgδ como função da variação de temperatura para as seis formulações de chapa.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do PMMA para injeção e extrusão[18]
Tabela 2 - Propriedades típicas de chapas fundidas de PMMA[18]
Tabela 3 - Propriedades do MMA[22]
Tabela 4 - Comparação entre as propriedades de polímeros lineares e polímeros com ligações cruzadas.
Tabela 5 - Especificações do DOP[31]
Tabela 6 - Propriedades típicas do DOP[31]
Tabela 7 - Especificações típicas do TEGDMA[32]
Tabela 8 - Propriedades típicas do TEGDMA[32]
Tabela 9 - Formulações das chapas fundidas escolhidas
Tabela 10 - Característica do cloreto de etileno
Tabela 11 - Pré-testes para definição dos parâmetros de termoformagem
Tabela 12 - Resultados da deformação em termoformagem para temperatura de 180°C
Tabela 13 - Resultados da deformação em termoformagem para temperatura de 190°C
Tabela 14 - Resultados de inchamento por solvente para as cinco formulações com TEGDMA
Tabela 15 - Resultado do teste de avaliação de anisotropia
Tabela 16 - Valores para medida de dureza superficial Rockwell M
Tabela 17 - Resultado da caracterização das formulações em tração
Tabela 18 - Valores de temperatura de amolecimento Vicat
Tabela 19 - Valores de T_g obtidos por meio dos ensaios de DMTA

LISTA DE ABREVIATURAS

δ	Parâmetro de solubilidade
ε'	Constante dielétrica
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	Amercian society for testing and meterials
AWJ	Jato abrasivo de água
CA	Acetato de celulose
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DOP	Dioctil ftalato
DP	Desvio padrão
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de rigidez
E´	Módulo de armazenamento
E´´	Módulo de perda
EGDMA	Dimetacrilato etileno glicol
EVA	Copolímeros de polietileno acetato de vinila
HDT	Temperatura de distorção térmica
IF	Índice de fluidez
Ils	Líquidos iônicos
IPN	Redes poliméricas interpenetrantes
LET	Energia de transferência linear
M_c	Massa molar média
MFI	Índice de fluidez do fundido
MMA	Metacrilato de metila
NBR	Elastômero de acrilonitrila-butadieno
NBR	Norma brasileira
PAN	Poliacrilonitrila
PC	Policarbonato
PEGDMA	Dimetacrilato poli(etileno glicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)

PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSAI	Poliestireno de alto impacto
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RIM	Moldagem reativa por injeção
TEGDMA	Dimetacrilato tri(etileno glicol)
T_f	Temperatura de processamento
T_g	Temperatura de transição vítrea
tgδ	Tangente de delta
T_m	Temperatura de fusão cristalina
TPU	Poliuretano termoplástico

RESUMO

Chapas de poli(metacrilato de metila) podem ser modificadas por meio da adição de um agente promotor de ligações cruzadas e um plastificante objetivando incrementar seu desempenho durante a termoformagem. A interação intermolecular, modificada com a adição de diferentes quantidades de um agente promotor de ligações cruzadas (TEGDMA) e pela presença de um plastificante (DOP) faz com que as macromoléculas sejam ancoradas e afastadas respectivamente.

O desenvolvimento deste trabalho objetivou, avaliar as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e o processamento via termoformagem para duas diferentes temperaturas de termoformagem em um molde cilíndrico, a uma mesma taxa de deformação e determinado a influência da formulação, para cinco chapas que se diferenciaram nas quantidades de TEGDMA e uma quantidade fixada de DOP para duas das formulações.

Os resultados mostraram que há incremento na deformação com as modificações introduzidas quando comparado a uma chapa sem adição de TEGDMA ou DOP e as propriedades destas chapas como dureza superficial, módulo de rigidez e temperatura de transição vítrea apresentaram mudanças sensíveis, que caracterizam vantagens no uso dos dois componentes.

ABSTRACT

Poly(methyl methacrylate) sheets can be modified adding a cross-linking agent and a plasticizer, to increase performance during thermoforming. The intermolecular interaction modification can be achieved adding different amount of cross-linking agent (TEGDMA) and a plasticizer (DOP). They have an effect on the network polymer system improving the intermolecular interaction and increasing the macromolecular distances, respectively.

The aim of this study was to prepare acrylic sheets formulations with differents amounts of TEGDMA and a fixed amount of DOP, and thermoformed using at differents process temperatures and a mould cylinder at the same strain rate. Samples were carried out and their properties physical, mechanical, thermal and thermoformability was characterized.

The results have shown strain increases, changes in surface hardness, Young moduli and glass transition temperature, compared to a reference acrylic sheet

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação sobre a investigação desta dissertação

A proposta do trabalho é estabelecer uma correlação entre a termoformabilidade de diferentes formulações de chapas de PMMA do tipo fundidas com as suas propriedades. Propriedades estas, conseqüentes das diferentes interações intermoleculares do PMMA, promovidas durante a polimerização, seguindo as seguintes modificações:

- Diferentes tamanhos de macromoléculas, obtidas por meio do uso ou não de um agente promotor de ligações cruzadas;
- Restrição de mobilidade ou ancoramento das macromoléculas, utilizando diferentes quantidades de agente promotor de ligações cruzadas, e
- Distanciamento das macromoléculas, utilizando um agente físico.

O estudo do comportamento físico, mecânico e térmico para este tipo de polímero tem sido explorado com um volume considerável de publicações, porém um número reduzido são as que focaram em seu comportamento quanto à deformação, ou seja, estudos relacionados a termoformagem de chapas acrílicas.

Ao serem adicionados um plastificante, um agente promotor de ligação cruzada ou ambos simultaneamente, durante a polimerização do MMA, as características do produto final são diferentes se comparado às de uma chapa fundida onde não se introduziu qualquer modificação.

Um incremento no desempenho de chapas do tipo fundidas quanto a estirabilidade é evidenciado na termoformagem de peças de grande deformação. As formulações foram propostas neste trabalho, a partir de diferentes porcentagens de agente promotor de ligações cruzadas e a presença ou não de um plastificante e geraram os dados que foram avaliados para estudar a influências da formulação nas propriedades observadas.

1.2 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a influência de ligações cruzadas e a presença ou não de um plastificante na estirabilidade em termoformagem e nas propriedades mecânicas e térmicas de chapas de PMMA do tipo fundidas.

Ainda, a investigação está direcionada a obter subsídios para avaliar o efeito destes componentes e suas concentrações presentes, nas propriedades finais de chapas fundidas de PMMA a fim de utilizá-las para:

- Termoformagem por processo *vacuum forming* de produtos de formas mais complexas.
- Termoformagem por processo *vacuum forming* de produtos de altos valores de estiramento (profundidade de peça).
- Chapas onde o balanço entre a deformação e as propriedades mecânica e térmica deve ser considerado para que seja possível obter peças mais complexas, de maior deformação e que atendam especificações de produtos para valores mínimos de resistência e maior valor agregado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metodologia da busca bibliográfica

A revisão bibliográfica deste trabalho suporta-se em uma síntese gerada a partir da buscas sobre os estudos que até hoje foram realizados por pesquisadores de áreas distintas, relacionadas ao macro tema PMMA e foi realizada na Universidade de São Paulo - USP, por meio do sistema SIBI (www.usp.br/sibi) de busca em bancos de dados de bases disponíveis em universidades no Brasil e no exterior e em revistas eletrônicas da área. A partir desta busca, foram encontrados artigos e publicações disponíveis, os quais foram coletados e analisados.

Ainda é relevante citar que neste trabalho foram utilizadas bibliografias obtidas a partir de livros técnicos sobre o assunto, catálogos do fabricante de PMMA, normas técnicas e informações disponíveis na *internet*.

Nesta busca, ficou evidente que os artigos encontrados sobre PMMA, são resultados de estudos realizados por diferentes áreas da pesquisa científica, o que abrangeu desde a medicina e biomedicina, biologia, ciências físicas e químicas, odontologia e ciência e engenharia de materiais.

2.2 Revisão dos artigos

A sistemática desta revisão foi segmentar a busca e sintetizar os artigos encontrados em uma abordagem seqüencial, dividida nos seguintes subtemas:

- PMMA e aplicações;
- PMMA e ligações cruzadas;
- PMMA e plastificantes;
- Chapas de PMMA e
- Termoformagem de chapas de PMMA.

Os estudos direcionados especificamente para chapas de PMMA têm explorado as propriedades mais expressivas deste polímero, como a resistência a intempéries, a facilidade de processamento em termoformagem e a facilidade da polimerização.

Mathys et al[1] para mostrarem a resistência a microtrincas (conhecido pelo termo em inglês como *crazing*), expôs ao envelhecimento natural durante quatro anos em diferentes localidades da Austrália dois tipo diferentes de chapas do tipo fundidas de PMMA, uma com e outra sem agente promotor de ligações cruzadas.

A pesquisa mostrou como resultados gerais, a resistência ao aparecimento de microtrincas como suficientemente positivo para os dois tipos de chapas. Ainda foi mostrado pelos autores que há uma relação linear entre a quantidade de água absorvida pela chapa e a redução na tensão mínima para o surgimento de microtrincas, ou seja, para cada 1% de água esta tensão diminui 8 MPa.

Como correlação com o meio ambiente (temperatura e umidade), os resultados mostraram que a chapa com as ligações cruzadas apresentou melhor resistência que a chapa sem as ligações cruzadas, explicado em função de mudanças na superfície da chapa. Conclusivamente, os autores citam que se ocorrer degradação do polímero a chapa sem ligações cruzadas será mais susceptível.

Heim et al[2], por meio de polimerização entre placas de vidro de diferentes porcentagens de poliuretano (PU) com PMMA e promovendo ligações cruzadas em ambos, investigaram o comportamento mecânico quanto à resistência ao impacto do produto final. Os autores focaram em um estudo variando a proporção de 0 a 20%

em peso de PU. O método utilizado foi a obtenção de redes poliméricas interpenetrantes (*IPN*) para promover esta interação entre os dois polímeros, promovendo assim a melhora nas propriedades mecânicas.

Os resultados mostraram um incremento sensível quanto às propriedades mecânicas e principalmente quanto a resistência ao impacto com a adição de diferentes quantidades de PU. Para os valores de impacto Charpy sem entalhe, apareceram pontos que não seguiram a curva em diferentes composições, e para 6% de PU o resultado é o mesmo encontrado para 20%. Mas para a quantidade de 6% de PU, o módulo elástico da composição apresentou o melhor resultado.

Os autores, então, concluíram que os melhores resultados para a melhora na resistência ao impacto das chapas de PMMA, são obtidos com a porcentagem de PU de 3 a 7%. Esta faixa também gerou uma melhora no módulo elástico. A conclusão do estudo morfológico mostrou que o tamanho dos nódulos de PMMA que se formaram nos interstícios dos domínios de PU são determinados pela densidade de ligações cruzadas no PU, no começo da polimerização do MMA, e ainda, mostraram que a transparência das chapas foi de 90% para a transmitância de luz com comprimento de onda de710nm.

Estudos relacionados à odontologia têm sido também fontes abundantes de geração de trabalhos relacionados ao tema PMMA e ligações cruzadas, fato este, corroborado pela extensa utilização deste polímero em aplicações e produtos como próteses dentárias, restaurações parciais, habilitação bucal e outras.

Bonini[3], estudou comparativamente as propriedades mecânicas, físicas e reológicas por meio de ensaios que avaliaram a resistência transversal, resistência à compressão, dureza superficial e comportamento dinâmico-mecânico de uma resina de PU em relação à resina de PMMA usada para fabricação de prótese dentária, onde evidenciou que a resina de PMMA apresentou um desempenho superior ao da PU e concluiu que esta última não demonstrou desempenho suficiente para substituir o PMMA em tal aplicação.

Gonçalvez et al[4], também objetivaram estudos com resina acrílica para uso odontológico e avaliaram a influência de pigmentação das resinas em alterações dimensionais e nas propriedades mecânicas do PMMA. Utilizando uma resina auto-polimerizável eles evidenciaram que amostras pigmentadas e não pigmentadas apresentaram estabilidade dimensional similar. Já nas propriedades mecânicas de

uma resina pigmentada, em comparação com uma não pigmentada, ocorreu a perda de propriedades, constatado por meio de ensaios mecânicos de tração.

Jagger[5], assim como os autores citados anteriormente, objetivando a aplicação do PMMA na área protética estudou a precisão dimensional de uma resina acrílica preparada em formas de silicone, comparada com as propriedades de chapas termoformadas. Para a escolha da chapa de PMMA, o autor realizou um estudo da sua disponibilidade no mercado e as caracterizou quanto a sua massa molar, monômero residual e sua temperatura de transição vítrea *(T_g)*. Após a preparação dos corpos-de-prova, ambos foram imersos em água e foi avaliada a variação dimensional, onde o autor concluiu que as dimensões variaram após maiores tempos de imersão e que esta taxa de variação decresceu com o passar do tempo.

Na estrutura molecular do PMMA são facilmente geradas ligações cruzadas e a melhora em suas propriedades é sensível e mensurável. A partir deste tema um estudo relacionado à biomedicina aplicada, foi realizado por Justo[6] ao analisar a influência de grânulos de PMMA com ligações cruzadas no comportamento mecânico de cimentos acrílicos auto-polimerizáveis, utilizando-se dois diferentes agentes promotores de ligações cruzadas o dimetacrilato de tri(etileno glicol) (TEGDMA) na proporção de 10% em peso nos grânulos e o dimetacrilato de poli(etileno glicol) (PEGDMA) em proporções de 2, 5 e 10% em peso, comparando-os a outros cimentos auto-polimerizáveis sem que estes levassem grânulos de PMMA com ligações cruzadas.

Utilizando testes de compressão e flexão o autor observou que há um decréscimo na resistência à flexão para as formulações preparadas com os grânulos de 2 e 5 % de PEGDMA e 10% de TEGDMA. Mas a composição de 10% PEGDMA mostrou um incremento na resistência à flexão. Os comportamentos foram explicados em função da menor ou maior compatibilidade dos domínios (grânulos de PMMA) com a matriz (fase contínua de PMMA).

Para demonstrar a influência das ligações cruzadas em uma estrutura polimérica Gunduz et al[7] estudaram a influência de baixas densidades de ligações cruzadas, geradas por diferentes porcentagens de dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA), ainda no crescimento das cadeias poliméricas (durante a polimerização) sobre a propriedade física dureza. Os pesquisadores constataram que as

propriedades mecânicas de estruturas poliméricas com reticulação dependem muito da rigidez das ligações, que formaram os reticulados.

Em sistemas de baixa densidade de ligações cruzadas, os emaranhamentos também atuam predominantemente nas propriedades mecânicas, especialmente na dureza e a contribuição do emaranhamento das macromoléculas compete com a contribuição da rigidez da reticulação. E por fim, o emaranhamento polimérico e a rigidez das ligações cruzadas dependem ambos do tamanho das macromoléculas e de sua polidispersão. Ainda os autores concluíram que o comprimento e distribuição do tamanho das macromoléculas são afetados pela adição de um agente promotor de ligações cruzadas na fase avançada de crescimento das cadeias. Para isto usaram uma representação para a distribuição de tamanho de cadeias por meio de um equacionamento matemático e conceitos estatísticos.

A dureza foi expressa em termos de função probabilidade de distribuição de tamanho de cadeias, que foi modificada para incluir o efeito de orientação das cadeias. Os pesquisadores encontraram uma relação escalonada existente entre a concentração de EGDMA e a massa molar do polímero que gera a dureza máxima. Analisando este equacionamento para alguns polímeros, os autores concluíram que para o PMMA o equacionamento pode ser aplicado com sucesso.

Gsell et al[8], estudaram a influência das ligações cruzadas no comportamento plástico de polímeros amorfos para grandes deformações, utilizando três graus diferentes de PMMA, sendo um sem e dois com ligações cruzadas e submetidos a tração em temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g). Em primeira análise, parece ser lógico que a resistência à tração decresceu gradualmente com a temperatura acima do estado vítreo do polímero, mas mantêm um valor significante no estado borrachoso.

Os resultados destes estudos foram analisados em termos de um modelo estatístico com base entrópica, que descreve a resposta tensão-deformação das ligações cruzadas entre cadeias. Uma breve conclusão dos autores cita que, a interação das reticulações não está apenas associada às ligações cruzadas geradas a partir de reações químicas, mas também uma fração considerável de emaranhamentos físicos que contribuem para isto e que são mais numerosos no estado vítreo.

Um outro estudo direcionado ao comportamento mecânico de PMMA e ligações cruzadas foi proposto por Ogura et al[9], que analisaram o inchamento,

viscosidade dinâmica e a extensão uni e biaxial para taxas constantes, para PMMA com baixas densidades de ligações cruzadas em três diferentes formulações (três diferentes frações de gel do polímero).

Os pesquisadores buscaram como objetivo do trabalho elucidar o efeito da densidade de ligações cruzadas no comportamento extensional uniaxial em polímeros com diferentes quantidades de ligações cruzadas e também avaliaram a influência do emaranhamento livre (que não está ancorado) nas propriedades dinâmico viscoelásticas do polímero.

Os pesquisadores compararam o valor da massa molar média (M_c) das macromoléculas entre as ligações cruzadas, medida por três técnicas diferentes: inchamento (medido por imersão em clorofórmio), por medida do módulo de equilíbrio (medido em reômetro de placas paralelas) e pelas curvas de Mooney-Rivlin (medido em reômetro extensional uniaxial). Os resultados mostraram valores diferentes de M_c entre as três técnicas. Ainda, concluíram por meio das medidas de viscosidade dinâmica, que há um incremento na quantidade de emaranhamentos ancorados enquanto ocorre decréscimo da quantidade de emaranhamentos não ancorados com o aumento do grau de ligações cruzadas no polímero.

Ainda sobre este tema, um estudo realizado por Pavlinec et al[10] abordaram a influência das ligações cruzadas no PMMA sobre a dureza superficial de chapas do tipo fundidas, por meio de perda de massa (em processo não isotérmico) com um pendulo oscilatório. As amostras de chapas foram preparadas polimerizando o MMA com outros co-monômeros polifuncionais contendo grupos alila e vinila e as ligações cruzadas foram promovidas por meio de trans-aminação com diaminas alfa e ômega alifáticas. O copolímero acrílico foi polimerizado com as quantidades de 17 a 25% do co-monômero.

O estudo mostrou que há incremento de 52% na dureza superficial das amostras. O aumento na dureza é tratado como fator positivo, uma vez comparado as chapas comerciais de PMMA sem ligações cruzadas, onde o valor de dureza está apenas 27% acima do padrão. Concluíram ainda que os co-monômeros do tipo alílico são mais apropriados que os agentes reticulantes metacrílicos multifuncionais e que uma considerável porcentagem das ligações duplas mantiveram-se não reagidas, explicado como decorrente da grande concentração de agentes multifuncionais copolimerizados com o MMA.

Um incremento na dureza superficial das chapas de PMMA também foi conseguido por meio da adição de baixas concentrações das diaminas alfa e ômega alifáticas como agente de ligações cruzadas por trans-aminação. O PMMA reticulado com diaminas mostrou-se mais estável termicamente quando comparado com o copolímero acrílico com ligações cruzadas e com o PMMA sem ligações cruzadas. Ainda, constataram que a maior parte (>80% em peso) do PMMA reticulado com 5% em peso com a diamina teve a sua volatilização aumentado em 73ºC, comparado com a chapa de PMMA sem as ligações cruzadas.

Ainda, continuando seus estudos sobre o tema PMMA e ligações cruzadas Pavlinec et al[11], investigaram a reticulação por aminólise de ésteres funcionais com diaminas. Constataram que a taxa de gelificação é dependente do tipo de diamina e períodos mais curtos de gelificação e altas taxas de formação de ligações cruzadas foram observadas quando grupos amina são separados por longas cadeias alquila.

Alves et al[12], estudaram a influência da densidade de reticulação neste polímero por meio de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*). O experimento foi realizado com o aquecimento de amostras com adição de diferentes quantidades de agente promotor de ligações cruzadas EGDMA. As amostras foram submetidas a distintas histórias térmicas chamadas de estágios isotérmicos, a diferentes temperaturas, tempos e taxas de resfriamento e em temperaturas iguais e abaixo da T_g do PMMA.

Por meio deste estudo os pesquisadores mostraram que há um alargamento da faixa de T_g com um incremento na quantidade de EGDMA, como conseqüência da formação das ligações cruzadas. A partir destes dados, um modelo fenomenológico baseado no conceito de entropia configuracional foi usado para simular o fenômeno de relaxação estrutural e foi avaliada a dependência da temperatura e distribuição dos tempos, em relação a estes rearranjos conformacionais na rede polimérica. Então evidenciaram que a concordância entre os resultados experimentais e o termograma do DSC foi significantemente satisfatória.

Kaneda et al[13] a partir da polimerização de MMA, obtiveram PMMA ramificado com poli(óxido de etileno) (PEO) utilizando EGDMA em porcentagem de 0,2 a 0,5% em peso e submeteram as partículas sintetizadas (chamadas de microgéis), a dois sistemas aquosos diferentes, um com solvente orgânico miscível, sendo metanol como o solvente pobre e 1,4 dioxano como o solvente bom; e outro com solvente

orgânico imiscível, sendo o benzeno como o solvente pobre e n-hexano como o solvente bom.

O estudo desenvolvido por estes pesquisadores é voltado para melhorar o desempenho de sistemas como extensores de tinta, cosméticos, produtos para indústria farmacêutica e de higiene pessoal. Na conclusão dos autores, ficou caracterizado que o benzeno gerou os melhores resultados uma vez que, é um bom solvente para o PMMA e uma pequena quantidade de partículas inchadas flocularam. Parte do ocorrido é explicado em função do tamanho das partículas e das forças de Van der Waals entre as partículas.

Um estudo realizado com chapas de PMMA foi desenvolvido por Lee at al[14], que investigaram os mecanismos de formação de ligações cruzadas e a degradação por cisão de cadeia por meio de várias fontes de radiações. Seus experimentos mostraram que ligações cruzadas e cisão ocorrem durante a irradiação. Com esta pesquisa os autores concluíram que o PMMA é susceptível à degradação sob condições de radiação e também pode gerar ligações cruzadas sem o uso de um agente promotor de ligações cruzadas, quando utiliza-se de uma fonte de energia de transferência linear (*LET*).

Sobre os estudos realizados com chapas de PMMA e relacionados ao processo de termoformagem, alguns pesquisadores dedicaram artigos e estudos completos e alguns destes pesquisadores estudaram a modelagem e o levantamento de dados para subsidiar simulações de termoformagem de chapas de PMMA.

Dong et al[15] demonstraram que por meio de uma simulação numérica é possível prever o comportamento na termoformagem de chapas de PMMA. Em seu estudo, foram utilizadas chapas para manufatura de banheiras de hidromassagem, as quais foram produzidas com ligações cruzadas.

Para chegar à simulação, os pesquisadores primeiro determinaram os parâmetros materiais do PMMA utilizando técnicas de caracterização de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA*)*, tração a altas temperaturas e contração diferencial. Os parâmetros relacionam-se à T_g, tangente de delta (tgδ), módulos de perda (E”) e armazenamento (E’), módulo elástico (E) e porcentagem de contração. Este último ensaio foi realizado para avaliar anisotropia das amostras.

A metodologia de simulação foi conduzida utilizando teoria hiperelástica para modelos de Mooney-Rovlin e Ogden em temperaturas entre 150 e 190°C. Os resultados foram corroborados por meio de um *software* de simulação numérica, que utiliza método de cálculo de diferenças finitas, chamado de PAM-FORM®. Os resultados encontrados pelos autores são similares a uma simulação de peça termoformada de uma miniatura de banheira (método de termoformagem por bolha retangular inflada) e ainda concluíram que o modelamento hiperelástico de termoformagem para chapas de acrílico pode ser baseado na teoria hiperelástica e que os parâmetros materiais estabelecidos a partir dos testes de tensão resultaram em boa aderência aos dados obtidos pela simulação utilizando o *software* PAM-FORM®, que indica a possibilidade de estabelecer estudos direcionados para formas mais complexas de peças termoformadas com chapas acrílicas.

Ainda sobre estudos direcionados à modelagem do processo de termoformagem de chapas, Bourgin et al[16] utilizaram a comparação entre os polímeros poliestireno de alto impacto (PSAI), polipropileno (PP) e uma estrutura de multicamadas de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) com PMMA. Os autores descreveram que as duas principais leis constitutivas para modelar o processo de termoformagem são os equacionamentos constitutivos hiperelásticos as leis constitutivas da função memória dos polímeros.

Em um aprofundamento de forma a entender as equações constitutivas, testes uniaxiais foram realizados utilizando uma máquina de ensaios de tração para determinar os parâmetros relevantes. As equações constitutivas são implementadas então na forma de código computacional.

Todo o trabalho descrito pelos autores foi realizado objetivando simulações para otimização de formas de moldes para termoformagem de chapas e determinação de distribuição final de espessura de parede de peças. Foi mostrado pelos autores que a modelagem proposta do programa computacional, por elementos finitos, também ajuda na seleção de novos formatos de moldes e fornece um meio de comparação para termoformabilidade de diferentes materiais poliméricos.

Neste trabalho os resultados encontrados pelos autores por meio da simulação utilizando o modelo de Mooney-Rovlin mostraram boa estabilidade numérica em relação à distribuição de espessura. Observaram também que o

resultado final da termoformagem é sensível à forma inicial da deflexão (efeito conhecido pelo termo em inglês de *sag*) da chapa e é necessário levar em conta o aquecimento transiente da chapa, que surge quando a chapa começa a deformar pelo próprio peso e quando se aplica a pressão para formação da peça.

Estudos realizados com PMMA e plastificação também são objeto de interesse desse trabalho. Dentre as publicações destaca-se a pesquisa desenvolvida por Ma et al[17] que estudaram a influência de plastificantes em PMMA ionômero (que são polieletrólitos que incluem os copolímeros que contêm unidades repetitivas eletricamente neutras e unidades que exibem comportamento iônico). Como plastificantes o autor utilizou glicerol, como constituinte polar, e dioctil ftalato (DOP) como apolar, em diferentes concentrações. A técnica de DMTA foi utilizada para caracterizar microestruturas formadas e propriedades de relaxação.

Os autores evidenciaram, por meio das medidas de T_g, que houve um incremento na interação do glicerol com a fase rica em íons quando comparado com as amostras plastificadas com DOP, resultado este que está de acordo com as propriedades de alta polaridade e alta constante dielétrica do glicerol. Outro fato de destaque evidenciado é que o glicerol mostrou-se tão bom plastificante da matriz rica em hidrocarboneto quanto o DOP.

Comparando o efeito das altas concentrações dos dois plastificantes (próximo de 20% em massa) no módulo de armazenamento, os autores evidenciaram que para altas temperaturas o glicerol tem um melhor desempenho quando comparado com o DOP. Analisando os valores de tgδ em função das temperaturas ensaiadas, mostraram que ocorre interação mais intensa do glicerol com a fase rica em íons. A 30°C o módulo do PMMA ionômero decresce linearmente com a quantidade de plastificante seja ele glicerol ou DOP, mas a taxa de decréscimo foi três vezes maior para o glicerol. A partir daí concluíram que controlando o tipo e a concentração do plastificante é possível incrementar a processabilidade do PMMA em função das propriedades finais desejáveis.

Diante do mesmo tema, outros pesquisadores como Scott et al[18], compararam a efetividade da adição de diferentes plastificantes em chapas do tipo fundidas de PMMA. Os plastificantes escolhidos pelos autores foram DOP e dois líquidos iônicos (*ILs*) diferentes. Os ILs são à base de sais de imidazolium

quimicamente conhecidos como 1-butil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato (ou $bmim^+PF_6^-$) e o 1-hexil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato (ou $hmim^+PF_6^-$).

Para as caracterizações os autores utilizaram testes de estabilidade térmica, análise termogravimétrica; DSC, testes de tração e DMTA. As amostras foram preparadas agregando porcentagens de 5 até 50% em peso de cada um dos três plastificantes. A polimerização foi feita entre placas de vidro para obter a espessura de 1,4 mm, na temperatura de 55°C por 24 h e para comparação foi também polimerizada uma chapa de PMMA sem plastificante.

Os resultados mostraram que os dois plastificantes ILs, são mais resistentes termicamente quanto comparado com o DOP, o que recomenda o uso de PMMA plastificado com os ILs em condições mais severas de exposição constante a altas temperaturas.

Nos testes realizados para diferentes composições percentuais do plastificante $[bmim^+][PF_6^-]$ e do DOP para 30% em preso, expostos a uma temperatura de 170°C por 21 dias, mostraram que no final do teste o $[bmim^+][PF_6^-]$ perdeu apenas 13,6% de massa enquanto o DOP havia perdido 75,3%.

A análise de DSC mostrou que a diminuição na T_g é muito mais acentuada para as amostras com DOP, e como referência para 10% de DOP o valor foi para 80°C em relação à amostra de PMMA sem plastificante com T_g próximo de 120°C. Para valores maiores que 30% de DOP, a T_g não acentua tanto a diminuição, explicado em função de domínios de plastificante serem formados na matriz PMMA.

Os ILs testados são mais compatíveis com a matriz de PMMA para as mesmas concentrações de plastificantes até aproximadamente 20% em volume, o decréscimo da T_g nas misturas é mais acentuado para o DOP, em seguida vem o $[hmim^+][PF_6^-]$ e o que é menos afetado é o $[bmim^+][PF_6^-]$. Acima de 20% de plastificante a relação inverte, passando os ILs a atuarem mais determinantemente no diminuição da T_g (não foram feitas amostras com mais de 30% de DOP), chegando a 0°C para a amostra com 50% em volume de $[bmim^+][PF_6^-]$.

Com as amostras contendo 30% em volumes de $[bmim^+][PF_6^-]$ e de DOP comparado ao PMMA sem plastificante e submetidos ao ensaio mecânico de tração, os autores evidenciaram que o módulo de rigidez (E) decresce muito para as amostras plastificadas, porém mais acentuado para o $[bmim^+][PF_6^-]$. Na caracterização por DMTA onde os autores analisaram *tgδ*, E' e E" os valores

encontrados para amostras contendo [hmim$^+$][PF_6^-] e DOP situaram-se muito próximos, e evidenciaram a queda do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura. A 95°C, ou seja, um pouco abaixo da T_g do PMMA, o valor de $tg\delta$ é o mesmo, tanto para a amostra com [hmim$^+$][PF_6^-] quanto com DOP. Com esse trabalho os autores descreveram as potenciais vantagens do uso dos ILs quando comparados com DOP.

2.3 O PMMA

O PMMA é um termoplástico transparente, e em relação ao poliestireno (PS), tem ponto de amolecimento maior, maior resistência ao impacto e melhor resistência a intempéries. É muito empregado em processos de injeção e extrusão de chapas e perfis[19].

O PMMA faz parte da classe dos polímeros acrílicos, derivados do ácido acrílico $CH_2 = CH - CO - OH$ e metacrílico $CH_2 = C(CH_3) - CO - OH$, são genericamente conhecidos como acrílicos e apreciados pela alta transparência que exibem. Neste grupo também faz parte a poliacrilonitrila (PAN), muito utilizado para fabricação de fibras de tecidos. Dos copolímeros mais importantes desta classe também está incluida a borracha nitrílica (borracha com alta resistência a combustíveis e solventes orgânicos)[20].

2.3.1 Histórico e aplicações

Otto Röhm foi o primeiro pesquisador da química dos polímeros acrílicos, durante seus estudos de doutoramento na Universidade de Tübigen. Depois da primeira guerra mundial, ele voltou a trabalhar com os acrilatos, com a contribuição do químico Walter Bauer. Juntos trabalharam na síntese de éster e acabaram criando um polímero com a intenção de ser uma espécie de vidro mais seguro, este foi o primeiro acrílico comercial. No mesmo ano, Bauer estendeu suas pesquisas aos

metacrilatos e em 1932 ele desenvolveu o processo de manufatura por moldagem do PMMA.

A polimerização do PMMA aconteceu entre duas placas de vidro da mesma forma como antes eram feitos os acrilatos para utilização na substituição do vidro para aplicações de segurança. No entanto, para a surpresa dos dois cientistas o polímero neste processo se soltava facilmente dos moldes de vidro, originando uma folha dura e transparente. Röhm rapidamente reconheceu o grande potencial, deste que foi chamado de primeiro “vidro orgânico”, dando produção ao PMMA na Röhm & Haas Alemanha, em paralelo na Röhm & Haas e Du Pont Estados Unidos e na Imperial Chemical Industries – ICI Inglaterra[21].

O PMMA assim como a maioria dos termoplásticos pode ser moldado por injeção, os produtos obtidos a partir deste processo incluem lentes de lanternas e partes reflexivas de automóveis, lentes de proteção de painéis de instrumentos, equipamentos óticos e utilidades domésticas.

As chapas são usadas para sinalização, janelas, em particular para aviões (que minimizam distorções óticas), barreiras acústicas, móveis, divisórias, difusores de luz, calçados, coberturas e banheiras de hidromassagem[20].

2.3.2 Propriedades típicas [20, 22,23]

O PMMA é um termoplástico linear, sendo de 70 a 75% de suas cadeias sindiotáticas. Em função desta falta de completa estereorregularidade e o grande volume gerado a partir do seu grupamento lateral, o acrílico é impreterivelmente amorfo. Acrílicos 100% isotáticos ou sindiotáticos não têm interesse comercial em função de suas propriedades.

A possibilidade de polimerização do PMMA com vários níveis de distribuição de massa molar, medida esta dada de forma simplificada como índice de fluidez (IF), garante que suas propriedades também apresentem faixas extensas de valores, que refletem principalmente sobre as propriedades térmicas e mecânicas. Sua massa molar se extende de 20.000 até mais de 1.000.000 g/mol. Como exemplo, resina de injeção tem faixa de distribuição de massa molar de 20.000 a

120.000 g/mol, para extrusão de 120.000 a 180.000 g/mol e chapas fundidas podem ter até 1.800.000 g/mol. As Tabelas 1 e 2 apresentam as propriedades típicas do PMMA para resina de injeção e extrusão, e chapas fundidas respectivamente.

Tabela 1 - Propriedades típicas do PMMA para injeção e extrusão[18]

Propriedade	Norma ASTM	Unidade	Valor
IF 230°C 3,8 kg	D-1238	g/10minutos	0,7 a 25
Ponto de amolecimento Vicat 120 ± 12°C/h (1 kg)	D-1525	°C	85 a 115
Temperatura de distorção térmica (HDT) 120 ± 12°C/h (1,82 MPa)	D-648	°C	80 a 110 ("recozido")
Flamabilidade 1/8 in X ½ in, horizontal a 45°	D-635	mm/minuto	18
Impacto Izod procedimento A, entalhado, 23ºC	D-256	J/m	12 a 20
Resistência à tração no ponto de ruptura, velocidade 5 mm/minuto	D-638	MPa	58 a 75
Alongamento na ruptura, velocidade 5 mm/min.	D-638	%	2 a 6
Dureza Rockwell escala M	D-785	M	80 a 90
Transmitância luminosa procedimento B	D-1003	%	92

Tabela 2 - Propriedades típicas de chapas fundidas de PMMA[18]

Propriedade	Norma	Unidade	Valor
Ponto de amolecimento Vicat 120 ± 12°C/h (1 kg)	ISO 306/B/50	ºC	110
Temperatura de distorção térmica (HDT) 120 ± 12°C/h (1,82 MPa)	ISO 75	ºC	97

Flamabilidade 1/8 in X ½ in, horizontal a 45	ISO 3795	mm/min.	38
Impacto Izod, entalhado, 23ºC	ISO 180/1A	J/m	20
Resistência à tração no ponto de ruptura, velocidade 5 mm/minuto	ISO 527-2/1B/5	MPa	70
Alongamento na ruptura, velocidade 5 mm/min.	ISO 527-2/1B/5	%	3
Módulo de rigidez	ISO 527-2/1B/1	MPa	3300
Dureza Rockwell escala M	ISO 2039-1	Escala M	95
Transmitância luminosa procedimento B	ISO 13468-1	%	92
Resistência à flexão	ISO 178	MPa	110
módulo de flexão	ISO 178	MPa	4100
Densidade	ISO 1183	g/cm^3	1,19
Coeficiente de absorção de água (após 24h de imersão à 23ºC)	ISO 62, met. 1	%	0,3
Temperatura máxima de uso contínuo	-	ºC	80
Coeficiente de expansão térmica linear	ASTM E-831	mm/mm/ºC	65
Índice de refração	ISO 489 - Método A		1,49

2.3.2.1 Propriedades óticas [20,22]

O PMMA apresenta excepcional transparência com transmissão de luz visível de 92%. Os valores de opacidade (medido por luz transmitida ao passar por um

corpo-de-prova a 2,5° em relação à média do feixe) vai de 1 a 3%. O índice de refração tem valor de 1,49.

O acrílico é opticamente isotrópico, quando se refere a chapas fundidas. Quando injetado ou extrudado, a orientação molecular faz com que o material se torne anisotrópico oticamente. Nos moldados por injeção e extrusão também se observam diferentes valores para o índice de refração nas diferentes direções, e esta propriedade passa a ser dependente da espessura e do grau de orientação.

Uma limitação da utilização do PMMA em aplicações óticas é quanto à resistência à abrasão quando comparado ao vidro, mas em relação aos outros termoplásticos transparentes é o que tem maior resistência.

2.3.2.2 Resistência ao intemperismo

Dentre todos os termoplásticos existentes, naturalmente o PMMA é o mais resistente quanto à exposição constante a intempéries. Quando exposto a aplicações externas apresenta mudanças insignificantes em cor, propriedades físicas e mecânicas, o contrário acontece, por exemplo, com o PS e com o policarbonato (PC). Ainda, composições especiais com aditivação anti-raios ultravioletas, são aplicadas a exposições a altas concentrações destes raios, em condições reproduzidas artificialmente onde a irradiância é maior que a natural, como por exemplo, próximo a lâmpadas[23].

Como exemplo de sua boa resistência a raios ultravioleta, são as câmaras de bronzeamento artificial, onde chapas de PMMA transparentes não devem filtrar os raios ultravioleta e ficam expostas por um longo período de tempo à radiação. Nesta aplicação, qualquer outro polímero sem a devida aditivação anti raios ultravioleta rapidamente sucumbe à degradação, perde suas propriedades e dispersa os raios ultravioleta necessário para o efeito de bronzeamento[20].

2.3.2.3 Propriedades térmicas

O PMMA tem uma faixa de temperatura de distorção térmica entre 74 e 106°C, com temperatura típica de trabalho continuo próxima de 85°C. Como a maioria dos polímeros o coeficiente de expansão térmica é muito maior que dos metais da ordem 65 X 10^{-6} m/m/°C[20, 23].

2.3.2.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do PMMA podem ser consideradas suficientemente elevadas quando as cargas são aplicadas em um curto espaço de tempo, ou seja, elevados esforços podem ser suportados por curtos períodos de tempo; entretanto para tempos maiores os esforços em tração devem ser limitados a um valor de tensão próximo de 10 MPa[20, 23].

2.3.3 Produção do monômero e polimerização do PMMA[20, 22]

A maioria dos polímeros acrílicos é produzida a partir do monômero MMA, que é usualmente obtido a partir da reação entre a acetona com cianeto de hidrogênio, formando a acetona cianidrina, como mostrado na Figura 1.

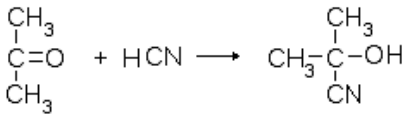


Figura 1 - Reação entre acetona e cianeto de hidrogênio formando acetona cianidrina

A acetona cianidrina é então hidrolisada com ácido sulfúrico formando o sulfato de metacrilamida, como mostrado na Figura 2.

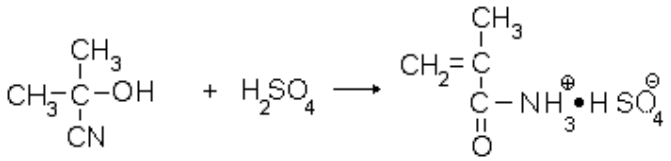


Figura 2 - Reação entre acetona cianidrina e hidrólise com ácido sulfúrico formando o sulfato de metacrilamida

O sulfato de metacrilamida não é isolado da mistura reativa, a qual passa por uma esterificação e reage continuamente com metanol, como mostrado na Figura 3.

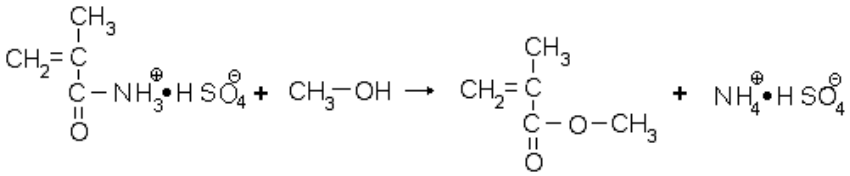


Figura 3 - Reação entre sulfato de matacrilamida com metanol formando o monômero MMA

No final do processo adiciona-se ao monômero obtido os inibidores, o mais comum é a hidroquinona, o que garante sua estocagem sem que a polimerização ocorra espontaneamente ao primeiro contato com uma fonte externa de energia.

O MMA nas CNTP é um líquido incolor que apresenta as propriedades apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do MMA[22]

Propriedade	Valor
Temperatura de ebulição	100,5°C
Densidade	0,936 a 0,940 g/cm^3
Índice de refração	1,413 a 1,416
Calor de polimerização	11,6 Kcal/mol

O PMMA grau injeção e extrusão são produzidos via polimerização em massa ou suspensão. A produção de chapas fundidas é feita por polimerização em *bulk* a

partir de um pré-polímero que garante uma viscosidade suficiente alta para o manuseio e preenchimento nos moldes.

O mecanismo ou cinética da reação de polimerização do PMMA, como proposto por W.H.Carother em 1929 e considerado até hoje é a poliadição ou polimerização em cadeia, que consiste na formação de uma cadeia polimérica completa, por meio da instabilização da dupla ligação do monômero e sua sucessiva reação com outras ligações duplas de outras moléculas de monômeros. A equação mostrada na Figura 4 mostra a conversão na polimerização do MMA em PMMA.

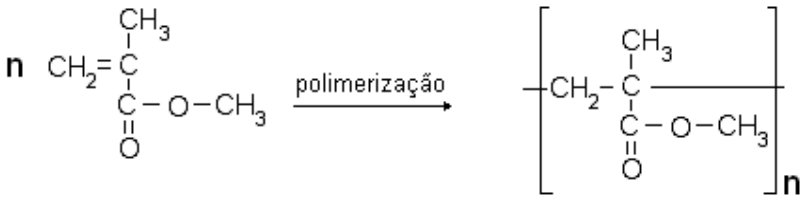


Figura 4 - Polimerização do MMA em processo de poliadição

Durante a polimerização há abertura de uma dupla ligação para a formação de duas ligações simples. O balanço energético é positivo (são liberados 166 kcal/mol a cada duas ligações simples formadas, e absorvidos 146 kcal/mol para a ruptura de uma dupla ligação), produzindo um processo exotérmico que libera 20 kcal/mol.

2.3.4 Ligações cruzadas[24]

Bekkedahl mostrou que há mudanças na temperatura de fusão cristalina (T_m) em borrachas com progressivos graus de vulcanização, mostrado na Figura 5, variando de uma borracha de hidrocarbonetos para ebonite. A curva encontrada por Bekkedahl tem formato de S. Os resultados incluem também mudanças em expansão térmica, no ponto de amolecimento, índice de refração, capacidade calorífica e outras propriedades.

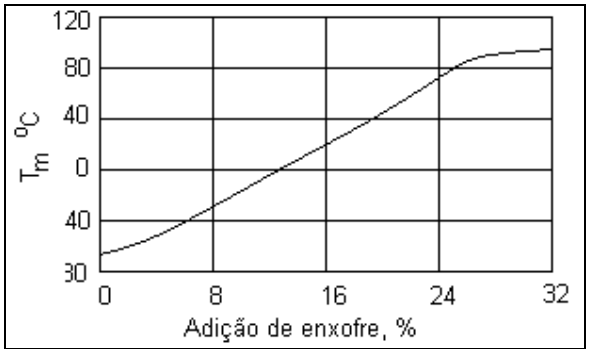


Figura 5 - Influência da adição de enxofre na T_m[24]

Estes dados estão em concordância com o sugerido por Tuckett e Uberreiter, onde as ligações cruzadas impedem a rotação das macromoléculas e temperaturas maiores são necessárias para conseguir a rotação equivalente.

Para ilustrar o efeito de ligações cruzadas uma comparação entre as propriedades de polímeros lineares e com ligações cruzadas é estabelecida na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre as propriedades de polímeros lineares e polímeros com ligações cruzadas.

Polímero linear (ramificado ou não)	Polímero com ligações cruzadas
1. Ilimitadas possibilidades de inchamento e eventual formação de soluções homogêneas. Todo alto polímero é capaz de ter inchamento ilimitado, a taxa de inchamento pode ser baixa e os polímeros também são solúveis.	1. Estes polímeros exibem limitada capacidade de inchamento e não dissolvem. O grau de inchamento decresce com o aumento no grau de ligações cruzadas.
2. Em soluções super diluídas, moléculas dispersas exibem unidades cinéticas independentes e viscosidade normal. Soluções destes polímeros podem ser usadas na preparação de filmes e filamentos.	2. Estes polímeros não podem ser dissolvidos, em alguns casos incham. Onde soluções aparentes acontecem, é resultado da quebra de ligações primárias.
3. Estes polímeros têm uma faixa de temperatura	3. Estes polímeros não exibem zona de

definida em relação a sua natureza física e química, por exemplo, o tipo de átomo na cadeia, sua massa molar, forças coesivas, etc. Acima desta temperatura o polímero é um fluido viscoso e abaixo seu comportamento é de um sólido amorfo ou semicristalino. A maioria destes polímeros amolece sem decomposição e esta zona de amolecimento é reproduzível várias vezes. A decomposição ocorre em polímero com grupamentos instáveis, ou forças aplicadas ao longo da cadeia polimérica são muito altas e a degradação ocorre depois do amolecimento.	amolecimento correspondente aos lineares, isto porque nunca fundem. Tornam-se amolecidos a temperaturas altas e nesta condição começam a amolecer. Se o polímero tem alta densidade de ligações cruzadas não acontece o amolecimento, a decomposição ocorre diretamente quando a temperatura se torna suficientemente alta. Usualmente estes polímeros são frágeis (termofixos). Mas têm altos valores de resistência e distorção térmica.
4. Os polímeros lineares exibem estrutura orientada, a intensidade da orientação vai a um máximo com o grau de deformação aplicado. Se a desordem linear ou o grau de ramificação é alto, a possibilidade de orientação decresce.	4. Quando o grau de ligações cruzadas é alto, apenas anéis são distinguidos na estrutura amorfa. Se trabalhados em deformação ou formando fios, mesmo assim não acontecerá orientação molecular.
5. Quando dissolvidos ou inchados este polímeros podem reagir sem mudanças sensíveis no tamanho das macromoléculas. Como regra este tipo de reação pode ser reversível. Exemplos típicos são a) conversão de celulose em acetato de celulose e este para celulose novamente, b) conversão reversível de polivinil álcool em acetato.	5. Com o aumento da densidade de ligações cruzadas as reações de permuta decrescem, e se a densidade é suficientemente alta, estas reações não acontecem. Isto é observado para o grau de esterificação de copolímeros de ácidos acrílicos.

Na Figura 6 abaixo, é apresentado como a introdução de ligações cruzadas em quantidade crescente no copolímero estireno - divinilbenzeno modifica o volume de inchamento quando colocado na presença de solvente em relação ao volume no polímero não inchado.

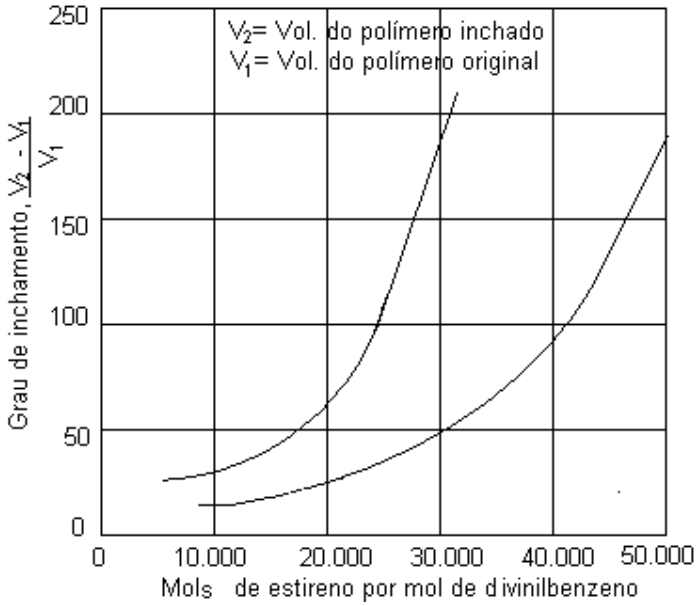


Figura 6 - Efeito das ligações cruzadas no grau de inchamento[26]

2.3.5 Plastificantes

Plastificantes são aditivos empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos, a plastificação (ou plasticização) de um polímero consiste em adicionar plastificante para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas[25].

2.3.5.1 Efeito de plastificantes em polímeros [25, 26]

Plastificantes podem ser sólidos ou líquidos de alto ponto de ebulição. Os efeitos plastificantes de óleos, bálsamos e graxas são conhecidos desde a antiguidade. O primeiro registro de utilização de plastificantes sintéticos data de

1865, quando se adicionou, sem grandes sucessos o óleo de caroço de mamona ao nitrato de celulose. Em 1910 usou-se o trifenilfosfato, também no nitrato de celulose; em 1930 surgiu o DOP.

Cerca de 30 polímeros comerciais são plastificáveis. Dentre eles o policloreto de vinila (PVC), acetato e nitrato de celulose, PS, PC e poliamidas. Entretanto o PVC é o principal polímero plastificado, correspondendo a mais de 80% do consumo de plastificantes. Outros interesses surgiram nos últimos anos, com pesquisas visando o desenvolvimento de plastificantes para polímeros rígidos como o PMMA e polímeros semicristalinos como o polipropileno (PP). Embora alguns polímeros possam ser aditivados com plastificantes, apenas o PVC apresenta a capacidade de receber grandes quantidades deste aditivo[25].

A classificação dos plastificantes pode ser dada a partir de sua estrutura química. Os plastificantes monoméricos como primeiro exemplo, tem a utilização deste termo confusa, uma vez que nem todas as substâncias pertencentes a este grupo são monômeros no sentido da palavra. Esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com massa molar até 500 g/mol.

Plastificante polimérico, novamente um termo que foge da definição utilizada em tecnologia de polímeros; apesar de fazer referência a substâncias de alta massa molar, nem todos os aditivos pertencentes a esta classe são polímeros, no sentido restrito da palavra, ou seja, nem todas as macromoléculas dessa classe possuem uma unidade de repetição. Os plastificantes poliméricos mais utilizados são os poliésteres, que são polímeros no sentido correto da palavra; entretanto, são também assim classificados alguns ésteres complexos e alguns óleos epoxidados. São ainda utilizados em algumas aplicações em elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), copolímeros de polietileno acetato de vinila (EVA) e poliuretanos termoplásticos (TPU), os quais oferecem flexibilidade ao PVC, aliado a outras propriedades[26].

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e assim a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade.

Como acontece no contato polímero-líquido usual, o plastificante precisa ter afinidade química com o polímero. A compatibilidade é função da atração relativa

entre polímero e o plastificante. Se existe esta afinidade entre ambos, ocorre a dispersão molecular[25].

A compatibilidade entre plastificante e polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros: parâmetro de solubilidade (δ) e constante dielétrico (ε'). Alguns plastificantes com parâmetros de solubilidade e massas molares semelhantes podem conferir propriedades diferentes quando adicionados a um mesmo polímero. A constante dielétrica avalia as interações de dipolo e de pontes de hidrogênio presentes.

Quando um polímero é imerso em um plastificante, as moléculas deste começam a penetrar na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Se o plastificante for compatível com o polímero, toda a estrutura secundária se desintegra gradualmente no decorrer da diluição, com as moléculas do plastificante se posicionando entre as macromoléculas, aumentando a mobilidade das cadeias e unidades. Tal plastificação é conhecida como plastificação intraestrutural, caracterizando-se por uma diminuição continua na temperatura de transição vítrea quando se aumenta a quantidade de plastificante. Se o plastificante for um solvente fraco para o polímero, misturando-se pouco com ele, suas moléculas destroem algumas estruturas enquanto outras permanecem não destruídas. Esta plastificação é conhecida como plastificação interestrutural, caracterizada por uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) até certo valor.

Existem basicamente duas teorias para o mecanismo de plastificação de polímeros: teoria da lubricidade e teoria do gel. A teoria da lubricidade trata a resistência à deformação como sendo resultado da fricção molecular. O plastificante atua como um lubrificante interno, facilitando o movimento das moléculas e tornado o processamento (fluxo) mais fácil[25].

A teoria do gel, desenvolvida para polímeros amorfos como o PMMA, considera a resistência à deformação resultado de uma estrutura interna tridimensional, ou gel, formado pelos contatos entre as cadeias (emaranhados). Estes muitos pontos de contato mantêm a estrutura fechada possibilitando baixa deformação. Como um solvente, o plastificante penetra entre as cadeias quebrando seus pontos de contato e solvatando-as. As moléculas do plastificante interagem com as macromoléculas, mas na forma de um equilíbrio dinâmico entre solvatação e desolvatação, isto é, ocorre uma troca continua de uma molécula de plastificante por outra, não sendo ligado a uma macromolécula em particular. Os grupos polares do

plastificante interagem com os grupos polares do polímero, enquanto os grupos apolares atuam como espaçadores entre os dipolos, resultando em liberdade molecular (flexibilidade) e mantendo-se a coesão global da estrutura. Como os plastificantes têm dois usos, melhorar processamento e flexibilizar o polímero é possível que as duas teorias acima sejam úteis. A primeira explica o uso de pequenas quantidades para melhorar o processamento e a segunda o uso de grandes quantidades para alterar as propriedades.

A Figura 7 mostra os dois casos de atuação dos plastificantes. Na Figura 7.a a adição do aditivo diminui a temperatura de amolecimento sem alterar o fluxo, alargando a faixa de comportamento borrachoso em que o produto é usado. Na Figura 7.b a temperatura de amolecimento é mantida e a temperatura de fluxo diminui, facilitando o processamento e mantendo-se o limite da temperatura de uso do material.

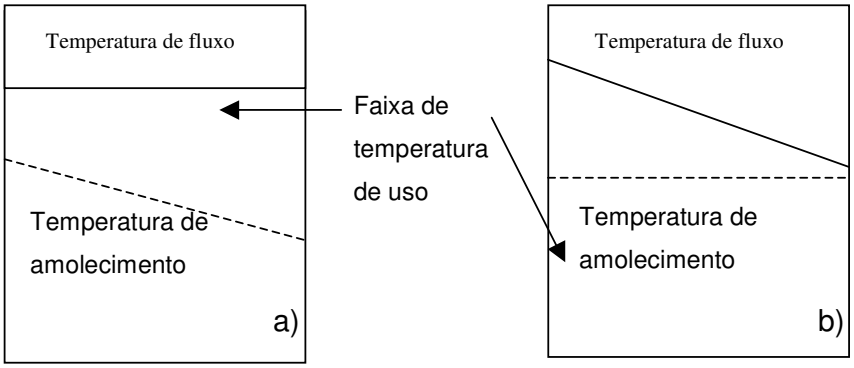


Figura 7 - Atuação do plastificante a) alterando a temperatura de amolecimento, b) alterando apenas a temperatura de fluxo[24]

Algumas vezes se verifica uma diminuição na elongação, aumento na resistência a tração e no módulo, quando se adicionam pequenas quantidades de plastificante, e ocorre o oposto do esperado. Este fenômeno é denominado de antiplastificação e é muito comum em polímeros de cadeia rígida como o PVC, PC e PMMA. Tenta-se explicar este fenômeno por meio da plastificação intraestrutural, na qual as moléculas de plastificantes são fisicamente adsorvidas nas interfaces das estruturas dos polímeros. Neste caso o plastificante atua como uma substância ativadora de superfície, formando camadas de adsorção. Estas camadas exercem função de um lubrificante, facilitando o deslocamento mútuo das estruturas,

favorecendo a orientação, o que aumenta a resistência mecânica. Mesmo assim há redução na T_g.

A T_g diminui regularmente com o aumento do teor de plastificante e o abaixamento da temperatura vítrea (ΔT_g), isto é, a diferença da temperatura do polímero plastificado e o não plastificado, pode ser uma medida de eficiência deste aditivo. A eficiência é mais pronunciada em polímeros com cadeias rígidas, onde a diminuição da T_g atinge 100-160°C, enquanto nos flexíveis esta diminuição é de apenas 10-30°C[25].

Na Figura 8 é mostrado um exemplo da variação da temperatura de processamento ou fluxo (T_f) e a da T_g com a concentração de plastificante no PVC. Observa-se que em baixas concentrações de plastificante a T_g diminui mais bruscamente que a T_f e a diferença (T_f -T_g) aumenta. Em altas concentrações a temperatura de fluxo diminui mais bruscamente que a diferença (T_f -T_g). Se T_f =T_g (ocorre em baixas massas molares) o material não apresenta comportamento borrachoso, existindo, portanto no estado vítreo ou fluido.

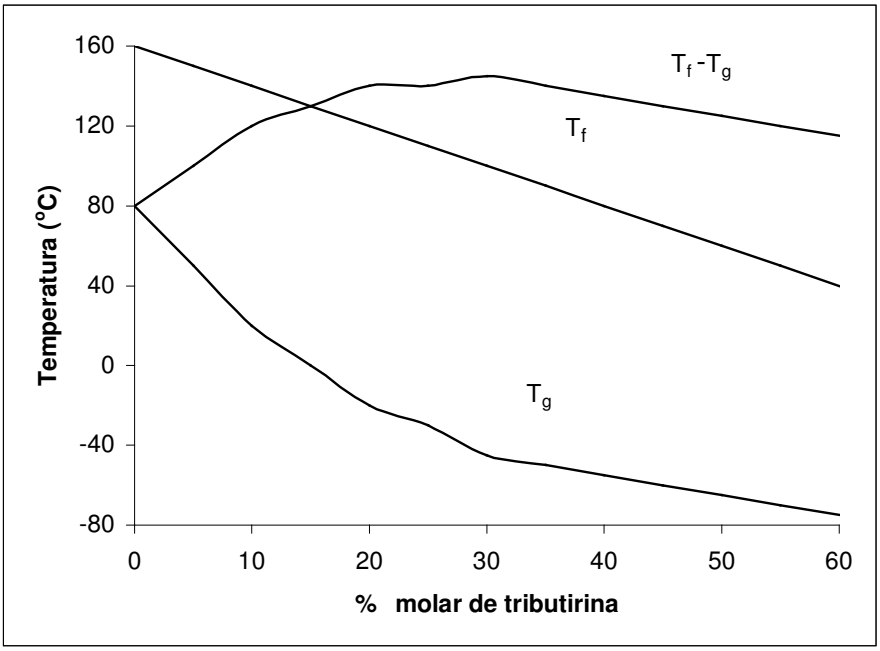


Figura 8 - Influência da concentração de um plastificante (tibutirina) em T_f e T_g do PVC[25]

A T_g de um polímero pode ser prevista pela eq.(1) de Fox:

$$\frac{1}{T} = \frac{W_a}{T_{g(a)}} + \frac{W_b}{T_{g(b)}} \qquad (1)$$

Na qual W_a e W_b são as frações mássicas do polímero e plastificante, respectivamente e $T_{g(a)}$ e $T_{g(b)}$ suas temperaturas vítreas. Esta equação só é válida em sistemas miscíveis. Equação mais abrangente é proposta por Gordon-Taylor-Wood, que leva em consideração uma constante do sistema (K):

$$\frac{K.W_b}{W_a} = \frac{T_g - T_{g(a)}}{T_g - T_{g(b)}} \qquad (2)$$

A diminuição de T_g implica simultaneamente em uma diminuição na resistência ao calor do material e um aumento em sua resistência ao impacto em baixas temperaturas. Abaixo da T_g geralmente o polímero é frágil e a adição de plastificante desloca o ponto de fragilidade para temperaturas menores[25].

2.3.6 Plastificantes Ftálicos[25]

Os ftalatos ou plastificantes ftálicos são os mais utilizados atualmente, uma vez que apresentam excelente compatibilidade com polímeros vinílicos e conferem bom balanço de propriedades. São produzidos por reação de ácidos ortoftálicos (principalmente) ou isoftálicos com álcoois para formar ésteres. São, portanto ésteres ftálicos. A estrutura geral destes compostos mostrada na Figura 9 permite

extensiva substituição, onde R_1 e R_2 podem ser variados para se alcançar às propriedades requeridas ao produto.

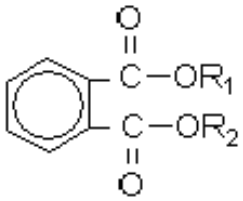


Figura 9 - Estrutura de plastificante ftálico

O plastificante ftalato de dioctila ou DOP apresenta a melhor relação custo desempenho com bom balanço de propriedades em aplicações de uso geral. A Figura 10 apresenta a estrutura química do DOP.

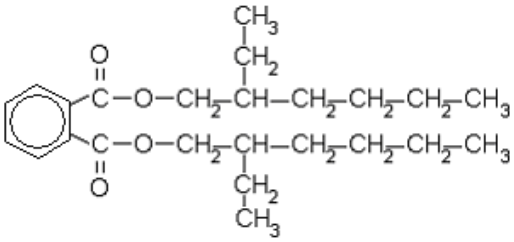


Figura 10 - Estrutura do DOP

2.4 Produção de chapas PMMA

2.4.1 Chapas tipo fundidas[27]

O processo de produção de chapas fundidas é um tipo de conformação usado há muitos séculos para metais. Também se trata de um processo que foi facilmente introduzido na conformação dos plásticos. Assim, um sistema líquido de oligômeros ou pré-polímero, onde iniciadores de reação, controladores de tamanho

de cadeia, agentes promotores de ligações cruzadas são utilizados para formar as cadeias lineares (ou ramificadas) é envasado em um molde.

O fluido preenche o molde sob influência apenas da gravidade. A viscosidade do sistema deve ser necessariamente baixa. O polímero é obtido após a reação dentro do molde. O processo por sua vez, é limitado a formas relativamente simples, e a operação é de baixa produtividade.

No campo dos termoplásticos o processo produtivo de chapas do tipo fundidas é bastante utilizado para chapas planas de PMMA. Neste caso uma solução viscosa de pré-polímero é preparada antes do envase em moldes de vidro, preenchendo completamente os espaços e formando uma superfície plana, que copia exatamente a superfície das placas de vidro.

Perfis flexíveis aplicados nas extremidades do molde são utilizados para manter o pré-polímero envasado entre as placas de vidro e isolá-lo do meio externo. Os perfis atuam tanto no controle da espessura pretendida da chapa de PMMA, como também uma garantia, de que durante a polimerização quando ocorrer a contração do volume da cavidade, resultante da mudança de densidade do líquido para o sólido, o conjunto não sofra tensionamento excessivo e não formem vazios internos à chapa e cavitações na superfície, ou seja, o perfil permite a retirada de ar aprisionado entre as placas. Usualmente o processo produtivo de chapas fundidas não é submetido a pressões negativas como em outros processos, somente à pressão atmosférica.

Após o envase inicia-se a etapa de polimerização que em ambiente industrial acontece com as chapas em contato com uma fonte de calor (como fonte de energia a fim de que o processo progrida). O calor pode ser gerado a partir de um tanque com água aquecida (via úmida) ou em estufas com ar aquecido (via seca).

Uma simulação do processo de obtenção de chapa acrílica do tipo fundida, pode ser equacionado por meio de balaço de massa e energia para um molde, onde se considera “infinitas” as direções *x* (W largura) e *y* (H comprimento) e *t* (espessura).

Na eq.(3) *C* é a concentração de pré-polímero e sua dependência é função da largura, comprimento e espessura da chapa, ou seja, $C = C\left(x, y, t\right)$, isto devido à dependência na temperatura da cinética de formação do polímero; k_f, é a constante

da velocidade de reação, assumido como função dependente da temperatura, por meio da relação de Arrhenius apresentada na eq.(4).

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = k_f C^n \tag{3}$$

$$k_f = k_{fo} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{4}$$

na qual ΔH é a energia de ativação da reação, tem-se então:

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial x} = k \frac{\partial^2 T}{\partial^2 x^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t}\left(-\Delta H\right) \tag{5}$$

As condições de contorno e iniciais para a análise da temperatura durante a reação em que *T(x,y,t) são as seguintes:*

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)(o, y, t) = 0 \\
&\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)(x, 0, t) = 0 \\
&\frac{\partial T}{\partial x}\left(\frac{W}{2}, y, t\right) = -\frac{h}{k}\left[T\left(\frac{W}{2}, y, t\right) - T_W\right] \\
&\frac{\partial T}{\partial y}\left(x, \frac{H}{2}, t\right) = \frac{h}{k}\left[T\left(x, \frac{H}{2}, t\right) - T_W\right] \\
&T(x, y, 0) = T_0
\end{aligned} \tag{6}$$

A eq.(5) tem dois termos condicionais em duas direções diferentes, pois usualmente o valor de largura e comprimento de uma chapa fundida, não são tão pequenos. As eq.(3) à eq.(6) podem produzir a conversão e a temperatura em cada momento da reação, uma vez que a cinética e a termodinâmica sejam especificadas. Desta forma é possível prever o tempo para completar um processo de produção de chapas fundidas, já estimando as propriedades finais desta chapa.

O grau de conversão pode ser relacionado à massa molar média controlando a temperatura, o que induz a uma estimativa das propriedades da chapa como o módulo e a dureza. Desta forma, é claro que o processo *de* produção de chapas fundidas pode ser tratado como um caso especial de uma moldagem reativa por injeção (r*eaction in injection molding – RIM)*.

2.4.2 Chapas extrudadas [28]

Uma linha de extrusão de chapas consiste basicamente de uma extrusora, uma matriz de chapas planas e sistemas para bobinar ou empilhar as chapas, como mostrado na Figura 11.

A matriz de chapas é uma das partes mais críticas do conjunto e consiste em diversas partes separadas, cujas dimensões influenciam a aparência do produto final e o fluxo de material. Um adaptador une o corpo da matriz ao cilindro da extrusora, proporcionando vedação adequada.

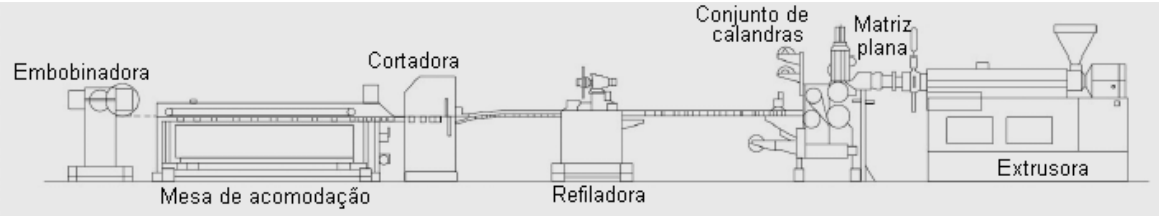


Figura 11 - Esquema de extrusão de chapas palanas

A superfície interna da matriz deve ter ótimo acabamento e ser bem polida, do contrário, a superfície da chapa terá maior concentração de poros, que funcionam como concentradores de tensão.

As matrizes de extrusão têm uma seção de distribuição interna na qual o material é acumulado para seguir o fluxo subseqüente até os lábios da matriz, adquirindo a forma final da chapa. A maioria das matrizes tem alimentação direta. O material entra no distribuidor por um ponto central e flui, direta e lateralmente, para os extremos. As matrizes são aquecidas da mesma forma que os cilindros da extrusora.

Ao sair da matriz, a chapa deve ser calandrada, resfriada e puxada de maneira uniforme quando não feito corretamente causa deformações na superfície, variação de espessura e tensionamento excessivo da chapa.

2.5 Termoformagem [29, 30]

Termoformagem é o termo genérico que inclui várias técnicas para produção de artigos plásticos a partir de chapas planas. Neste simples conceito a termoformagem é o ato de copiar uma superfície ou criar uma forma a partir de uma chapa amolecida temporariamente por exposição a uma fonte de calor, como ilustrado na Figura 12. Esta definição, também pode referenciar processos complexos de alta velocidade e produtividade, que envolve sistemas pneumáticos, peças de precisão dimensional, estações de corte e outras etapas complexas de processamento e produção. O processo de termoformagem exibe taxas de deformação com faixa de 0,1 a 10 s^{-1} podendo ainda ser maior[16].

A termoformagem sempre utiliza chapas de materiais poliméricos em seu estado borrachoso, ou seja, acima de sua T_g. Estas chapas que são processadas a partir de grânulos, pós, por processo *cell cast* (PMMA), calandragem (PVC), extrusão plana (ABS, PE, PP, PMMA, PVC e outros), moldagem por compressão (acetato de celulose, CA). A termoformagem tem seu princípio de transformação a partir do amolecimento de uma chapa e portanto, se diferencia dos outros processos

de transformação (como injeção, extrusão ou sopro) que transformam o termoplástico na peça final por meio de fusão.

O s métodos modernos de termoformagem datam de cerca de 70 anos atrás, com desenvolvimentos importantes em duas grandes áreas:

- Pesquisas em resinas termoplásticas com ênfase à comercialização de graus específicos para chapas de PVC, PMMA, CA e PS.
- Termoformagem continua, que levou ao incentivo de investigações sobre o processo de extrusão e os perfis de roscas adequados para cada termoplástico, além de sistemas de embobinamento e alimentação de termoformadoras por bobinas de chapas.

As vantagens significantes do processo de termoformagem são os baixos custos efetivos das ferramentas ou moldes, quanto às máquinas a complexibilidade do processo (contínuo e o grau de automatização) determina o preço. A possibilidade de processar materiais multicamadas, materiais expandidos e chapas pré-impressas. Artigos de paredes extremamente finas podem ser produzidos a partir de termoplásticos que exibem alta viscosidade do fundido, o oposto quando comparado ao processo de injeção quando o termoplástico deve ter baixa viscosidade do fundido e o conjunto injetora e molde terá alto custo, justificado pela tecnologia empregada para conseguir as mesmas espessuras de parede e produtividade.

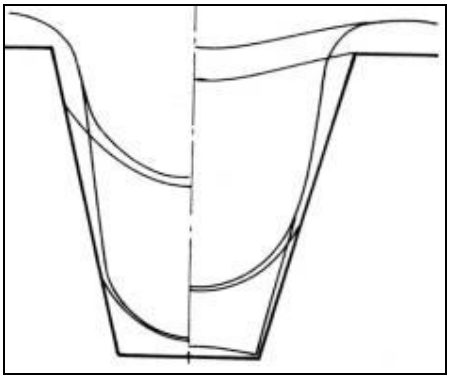


Figura 12 - Esquema ilustrativo de preenchimento de uma cavidade por uma chapa termoformada

Os métodos de termoformagem seguem de forma geral, as seqüências do processamento, que são descritas abaixo:

- Aquecimento do material a ser formado na temperatura que o termoplástico tem comportamento borrachoso;
- A moldagem, que é feita utilizando moldes específicos;
- O resfriamento do moldado até a temperatura em que a peça é dimensionalmente estável e
- Corte e retirada da peça já resfriada.

A seqüência de termoformagem pode ser dividida em dois estágios, o pré-estiramento e o processo de formação. Uma das restrições do processo quanto ao estiramento é a distribuição de parede não uniforme. É função do pré-estiramento, criar uma pré-forma, que dá o contorno e a distribuição de parede do produto, durante o processo de formação e pode ser feio pelos métodos abaixo.

- Pré-estiramento mecânico, usando uma ferramenta de formação.
- Pré-estiramento mecânico, usando uma peça auxiliar tipo *plug*.
- Pré-estiramento pneumático por pré-enchimento ou pré-sucção de ar.
- Uma combinação de pré-estiramento mecânico e pneumático.

Ainda para métodos de termoformagens específicas, alguns equipamentos e ferramentas auxiliam o processo:

- Sistema de vácuo, para termoformagem tipo *vacuum forming.*
- Ar comprimido, para termoformagem tipo *pressure forming.*
- Vácuo aplicado dentro do molde e ar comprimido na cavidade da peça.
- Vácuo aplicado bilateralmente, exemplo de aplicação para espumas.
- Compressão adicional, contra-pressão e calibração de áreas restritas.

2.5.1 Processo de termoformagem por bolha livre[27]

A termoformagem por bolha livre é um método comunmente praticado por transformadores, em particular para chapas de acrílico. Schimidt and Carley analisaram este processo em detalhes em ambos aspectos, teórico e experimental com uma variedade de polímeros e com uma atenção especial ao desenvolvimento de um método de teste para termoformabilidade de chapas.

O processo de termoformagem por bolha livre é uma operação classificada por Alfrey que envolve membranas genéricas, simétricas e rotacionadas, como mostrado na Figura 13.

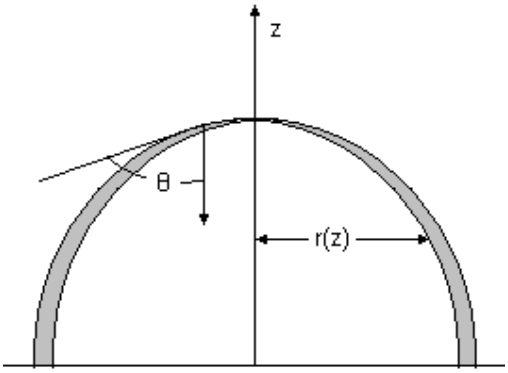


Figura 13 - Representação da bolha livre com simetria rotacional

A membrana é representada por meio de uma curva meridiana r(*z*) e sua distribuição da espessura de parede por δ(*z*). Os dois principais raios de curvatura da superfície R_L e R_C nas direções longitudinal (meridiana) e circunferencial podem ser relacionados ao r(*z*) por meio das eq.(7).

$$R_C = r\sqrt{1+\left(dr/dz\right)^2} \tag{7}$$

$$R_L = \frac{\left[1+(dr/dz)^2\right]^{2/3}}{d^2r/dz^2} \tag{8}$$

Por simetria, as duas principais direções de tensão e deformação estão nas direções do meridiano π_{11} e do arco da circunferência π_{33}. A terceira tensão principal é normal à superfície e é considerada zero.

Para o processo de termoformagem como condições de contorno, é considerado que há grandes deformações, o material é incompressível e a deformação pode ser convenientemente definida em termos de razão de extensão λ_L e λ_C, em que esta razão de extensão é dada na direção normal como equacionado em (9).

$$\lambda_N = \frac{1}{\lambda_C \lambda_L} \tag{9}$$

Durante a operação de bolha livre, há uma diferença de pressão que uma rede de forças normais exerce por unidade de área ΔP. Em adição, é considerada a possibilidade de forças tangenciais (como exemplo fricção) agindo por unidade de área na superfície da membrana F_T; na bolha livre o $F_T = 0$. Desconsiderando as forças de aceleração e para membranas de pequeno gradiente de espessura, o equacionamento de equilíbrio descrito a seguir é resultado de um balanço de forças apropriado.

$$\Delta P = -\delta\left(\frac{\pi_{11}}{R_L} + \frac{\pi_{33}}{R_C}\right) \tag{10}$$

$$-\frac{d}{dz}\left(r\delta\pi_{11}\cos\theta\right) = r\left(\frac{dr}{dz}\Delta P - F_T\right) \tag{11}$$

em que θ é o ângulo da Figura 13.

O equilíbrio do comportamento de pequenas deformações elásticas de um polímero borrachoso pode ser apresentado pelo módulo simples, onde se relaciona à estrutura molecular. O problema é mais complexo para grandes deformações

elásticas, quando a relação tensão-deformação passa a não ser mais linear. O primeiro equacionamento para comportamento puramente elástico em um material isotrópico foi proposto por Finger,

$$\tau = -\nu_1 C^{-1} + \nu_2 C \qquad (12)$$

na qual ν_1 e ν_2 são os módulos elásticos não-lineares e *C* é o tensor deformação de Finger dado na eq.(13):

$$C = \delta - \gamma_{[0]} \qquad (13)$$

E desde que toda a energia mecânica durante a deformação seja armazenada, para a segunda lei da termodinâmica obtém-se para materiais incompressíveis.

$$\tau = -2\frac{\partial W}{\partial I_C} C^{-1} + 2\frac{\partial W}{\partial II_C} \qquad (14)$$

na qual *W = U/p* é a função da energia de deformação (energia interna por unidade de volume para deformação adiabática) e I_C e II_C são a primeira e a segunda variantes de *C*. Tem-se a eq.(15).

$$\frac{\partial \nu_1}{\partial II_C} = \frac{\partial \nu_2}{\partial I_C} \qquad (15)$$

Schmidt e Carley propuseram a relação da eq.(16), e o ajuste resultou em um bom resultado comparando com os valores empíricos da distribuição de espessura durante o processo da formação da bolha.

$$\frac{\partial W}{\partial I_C} = a_1$$
$$\frac{\partial W}{\partial II_C} = a_2 (II_c - 3) \qquad (16)$$

em que a_1 e a_2 são constantes empíricas.

Soluções destas equações de equilíbrio em conjunção com equações de energia de deformação resultam na descrição da operação de termoformagem por bolha livre. O equacionamento aplica-se a uma lista de materiais que incluem o PS, PSAI, CA, que podem ser termoformados em formas desde hemisférios a grandes bolhas e PVC rígido, PVC modificado com PMMA, PMMA e PC que podem sem termoformadas em formas hemisféricas sem romper.

Rosenzweig observou que, para um copo profundo de PMMA termoformado, quando distensionado a 160°C por 55 minutos, como mostrado na Figura 14 é possível calcular $\lambda_N = \delta/\delta_o$, na qual δ é a espessura da chapa para qualquer posição da chapa inflada para um dado estágio do processo. No topo da bolha $\lambda_N = 8{,}26 \times 10^{-3}$ e perto da base da chapa $\lambda_N = 2{,}2 \times 10^{-1}$, o que mostra que a espessura varia ao longo do meridiano por um fator 26. Isto é importante do ponto de vista da termoformagem prática, mas também há uma relação a ser considerada com experimentos reológicos de extensão biaxial, em que se usa o método da bolha e assume-se um fluxo extensional biaxial uniforme e somente perto do topo da bolha a espessura é sempre constante.

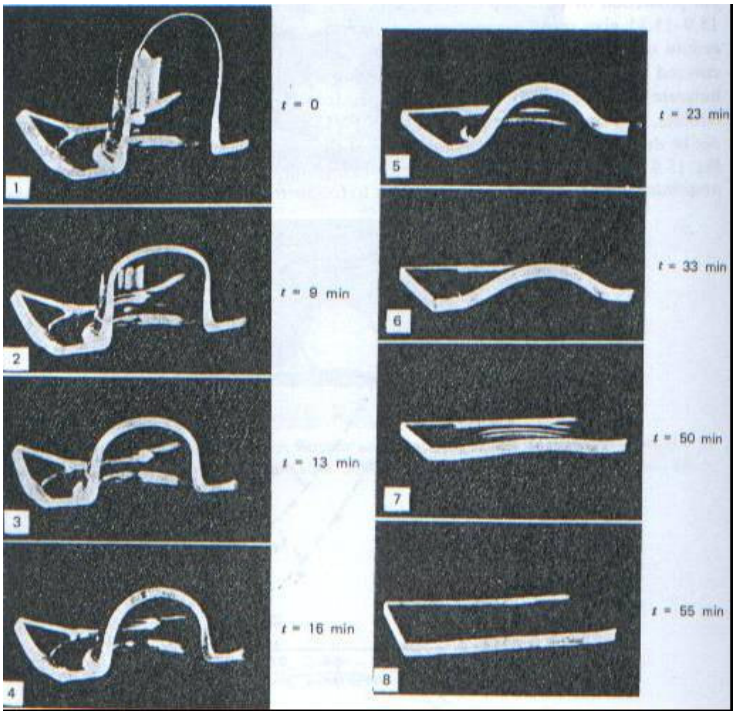


Figura 14 - Copo profundo de PMMA termoformado em 1 e após ser submetido a distensionamento a 160°C por 55 minutos em 8

2.5.2 Distribuição de espessura em termoformagem em cavidade simples[27]

No processo de termoformagem de uma cavidade, como mostrado na Figura 15, onde a chapa pré-aquecida é termoformada por meio de vácuo aplicado ou pressão, copiando a geometria das paredes do molde. A chapa sofre o processo de termoformagem por bolha livre até o momento em que toca a parede do molde com temperatura menor que a temperatura da superfície da chapa.

A expansão então é restrita pelas paredes e a chapa toma a forma exata do molde até o resfriamento abaixo da temperatura em que não há mais mobilidade ou deformação.

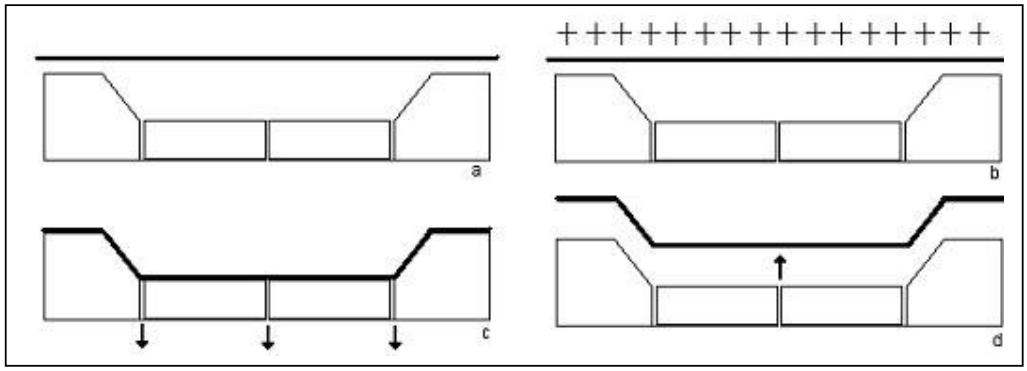


Figura 15 - Termoformagem de peça simples por *vaccum forming*

A superfície da chapa resfria rapidamente, este processo junto com as forças friccionais existentes entre a chapa e o molde reduz as chances de qualquer redução da espessura da peça em qualquer posição da chapa em contato com o molde. Então apenas a porção livre da bolha continua a deformar-se, e a espessura decresce a valores que podem ser comparáveis ao processo de bolha livre. O processo estará totalmente completo quando toda a superfície em expansão da chapa encontra a superfície do molde.

2.5.3 Termoformagem de chapas de PMMA do tipo fundidas[22]

A chapa acrílica como um termoplástico quando aquecida torna-se maleável e adquire uma consistência borrachosa, permitindo dessa maneira ser moldada. Com o resfriamento, torna-se rígida, conservando a forma que lhe foi dada durante a moldagem. A transição do estado de rigidez para o estado borrachoso ocorre gradativamente. O primeiro sinal visível de amolecimento é notado próximo a 105°C, temperatura na qual representa um ponto próximo à T_g da chapa do tipo fundida.

Acima de 120°C a chapa acrílica se torna maleável o suficiente para moldagens em geral. Para moldagens com maiores estiramentos a temperatura da chapa deve ser uniforme e estar entre 165 e 190°C. Atingida a temperatura necessária para moldagem a chapa é então transferida sobre o molde. Se a moldagem for realizada à temperatura abaixo de 130°C, a chapa pode romper em função das tensões em excesso. Acima de 190°C pode ocorrer degradação do polímero e, durante o processo de termoformagem, a chapa rompe-se com altas taxas de estiramento.

Para controlar a temperatura da chapa antes da termoformagem, mede-se a temperatura na chapa enquanto ainda está dentro da estufa, em vários pontos. O tempo de aquecimento dependerá da espessura da chapa e do tipo de fonte de aquecimento. A eq.(17) é empregada para estimativa de tempo de aquecimento de chapas de PMMA do tipo fundidas.

$$t = 3{,}0 \times e \qquad (17)$$

na qual t é o tempo de aquecimento em minutos, e é a espessura em mm e o fator 3,0 é uma constante empírica para o cálculo.

Para o aquecimento das chapas de PMMA utiliza-se principalmente estufa de circulação forçada de ar, em função da melhor homogeneização da temperatura. Neste tipo de estufa, a fonte de calor está separada e isolada do espaço útil interno. O aquecimento pode ser elétrico ou a gás. O controle de temperatura deve ser eficiente para garantir tolerância de +/- 2°C.

A moldagem das chapas acrílicas envolve pressões relativamente baixas (exceto quando se utilizam moldes tipo macho e fêmea). Uma estimativa da pressão necessária para moldagens por bolha livre requer pressões menores que 1.000 mmHg. Em casos de peças simétricas, quanto maior a razão entre a abertura do molde e a altura do estiramento menor será a pressão necessária para a formação. Para se obter formatos complexos, são necessárias pressões acima de 2500 mmHg.

A velocidade de moldagem é dependente da espessura da chapa, temperatura ambiente e do molde. Ao se empregar os métodos de sopro ou vácuo para a moldagem de chapa acrílica o diferencial de pressão estabelecido deve se dar rapidamente, ou seja, uma alta taxa de estiramento deve ser aplicada.

Durante a moldagem, a peça deve ser mantida no molde até que sua temperatura seja menor que 60°C. Deve-se evitar o resfriamento forçado, que gera excesso de tensões residuais na peça. Na Figura 16 é mostrado a relação entre tempo e temperatura nas quais as chapas de PMMA podem ser moldadas.

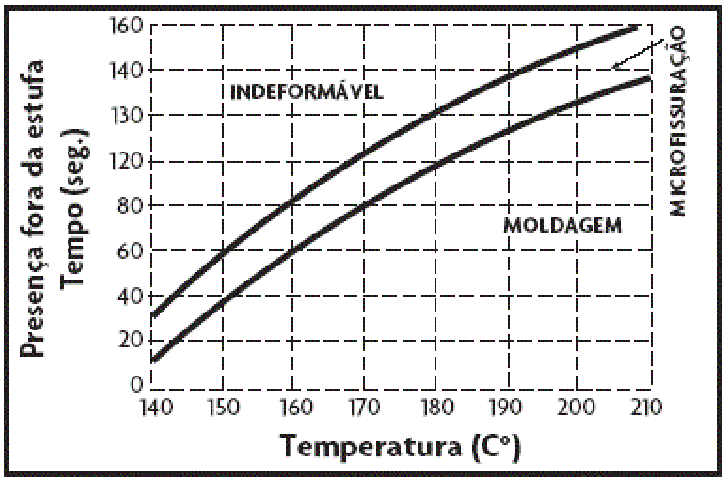


Figura 16 - Curva de tempo para moldagem de chapas de PMMA do tipo fundidas[22]

Quando aquecida à temperatura de moldagem, a chapa acrílica do tipo fundida contrai permanentemente a valores próximos de 2% em ambas direções. Em aquecimentos posteriores, porém, não ocorrerem mudanças permanentes nas dimensões.

Os moldes para termoformagem de chapas acrílicas podem ser construídos de diversos materiais como metais, madeira, laminados fenólicos, resina epóxi e gesso. Devem ser estáveis e suficientemente rígidos para resistir a deformações nas pressões e temperaturas de moldagem.

A escolha do material depende de critérios, mas especialmente do número de ciclos e da qualidade de acabamento superficial. Para produção em grande escala, são recomendados moldes metálicos ou em resina epóxi, porém madeira ou outro material isolante coberto com revestimento fino de metal, como aço, latão ou alumínio, podem combinar as vantagens tanto da madeira como do metal.

Quando a precisão dimensional de uma peça acrílica moldada for requerida, uma etapa posterior de usinagem (principalmente aplicado às bordas da peça) deve ser usada como forma de prever a contração pós-moldagem. Portanto, os moldes devem ser construídos de tamanhos maiores que a dimensão nominal da peça.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 MMA

O monômero MMA foi fornecido pela Proquigel Química SA à Resarbras Acrílicos SA, ambas empresas situadas em Candeias-Ba. As propriedades deste monômero foram apresentadas na Tabela 3.

3.1.2 DOP

O DOP foi fornecido pela Elekeiroz Indústrias Químicas SA, suas especificações são apresentadas na Tabela 5 e suas propriedades na Tabela 6.

Tabela 5 - Especificações do DOP[31]

Especificações	Unidade	Valor
Fórmula química	-	$C_{24}H_{38}O_4$
Massa molar	g/mol	390
Somatório de ésteres	%CG	99,4 min.
Pureza	% CG	99,0 min
Cor	Pt / Co	30 máx
Acidez Livre	mg KOH / g	0,07 máx.
Água	% peso	0,10 máx.

Tabela 6 - Propriedades típicas do DOP[31]

Propriedades	Unidade	Valor
Densidade	g/ml	0,980 a 0,986
Índice de refração, 25°C		1,484 ± 0,002
Viscosidade, 25°C	cP	57
Ponto de fulgor	°C	216
Ponto de ebulição	°C	370

3.1.3 TEGDMA

O TEGDMA utilizado nos experimentos foi fornecido pela Degussa Química SA, suas especificações são apresentadas na Tabela 7 e propriedades na Tabela 8:

Tabela 7 - Especificações típicas do TEGDMA[32]

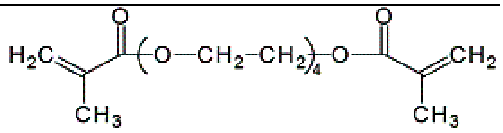
Especificações	Unidade	Valor
Fórmula química		
Massa molar	g/mol	330,3
Ésteres reativos	%	98,0 min.
Grau de pureza	%	92,0 min.
Água	%	0,5 máx.
Acidez	%	0,05 máx.
Estabilização - MEHQ	ppm	200 ± 20

Tabela 8 - Propriedades típicas do TEGDMA[32]

Propriedades	Unidade	Valor
Densidade, 20°C	g/cm^3	1,081
Índice de refração, 20°C	-	1,463
Ponto de ebulição (1013 mbar)	°C	>200
Pressão de vapor, 200°C	mbar	1,3
Viscosidade, 20°C	MPa.s	14

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das composições

As amostras de chapa fundidas foram preparadas a partir de uma pré-polimerização do monômero de MMA com os respectivos aditivos, iniciador de polimerização, catalisador, TEGDMA, terminador de reação e pigmentos para a cor branca (cor esta que representa o padrão utilizado no mercado de chapas acrílicas para termoformagem de banheiras de hidromassagem). Este procedimento se faz necessário, pois o envase de um líquido mais viscoso no molde é facilmente controlado, além de reduzir o tempo de polimerização e uma significativa melhora na homogeneização dos componentes principalmente quando a formulação levar pigmentos ou cargas de densidade maior que a do monômero.

A partir deste líquido viscoso foram produzidas as formulações com quantidades diferentes de agente promotor de ligações cruzadas e quantidade fixa de plastificante, como apresentado na Tabela 9.

Os moldes utilizados neste trabalho são junções paralelas de lâminas de vidros, que formaram as medidas de largura e comprimento das chapas. As medidas escolhidas foram 1000 mm de largura por 2000 mm de comprimento e 3 mm de espessura. Esta espessura da chapa é obtida com o uso de um perfil de PVC plastificado e grampos de fixação em toda a borda do molde garantindo o mínimo de variação.

Após envasadas nos moldes, as amostras foram levadas a estufas de ar aquecido a aproximadamente 43°C, onde permaneceram por 4h. Após a polimerização as chapas ainda passaram por um processo de pós-polimerização a aproximadamente 100°C por 1h.

3.2.2 Formulações escolhidas

As formulações foram determinadas a partir do conhecimento gerado na produção de chapas acrílicas pela Resarbras, em estudos dirigidos no passado em tentativas de melhora do desempenho em termoformagem destas chapas e também após o levantamento bibliográfico de artigos sobre o mesmo tema. Buscou-se atender com isto, os limites de uso dos componentes nas formulações, ou seja, onde ainda é possível ter boa reprodutibilidade em uma produção de chapas. Isto se fez necessário, uma vez que a produção de chapas fundidas acontece sob pressão atmosférica ambiente e é influenciada pela reação de polimerização e seu controle térmico. Uma vez descontrolada ocorrem bolhas e microbolhas, depressões na superfície e manchas por má dispersão de pigmentos e aditivos. Na Tabela 9 são apresentadas as formulações escolhidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 9 - Formulações das chapas fundidas escolhidas

Formulação	Componente	Quantidade (%)
CTF1	PMMA	99,23
	TEGDMA	0,17
	DOP	0,00
CTF2	PMMA	99,88
	TEGDMA	0,12
	DOP	0,00
CTF3	PMMA	92,94
	TEGDMA	0,06
	DOP	0,00
CTF4	PMMA	92,88
	TEGDMA	0,12
	DOP	7,00
CTF5	PMMA	92,83
	TEGDMA	0,17
	DOP	7,00
CT	PMMA	100,0

TEGDMA	0,00
DOP	0,00

As seis amostras produzidas seguiram o critério de quantidade fixa para iniciador da reação, catalisador e terminador de cadeia.

3.2.3 Confecção dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova confeccionados foram utilizados na execução dos seguintes ensaios:

- Estirabilidade em molde tipo cilindro;
- Inchamento por solvente;
- Anisotropía;
- Dureza superficial Rockwell M;
- Temperatura de amolecimento Vicat;
- Tração e
- DMTA.

Os corpos-de-prova para os testes de estirabilidade, inchamento por solvente, anisotropia, dureza superficial, Vicat e DMTA, foram preparados por corte em serra fita da marca Acerbi modelo SFMA-C, com 6 dentes de corte por centímetro linear.

Os corpos-de-prova para os ensaios de tração, foram confeccionados em jato d´água abrasivo (*AWJ*) em equipamento da marca OMAX modelo 2652A do laboratório de mecânica de solos do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo[33], conforme esquema ilustrativo da Figura 17. Os corpos-de-prova preparados estão mostrados na Figura 18.

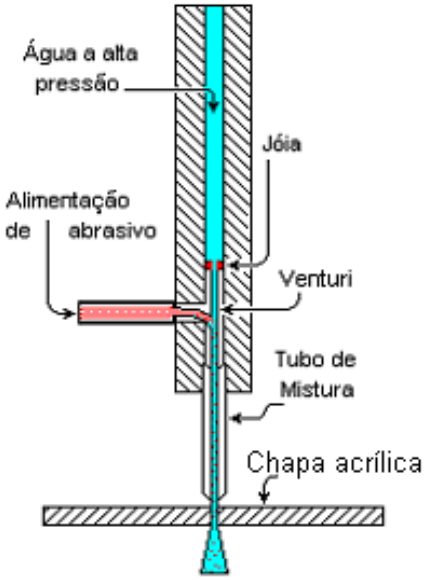


Figura 17 - Esquema ilustrativo do jato de água abrasivo utilizado para cortar os corpos-de-prova para tração

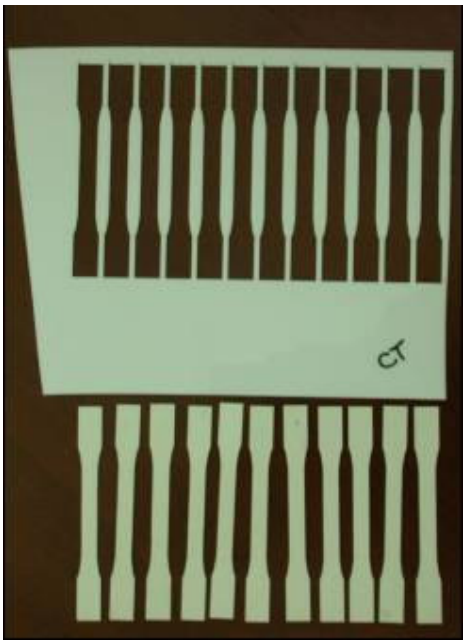


Figura 18 - Corpos-de-prova após o corte com jato d´água abrasivo

As condições de corte dos corpos-de-prova foi velocidade de corte de 1260 mm/min (tempo total para cada corpo-de-prova de 27 segundos), pressão de corte de 40 KPsi, modo qualidade 5, e número de maquinabilidade 588.

3.2.4 Caracterização das amostras

3.2.4.1 Caracterizações físicas

3.2.4.1.1 Termoformagem das chapas em molde tipo cilindro

Os testes de estirabilidade foram conduzidos em equipamento construído para este trabalho e mostrado na Figura 19. Foram fixados parâmetros para todas as amostras ensaiadas.

- Rampa de aquecimento da estufa de aproximadamente 140°C/h;
- Tempo de estabilização da temperatura da estufa entre amostras de 4 minutos;
- Tempo de aquecimento das amostras 10 minutos;
- Vácuo –500 mmHg;
- Tempo de aplicação do vácuo com bomba ligada 1,5 minuto;
- Temperatura do molde de 60 a 70ºC (molde era mantido aquecido em uma segunda estufa) e
- Temperatura máxima para retirar a amostra do molde de 60°C e independente do tempo que levou para resfriar.

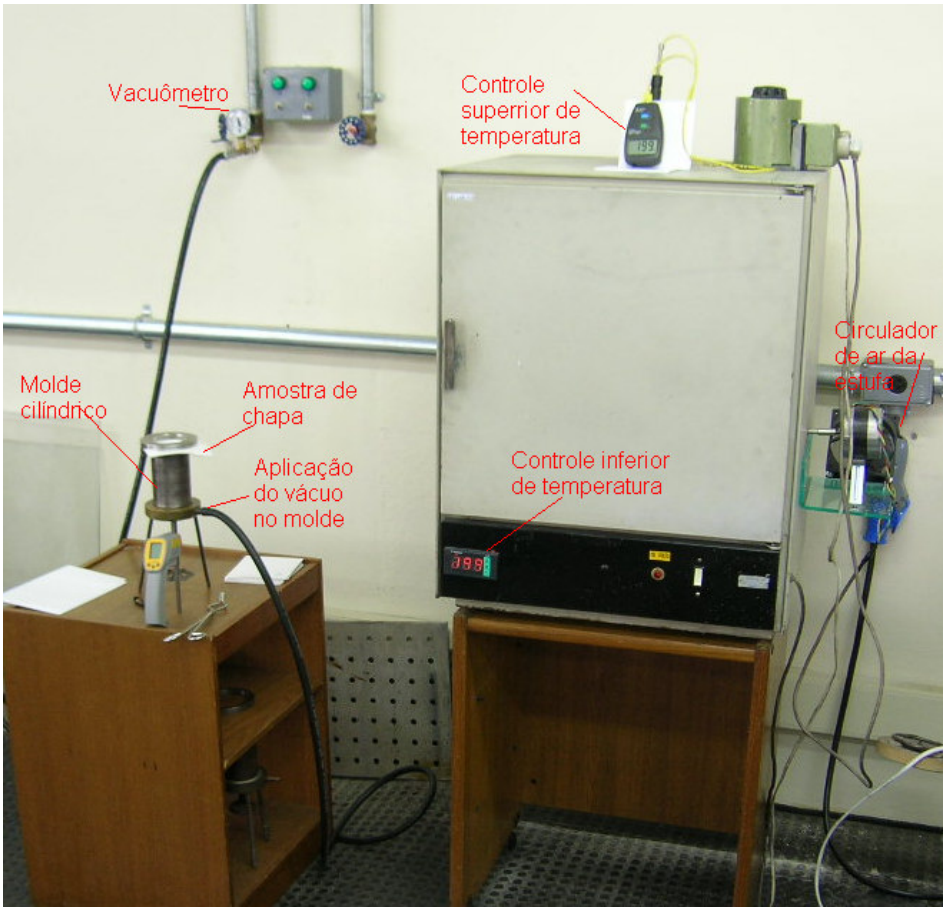


Figura 19 - Sistema de aquecimento de termoformagem das chapas por vácuo

As seis chapas diferentes (correspondentes às seis formulações) foram primeiro cortadas na metade do comprimento de 2000 mm. Com uma das metades foram cortados quadrados de aproximadamente 125 mm de lado, seguindo o corte ao longo da largura das chapas, ou seja, as amostra 4 e 5 representam aproximadamente o centro da chapa. Os quadrados foram então enumerados de 1 a 8, como mostrado na Figura 20.

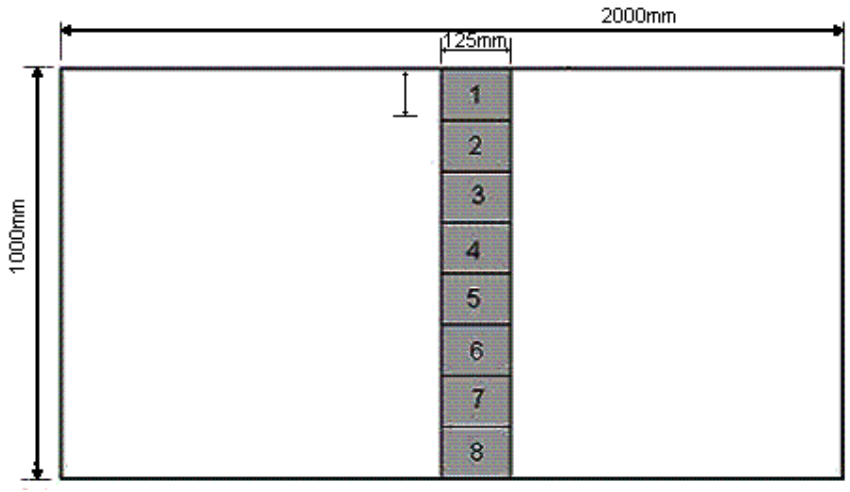


Figura 20 - Amostragem das chapas para teste de termoformabilidade

Com as amostras devidamente identificadas foram introduzidas uma por vez na estufa seguindo a ordem numérica crescente de identificação. A temperatura da estufa foi controlada com dois termômetros (o pirômetro da própria estufa localizado no centro da base próximo às resistências e um segundo termômetro de contato introduzido no topo da estufa). A partir daí eram contados 10 minutos. Ao final deste tempo, o molde já estava na posição com sua temperatura controlada em 65 ± 5°C e com o vácuo em –500 ± 5 mmHg conectado à base do molde. Imediatamente ao abrir a estufa para retirar a amostra mediu-se a temperatura na parte superior da amostra com um termômetro infravermelho e esta temperatura foi anotada como a temperatura de processo.

A amostra então era imediatamente colocada sobre a boca do molde (diâmetro de 67,4 mm e altura máxima do fundo de 150 mm) e sobre a amostra era colocado um anel metálico (que estava na mesma temperatura do molde) para auxiliar na vedação do vácuo na boca do molde. Imediatamente o vácuo era aplicado.

Para minimizar os erros associados ao controle de temperatura na estufa, todas as amostras foram dispostas horizontalmente na bandeja superior, no lado direito dianteiro.

3.2.4.1.2 Inchamento por solvente[9, 13]

Este ensaio teve como função principal corroborar as diferentes quantidades escolhidas de agente promotor de ligações cruzadas nas cinco das seis formulações. O método utilizado foi desenvolvido internamente pela Resarbras.

A amostragem para o teste foi feita cortando dois quadrados de aproximadamente 20 mm de lado, um da lateral da chapa e outro do meio como mostrado na Figura 21.

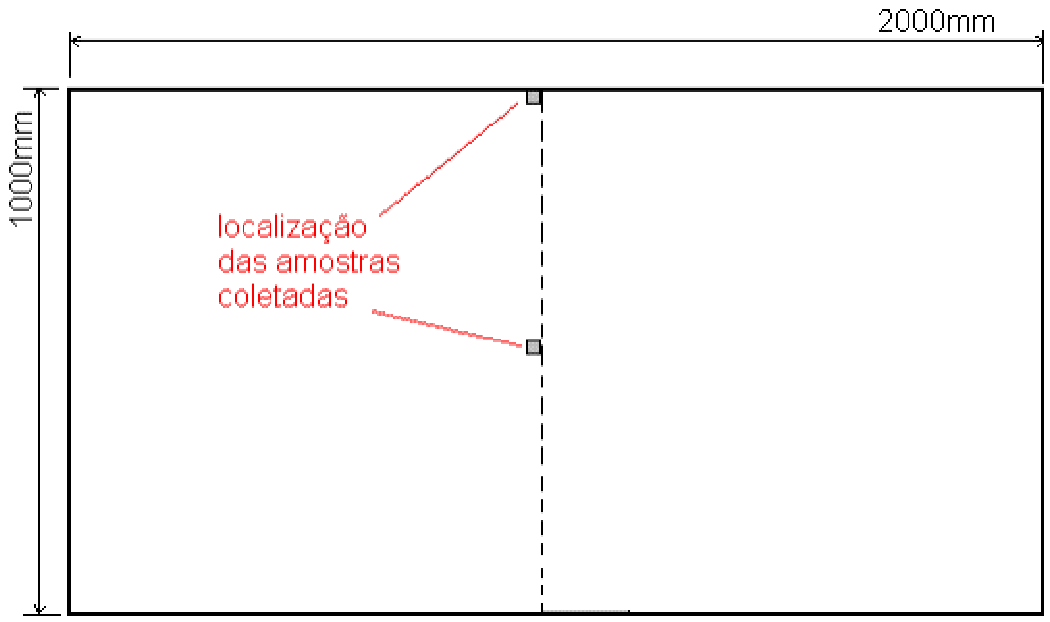


Figura 21 - Esquema de amostragem das chapas para teste de inchamento por solventes

Com as amostras, anotou-se as medidas dos lados com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo de duas casas decimais e a espessura no centro da amostra foi medida com auxílio de um micrômetro digital Mitutoyo de três casas decimais. A massa foi tomada utilizando uma balança analítica Mettler P163 de três casas decimais.

A partir daí as amostras foram totalmente imersas em cloreto de etileno (1,2 dicloroetano, especificações na Tabela 10) em pequenas cubas de alumínio e os

pares de cubas correspondentes a cada formulação foram acondicionados em cubas maiores, as quais foram isoladas do meio externo com uma embalagem de polietileno e fechadas com fita adesiva e mantidas por 48h à aproximadamente 21°C.

As características do cloreto de etileno são listadas na Tabelas 10.

Tabela 10 - Característica do cloreto de etileno

especificação	unidade	valor
pureza	%	98,96
densidade, 20°C	g/cm^3	1,241 – 1,251
acidez (como HCl)	-	0,001
agua presente	%	0,03

Após 48h, as amostras inchadas foram secas superficialmente com papel toalha e pesadas. As medidas dos lados dos quadrados foram tomadas com paquímetro e a espessura da amostra tomada com o micrômetro, tomando o devido cuidado para tomar a medida da espessura no ponto onde a face do micrômetro tocasse a da amostra, uma vez que as cinco amostras estavam em estado gelatinoso. Os corpos-de-prova utilizados tiveram seus lados denominados por *a* e *b* e sua espessura como *e.*

3.2.4.1.3 Teste de anisotropia[4, 5, 15]

O objetivo do teste foi avaliar a anisotropia das amostras a fim de relacionar possíveis desvios nos valores de deformação no teste de termoformabilidade e no teste de tração. O método utilizado foi desenvolvido internamente na Resarbras para a caracterização de chapas acrílicas.

Foram amostrados dois quadrados aleatoriamente de cada uma das seis formulações de chapas, na forma de aproximadamente 110 mm de lado para as amostras de chapas CTF1, CTF2, CTF3, CTF4 e CTF5 e aproximadamente 125 mm para a chapa CT.

Antes das amostras serem levadas à estufa foi feita a estabilização da temperatura a 182°C por 1h.

Este ensaio foi realizado comparando as distâncias lineares dos lados dos corpos-de-prova identificados por *a, b, c* e *d*, como mostrado na Figura 22 e medidos com um paquímetro digital.

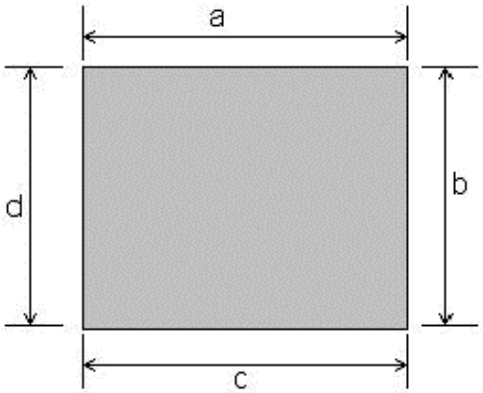


Figura 22 - Medidas das dimensões das amostras para teste de anisotropia

As amostras foram colocadas na estufa e passados 30 minutos a 182ºC, foi desligada e mantida a circulação do ar até que a temperatura interna chegasse à temperatura ambiente.

3.2.4.1.4 Dureza superficial[3, 7, 10, 14]

Esta caracterização foi realizada conforme norma ASTM D-785[32]. As amostras de dimensões aproximadamente 100 mm por 50 mm foram cortadas próximo ao cento das chapas e comparado com o valor de dureza das amostras do centro da chapa utilizadas anteriormente nos testes de anisotropia (item 3.2.4.1.3), ou seja, a propriedade dureza foi comparada entre amostras com e sem aquecimento de 182ºC por 30 minutos.

O durômetro utilizado foi da marca Wilson, modelo 3JR PL, dispositivo penetrador com esfera de diâmetro 6,35 mm e massa de 4 kg. A escala de dureza adotada para PMMA é Rockwell M.

3.2.4.2 Caracterização mecânica

3.2.4.2.1 Ensaio de tração[1, 4, 9, 15, 16, 18]

A resistência à tração no ponto de ruptura (σr), o alongamento (ε) e o módulo elástico (E), foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca Instron modelo 5569, a aquisição e o tratamento dos dados foram realizados utilizando o *software* Merlin II. Os corpos-de-prova foram ensaiados a uma velocidade de 5 mm/min, utilizando um extensômetro de 25 mm com remoção a 1% de deformação. O método utilizado para cálculo do módulo de elasticidade foi o tangente a 0,25%, sendo que foram realizados testes com todos os métodos de cálculos do software e para a tensão e a deformação de escoamento foi utilizada a carga máxima. Foram ensaiados 5 corpos-de-prova de cada amostra. As dimensões dos corpos de prova foram medidas com um paquímetro e o procedimento de ensaio padronizado segundo a norma ASTM D - 638[33] Tipo I.

3.2.4.3 Caracterização térmica

3.2.4.3.1 Temperatura de amolecimento *Vicat*

A temperatura de amolecimento Vicat foi determinada conforme a norma ASTM D-1525[34], utilizando a superfície original da chapa. A carga total para o teste foi de 10 N ± 0,2 N e taxa de aquecimento de 120°C/h ± 10°C/h.

Os corpos-de-prova utilizados foram quadrados de lado 25 mm. Antes do ensaio, os corpos-de-prova foram acondicionados por 16h a temperatura de 80 ± 2°C e resfriadas lentamente até a temperatura ambiente em estufa da marca FANEM de ar estático.

O equipamento utilizado para os ensaios de Vicat é da marca TINUS OLSEN - Modelo Five Gauge 5 estações.

3.2.4.3.2 Análise térmica dinâmico-mecânica – *DMTA*[3, 9, 15, 17, 18]

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento NETZSCH modelo DMA 242 no modo de tensão, a uma freqüência de 2 Hz e taxa de aquecimento de 2ºC/min, faixa de aquecimento de 25 a 150ºC e amplitude de deformação de 30 μm. Os corpos-de-prova utilizados no ensaio tinham dimensões de 5 x 8 x 3 mm sem escolha de direção preferencial. Por meio deste ensaio, foram medidos o módulo de armazenamento (E´) e tangente delta (*tg δ).*

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Termoformagem das chapas em molde tipo cilindro

4.1.1 Pré-teste para definir parâmetros do processo

Para definir as condições de processamento aplicáveis ao equipamento e às amostras, foram realizados pré-testes para avaliar as variáveis como o vácuo, temperatura e tempo de aquecimento. Estes testes foram realizados com uma amostra de chapa do tipo fundida de 3 mm de espessura, com 0,17% de TEGDMA e de cor branca.

Os resultados dos testes são apresentados na Tabela 11 e a Figura 23 mostra a curva das deformações obtidas, com as respectivas condições de processamento.

Tabela 11 - Pré-testes para definição dos parâmetros de termoformagem

Amostra	Temperatura da estufa (^oC)	Tempo de aquecimento (s)	Vácuo aplicado (mmHg)	Média dos valores de deformação para 3 amostras (mm)
A	170	60	-300	13,64
B	170	120	-300	16,97
C	170	180	-300	16,39
D	170	240	-300	16,90
E	180	60	-500	13,55
F	180	120	-500	19,20
G	180	180	-500	21,36
H	180	240	-500	23,30
I	180	720	-500	29,75
J	190	60	-500	15,48
K	190	120	-500	21,28
L	190	180	-500	22,78
M	190	240	-500	24,48
N	190	360	-500	28,25
O	190	720	-500	67,66

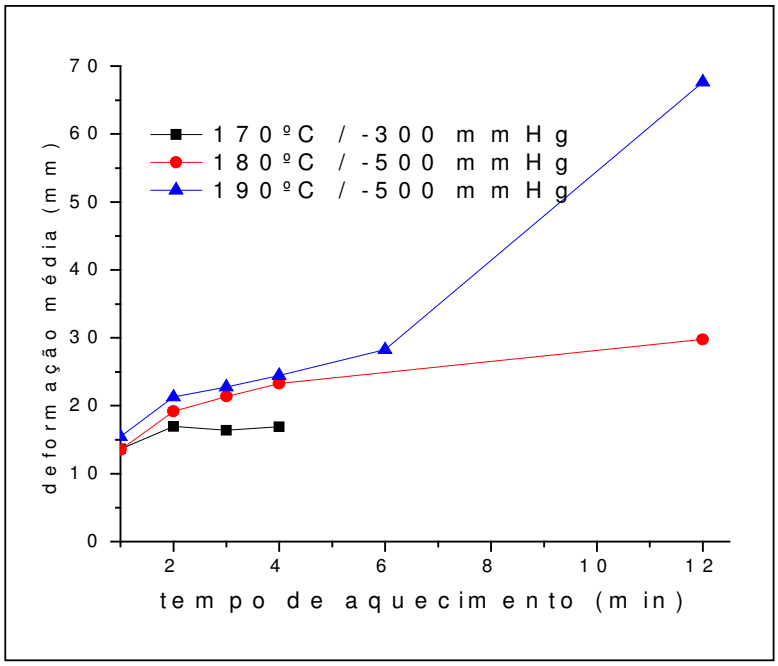


Figura 23 - Curva dos valores de deformação para condições de pré-teste de termoformagem

A partir dos resultados obtidos optou-se pelas seguintes condições de processo:

- Vácuo de –500 mmHg,
- Temperaturas de aquecimento de 180 e 190°C e
- Tempo de aquecimento de 10 minutos, para todas as amostras.

O critério utilizado foi adotar as condições de processo que geraram os resultado mais adversos, ou seja, a 10 minutos de aquecimento a amostra ainda manteve-se estável (sem degradação aparente ou amarelecimento), o vácuo de –500 mmHg foi o máximo conseguido com a bomba disponível e ao termoformar as amostras a 190ºC o valor de deformação foi consideravelmente maior comparado à temperatura de 180ºC, mostrando um ponto de mudança sensível no comportamento do acrílico.

4.1.2 Testes de termoformagem em diferentes temperaturas

Os resultados a seguir apresentados nas Tabelas 12 e 13 representam os ensaios de termoformagem realizados para as condições definidas no item 4.1.1 para as temperaturas de 180 e 190ºC. Os valores da temperatura nas amostras imediatamente antes de serem retiradas da estufa é apresentado ao lado dos respectivos valores de deformação nas tabelas. Graficamente os resultados de deformação são mostrados na Figura 24.

Tabela 12 - Resultados da deformação em termoformagem para temperatura de 180°C

	Deformação (mm) $_{\text{temperatura da amostra}}$							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Média dos valores	Desvio Padrão
CTF1	$34{,}20_{186°C}$	$31{,}38_{186°C}$	$32{,}44_{184°C}$	$33{,}75_{184°C}$	$34{,}77_{185°C}$	-	33,31	1,38
CTF2	$28{,}34_{180°C}$	$29{,}15_{183°C}$	$30{,}11_{182°C}$	$29{,}55_{183°C}$	$30{,}30_{184°C}$	-	29,49	0,79
CTF3	$30{,}08_{183°C}$	$31{,}30_{183°C}$	$29{,}57_{184°C}$	$30{,}37_{183°C}$	$31{,}94_{184°C}$	$31{,}36_{184°C}$	30,77	0,90
CTF4	$77{,}90_{184°C}$	$77{,}23_{181°C}$	$79{,}79_{185°C}$	$81{,}50_{184°C}$	$79{,}90_{183°C}$	$79{,}38_{184°C}$	79,28	1,53
CTF5	$81{,}10_{184°C}$	$79{,}84_{183°C}$	$78{,}32_{184°C}$	$79{,}88_{185°C}$	$78{,}88_{185°C}$	$80{,}10_{183°C}$	79,69	0,97
CT	$29{,}50_{185°C}$	$30{,}48_{186°C}$	$30{,}48_{186°C}$	$32{,}50_{186°C}$	$29{,}15_{186°C}$	-	30,42	1,30

Tabela 13 - Resultados da deformação em termoformagem para temperatura de 190°C

	Deformação (mm) $_{\text{temperatura da amostra}}$							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Média dos valores	Desvio Padrão
CTF1	$79{,}34_{190°C}$	$79{,}26_{191°C}$	$78{,}01_{191°C}$	$77{,}30_{192°C}$	$78{,}21_{192°C}$	$77{,}75_{193°C}$	78,31	0,82
CTF2	$35{,}98_{189°C}$	$36{,}80_{192°C}$	$36{,}71_{192°C}$	$35{,}89_{192°C}$	$35{,}65_{192°C}$		36,21	0,52
CTF3	ROMPERAM						-	-
CTF4	$83{,}71_{193°C}$	$82{,}56_{192°C}$	$83{,}05_{192°C}$	$83{,}15_{192°C}$	$83{,}52_{192°C}$	$84{,}17_{192°C}$	83,36	0,56
CTF5	$82{,}82_{191°C}$	$82{,}85_{192°C}$	$82{,}40_{191°C}$	$83{,}03_{193°C}$	$83{,}16_{191°C}$		82,85	0,29
CT	$31{,}10_{192°C}$	$31{,}70_{190°C}$	$30{,}94_{190°C}$	$29{,}65_{190°C}$	$30{,}87_{190°C}$		30,85	0,75

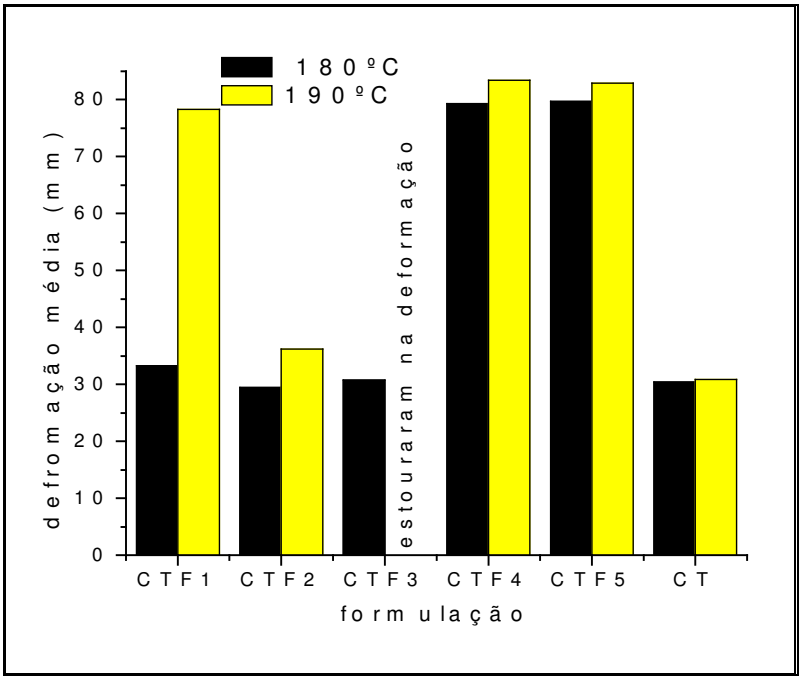


Figura 24 - Resultados comparativos de termoformagem das formulações nas temperaturas de 180°C e 190°C

Os resultados obtidos para deformação em termoformagem geraram as seguintes comparações:

- As formulações que continham apenas TEGDMA na temperatura de 180°C mostraram uma discreta variação na deformação, sendo maior para formulação CTF1 (33,3mm) e com valores muito próximos em CTF2 e CTF3 com diferença de aproximadamente 5,8%.
- Formulações que continham TEGDMA e DOP (CTF4 e CTF5) na temperatura de 180°C: praticamente mantiveram-se o mesmo valor de deformação se considerado o desvio padrão associado.
- A formulação sem TEGDMA e DOP (CT) na temperatura de 180°C apresentou praticamente o mesmo observado nas três primeiras formulações com valor mais próximo da formulação CTF3, o que caracterizaram respectivamente as formulações sem TEGDMA e com a menor porcentagem de TEGDMA (0,06%).
- Analisando todas as formulações na temperatura de 180°C tornou-se sensível a diferença de aproximadamente 260% entre as formulações sem DOP (CTF1, CTF2 e CTF3) e as formulações com DOP (CTF4 e CTF5).

- As formulações que continham apenas TEGDMA na temperatura de 190°C apresentaram uma variação sensível de deformação, com o maior valor conseguido para a formulação CFT1. Entre CTF1 e CTF2 a diferença foi de aproximadamente 235%. Já a formulação CFT3 não resistiu ao estiramento nas três primeiras termoformagens e as tentativas cessaram. Os resultados também mostraram que o valor de deformação aumento com diminuição da quantidade de TEGDMA presente nas formulações.
- As formulações que continham TEGDMA e DOP (CTF4 e CTF5) na temperatura de 190°C, praticamente mantiveram-se idênticas se considerado o desvio padrão associado.
- A formulações sem TEGDMA e DOP (CT) na temperatura de 190°C apresentou o menor valor de deformação entre todas as formulações que não estouraram.
- Para todas as formulações na temperatura de 190°C foi observado um incremento sensível na deformação da CTF1 que aproximou-se muito do valor de deformação das formulações com DOP (CTF4 e CTF5) e é notório o fato da CFT3 não ter resistido à taxa de deformação aplicada a esta temperatura.
- O comparativo entre deformações a 180 e 190°C mostraram que todas as formulações, com exceção da CTF3, tiveram um incremento no valor de deformação, e novamente com destaque para a formulação CTF1 com aumento de 235%. A formulação CT mostrou-se a mais insensível ao efeito do aumento da temperatura.
- Comparando os cinco maiores valores de deformação fica evidente que a presença do plastificante no valor das deformações, indiferente à temperaturas ensaiada, tem um efeito equivalente ao que aconteceu com o incremento de temperatura (de 180 para 190ºC) para a formulação CTF1. Mas o fato do DOP estar presente nas formulações mostra que o incremento de deformação não é tão sensível quanto o aumento da temperatura para a formulação CTF1.

Nas Figuras 25 e 26 são mostrados os resultados da termoformagem para as condições estabelecidas dos ensaios e na Figura 27 é mostrado em detalhe o comparativo das formulações CTF5 termoformada a 185ºC e a CTF2 a 192ºC.

Figura 25 - Resultados da termoformagem a 180°C

Figura 26 - Resultados da termoformagem a 190°C

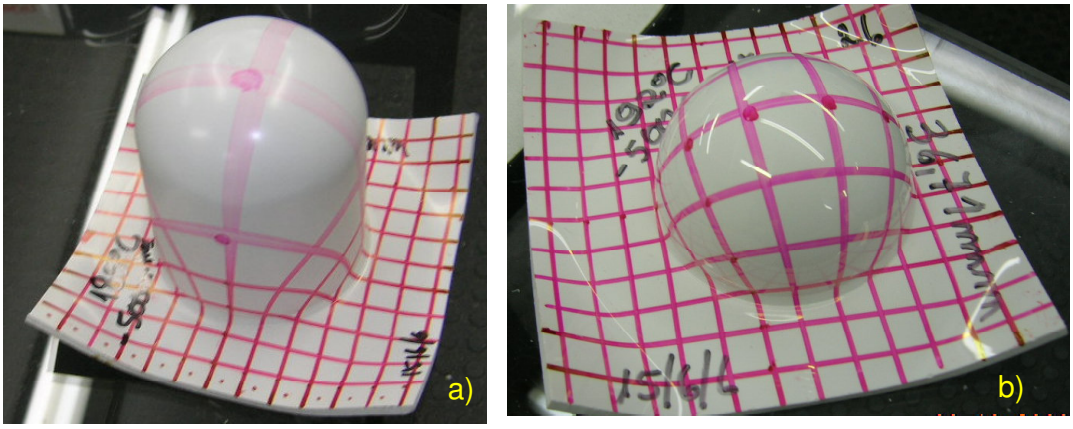


Figura 27 - Detalhes dos resultados das deformações a) CTF5 a 185ºC, b) CTF2 a 192ºC

4.2 Inchamento por solvente

Os resultados de cada formulação do ensaio de inchamento por solvente são apresentados na Tabela 14 e graficamente mostrados na Figura 28.

Tabela 14 - Resultados de inchamento por solvente para as cinco formulações com TEGDMA

Amostra		a (mm)	B (mm)	e (mm)	Massa (g)	Volume (mm^3)	Solvente na amostra inchada (%)	Volume Inchado (%)	Valor médio de solvente na amostra inchada (%)	Volume médio Inchado (%)
CTF1	Lateral	20,38	20,24	2,85	1,359	1173,95	84,43	604,86	83,84	582,03
	lateral inchada	35,37	35,83	5,60	8,731	7100,72				
	Meio	20,59	20,30	2,85	1,387	1192,49	83,25	559,20		
	meio inchada	36,42	35,15	5,21	8,281	6668,37				
CTF2	Lateral	20,12	20,24	3,10	1,471	1263,22	85,67	610,72	85,79	618,56
	lateral inchada	36,63	36,25	5,81	10,27	7714,74				
	Meio	20,02	20,36	3,12	1,481	1271,33	85,91	626,40		

	meio inchada	36,84	37,04	5,84	10,51	7963,53				
CTF3	Lateral	20,24	20,09	2,97	1,417	1208,89	88,41	739,57	89,01	780,74
	lateral inchada	40,19	39,38	5,65	12,23	8940,57				
	Meio	20,34	20,43	2,97	1,449	1234,17	89,61	821,92		
	meio inchada	42,02	41,55	5,81	13,94	10143,86				
CTF4	Lateral	19,97	20,14	2,77	1,278	1114,89	86,16	657,10	85,49	623,44
	lateral inchada	36,02	37,06	5,49	9,237	7325,94				
	Meio	20,17	20,62	2,80	1,355	1165,37	84,81	589,78		
	meio inchada	35,67	36,39	5,30	8,922	6873,08				
CTF5	Lateral	21,00	20,81	3,14	1,593	1371,34	85,50	610,76	85,34	604,79
	lateral inchada	37,93	38,27	5,77	10,99	8375,62				
	Meio	20,92	20,58	3,14	1,569	1353,17	85,17	598,81		
	meio inchada	37,87	37,16	5,76	10,58	8102,94				

- Por meio dos resultados apresentados tanto para massa de solvente na amostra inchada quanto para volume inchado, fica evidente que a quantidade adicionada de TEGDMA nas respectivas formulações as tornaram mais susceptíveis ao inchamento quanto menor a quantidade presente deste agente promotor de ligações cruzadas, ou seja, o fato esta bem caracterizado para as formulações CTF1 e CTF3 respectivamente a menos inchada com 0,17% de TEGDMA e a mais inchada com 0,06% TEGDMA.
- Os valores de inchamento para as amostras CTF4 e CTF5, não apresentaram a mesma diferença de valores como ocorrido com as formulações CTF2 e CTF1, respectivamente os dois pares de formulações têm o mesmo teor de TEGDMA 0,17 e 0,12%. A presença do DOP na formulação pode influenciar no comportamento de inchamento.
- Outro resultado observado é o fato dos resultados não mostrarem relação entre o inchamento das amostras da lateral e do meio da chapa. Na Figura 29 são apresentados os resultados pós inchamento das cinco formulações.

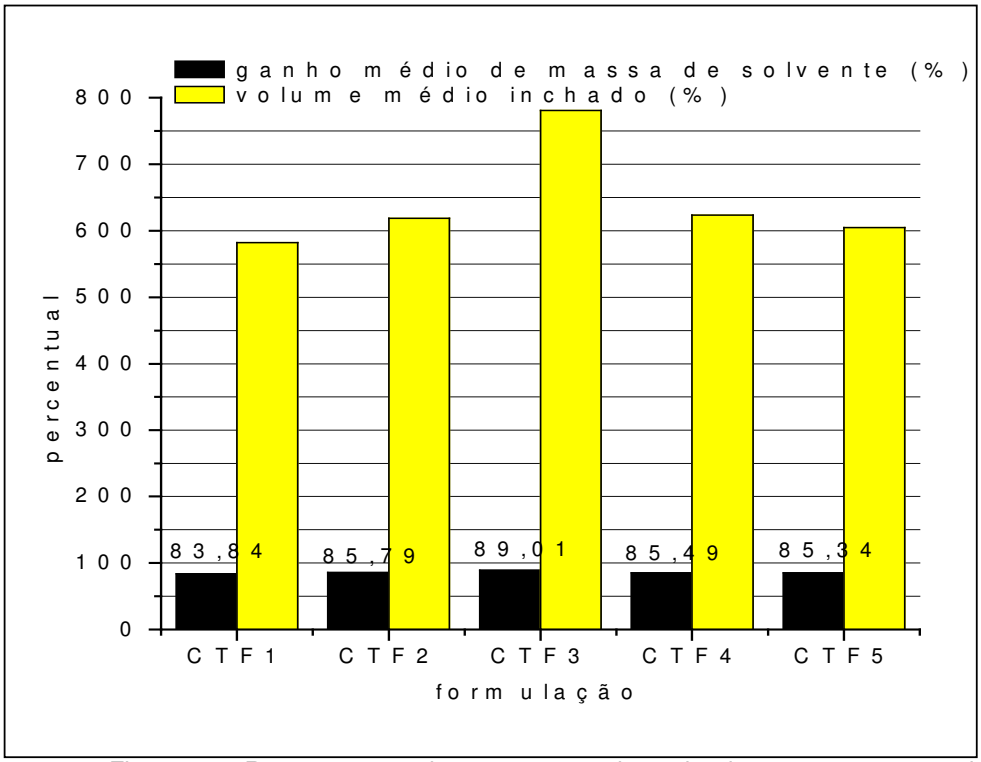
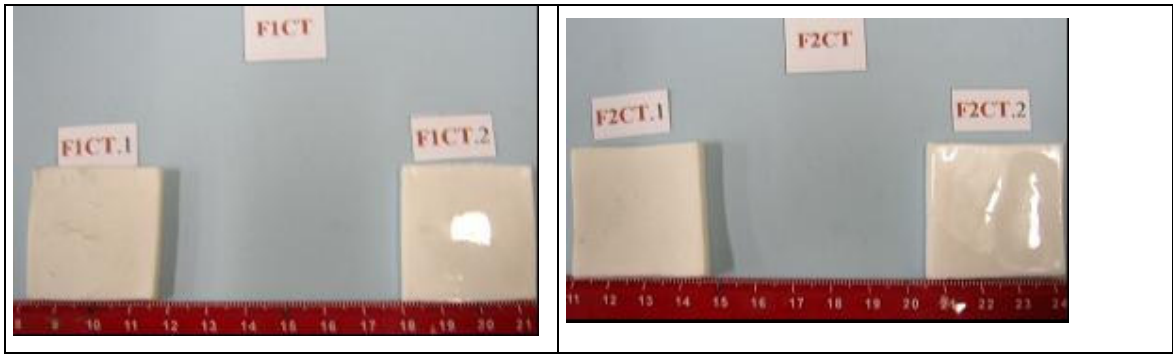


Figura 28 - Representação de porcentagem de ganho de massa e aumento de volume das amostras expostas ao solvente



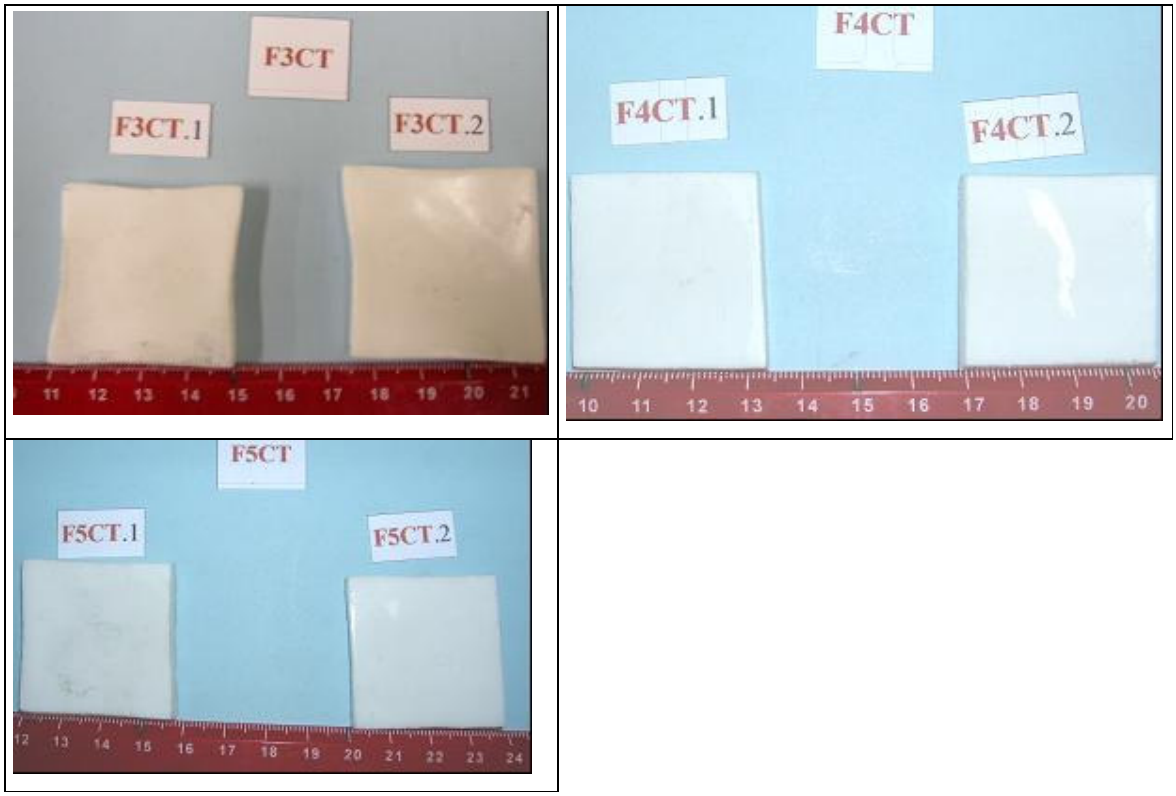


Figura 29 - Resultados da exposição ao solvente para as cinco formulações

4.3 Testes de anisotropia

Na Tabela 15 são apresentados os resultados para avaliação de anisotropia para amostras das 6 formulações.

Tabela 15 - Resultado do teste de avaliação de anisotropia

amostra		antes do aquecimento (mm)				após aquecimento (mm)				Encolhimento (%)			
		a	b	c	D	a	b	c	d	a	b	C	d
CTF1	lateral	111,47	110,91	111,50	110,80	109,34	108,79	109,37	108,69	-1,911	-1,911	-1,910	-1,904
	meio	111,37	111,99	111,12	112,10	109,54	110,00	109,07	110,07	-1,643	-1,777	-1,845	-1,811
CTF2	lateral	110,95	109,83	111,49	110,13	109,50	107,86	109,44	108,08	-1,307	-1,794	-1,839	-1,861
	meio	110,77	111,16	110,16	110,90	108,71	109,03	108,16	108,96	-1,860	-1,916	-1,816	-1,749
CTF3	lateral	111,79	111,52	111,50	111,85	110,48	109,96	109,62	110,44	-1,172	-1,399	-1,686	-1,261
	meio	111,25	111,17	111,62	111,54	109,18	109,11	109,56	109,49	-1,861	-1,853	-1,846	-1,838
CTF4	lateral	111,18	111,44	111,38	111,57	108,85	109,04	109,01	109,19	-2,096	-2,154	-2,128	-2,133
	meio	111,30	111,40	111,43	111,42	109,00	109,08	109,12	109,17	-2,066	-2,083	-2,073	-2,019
CTF5	lateral	111,82	111,62	111,63	111,71	109,46	109,42	109,53	109,47	-2,111	-1,971	-1,881	-2,005
	meio	111,28	111,15	111,37	111,53	109,09	109,21	109,07	109,24	-1,968	-1,745	-2,065	-2,053
CT	lateral	124,15	125,19	124,89	125,65	121,88	122,45	122,07	122,95	-1,828	-2,189	-2,258	-2,149
	meio	123,49	125,09	122,86	125,75	120,90	122,42	120,35	123,04	-2,097	-2,134	-2,043	-2,155

- Pela avaliação dos resultados apresentados na Tabela 15, ficou evidente que as amostras tiveram um comportamento anisotrópico, ou seja, para utilizar as chapas para as caracterizações, principalmente, tração e DMTA, não há direção preferencial para confeccionar os corpos-de-prova, observação esta determinada antes da preparação dos corpos-de-prova para estes ensaios.
- Os valores de contração para as amostras da lateral e do centro da chapa não mostraram quaisquer relação que possa revelar diferentes graus de anisotropia por orientação molecular.
- Porém os resultados mostraram que as formulações com TEGDMA e sem DOP têm seus valores de contração sempre abaixo de 2%. Já as formulações com DOP têm na maioria dos resultados, 79,2% deles, com valores acima de 2%.

- Os valores de contração determinados neste experimento condizem com a literatura, referente à contração de 2%.

4.4 Dureza superficial

A Tabela 16 mostra os resultados encontrados para o ensaio de dureza superficial nas condições antes de aquecer as amostras e depois de aquecimento.

Tabela 16 - Valores para medida de dureza superficial Rockwell M

	Antes do aquecimento						Depois do aquecimento					
Amostra	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média dos valores	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Média dos valores
CTF1	91,0	91,0	91,0	91,5	91,0	91,1	93,0	93,5	93,0	92,5	92,5	92,9
CTF2	91,5	92,0	92,0	91,5	92,0	91,8	92,5	93,0	92,5	92,5	92,5	92,6
CTF3	92,5	92,5	93,0	93,0	93,0	92,8	93,0	93,0	93,5	93,0	93,0	93,1
CTF4	89,0	88,5	88,5	89,0	88,5	88,7	91,0	91,5	91,0	91,5	91,5	91,3
CTF5	90,0	89,5	90,0	90,0	89,5	89,8	91,0	91,0	90,5	90,5	90,5	90,7
CT	94,0	94,5	94,5	94,0	94,5	94,3	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0	94,0

A Figura 30 mostra graficamente os resultados de medidas de dureza superficial para antes de aquecer as amostras e depois de aquecimento.

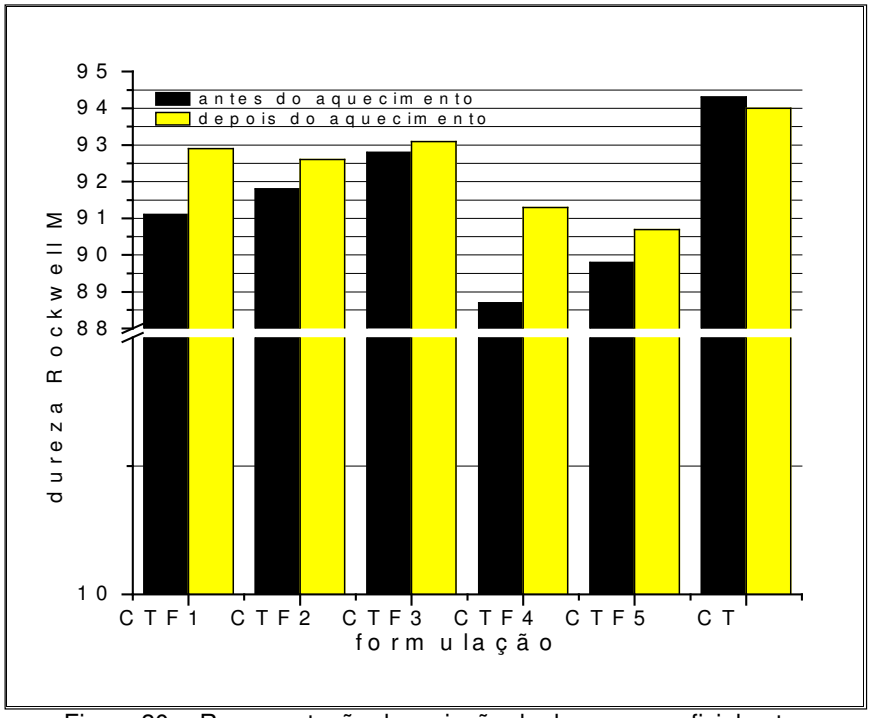


Figura 30 - Representação da variação de dureza superficial entre amostras antes e depois de serem submetidas a aquecimento de 182º por 30 minutos.

- Os resultados de dureza superficial apresentados na Tabela 16 mostraram que ocorrem mudanças para os corpos-de-prova antes e depois do aquecimento a 182ºC por 30 minutos.
- Para o grupo de corpos-de-prova que não foi submetido ao aquecimento:
- Para as formulações CTF1, CTF2 e CTF3 foi evidenciada a relação da menor concentração de TEGDMA na formulação definindo um incremento na dureza superficial.
- Para as formulações CTF4 e CTF5, onde a quantidade de DOP presente foi a mesma e a quantidade de TEGDMA foi menor na CTF4, observou-se o oposto do descrito com as formulações sem DOP.
- A formulação CT sem nenhum dos dois componentes apresentou o maior valor de dureza e corrobora com a evidência e a citação das literaturas comentadas neste trabalho, de que a presença de TEGDMA e DOP diminuem a dureza. O fato da formulação CTF3 ter o valor de dureza mais próximo da formulação CT também reforça o conceito.
- Para o grupo de corpos-de-prova submetido ao aquecimento:

- Pode ser afirmado que as formulações tiveram aumento na dureza superficial ou mantiveram-se inalteradas, com uma inversão observada para a formulação CT com queda de 0,3% do valor médio, que pode estar associado a erros de medidas.
- Para as três formulações com TEGDMA e sem DOP não se observou mais a relação de diminuição da dureza com o maior teor de TEGDMA, mas é fato que o maior aumento de dureza ocorreu para CTF1 e a diferença de ganho de dureza decaiu com o decréscimo do teor de TEGDMA, de modo que CTF1 teve ganho de 1,98%, CTF2 de 0,87% e CTF3 de 0,32% respectivamente.
- A mesma relação observada anteriormente ocorreu com as formulações com DOP, ou seja, há aumento gradativo da dureza com a diminuição da quantidade de TEGDMA. Mas ao comparar a dureza entre os corpos-de-prova antes do aquecimento, para as duas amostras com DOP, observou-se inversão da relação dureza e quantidade presente de TEGDMA (quando comparado com as amostras sem DOP). Mas o fato notório foi o ganho de dureza apresentado pela amostra CTF4 de 2,9% o maior de todas as seis amostras estudadas.
- Como observado por Gunduz et al[7] a rigidez das ligações que formaram os reticulados, influenciam na dureza em sistemas de baixa densidade de ligações cruzadas, como é o caso da formulação CTF3, os emaranhamentos atuam também predominantemente na dureza e a contribuição destes emaranhamentos compete com a contribuição da rigidez da reticulação obtida com o TEGDMA. É relevante também para este trabalho a observação dos autores para o emaranhamento polimérico e a rigidez das ligações cruzadas, dependerem ambos do tamanho das macromoléculas e de sua distribuição e ainda que o comprimento e distribuição de macromoléculas são afetados pela adição de um agente promotor de ligações cruzadas na fase avançada de crescimento das cadeias. Estas observações corroboram com os resultados obtidos com as formulações com mais ou menos TEGDMA e sem agente promotor de ligações cruzadas. Mas esta observação não deve ser precisa uma vez que neste trabalho não foi caracterizada a interação dos reticulados, massa molar e a distribuição dos tamanhos das macromoléculas.

4.5 Ensaio de tração

Os resultados obtidos para os ensaios de tração são mostrados nas Figuras de 31 a 36 e mostram o comportamento individual de cada formulação caracterizado pela forma das curvas.

Os valores da caracterização em tração para as formulações são apresentados na Tabela 17.

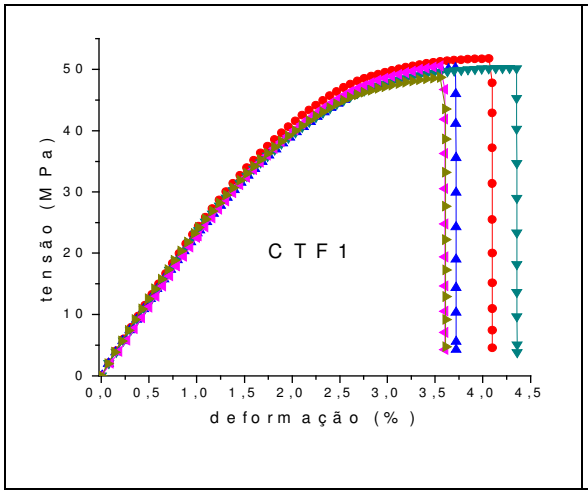


Figura 31 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF1

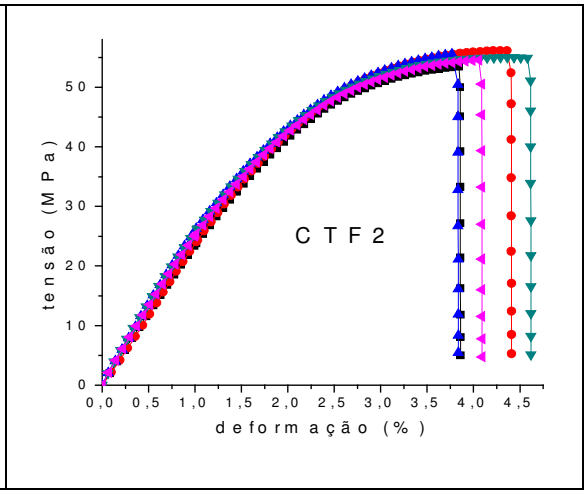


Figura 32 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF2

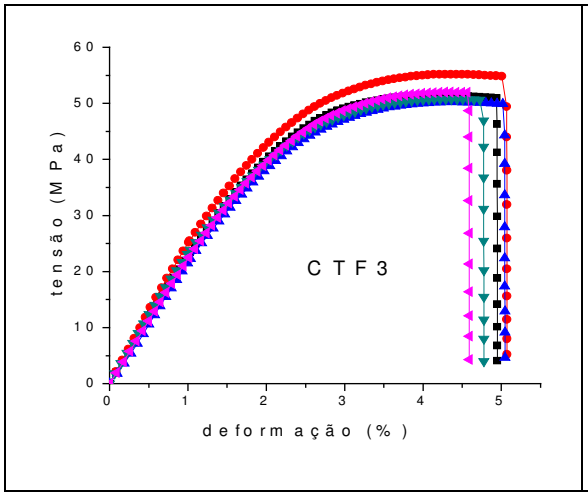


Figura 33 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF3

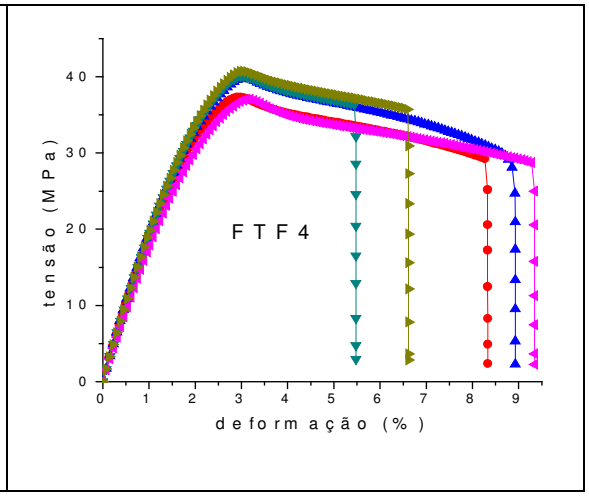


Figura 34 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF4

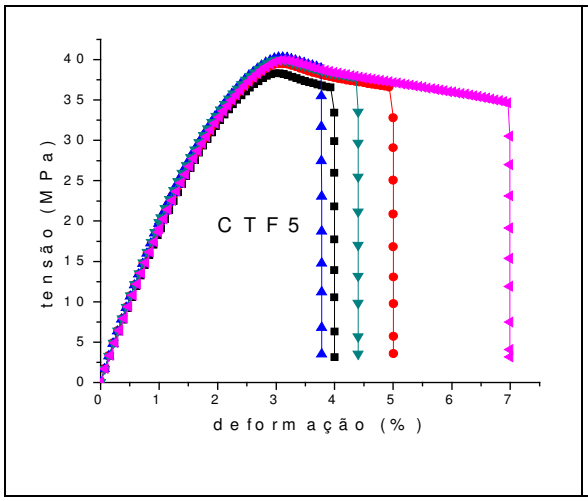


Figura 35 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CTF5

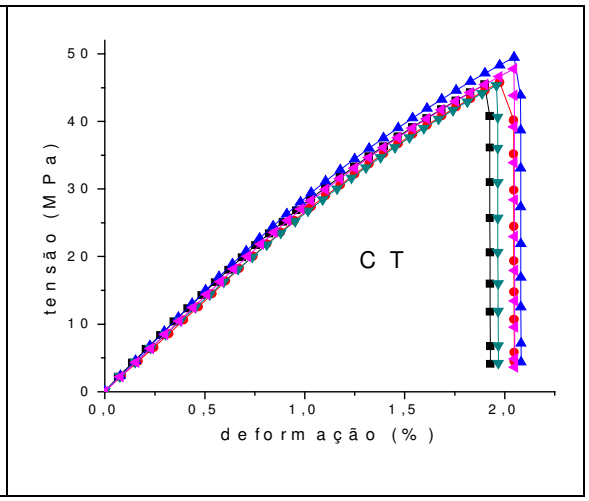


Figura 36 - Curvas de tração obtidas para 5 corpos-de-prova da formulação CT

Tabela 17 - Resultado da caracterização das formulações em tração

propriedade	CTF1	DP	CTF2	DP	CTF3	DP	CTF4	DP	CTF5	DP	CT	DP
Tensão de escoamento (MPa)	50,54	0,69	54,94	1,03	51,92	1,90	38,86	1,53	39,61	0,78	46,76	1,81
Deformação de escoamento (%)	3,70	0,49	4,08	0,28	4,35	0,08	3,05	0,05	3,08	0,03	1,98	0,06
Tensão na ruptura (MPa)	50,35	0,80	54,88	1,00	51,76	1,92	32,24	3,71	37,06	1,61	46,76	1,81
Defrormação na rupturta (%)	3,62	0,52	4,06	0,35	4,69	0,21	7,53	1,59	4,70	1,31	1,98	0,06
Módulo elástico a 0,25% (GPa)	2,52	0,32	2,55	0,20	2,29	0,18	2,00	0,11	2,06	0,09	2,81	0,15

A caracterização por tração para as seis diferentes formulações mostrou o efeito evidente da adição de TEGDMA e DOP em relação à formulação CT sem nenhuma modificação.

- O módulo de rigidez foi afetado tanto pela adição do TEGDMA quanto pela adição de DOP, mas o efeito de queda do módulo foi mais sensível nas formulações com DOP (CTF4 e CTF5) o que corrobora com a literatura científica apresentada anteriormente.
- A diminuição do módulo em função da adição gradativa de TEGDMA não mostrou nenhuma relação direta com a queda do módulo, ou seja, para os resultados das formulações CTF1, CTF2 e CTF3 foi observado que o módulo foi máximo para a quantidade de 0,12% de TEGDMA. Para as duas formulações com plastificante o maior valor do módulo apareceu maior para a CTF5 (0,17% de TEGDMA), mas quando os respectivos desvios padrões, das formulações com DOP são considerados, não é verdadeiro afirmar que uma formulação é mais rígida que a outra.
- Ainda, analisando o formato das curvas, as conseqüências da adição de TEGDMA tornam-se evidentes, a medida que, gradualmente, o agente promotor de ligações cruzadas foi sendo adicionado às formulações e o desvio padrão da elongação na ruptura aumentou na ordem crescente da adição.

Desta forma ficaram bem caracterizados os desvios padrões das formulações CTF3 e CT como os menores entre as seis formulações.

- Ainda sobre o formato das curvas foi observado que o efeito da quantidade crescente de TEGDMA diminuiu a elongação tanto no ponto de escoamento quanto na ruptura, ou seja, o aumento da restrição à mobilidade das macromoléculas de PMMA faz com que a deformação caia. O efeito foi o mesmo tanto para as formulações com e sem DOP.
- A resistência máxima também foi afetada com a modificação das formulações. A presença de DOP diminuiu este valor em relação ás formulações sem DOP e nestas formulações o ponto de ruptura teve sua tensão também diminuida, o que não acontece nas formulações sem DOP. O efeito do deslizamento das macromoléculas foi facilitado pela presença do plastificante. Porém o fato relevante foi que estas formulações tornaram-se mais tenazes (maior área sobre as curvas).
- fato de a elongação aumentar consideravelmente para as formulações com DOP corrobora a informação da literatura sobre a atuação do DOP na interação interestrutural e também associou-se aos altos valores de desvio padrão para deformação na ruptura. E ainda, a teoria do gel desenvolvida para polímeros amorfos descreveu bem os efeitos observados nas curvas tração – deformação para 7% de DOP.
- Relacionando a presença de DOP e o resultado das caracterizações realizadas para as seis formulações, é certo afirmar que a quantidade de 7% adicionada a CTF4 e CTF5 foi alta. O fato é explicado, comparando a CTF2 e CTF1 respectivamente (pois CTF1 com CTF5 e CTF2 com CTF4 têm respectivamente as mesmas quantidades de TEGDMA), uma vez que não ocorreu o efeito de antiplastificação, que faz referência à uma diminuição da elongação e aumento na resistência a tração e módulo quando o plastificante está presente em pequenas quantidades, os valores mostraram que ocorreu a plena plastificação do sistema.

4.6 Temperatura de amolecimento *Vicat*

Na Tabela 18 sã mostrados os resultados de temperatura de amolecimento Vicat para as 6 formulações de chapas fundidas.

Tabela 18 - Valores de temperatura de amolecimento Vicat

	Temperatura (ºC)				
Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média dos valores	Desvio Padrão
CTF1	104,7	104,7	103,9	104,4	0,5
CTF2	104,7	104,1	103,6	104,1	0,6
CTF3	104,7	103,6	103,8	104,0	0,6
CTF4	88,5	87,5	88,6	88,2	0,6
CTF5	88,5	88,5	88,3	88,4	0,1
CT	103,0	103,3	102,9	103,1	0,2

Como evidenciado na Tabela 18 e corroborado por meio da literatura científica analisada, a temperatura de amolecimento Vicat diminui quando se adicionou DOP às formulações e uma diminuição de 16ºC é associada à porcentagem de 7% em peso do DOP, o efeito final foi a diminuição da energia necessária para movimentar as macromoléculas.

Por meio dos valores médios encontrados para esta caracterização não é verdadeiro afirmar que há relação entre as temperaturas e a quantidade de TEGDMA adicionada, ou seja, se considerados os valores de desvios padrões é verdadeiro afirmar que ocorrem apenas dois grupos de formulações quanto à temperatura de amolecimento Vicat, ou seja, o grupo com DOP e o grupo sem DOP.

4.7 Análise térmica dinâmico-mecânica - *DMTA*

As curvas para esta técnica foram obtidas aplicando as condições definidas para o ensaio e são mostradas nas Figuras 37 e 38.

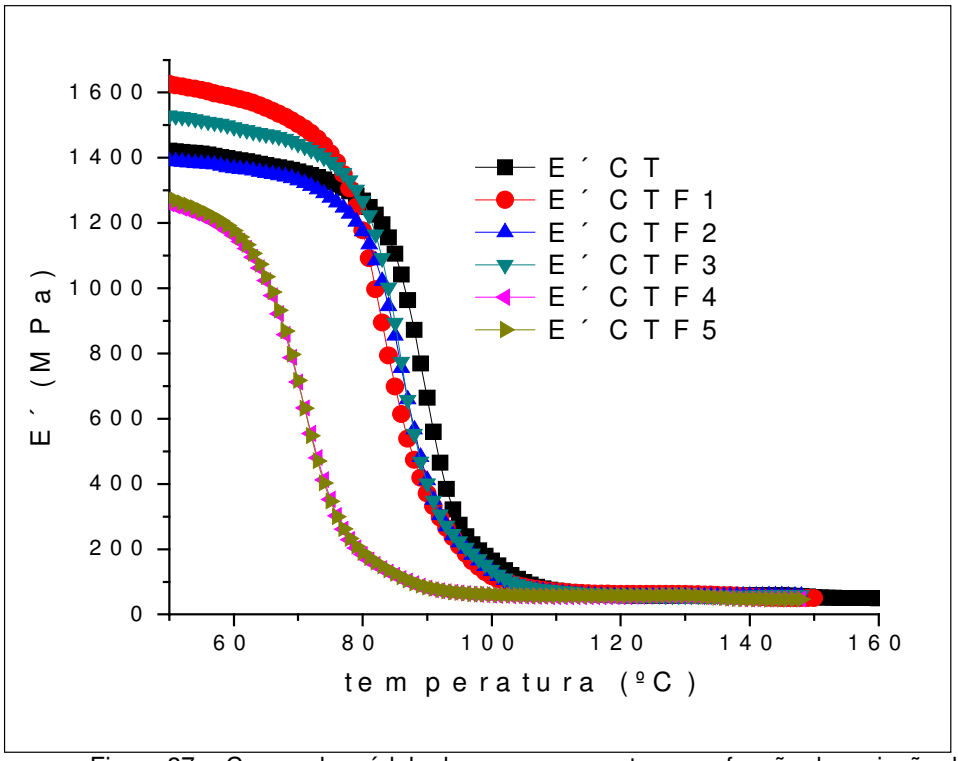


Figura 37 - Curvas do módulo de armazenamento como função da variação de temperatura para as seis formulações de chapa

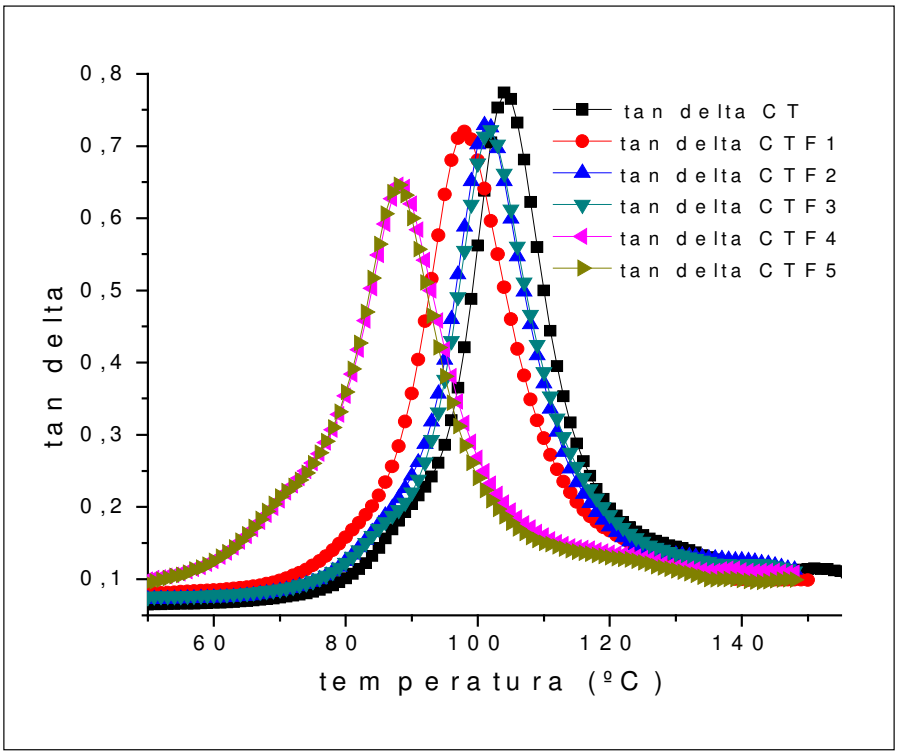


Figura 38 - Curvas de tgδ como função da variação de temperatura para as seis formulações de chapa.

Foram medidas as tgδ e os módulos de armazenamento (E'), para a faixa de temperatura que foi de 50 até 160ºC. As curvas mostraram o efeito da adição de TEGDMA e DOP em suas proporções nas respectivas formulações, e são pontos observados nos resultados.

- Para todas as formulações, o platô do estado borrachoso ocorreu entre 80 e 110ºC.
- A queda do valor de E' com o aumento da temperatura ocorreu com maior sensibilidade para as formulações que levaram DOP. O platô borrachoso para as amostras CTF4 e CTF5 se estendeu por mais de 25ºC, enquanto que para as outras quatro amostras foi de aproximadamente 18ºC.
- Entre as amostras as quatro formulações sem DOP, no estado borrachoso e para uma mesma temperatura o valor de E´ tende a decrescer com o incremento na quantidade de TEGDMA. Embora o TEGDMA seja um agente reticulante, o segmento flexível tetra etilenoglicol funcionou como um plastificante interno após a incorporação à estrutura do PMMA.

- Como observado nas curvas tgδ em função da temperatura, apresentadas na Tabela 19, mostraram como já esperado um decréscimo elevado em função exclusivamente da presença do DOP.

Tabela 19 - Valores de T_g obtidos por meio dos ensaios de DMTA

Formulação	Tg (ºC)
CTF1	98,68
CTF2	101,95
CTF3	102,53
CTF4	88,23
CTF5	87,62
CT	104,66

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho desejava-se avaliar a influência da adição de um promotor de ligações cruzadas e um plastificante no comportamento em termoformagem de chapa acrílicas do tipo fundidas, visando identificar e propor uma otimização para as formulações em função dos resultados obtidos.

Ficou evidente que as modificações promovidas nas seis diferentes formulações de chapas acrílicas geraram diferentes comportamentos na termoformagem e estas diferenças foram evidenciadas quando comparados a termoformagem nas duas diferentes temperaturas escolhidas e com a chapa sem nenhuma modificação.

Ao adicionar o plastificante às formulações o comportamento em termoformagem mudou, ou seja, o efeito da diminuição da temperatura de transição vítrea (efeito do afastamento físico das macromoléculas pela presença do plastificante), faz com que a deformação da peça seja incrementada em mais de 100% e no caso mais extremo a mais de 260% efeito este, condicionado à presença do plastificante e à flexibilização da estrutura introduzido pelas cadeias do promotor de ligações cruzadas.

A preparação das amostras mostrou-se consistente, uma vez que os resultados de inchamento seguiram a teoria já conhecida sobre ligações cruzadas. O teste de anisotropia confirmou a característica isotrópica deste tipo de chapa acrílica.

A caracterização de dureza superficial mostrou que as mudanças nos valores para as duas diferentes temperaturas utilizadas, sugere que ainda, possivelmente ocorreram reações residuais com o agente promotor de ligações cruzadas e ou exsudação do plastificante. Acima de 200ºC o plastificante utilizado é instável termicamente e algumas amostras foram submetidas ao aquecimento próximo desta temperatura. Ainda é considerado que monômeros residuais tenham sido extraídos no aquecimento, e é fato que a presença destes monômeros reduz a dureza superficial.

Os resultados dos ensaios de tração ainda revelam o efeito da adição dos componentes sobre a resistência das chapas acrílicas. Como mostrado anteriormente que o aquecimento das amostras introduz mudanças estruturais, o

resultado da caracterização mecânica restringiu-se à temperatura ambiente e não nas duas temperaturas das termoformagens.

O comportamento térmico das formulações como previsto por meio da literatura e corroborado nas caracterizações, sofreu prejuízo com queda de resistência, ou seja, em uma aplicação de produto com as formulações sugeridas, por exemplo, uma banheira de hidromassagem, requer cuidado com a temperatura da água caso o aquecimento da mesma seja suficiente para elevar a temperatura próxima a 100ºC, ou mesmo em ciclos sucessivos de uso do produto a altas temperaturas.

Desta forma, a conclusão deste trabalho pode ser descrita sob a ótica de requisitos de um produto que poderá utilizar chapas acrílicas, de forma que sejam ajustadas as formulações em função destes objetivos, por exemplo, para peças de alta razão de deformação e sem priorizar resistência térmica, a adição de plastificante facilita o processamento utilizando temperaturas menores que induz a um consumo menor de energia, tempos menores de exposição da chapa ao calor e conseqüentemente, menor possibilidade de degradação do polímero.

A mesma conclusão pode ser estendida a, por exemplo, uma dificuldade de processo no que diz respeito a deficiências de equipamento de termoformagem (potência de resistências e uniformidade de aquecimento, projeto de molde). O uso do plastificante dá a chance de que o processo nestas condições tenha mais chance de conseguir um desempenho suficiente para obter peças termoformadas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos nesta dissertação levam a sugestões de mais investigações sobre a influência da adição de diferentes agentes promotores de ligações cruzadas em diferentes quantidades, na termoformagem de chapas acrílicas, podendo ser analisado a combinação com diferentes plastificantes.

Ainda, com adição de agentes promotores de ligações cruzadas avaliar a adição de pequenas quantidades de diferentes plastificantes na tentativa de obter o efeito de antiplastificação, objetivando o incremento das propriedades mecânicas sem afetar as propriedades térmicas melhorando termoformabilidade e conseguindo grandes deformações a altas taxas de deformação, ou seja, melhorar o desempenho de chapas acrílicas para moldes com abertura de cavidade pequena e peças profundas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MATHYS, Z.; BURCHILL, J. P. Influence of location on the weathering of acrylic sheet materials. **Polymer Degradation and Stability**, Barking, v. 55, p.45-54, 1997.

[2] HEIM, P. H.; WROTECKI, C.; AVENEL, M.; GAILLARD, P. High impact cast sheets of poly(methyl methacrylate) with low levels of polyurethane. **Polymer**, Oxford, v. 34, n. 8, p 1653-1660, 1993.

[3] BONINI, S. **Estudo comparativo da resistência transversal, resistência à compressão, dureza superficial e comportamento visco-elástico da resina poliuretana em relação à resina acrílica usada para prótese dental.** 2004. 127p**.** Tese (Doutorado) **-** Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2004.

[4] GONÇALVES, L. C. **Resinas acrílicas para bases de prótese totais: estudo da influência da pigmentação das resinas na alteração dimensional e propriedades mecânicas**. 2002. 102p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

[5] JAGGER, R. G. Dimensional accuracy of thermoformed polymethyl methacrylate**.** **The Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, v. 76, n. 6, p.573-575, 1996.

[6] JUSTO, J. B. Influence of cross-linked PMMA beads on the mechanical behavior self-curing acrylic cements. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v. 70B, n 2, p. 407-416, 2004.

[7] GUNDUZ, G.; DIKENCIK, G.; FARES, M.; ARAS, L. Scaling relations in weak and late cross-linked polymers. **Journal of Physics-Condensed Matter**, London, v. 14, n. 9, p. 2309-2322, 2002.

[8] GSELL, C.; SOUAHI, A. Influence of crosslinking on the plastic behavior of amorphous polymers at large strains. J**ournal of Engineering Materials and Technology-Ttransactions of the ASME**, New York, v. 119, n. 3, p. 223-227, 1997.

[9] OGURA, K.; TAKAHASHI, M. Uniaxial extension behavior of cross-linked poly(methyl methacrylate)s with various degrees of cross-linking. **Journal of the Society of Rheology, Japan**, Kyoto, v. 31, n. 2, p. 85-89, 2003.

[10] PAVLINEC, J.; LAZAR, M.; JANIGOVA, I. Influence of crosslinking on surface hardness of poly(methyl methacrylate). **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry**, New York, v.A34, n. 1, p. 81-90, 1997.

[11] PAVLINEC, J.; LAZAR, M. Cross-linking of poly(methyl methacrylate) by aminolysis of ester functions with diamines. **Journal Of Applied Polymer Science**, New York, v. 55, n. 1, p. 39-45, 1995.

[12] ALVES, N. M.; RIBELLES, J. L.G.; MANO, J. F. Enthalpy relaxation studies in polymethyl methacrylate networks with different crosslinking degrees. **POLYMER**, Oxford, v. 46, n. 2, p. 491-504, 2005.

[13] KANEDA, I.; VINCENT, B. Swelling behavior of PMMA-g-PEO microgel particles by organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 274, n. 1, p. 49-54, 2004.

[14] LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K. LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 293-305, 1999.

[15] DONG, Y.; LIN, R .J. T.; BHATTACHARYYA, D. Determination of critical material parameters for numerical simulation of acrylic sheet forming. **Journal Of Materials Science**, London, v. 40, n. 2, p. 399-410, 2005.

[16] BOURGIN, P.; CORMEAU, I.; SAINTMATIN, T. A first step towards the modelling of the thermoforming of plastic sheets. **Journal Of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 54, n. 1-4, p. 1-11, 1995.

[17] MA, X.; SAUER, J. A.; HARA, M. Influence of plasticizers on poly(methyl methacrylate) ionomers. **Polymer**, Oxford, v. 38, n. 17, p. 4425-4431, 1997.

[18] SCOTT, M. P.; RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 39, n.10, p. 1947-1953, 2003.

[19] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002. 183p.

[20] BILMEYER, F. **Textbook if polymer science**. 3ª ed. New York: Wiley, 1984. 578p.

[21] MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono, 1975. 573p.

[22] MANUAL técnico Resarbras acrílicos. São Paulo, s.n., 2005. 23p.

[23] MODERN plastics encyclopedia handbook. New York: McGraw-Hill, 1994. 237p.

[24] D'ALELIO, G. F. **Fundamental principles of polymerization rubbers:** plastics and fibers. Nova York: JohnWiley, 1952. 517p.

[25] RABELLO, M. S. **Aditivos de polímeros.** São Paulo: Artliber, 2000. 63p.

[26] RODOLFO JÚNIOR, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Plastificantes. In:. **Tecnologia do PVC.** São Paulo: Braskem, 2002. p.77.

[27] TADMOR, Z., GOGOS, C.G. **Principles of polymer processing.** New York: Wiley, 1979. 736p.

[28] DOW QUÍMICA. **Extrusão de resinas**: manual**.** São Paulo, s.n., 2000. 18p.

[29] THTONE, J. L. **Thermoforming.** Munich: Hanser, 1987. 256p.

[30] KIEFER, G.; SCHWARZMANN, P. **Thermoforming**: a practical guide. Munich: Hanser, 2001. 278p.

[31] Elekeiroz Indústria Químico. Boletim técnico do produto, DOP. Disponível em <http://www.elekeiroz.com.br>. Acesso em: 15 mar. 2006

[32] Degussa Chemical Industry. Folha de dados de produto, TEGDMA. Disponível em <http://www.specialchem4polymers.com>. Acesso em: 15 mar. 2006

[33] MARTÍN CORTÉS, G. R.; ANADÃO, P.; LIMA, V. A. C.; WIEBECK, H.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; HENNIES, W. T.; LAUAND, C. T. Corte de corpos-de-prova de materiais poliméricos com jato de água de ultra-alta pressão**.** In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 8.; CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE POLIMEROS, 6.; SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA, 2.,2002, Acapulco. **SLAP 2002**: libro de resumenes. Acapulco: SPM, 2002. p. 546-7.

[34] AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. D-785:** Standard test method for rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials. West Conshohocken, 2004. v. 08.01.

[35] AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**. D 638-1991:** Standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken , 2004. v. 08.01.

[36] AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. , **D-1525:** Standard test method for vicat softening temperature of plastics. West Conshohocken,2004. v.08.01.