



Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais

**Estudo e Caracterização de elastómeros termoplásticos  
obtidos pelo processo FDM**



João Bernardo Azevedo Pinto

Aluno nº 20182228

Dissertação orientada por:

Prof. Dr. Pedro Costa

Co-orientada por:

Prof. Dra. Ana Paula Duarte

Barcarena, Setembro de 2023



Mestrado em Engenharia dos Materiais

**Estudo e Caracterização de elastómeros termoplásticos  
obtidos pelo processo FDM**

Tese de Mestrado

Elaborado por João Bernardo Azevedo Pinto

20182228

Orientadores:

Prof. Dr. Pedro Costa

Prof. Dra. Ana Paula Duarte

Barcarena

Setembro de 2023

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

O autor é o único responsável pelas ideias expostas nesta dissertação

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos Professores Doutores Pedro Costa e a Ana Paula Duarte por todo o tempo despendido para me orientar no desenvolvimento desta tese, pela enorme paciência, ajuda, entrega e passagem de conhecimento que proporcionaram.

À Carolina, por partilhar tudo comigo, por estar sempre ao meu lado e por me querer ver bem e feliz. Aos meus amigos, que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis nestes anos.

Aos meus pais, António e Cristina, e à minha irmã, Maria, pelo amor e por estarem sempre ao meu lado e garantirem que eu tive todas as ferramentas para concluir os meus estudos.

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## **RESUMO**

O fabrico aditivo tem vindo a tornar-se cada vez mais um processo presente tanto na indústria como no meio doméstico. A fabricação de estruturas tridimensionais por uma variedade de processos, utilizando diferentes parâmetros e com potencial para diferentes aplicações torna esta tecnologia muito atrativa. É possível criar com este processo peças com excelentes propriedades mecânicas e baixa densidade. No âmbito desta tese foi realizado o estudo do comportamento dos elastómeros termoplásticos de poliuretano (TPU) obtidos por um processo de impressão 3D conhecido por modelagem por fusão e deposição (FDM). Foi testado um TPU com dureza Shore 95A para determinar as suas propriedades, e correlacionar os resultados experimentais obtidos com os parâmetros do fabricante. Foram realizados ensaios de tração uniaxiais, tendo em conta a influência da temperatura de extrusão e do ângulo de deposição dos filamentos. Foram também realizados testes de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), para determinar a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Imagens microscópicas das amostras foram tiradas para analisar a estrutura microscópica do material e o grau de “under-extrusion” e “over-extrusion”. Os resultados permitiram identificar características típicas do TPU tais como o seu comportamento ao longo do ensaio de tração através das curvas obtidas consoante as características de temperatura de extrusão e a influência do ângulo de deposição dos filamentos.

## **PALAVRAS-CHAVE:**

Fabrico aditivo, FDM, elastómero termoplástico de poliuretano (TPU), ensaio de tração, calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## **ABSTRACT**

Additive manufacturing has increasingly become a process in both industry and the domestic environment. The manufacture of three-dimensional structures by a variety of processes, using different parameters and with the potential for different applications makes this technology attractive. This process can be used to create parts with excellent mechanical properties and low density. This thesis studied the behaviour of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) obtained by a 3D printing process known as fuse and deposition modelling (FDM). A TPU with Shore 95A hardness was evaluated to determine its properties and correlate the experimental results obtained with the manufacturer's parameters. Uniaxial tensile tests were conducted, considering the influence of extrusion temperature and filament deposition angle. Differential scanning calorimetry (DSC) tests were also conducted to determine the glass transition temperature and the melting temperature. Microscopic images of the samples were taken to analyse the microscopic structure of the material and the degree of "under-extrusion" and "over-extrusion". The results made it possible to identify typical characteristics of TPU such as its behaviour throughout the tensile test through the curves obtained depending on the extrusion temperature characteristics and the influence of the filament deposition angle.

## **KEYWORDS:**

Additive manufacturing, FDM, thermoplastic polyurethane elastomer (TPU), tensile test, differential scanning calorimetry (DSC).

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS .....	xviii
LISTA DE ACRÓNIMOS.....	xx
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxi
CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO DO TRABALHO .....	1
1.1 Apresentação do Tema .....	1
1.2 Objetivos .....	1
1.3 Estrutura do trabalho .....	2
CAPÍTULO 2 – PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POR FDM.....	3
2.1 Modelagem por Fusão e Deposição .....	4
2.1.1 História.....	4
2.1.2 O processo FDM.....	4
2.1.3 Parâmetros do Processo FDM.....	6
2.1.4 Defeitos em peças produzidas pelo processo FDM.....	13
2.2 Elastómeros termoplásticos.....	16
2.2.1 História.....	17
2.2.2 Fases estruturais dos TPE .....	18
2.2.3 Comportamento mecânico dos TPE .....	20
2.2.4 Classificação dos TPE .....	22
1. Copolímeros em bloco .....	22

2.	Ligas TPE.....	24
2.2.5	Vantagens e desvantagens dos Elastómeros termoplásticos.....	25
2.2.6	Aplicações dos TPE.....	26
2.3	Poliuretano termoplástico (TPU).....	27
2.3.1	Definição.....	27
2.3.2	Elastómero termoplástico de poliuretano (TPU) no processo FDM.....	29
2.3.3	Estrutura das cadeias poliméricas.....	29
2.3.4	Propriedades.....	30
	Propriedades Mecânicas:.....	30
	Propriedades térmicas:.....	31
	Resistência Química:.....	31
2.3.5	Outros materiais usados.....	31
	<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1	Equipamentos e máquinas.....	33
3.1.1	Impressora 3D.....	33
3.1.2	Máquina Eletromecânica.....	34
3.1.3	Máquina de calorimetria diferencial de varrimento – DSC.....	35
3.1.4	Microscópio ótico.....	36
3.2	Metodologia experimental.....	36
3.2.1	Seleção do material.....	36
3.2.2	Seleção dos parâmetros de estudo.....	38
3.2.3	Preparação e caracterização das amostras.....	39
3.2.3.1	Ensaio de tração.....	42
3.2.3.2	Microscopia ótica.....	44
3.2.3.3	Calorimetria diferencial de varrimento -DSC.....	45

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
4.1 Dimensões dos provetes .....	47
4.2 Ensaio de tração uniaxial .....	49
Tensão máxima .....	55
Extensão .....	55
Tensão Máxima .....	56
Extensão .....	56
Tensão Máxima .....	57
Extensão .....	57
4.3 Ensaio de DSC .....	61
4.4 Microscopia Ótica .....	63
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES .....	68
CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	71
REFERÊNCIAS.....	73
ANEXO 1 .....	77
ANEXO 2 .....	78
ANEXO 3 .....	81
ANEXO 4 .....	86

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de Modelagem por Fusão e Deposição. (Muhammad Salman Chaudhry, 2020) .....	5
Figura 2 - Amostra da orientação das fibras e altura de cada camada. (Muhammad Salman Chaudhry, 2020) .....	6
Figura 3 - Deposição de material no processo FDM. (Sachini Wickramasinghe, 2020) .	7
Figura 4 - Representação gráfica da espessura de um provete no <i>software</i> PrusaSlicer.	8
Figura 5 - Representação gráfica da largura de varrimento de um provete no <i>software</i> PrusaSlicer. ....	9
Figura 6 - Representação esquemática de dois cortes transversais adjacentes, mostrando diferentes condições de intervalo de ar. (Patel, 2021) .....	9
Figura 7 - Representação gráfica das diferentes orientações dos provetes no PrusaSlicer, (a) - 90°, (b) - 45° e (c) – 0°.....	10
Figura 8 - Representação gráfica dos diferentes padrões de preenchimento, (a) – padrões 2D, (b) – padrões 3D e (c) – densidade de preenchimento tri-hexágono/estrelas. (Patel, 2021) .....	11
Figura 9 - Efeito escada numa superfície curva (Pulak Mohan Pandey, 2003) .....	14
Figura 10 - Representação gráfica dos diferentes vazios num provete no PrusaSlicer...	15
Figura 11 - Exemplo típico de sub-extrusão (a) e sobre-extrusão (b). (www.3dsourced.com).....	16
Figura 12 - Estrutura de duas morfologias de TPE (blocos e misturas “ <i>blends</i> ”). (Whelan, 2017).....	18
Figura 13 - Rigidez à flexão de elastómeros termoplásticos em função da temperatura. (Drobny J. G., 2014) .....	18
Figura 14 - Curva tensão-deformação de um elastómero sobre tensão uniaxial. (Davim, 2021) .....	20
Figura 15 - Curvas de tensão-deformação para TPE com diferentes durezas. (MOLDED DIMENSIONS GROUP, 2023) .....	21
Figura 16 - Copolímero em bloco. (Processamento dos polímeros, 2023).....	22
Figura 17 - Representação esquemática de um TPU. (Thermoplastic Polyurethanes Chemical Evaluation, 2019) .....	27

Figura 18 - Estrutura da Impressora 3D Ender 3 S1. (Ender- 3 S1 Pro User Manual, 2023)	32
Figura 19 - Máquina Eletromecânica (Instituto Universitário Atlântica).	33
Figura 20 - Máquina de calorimetria diferencial de varrimento Setaram DSC131.	34
Figura 21 - Microscópio ótico e câmara da marca OPTIKA, utilizados no presente trabalho.	34
Figura 22 - Pirâmide de materiais termoplásticos para filamentos FDM. (Davim, 2021)	35
Figura 23 - TPU95A Ultrafuse	36
Figura 24 - Provete ASTM D638 – 14.	37
Figura 25 - Impressão dos provetes na impressora Ender 3 S1.	37
Figura 26 - Esquema de numeração do conjunto de provetes.	38
Figura 27 - Representação do espaçamento entre linhas de filamento (a) Espaçamento negativo, (b) sem espaçamento, (c) espaçamento positivo.	39
Figura 28 - Provete criado no SolidWorks.	40
Figura 29 - Provete impresso colocado na máquina Eletromecânica (ensaio de tração)	41
Figura 30 - Provete impresso a 225°C com um ângulo de deposição de 90°.	42
Figura 31 - Máquina Eletromecânica – ensaio de tração do provete com a orientação de 90° e construído à temperatura de 215°C	47
Figura 32 - Curva nominal tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 45° e temperatura de extrusão de 225°C.	48
Figura 33 - Curva nominal tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 90° e temperatura de extrusão de 215°C.	48
Figura 34 - Curva nominal carga-deslocamento à tração de provetes com orientação a 45° e temperaturas de extrusão de 215°C, 225°C e 235°C	49
Figura 35 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 45° e temperaturas de extrusão de 215°C, 235°C e 225°C (com 1 e 3 paredes) até uma extensão de 77%	50
Figura 36 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 0° e temperaturas de extrusão de 215°C, 225°C e 235°C	50

Figura 37 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 45° e temperatura de extrusão de 235°C desde os 300% de extensão até à rotura.....	51
Figura 38 - Curva tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 90° e temperatura de extrusão de 215°C desde os 300% de extensão até à rotura.....	52
Figura 39 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 225°C com diferentes orientações .....	52
Figura 40 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 225°C, com orientação a 45° e com 1 parede e 3 paredes .....	53
Figura 41 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 235°C com diferentes orientações .....	54
Figura 42 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 215°C com diferentes orientações .....	54
Figura 43 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com uma orientação de a 45° a diferentes temperaturas .....	55
Figura 44 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com orientação a 90° a diferentes temperaturas.....	55
Figura 45 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com orientação a 0° a diferentes temperaturas.....	56
Figura 46 - Fotografias dos provetes impressos a 215°C (a) e a 225°C (b) com ângulos de 0° após a fratura .....	56
Figura 47 - Fotografia dos provetes impresso a 235°C com um ângulo de 0° após a fratura .....	57
Figura 48 - Fotografias dos provetes impressos a 225°C após a fratura (a) 1 parede externa e (b) 3 paredes externas.....	57
Figura 49 - Representação gráfica das curvas de DSC da amostra do filamento (a) - -80°C aos 80°C, (b) 10°C aos 220°C .....	58
Figura 50 - Curva DSC do provete impresso a 215°C .....	60
Figura 51 - Fenómeno de “under-extrusion” do provete impresso a 215°C (45°) .....	61
Figura 52 - Fenómeno de “over-extrusion” num provete impresso a 245°C (45°) .....	61
Figura 53 - Proвете impresso a 235°C (45°).....	62

Figura 54 - Fotografia a nível microscópio de um provete com ligeiro grau de “under-extrusion” .....	62
Figura 55 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 0°, (1) zona 1, (2) zona 2. ....	62
Figura 56 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 45°, (1) zona 1, (2) zona 2. ....	63
Figura 57 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 90°, (1) zona 1, (2) zona 2. ....	63
Figura 58 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 225°C com ângulo de orientação de 0°, (1) zona 1, (2) zona 2. ....	64
Figura 59 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 235°C com ângulo de orientação de 45°, (1) zona 1, (2) zona 2. ....	64

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina dos principais tipos de TPE. .....	24
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos TPE relativamente aos termoplásticos. (Elastómeros Termoplásticos, 2023) .....	24
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens dos TPE relativamente à borracha vulcanizada. (Elastómeros Termoplásticos, 2023) .....	25
Tabela 4 - Aplicações dos TPE.....	25
Tabela 5 - Denominação de cada grupo de variáveis utilizadas na impressão dos provetes de TPU .....	38
Tabela 6 - Dimensões dos provetes do tipo IV segundo a norma ASTM D638 – 14.....	45
Tabela 7 – Designação e características, incluindo as dimensões reais, dos provetes de TPU impressos. ....	46
Tabela 8 - Resultados das temperaturas obtidos pelo DSC .....	59

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## **LISTA DE ACRÓNIMOS**

ABS: “Acrylonitrile-Butadiene-Styrene”.

ASTM: “American Society for Testing Materials”.

CAD: “Computer-Aided Design”.

COPE: “Copolyester elastomer”.

DIC: “Digital Image Correlation”.

DSC: “Differential Scanning Calorimetry”.

FDM: “Fused Deposition Modeling”.

PETG: “Polyethylene terephthalate glycol”.

PLA: “Polylactic acid”.

PVC: “Polyvinyl chloride”.

STL: “Standard Triangulation Language”, “Standard Tessellation Language”.

TPE: “Thermoplastic Elastomers”.

TPE-A: “Thermoplastic Polyether Block Amides (TPE-A)”.

TPE-S: “Styrenic Block Copolymers”

TPO: “Thermoplastic Polyolefin”.

TPU: “Thermoplastic Polyurethane”.

TPV: “Thermoplastic Vulcanizates”.

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

D – Comprimento entre hastes

LO – Comprimento total

W – Largura do “pescoço”

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tf – Temperatura de fusão

Cp – Capacidade térmica

## **CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO DO TRABALHO**

### **1.1 Apresentação do Tema**

O desenvolvimento das tecnologias de fabrico aditivo, tanto no contexto industrial como no doméstico, permitiu o fabrico de novos produtos de forma rápida e acessível. Uma dessas tecnologias é o processo de fabrico aditivo de Moldação por Deposição de Filamento Fundido (*Fused Deposition Modelling* - FDM). Esta tecnologia permite o fabrico de componentes com diferentes polímeros com diferentes características. O presente estudo focou-se na análise de um elastómero com potencial para várias aplicações em ramos da indústria como saúde, engenharia aeroespacial e automotiva, calçado.

Para a sua aplicação em peças, componentes mecânicos, estruturas e produtos é necessário compreender de que forma o comportamento mecânico da peça pode ser condicionado pelos parâmetros de produção da mesma.

### **1.2 Objetivos**

Esta tese foca-se na caracterização de um elastómero termoplástico conformado pelo processo FDM e tem como objetivo contribuir para um aprofundamento do conhecimento acerca dos elastómeros termoplásticos com principal atenção a um filamento de poliuretano termoplástico TPU biocompatível. Para melhor estudar futuras e novas aplicações de TPU produzidos por FDM, é necessário caracterizar o seu comportamento mecânico. É também importante analisar as diferenças de comportamento de material conformado com diferentes temperaturas e ângulos de deposição face às características do filamento de TPU utilizado. Para além destes dois parâmetros, foi tido também em atenção os parâmetros da velocidade de extrusão e o multiplicador de extrusão, porque influenciam consideravelmente o comportamento mecânico do material, como vai ser discutido no capítulo 3. Procurou-se sempre correlacionar os resultados experimentais com os parâmetros de fabrico. O desenvolvimento da metodologia experimental e dimensionamento dos provetes requereu o estudo bibliográfico das diversas normas disponíveis e de publicações científicas.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

O presente documento irá iniciar com a revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2. A revisão tem como foco inicial a descrição do processo FDM, dos elastómeros termoplásticos e das suas características e de como estes serão usados no processo FDM. Posteriormente são descritos os elastómeros termoplásticos mais aplicados no mercado.

No Capítulo 3 serão descritos os métodos experimentais e fabricação a partir das principais funções e características da impressora 3D, com o fim de determinar os parâmetros mais adequados para garantir impressões de boa qualidade de amostra. O software utilizado para construir e imprimir as amostras é abordado, seguido de preparação. Serão posteriormente descritos os equipamentos utilizados para a caracterização do TPU, tanto mecanicamente (máquina eletromecânica) como termicamente (calorimetria diferencial de varrimento – DSC) e microscopicamente (microscópio ótico). Por fim neste capítulo é descrito especificamente o ensaio de tração, apresentando os estudos realizados com os provetes seguindo determinados parâmetros, demonstrando quais são as suas principais características. Importa salientar que numa fase inicial foram realizados diferentes testes para ajustar a máquina aos parâmetros adequados.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos pelos diferentes métodos experimentais apresentados. A análise dos resultados começa pelos gráficos dos ensaios de tração, explicando os valores obtidos. Posteriormente são apresentados os resultados obtidos pelo ensaio de calorimetria diferencial de varrimento e depois as imagens microscópicas. Todos os resultados são analisados em detalhe.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões obtidas dos diferentes ensaios e correlacionam-se os resultados obtidos com os parâmetros de fabrico. Por fim, no capítulo 6 apresenta-se possíveis perspectivas de trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 2 – PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POR FDM**

O mundo do fabrico aditivo (conhecido popularmente como impressão 3D) tem crescido industrialmente devido às suas vantagens tecnológicas em relação aos métodos convencionais. Dentro das diversas vantagens sobressaem a maior liberdade de *design*, personalização, e prototipagem rápida. Nos dias de hoje, a impressão 3D permite produzir estruturas complexas num período mais curto e com uma clara redução no desperdício de material.

Entre os diversos materiais utilizados para impressão 3D, os polímeros tornaram-se o centro de interesse para uma série de aplicações. O baixo custo, a sua versatilidade e as diferentes propriedades que podem ser alcançadas com polímeros tornaram-nos os materiais mais aplicados em fabrico aditivo.

Um exemplo das capacidades e vantagens dos recentes métodos de fabrico aditivo é facilmente reconhecível através da tecnologia mais popular FDM (Fused Deposition Modelling). FDM apresenta já um reduzido e competitivo custo de fabrico e equipamento, capacidade de produzir peças com boas propriedades mecânicas e elevada gama de materiais disponíveis. (Zahn, 2020). Outro exemplo, é a capacidade de imprimir uma peça 3D complexa num tempo viável, reduzindo os prazos de entrega e acelerando o processo de criação de protótipos. O processo FDM permite imprimir peças de variadas dimensões, as mais comuns têm um tamanho de 200 x 200 x 200 mm, enquanto as industriais podem chegar aos 12190 x 4570 x 1520 mm. O design facilmente escalável das impressoras FDM garante um rácio de baixo custo por tamanho. (Vincente, 2023)

Apesar das diferentes variações de tecnologia do processo FDM para diferentes materiais, a maioria são dedicados ao uso de polímeros termoplásticos (León, 2019). Termoplásticos à base de ABS e PLA têm sido os principais materiais sujeitos a investigação desde o advento da tecnologia FDM (Bakur, 2021). A maior parte da pesquisa na literatura concentrou-se assim no comportamento mecânico de provetes e peças produzidas com base em todas as presentes varáveis de fabrico FDM, como a relação entre parâmetros de impressão (altura da camada, percentagem de preenchimento, orientação de impressão, temperatura da cama e bocal de extrusão, ou padrão) (Panes, 2018) (Văleana, 2020).

Para além dos termoplásticos mencionados, existem também elastómeros termoplásticos aptos para impressão 3D, principalmente no processo FDM. Existe um grande interesse em estudar os referidos elastómeros devido à sua capacidade de deformação elástica e de absorção de energia e amortecimento

Esta tese pretende assim contribuir para aprofundar os conhecimentos relativos ao processo FDM aplicado aos elastómeros termoplásticos.

## **2.1 Modelagem por Fusão e Deposição**

### **2.1.1 História**

Os primórdios do processo FDM começaram em 1988, quando Scott Crump concluiu o desenvolvimento de um sistema de impressão que cria modelos tridimensionais através de um processo de extrusão. Em 1992 foi criada a primeira patente para o processo FDM nos Estados Unidos. No mesmo ano, a empresa Stratasys iniciou a comercialização do seu primeiro modelo denominado de 3D MODELER (Stratasys, 2002). Nos anos que se seguiram, foram desenvolvidas diferentes máquinas como a FDM 1600, FDM 1650, FDM 2000 e FDM 8000. Em 1999 foi lançada a máquina FDM 3000 com o sistema de suportes WaterWorks. Este sistema melhorou o processo de remoção dos suportes da peça que passou a ser possível devido à imersão da peça numa solução aquosa. O suporte é dissolvido nessa solução permitindo a obtenção de peças com melhor acabamento superficial. Dos anos 2000 até os dias de hoje muitas empresas surgiram e começaram a produzir máquinas para o processo FDM.

### **2.1.2 O processo FDM**

A modelagem de deposição fundida, ou FDM é um processo pelo qual um material termoplástico é extrudido em camadas para criar um objeto 3D. Neste processo, o *design* do produto é primeiramente modelado num *software* de design auxiliado por computador (CAD). A partir de um modelo sólido, o projeto é exportado para o formato de arquivo STL. Este arquivo representa um sólido através de uma malha, que é mapeada por meio de coordenadas. Quanto maior for o refinamento da malha, mais precisa será a descrição geométrica do componente modelado e maior será o arquivo STL. O arquivo é exportado para um *software* denominado de ‘slicer’. Neste *software* o modelo facetado é então cortado em camadas horizontais com determinada espessura.

Após definir diversos parâmetros de impressão como a velocidade de extrusão, a temperatura de extrusão, o preenchimento, etc, é gerado o código gcode que será exportado para a máquina de impressão. Durante este processo, o material de partida encontra-se geralmente na forma de um filamento (Upcraft, 2003). Através de um bocal de extrusão com temperatura controlada, cada camada é fundida e depositada na placa de construção na forma de fibras (Figura 1).

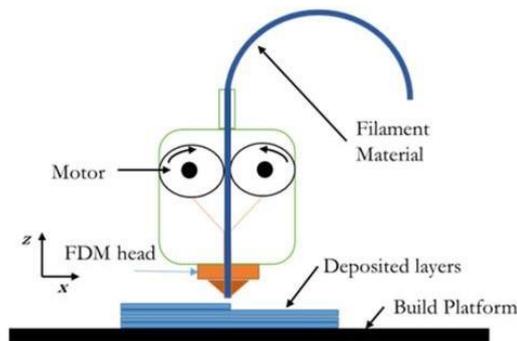


Figura 1 – Processo de Modelagem por Fusão e Deposição. (Chaudhry, 2020)

O processo FDM é capaz de produzir peças com características únicas. A forma como o material é depositado pode levar a um comportamento anisotrópico devido às diferentes orientações da linha de extrusão e direção de impressão. A qualidade geral e o desempenho de uma peça impressa em 3D também são assim afetados pelos parâmetros de construção pré-definidos, ou seja, direção de impressão (ângulo *raster*), percentagem de preenchimento e espessura da camada (Figura 2). (Chaudhry, 2020)

Podemos assumir que uma peça 3D acabada tem a forma geométrica de um composto laminado empilhado verticalmente com uma rede de fibras e espaços vazios. A união entre fibras adjacentes é obtida por soldagem por difusão termicamente acionada (Chaudhry, 2020). A resistência geral da ligação é significativamente afetada pela temperatura envolvente e pelas variações das condições de convecção no interior da peça (Sun, 2008).

Durante a fabricação por FDM, a peça é suscetível à deformação devido a tensões residuais causadas por ciclos de aquecimento e arrefecimento rápidos e desiguais. Esta contração e a expansão localizada não só afetam o desempenho mecânico de uma peça, mas também causam distorções durante o processamento (Zhang, 2008).

A deformação induzida por tensão residual depende do comprimento da secção de empilhamento (Wang, 2007). No caso dos elastómeros, podem variar de frágeis e vítreos a uma taxa de deformação elevada e a uma temperatura baixa, a elásticos e fluidos a uma taxa de deformação baixa e a uma temperatura elevada.

A estrutura molecular complexa e emaranhada dos elastómeros interage com a imposição de carga de uma forma complexa e sensível à velocidade de aplicação de carga. À medida que a indústria da impressão 3D passa da prototipagem rápida para o fabrico rápido, é essencial caracterizar e compreender o efeito dos parâmetros do processo em peças sujeitas a diferentes condições de carga, de modo a manter a integridade e o desempenho globais do sistema.

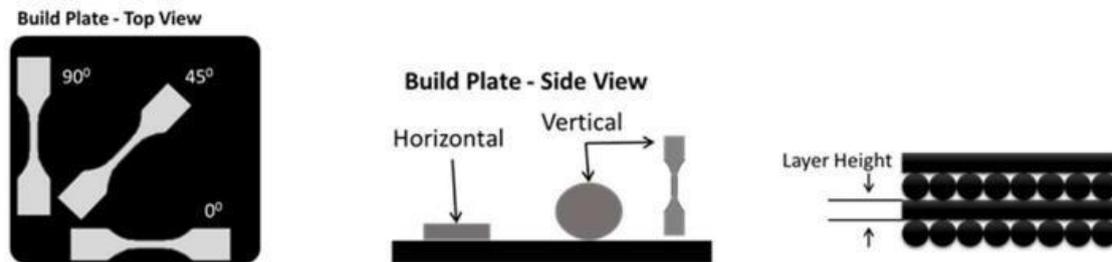


Figura 2 - Amostra da orientação das fibras e altura de cada camada. (Chaudhry, 2020)

### 2.1.3 Parâmetros do Processo FDM

Para garantir determinadas características das peças impressas, é necessário seleccionar corretamente os parâmetros de fabricação para controlar os parâmetros que afetam essas características e garantir a qualidade das peças. Para parâmetros FDM, relacionados à direção de construção, taxa de deposição, temperatura da câmara de construção, temperatura de extrusão, temperatura da plataforma de construção, etc., e alguns parâmetros relacionados à direção, como: espessura da camada, enchimento, orientação da peça, ângulo de deposição, etc. Alguns dos principais parâmetros de fabricação do FDM são descritos abaixo. A influência destes parâmetros na resposta mecânica e térmica dos produtos resultantes também é explicada.

- **Temperatura de Extrusão**

A temperatura de extrusão refere-se à temperatura de aquecimento do filamento de material numa unidade de aquecimento posicionada antes da extrusão (Dey, 2019). A viscosidade do material fundido que sai do bocal, é controlada pela temperatura de extrusão. Com o aumento da temperatura de extrusão, a viscosidade do material fundido diminui. Isso permite que o material flua mais facilmente através da cabeça da impressão (Figura 3). A aplicação de temperaturas demasiado altas, em alguns polímeros pode resultar na degradação rápida e deixa alguns resíduos dentro do bocal que poderão contaminar o material que está a ser extrudido (Gibson, 2015).

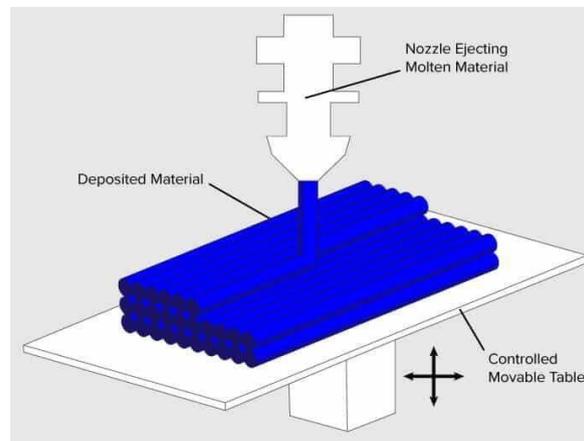


Figura 3 - Deposição de material no processo FDM. (Wickramasinghe, 2020)

- **Diâmetro do bocal**

O diâmetro do bocal corresponde ao diâmetro interno da abertura do bocal do extrusor. Tipicamente os bocais apresentam diâmetros entre 0,15 mm e 1,0 mm. Obviamente que um bocal maior vai extrudir mais material do que um bocal menor, o que vai permitir uma redução de tempo de construção da peça. Um bocal mais pequeno permite imprimir peças com maior detalhe.

- **Orientação de construção**

A orientação de construção é a orientação da peça impressa com referência ao sistema de coordenadas da impressora. A orientação da construção é um dos principais parâmetros do processo com significativo impacto na resistência mecânica, no efeito escada e no volume da formação de estruturas de suporte. (Das, 2017) (Angelo, 2020).

A importância deste parâmetro é explicada e reforçada neste capítulo em “Correlações de parâmetros”.

- **Espessura da camada**

A espessura da camada refere-se à espessura das camadas depositadas ao longo do eixo z (eixo vertical) da impressora FDM. A espessura da camada típica para FDM varia de 0,05 a 0,4 mm (Bikas, 2019). Geralmente, é menor que o diâmetro do bocal da cabeça de impressão. A espessura mínima possível da camada da impressora FDM é chamada de resolução de impressão no eixo z, ou resolução vertical. A espessura da camada afeta diretamente a qualidade da superfície e o tempo de construção da peça impressa. Com a redução na espessura da camada, o efeito da escada é minimizado resultando numa melhor qualidade superficial, enquanto o tempo de construção aumenta (Dey, 2019). Além disso, a construção por camadas com menor espessura melhora a precisão do modelo CAD que é feito pelo *software Slicer* resultando numa redução de possíveis espaços vazios e lacunas como apresentado na Figura 4. (Bikas, 2019).



Figura 4 - Representação gráfica da espessura de um provete no *software* PrusaSlicer.

- **Multiplicador de extrusão**

O multiplicador de extrusão é um parâmetro em rácio utilizado no *software* PrusaSlicer que tem como função ajustar o caudal de extrusão. Neste trabalho foi utilizado o valor 1,4 que equivale a 140%, sendo 1 equivalente a 100%. Este parâmetro é útil porque varia a quantidade de filamento que é extrudido, podendo pequenas variações demonstrar efeitos visíveis. O multiplicador de extrusão influencia diretamente dois parâmetros muito importantes na impressão, são eles a largura de varrimento (*raster*) e o intervalo de ar. *Raster* é o varrimento causado pelo filamento quando é depositado.

➤ *Largura do Varrimento (raster)*

A largura do varrimento refere-se à largura do cordão depositado do bocal (Figura 5). Depende do diâmetro do bico de extrusão, da taxa de fluxo e da velocidade de impressão.

Observa-se que valores menores de largura de varrimento aumentam a resistência do material à tração (Popescu, 2018).

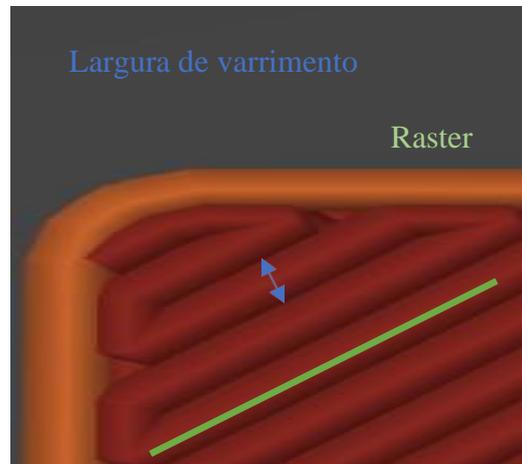


Figura 5 - Representação gráfica da largura de varrimento de um provete no *software* PrusaSlicer.

➤ *Intervalo de ar*

O intervalo de ar refere-se ao intervalo entre dois cordões adjacentes numa camada depositada. No software Slicer, geralmente três tipos de intervalos de ar podem ser especificados em uma camada: incluindo o espaço entre dois perímetros adjacentes; o espaço entre dois *rasters* internos adjacentes; e o perímetro entre os *rasters* externo e interno.

O valor do intervalo de ar pode ser positivo, zero ou negativo como apresentado na Figura 6. No caso de uma abertura de ar zero, os dois *rasters* adjacentes apenas se tocam. Uma folga de ar positivo significa que dois *rasters* adjacentes não se tocam, o que cria uma estrutura menos densa, tendo um tempo de construção mais rápido. Uma folga de ar negativo significa que dois *rasters* adjacentes se sobrepõem um ao outro, o que cria uma estrutura relativamente densa com um tempo de construção mais elevado. Geralmente para melhorar as propriedades mecânicas prefere-se um intervalo de ar negativo, (Popescu, 2018).

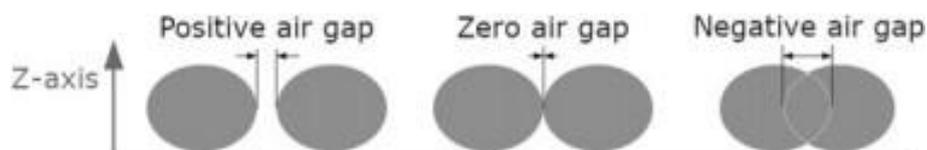


Figura 6 - Representação esquemática de dois cortes transversais adjacentes, mostrando diferentes condições de intervalo de ar. (Patel, 2021)

- **Ângulo de deposição do raster**

O ângulo de deposição refere-se ao ângulo entre o varrimento da deposição e o eixo  $x$  da plataforma de construção. Assim, o ângulo de deposição decide a direção do caminho da ferramenta em relação ao eixo  $x$  da impressora (Figura 7). Não deve ser confundido com a orientação de construção correspondente à condição de carregamento. A direção positiva para o ângulo de varrimento está no sentido anti-horário do eixo  $x$ .

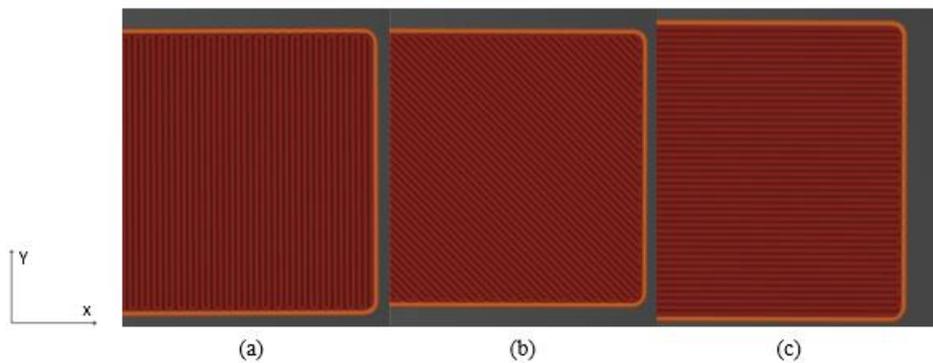


Figura 7 - Representação gráfica das diferentes orientações dos provetes no PrusaSlicer, (a) -  $90^\circ$ , (b) -  $45^\circ$  e (c) -  $0^\circ$ .

- **Invólucro e parâmetros associados**

O invólucro é a parede sólida externa superior e inferior geralmente impressas por camadas completamente preenchidas. Os contornos de cada camada criam um invólucro (shell) vertical. Os perímetros referem-se ao número de contornos em cada camada.

- **Preenchimento**

Para diminuir o tempo de construção do material, as peças FDM não são geralmente impressas totalmente sólidas. As peças são impressas com estruturas internas porosas que são denominadas de preenchimento. A geometria do preenchimento é referida como padrão de preenchimento. A seleção do padrão de preenchimento é geralmente feita com base no tempo de impressão e na resistência requerida do componente. Existe uma grande variedade de padrões de preenchimento disponíveis em vários *softwares*. Existem diferentes padrões: 2D (Figura 8a), 3D e tri-hexágono/estrelas (Figura 8b).

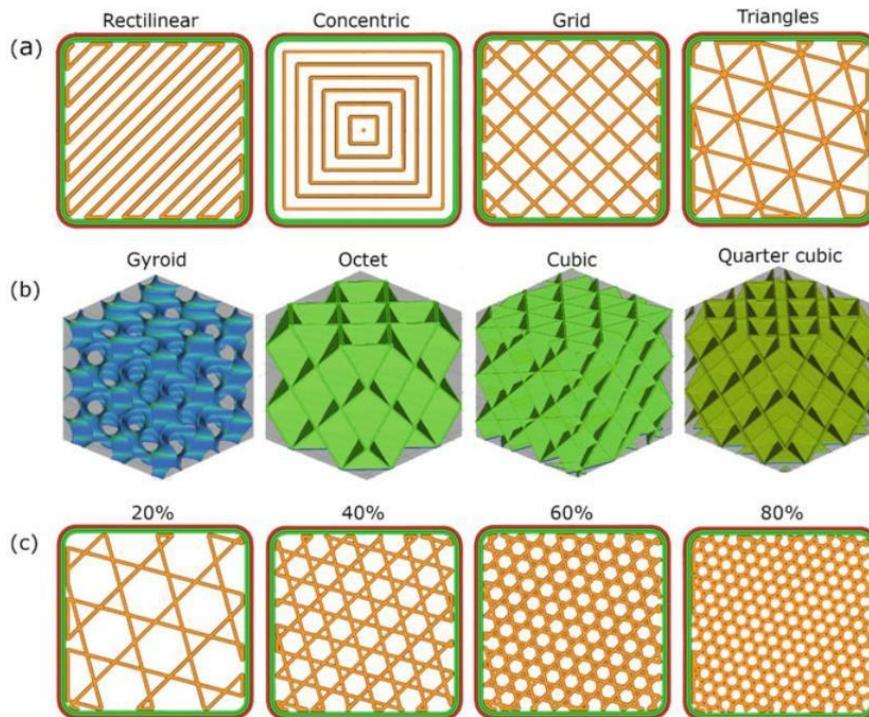


Figura 8 - Representação gráfica dos diferentes padrões de preenchimento, (a) – padrões 2D, (b) – padrões 3D e (c) – densidade de preenchimento tri-hexágono/estrelas. (Patel, 2021)

A densidade de preenchimento varia com a percentagem de volume de preenchimento da peça com material do filamento (Figura 8c). Pode variar de 0% (completamente oca) a 100% (completamente sólida). Maior densidade de preenchimento significa que há mais material, portanto, maior rigidez e peso.

- **Velocidade de impressão**

A velocidade de impressão refere-se à velocidade de deslocação da cabeça da impressão ao longo do plano XY enquanto está a extrudir. A velocidade típica de impressão para impressoras convencionais de FDM varia entre 10 e 80 mm/s.

A velocidade de impressão afeta o tempo de construção da peça impressa. Com o aumento da velocidade de impressão há um menor tempo de construção. Recomenda-se uma baixa velocidade de impressão para obter uma maior precisão de impressão, uma vez que uma velocidade mais elevada provoca um efeito dinâmico do sistema de acionamento, o que dá origem a um movimento brusco (Popescu, 2017). A velocidade é também condicionada pelo caudal volumétrico máximo de cabeça da extrusora. A velocidade máxima pode ser calculada utilizando a Eq. (1) (Gibson, 2015).

$$Velocidade\ máxima\ de\ impressão = \frac{Caudal\ volumétrico\ máximo}{altura\ da\ camada\ x\ largura\ de\ varrimento} \quad (1)$$

- **Temperatura do volume de construção**

A temperatura do volume de construção só pode ser mantida quando a impressora está protegida com invólucros. Os invólucros podem melhorar o desempenho de impressão, mantendo o pó e o vento fora e o calor dentro. Não tem sido feita muita investigação para analisar o efeito da temperatura do volume de construção nas peças impressas em FDM.

- **Temperatura da plataforma de construção**

A plataforma de construção é geralmente aquecida para melhorar a aderência à mesma da primeira camada da peça. De acordo com as recomendações, para alcançar a aderência ótima a temperatura da plataforma de construção deve ser mantida ligeiramente acima da temperatura de transição vítrea do material do filamento (Gutierrez, 2017).

- **Correlações de parâmetros**

As relações processamento-estrutura-propriedades em FDM são complexas, não lineares e mal compreendidas (Braconnier, 2020). A compreensão destas correlações tem um significado chave para padronizar o processo e maximizar a adaptação pela indústria (Dizon, 2018). Os diversos parâmetros do processo descritos influenciam variáveis importantes como: o tempo de construção, propriedades mecânicas, qualidade superficial e precisão dimensional da peça impressa de forma indireta ou direta. No entanto, nem todos os parâmetros do processo têm o mesmo impacto nas descritas variáveis. Devido à ainda indisponibilidade de normas para máquinas FDM, a avaliação comparativa dos resultados obtidos foi criada a partir de uma variedade de estudos de investigação sobre parâmetros de processo complexos. Por outras palavras, para o estado atual da investigação, generalizar os resultados obtidos a partir de várias investigações é quase impossível devido a correlações complexas entre parâmetros de processo (Popescu, 2018). Algumas correlações confirmadas pela maioria dos estudos estão apresentadas abaixo.

- A espessura das camadas, orientação de construção, ângulo de deposição, padrão de preenchimento, densidade de preenchimento e o intervalo de ar são os parâmetros-chave que têm o efeito mais significativo nas propriedades mecânicas das peças impressas no processo FDM (Popescu, 2018) (Braconnier, 2020) (Chaundry, 2015).
- A resistência à tração aumenta com o aumento da densidade de preenchimento e dos perímetros.
- A resistência à tração é máxima quando a direção do *raster* é paralela à direção da força aplicada (Popescu, 2018) (Rajpurohit, 2018). Isto pode ser conseguido por uma combinação adequada de orientação de construção e ângulo de deposição.

Assim embora o tempo de construção seja mínimo para camadas de maior espessura, baixa densidade de preenchimento, ângulo de deposição nulo e orientação de construção com estrutura de suporte mínima (Dey, 2019), a resultante resistência mecânica pode ficar abaixo do necessário.

#### **2.1.4 Defeitos em peças produzidas pelo processo FDM**

Como em qualquer processo de produção, em FDM podem aparecer diversos defeitos causados pela forma como se utiliza esta tecnologia. O conhecimento prévio de possíveis defeitos é importante para que as devidas medidas preventivas sejam tomadas com o objetivo de minimizar os efeitos causados. De seguida são descritos os defeitos mais comuns que podem acontecer no processo de FDM.

- **Defeitos nas superfícies devido ao efeito escada**

Este defeito é comum em peças, com superfícies curvas ou inclinadas. Devido ao método ser executado camada a camada, surgem pequenos degraus como pode ser visualizado no esquema da Figura 9.

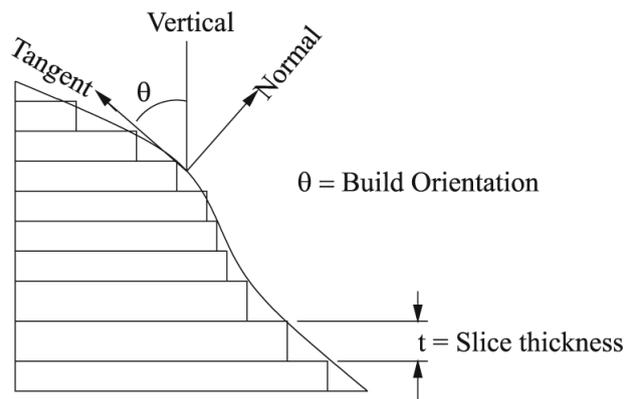


Figura 9 - Efeito escada numa superfície curva (Pandey, 2003)

- **Defeitos devido a malhas com o formato triangular das superfícies**

Estes defeitos ocorrem devido a uma aproximação da conversão de um modelo do formato padrão de um sistema CAD 3D para o formato STL que “triangulariza” as superfícies da peça. Assim as superfícies curvas são transformadas numa malha de elementos triangulares. A utilização de uma malha mais refinada é recomendada para minimizar defeitos (Foggiatto, 2005).

- **Irregularidades na superfície da base e na superfície superior**

Se a peça for construída sem o uso de camadas de apoio sobre a plataforma (base), as camadas vão apresentar marcas superficiais provenientes do contato com a plataforma. Uma escolha errada dos parâmetros das camadas de apoio pode levar à produção de uma superfície irregular na base da peça. As superfícies superiores apresentarão rugosidade devido à forma arredondada do *raster* extrudido (Foggiatto, 2005).

- **Vazios dentro dos Contornos**

As peças são construídas por camadas resultantes da extrusão do contorno seguido do preenchimento do seu interior (varredura). É possível que o extrusor não avance o suficiente sobre a linha de contorno antes de mudar de direção, criando regiões com zonas vazias (Foggiatto, 2005), como pode ser observado na Figura 10. Para corrigir essas falhas pode-se aumentar a velocidade de extrusão ou forçar uma maior sobreposição entre contorno e varredura.

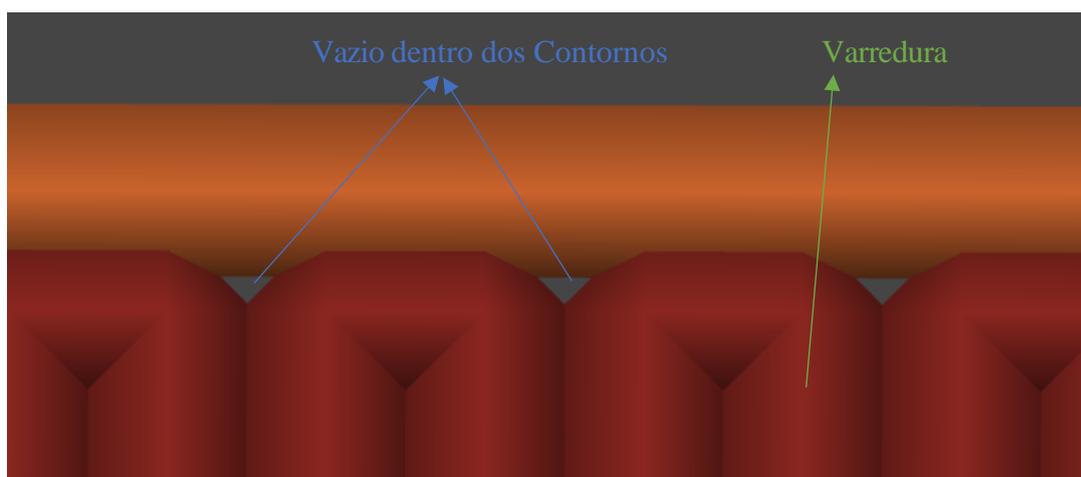


Figura 10 - Representação gráfica dos diferentes vazios num provete no PrusaSlicer.

- **Espaçamentos diferentes entre o *raster***

Dependendo da viscosidade do material do filamento o espaçamento entre o *raster* pode ser maior ou menor que o desejado. O material pode escoar em excesso invalidando o parâmetro especificado. Pode acontecer, também devido à tensão superficial do filamento, que duas trilhas adjacentes se juntam fazendo com que a terceira fileira pareça mais distante, ficando com um aspeto pouco uniforme provocando zonas com “over-extrusion” e “under-extrusion”. Para corrigir este defeito, deve-se ajustar o espaçamento para um valor que minimize este efeito. (Foggiatto, 2005)

- **Costura nas paredes**

O início da deposição quando feito sempre a partir do mesmo lugar pode gerar um efeito indesejável nas paredes da peça, semelhante a uma costura vertical. Para minimizar esse efeito, pode-se utilizar alguns parâmetros construtivos que reposicionem ou distribuam a costura em posições mais adequadas (Foggiatto, 2005). Os pontos de costura não afetam os ensaios de tração apresentados nesta tese.

- **Efeito sobre-extrusão (*over-extrusion*) e efeito sub-extrusão (*under-extrusion*)**

O efeito de sobre-extrusão acontece quando a impressora 3D extrude mais filamento do que era pretendido. Este fenómeno pode ser manifestado de diferentes maneiras.

O resultado mais comum é as camadas não ficarem homogêneas devido à acumulação de filamento extrudido, parecendo que o material está degradado, arruinando a estética da peça, como pode ser observado na Figura 11b. O excesso de filamento extrudido pode causar um excesso de pressão no extrusor que pode levar ao seu entupimento. (Hyvarinen, 2020)

O efeito sub-extrusão ocorre quando o extrusor não liberta filamento suficiente para completar uma camada. Este fenómeno provoca o aparecimento de lacunas e espaços vazios, como está apresentado na Figura 11a. Caso aja intervalos de ar, os *rasters* podem inclusivamente não se tocarem, como apresentado na Figura 6, no primeiro esquema (*positive air gap*), e assim a peça impressa será pouco coesa e com uma resistência reduzida.

A sub-extrusão também pode ser definida como uma falha de comunicação entre o *software* e o hardware em termos da quantidade de filamento que está a ser utilizada. Se a peça pesar menos do que o *software* projeta, existe uma sub-extrusão. Estes dois defeitos foram os que mais tiveram impacto na construção dos provetes neste trabalho.



Figura 11 - Exemplo típico de sub-extrusão (a) e sobre-extrusão (b). (www.3dsourced.com)

## 2.2 Elastómeros termoplásticos

Os elastómeros termoplásticos (TPE) são por definição materiais poliméricos pertencentes a um dos ramos da família dos elastómeros, mas, ao contrário das borrachas vulcanizadas, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos (ASTM, 1997), possuindo assim a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade da borracha vulcanizada.

Com estas características os elastómeros termoplásticos podem substituir os elastómeros convencionais em muitas aplicações, desde que possuam as propriedades requeridas para manter o desempenho em serviço, como a dureza e a deformação. A dureza dos elastómeros pode ser medida em *Shore A* e *Shore D*, e é determinada como um número de 0 a 100 nas escalas A ou D. Quanto mais elevado for o número, maior é a dureza. A letra “A” é utilizada para os materiais mais flexíveis e a letra “D” para os materiais mais rígidos. A maior parte dos TPE macios, com durezas inferiores a 90 Shore A, são verdadeiros elastómeros. Os que têm durezas superiores a 90 Shore A ou 38 Shore D normalmente não o são, mas apresentam um comportamento similar ao de um material termoplástico modificado para resistência ao impacto, sendo potencialmente atrativos para utilização em alguns componentes para a indústria automóvel (para-choques, comandos, frisos de vidros, juntas, etc.) (Lima, 2015)

### **2.2.1 História**

O desenvolvimento de polímeros termoplásticos com propriedades mais ou menos elásticas começou no início da década de 1930 com a invenção da plastificação do policloreto de vinila (PVC). Um grande avanço ocorreu com a descoberta da reação de poliadição de diisocianato básico em 1937 (Bayer, 1937), que foi aplicada pela primeira vez para produzir fibras de poliuretano e posteriormente para o desenvolvimento de alguns poliuretanos elastoméricos na empresa DuPont. O trabalho na referida empresa concentrou-se em fibras elásticas e levou à invenção de copoliésteres lineares elásticos, preparados pelo intercâmbio de éster fundido entre dois polímeros copolimerizados fundidos (MD). Este elastómero sintético apresentava maior resistência mecânica que a borracha natural vulcanizada e exibia uma rápida recuperação elástica. Foi usado para produzir fibras por extrusão a partir de soluções e pode ser considerado o primeiro elastómero termoplástico. Nos dias de hoje, os TPE são um dos polímeros mais versáteis do mercado atual, fazendo a ponte entre as propriedades de serviço dos elastómeros e as propriedades de processamento dos termoplásticos. Uma descrição das aplicações dos TPE na indústria é feita com maior detalhe no subcapítulo 2.2.6.

### 2.2.2 Fases estruturais dos TPE

A maioria dos TPE são essencialmente sistemas separados por fases. Normalmente, uma fase é rígida e sólida à temperatura ambiente e a outra é um elastômero. Frequentemente, as fases são ligadas quimicamente por polimerização em bloco ou enxerto. Em outros casos, uma dispersão fina das fases é aparentemente suficiente (Drobny, 2014). A fase rígida confere resistência mecânica aos TPE e representa as ligações cruzadas físicas (Figura 12). Sem ela, a fase de elastômero estaria livre para fluir sob tensão e o polímero seria praticamente inutilizável. Por outro lado, a fase elastomérica confere flexibilidade e elasticidade ao sistema.

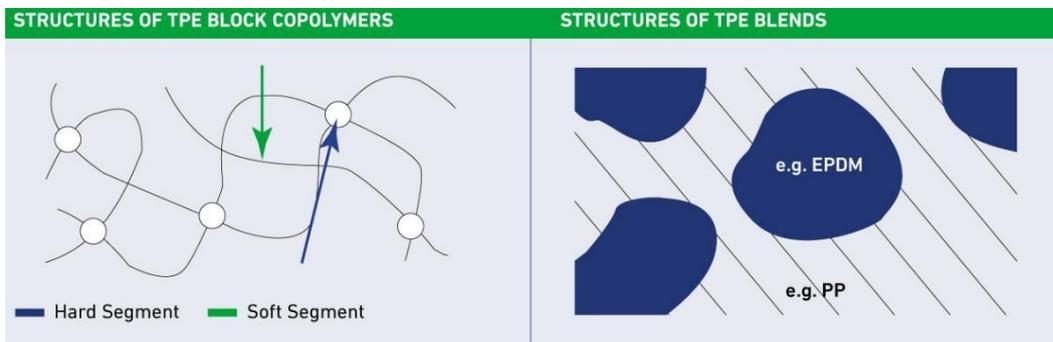


Figura 12 - Estrutura de duas morfologias de TPE (blocos e misturas “blends”). (Whelan, 2017)

Quando a fase rígida é fundida ou dissolvida num solvente, o material pode fluir e ser processado pelos respectivos métodos de processamento usuais. Após o arrefecimento ou evaporação do solvente, a fase rígida solidifica e o material recupera sua resistência e elasticidade. Os polímeros individuais que constituem as respectivas fases retêm a maioria de suas características, de modo que cada fase exibe a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) específica ou temperatura de fusão cristalina ( $T_f$ ). Essas duas temperaturas determinam os pontos nos quais o elastômero em particular passa por transições nas suas propriedades físicas. Um exemplo desta transição é apresentado na Figura 13, onde o módulo de rigidez à flexão de dois elastômeros termoplásticos diferentes é apresentado para uma ampla faixa de temperaturas.

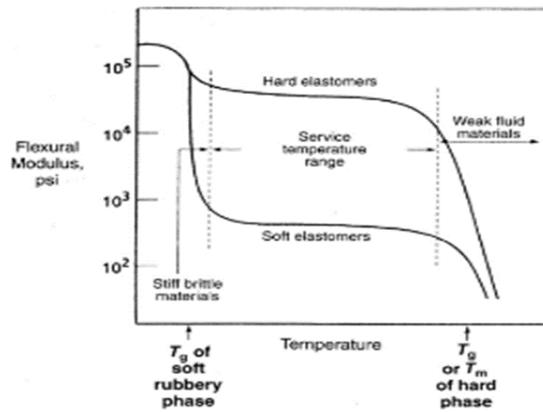


Figura 13 - Rigidez à flexão de elastómeros termoplásticos em função da temperatura. (Drobny, 2014)

### Existem três regiões distintas:

1. A temperaturas, abaixo da transição vítrea da fase elastomérica, onde as fases são rígidas, portanto o material é rígido e quebradiço.
2. Acima da T<sub>g</sub> da fase elastomérica o material amolece e é elástico, assemelhando-se a uma borracha vulcanizada convencional.
3. À medida que a temperatura aumenta, o módulo à flexão permanece relativamente constante (uma região conhecida como "plataforma de borracha") até ao ponto em que a fase dura amolece ou funde. Neste ponto (T<sub>f</sub>), o material torna-se um fluido viscoso.

### 2.2.3 Comportamento mecânico dos TPE

Com os novos avanços no desenvolvimento de filamentos termoplásticos, tornou-se possível a produção de componentes elastoméricos utilizando a tecnologia FDM. As propriedades mecânicas únicas dos elastómeros em conjunto com as diversas possibilidades de design permitidas pelo fabrico aditivo, oferecem novas oportunidades para desenvolver peças estruturais com um comportamento mecânico específico.

Compreender o comportamento mecânico dos elastómeros produzidos com FDM é essencial para garantir a operação fiável das peças impressas. Os elastómeros são conhecidos por apresentarem um comportamento elástico superior à generalidade dos polímeros demonstrando uma deformação na rotura, acima dos 100%. A capacidade de um polímero resistir a determinadas solicitações mecânicas sem fraturar é uma característica importante em muitas aplicações de índole estrutural. A resistência ao impacto pode ser importante do ponto de vista de engenharia, dependendo não só da tenacidade, mas também da geometria, modo de carregamento e condições ambientais. (Branco, 2011) Para um material elástico, a curva tensão-deformação é a mesma para o processo de carga e descarga. Na Figura 14, é apresentado o comportamento típico de um material elastomérico sob uma carga de tração uniaxial.

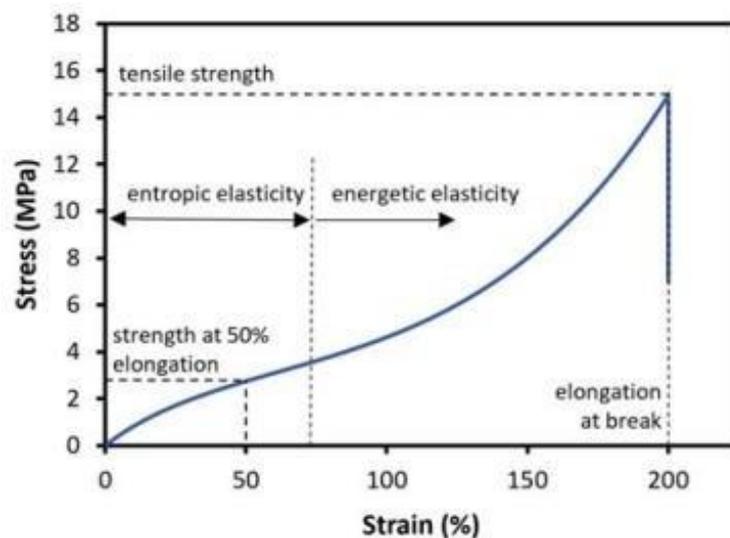


Figura 14 - Curva tensão-deformação de um elastómero sobre tensão uniaxial. (Davim, 2021)

A curva tensão-deformação da Figura 14 apresenta um comportamento não linear e suave, sem transição aparente entre deformação elástica e plástica. Por outro lado, a curva possui um ponto de inflexão que define a transição da elasticidade entrópica para a elasticidade energética. Podem-se usar linhas secantes ou tangentes para definir o módulo de elasticidade para deformações relativamente pequenas. Outros parâmetros importantes são as tensões em determinados níveis de deformação (como 50% e 100%), a resistência à tração (no ponto de falha) e alongamento na falha. (Davim, 2021)

A curva característica tensão-deformação de um TPE mais duro (dureza superior a 38 shore D) tem um ponto de cedência mais pronunciado, enquanto para TPE menos duros a curva aproxima-se da curva de um elastômero, Figura 15.

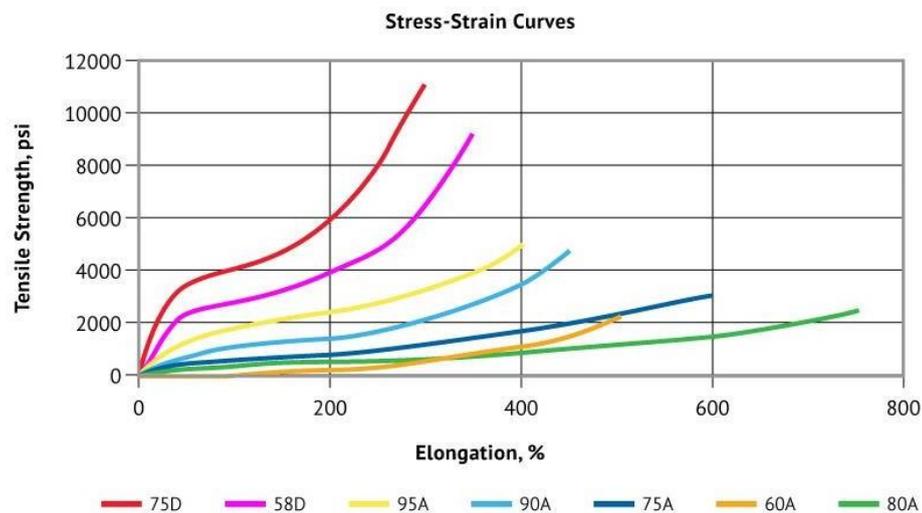


Figura 15 - Curvas de tensão-deformação para TPE com diferentes durezas. (MOLDED DIMENSIONS GROUP, 2023)

O comportamento tensão-deformação dos elastómeros é dependente da taxa de deformação e da temperatura, tornando a análise ainda mais complicada.

Os elastómeros apresentam uma resposta mecânica dependente do tempo devido às suas características viscoelásticas. Os modelos viscoelásticos lineares (LVM), consideram esta resposta como uma combinação de um sólido elástico e de um fluido viscoso.

A temperatura irá afetar diretamente a fase estrutural dos elastómeros e conseqüentemente a sua resposta mecânica.

## 2.2.4 Classificação dos TPE

Os TPE atualmente aplicados podem ser classificados nos grupos a seguir apresentados:

### 1. Copolímeros em bloco

Estes TPE são formados através da polimerização de um monómero termoplástico (representado a preto na Figura 16), com um monómero elastomérico (representado a branco na Figura 16). Morfologicamente são constituídos por uma fase rígida e outra flexível, termodinamicamente imiscíveis. Os segmentos rígidos são as zonas da estrutura termicamente reversíveis, inseridos numa matriz flexível.

Para temperaturas abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ), os segmentos do material termoplástico agrupam-se dentro da fase elastomérica, formando uma estrutura interconectada, similar a uma estrutura vulcanizada. Para temperaturas acima de  $T_f$ , os domínios rígidos perdem a sua resistência, resultando num material fundido e viscoso, apto a ser processado. (Lima, 2015)



Figura 16 - Copolímero em bloco. (Processamento dos polímeros, 2023)

Os copolímeros em bloco subdividem-se em vários tipos, designadamente:

-Termoplásticos elastoméricos à base de estireno (TPE-S), que têm como características principais a dureza e aderência. Apropriados para aplicações com temperaturas de serviço inferiores a  $70^{\circ}\text{C}$ , baixa resistência a hidrocarbonetos e de baixa solicitação mecânica. Os polímeros resultam da combinação de monómeros como o estireno, butadieno, etileno-butadieno e isopreno, destacando-se o estireno/butadieno/estireno (SBS) ou o estireno/ etileno-butadieno/estireno (SEBS).

- Termoplásticos elastoméricos à base de poliéster (TPE-E), que exibem boas propriedades mecânicas até temperaturas na ordem dos 160°C, resistência a óleos e gorduras, assim como elevada polaridade.

-Termoplásticos elastoméricos à base de poliamidas (TPE-A). Podem ser comparados aos dois grupos anteriores relativamente às suas propriedades mecânicas. São constituídos por segmentos rígidos (poliamida) e flexíveis (poliéter, poliéster ou polieterester). Apresentam boa estabilidade a temperaturas elevadas (até 170°C) e flexibilidade a baixas temperaturas (-40°C).

-Copolímeros de poliéster (COPE) que possuem na sua estrutura, de forma alternada, segmentos rígidos e flexíveis. A ligação funcional entre os segmentos é feita pelos ésteres, sendo dentro dos segmentos feita quer pelos ésteres como pelo éter. Caracterizam-se por excelente resistência ao impacto, elevada elasticidade a elevadas temperaturas, elevada resistência à fadiga e fluência reduzida.

Não são apropriados para serem utilizados em contacto com ácidos e bases na forma concentrada, particularmente a elevadas temperaturas. (Lima, 2015)

-Termoplásticos à base de poliuretano (TPE-U ou TPU), que são o tipo de copolímeros de TPE aplicados no presente trabalho. Estes termoplásticos têm boas propriedades mecânicas, entre elas, elevada resistência ao desgaste. No subcapítulo 2.3.3 são apresentados de forma mais aprofundada as propriedades destes elastómeros termoplásticos.

Considerando uma variedade tão grande de materiais, fica claro que as propriedades dos TPE estarão dentro de um leque grande, de borracha muito macia a rígida e resistente, ponto em que se aproximam da fronteira mal definida entre elastómeros e termoplásticos flexíveis (Drobny, 2014).

## 2. Ligas TPE

As ligas TPE são constituídas por uma fase elastomérica dispersa numa fase termoplástica de natureza olefínica. Estas duas fases devem ser relativamente compatíveis. A fase termoplástica deve ser contínua e a elastomérica normalmente descontínua. Assim, a temperatura de fusão da liga é essencialmente dependente do valor da temperatura de fusão da fase contínua termoplástica. Podem ser divididas em 3 tipos diferentes:

- Termoplástico elastomérico olefínico (TPO) com uma fase elastomérica não reticulada ou praticamente inexistente.

- Termoplástico elastomérico olefínico vulcanizado (TPV) com uma fase elastomérica reticulada (por exemplo EPDM)

- Super TPV: ligas com um termoplástico de engenharia como a poliamida, com um silicone ou elastómero de base acrílica de alto desempenho.

A tabela 1 apresenta a fase borracha e a fase rígida dos diferentes elastómeros termoplásticos. A fase borracha é onde normalmente se encontra a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), enquanto na fase rígida, observa-se a temperatura de fusão ( $T_f$ ).

Tabela 1 – Temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina dos principais tipos de TPE.

Tipo de Elastómero Termoplástico	Macio, Fase Borracha, $T_g$ , °C	Fase Rígida, $T_g$ ou $T_f$ , °C
<b>Copolímeros de Bloco Estirénico</b>		
S-B-S	-90	95 ( $T_g$ )
S-I-S	-60	95 ( $T_g$ )
S-EB-S	-55	95 ( $T_g$ ) e 165 ( $T_f$ )
<b>Copolímeros Multibloco</b>		
Elastómeros de poliuretano	-40 a -60	190 ( $T_f$ )
Elastómeros de poliéster	-40	185 a 120 ( $T_f$ )
Elastómeros de poliamida	-40 a -60	220 a 275 ( $T_f$ )
Polietileno	-50	70 ( $T_f$ )
Poli(étermida) - polissiloxano	-60	225 ( $T_g$ )
<b>Polímero rígido - combinações de elastómeros</b>		
Polipropileno - borracha de hidrocarboneto	-60	165 ( $T_f$ )
Polipropileno - borracha de nitreto	-40	165 ( $T_f$ )
PVC -(borracha nitrílica + DOP)	-30	80 ( $T_g$ ) e 210 ( $T_f$ )

### 2.2.5 Vantagens e desvantagens dos Elastómeros termoplásticos

A escolha dum elastómero termoplástico como material de estudo neste trabalho, deve-se ao facto de este apresentar características de ambos os termoplásticos e borrachas vulcanizadas, pois, conforme a explicação apresentada anteriormente, os elastómeros termoplásticos demonstram mais vantagens que os termoplásticos e borrachas vulcanizadas. Esta afirmação pode ser confirmada na observação das tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos TPE relativamente aos termoplásticos. (Elastómeros Termoplásticos, 2023)

<b>Elastómeros Termoplásticos vs. Termoplásticos</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Melhor resistência a temperaturas baixas;</li> <li>- Melhor resistência ao impacto;</li> <li>- Peças menos ruidosas;</li> <li>- Peças macias ao tato;</li> <li>- Projeto de peças de variada dureza;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Custos do polímero eventualmente mais elevados;</li> <li>- Tensão de rotura mais baixa;</li> </ul>

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens dos TPE relativamente à borracha vulcanizada. (Elastómeros Termoplásticos, 2023)

<b>Elastómeros Termoplásticos vs. Borracha Vulcanizada</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ciclos de produção mais curtos;</li> <li>- Eliminação de desperdícios;</li> <li>- Menor número de peças defeituosas;</li> <li>- Maior flexibilidade no projeto;</li> <li>- Condições de processamento mais amplas;</li> <li>- Peças 100% recicláveis;</li> <li>- Gastos energéticos mais baixos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limitada resistência aos óleos e ao calor;</li> <li>- Tensão de rotura mais baixa;</li> <li>- Custos do polímero eventualmente mais elevados;</li> <li>- Especificações de propriedades sem margem de manobra;</li> </ul>

### 2.2.6 Aplicações dos TPE

Segundo as previsões do mercado, a procura global de materiais TPE continua a aumentar, principalmente na região Ásia-pacífico, onde duas economias emergentes, China e Índia, tornaram-se centros de produção anual. A procura no mercado de TPE é impulsionada em grande parte pela indústria automóvel. As tecnologias de TPE oferecem uma vasta gama de propriedades mecânicas que tornaram possível, o seu desenvolvimento e utilização em todos os sectores do mercado conduzindo a uma vasta gama de aplicações comprovadas. Estas aplicações estão representadas na tabela 4 (Whelan, 2017).

Tabela 4 - Aplicações dos TPE

<b>Mercado</b>	<b>Aplicações de TPE</b>
<b>Automóvel</b>	- Conduções de ar - Vedantes e juntas - Tapetes e componentes interiores
<b>Construção</b>	- Coberturas - Vedantes de vidro - Vedações de tubagem
<b>Industrial</b>	- Fios e cabos - Ferramentas elétricas - Mangueiras e tubagens
<b>Consumidor</b>	- Brinquedos - Equipamento de cozinha - Recipientes para bebidas
<b>Médico</b>	- Máscaras - Tubos intravenosos - Pontas de seringa
<b>Eletrónico</b>	- Componentes de telemóveis - Cabos
<b>Desportivo</b>	- Barbatanas e óculos de natação - Skates - Bastões de esqui

## 2.3 Poliuretano termoplástico (TPU)

### 2.3.1 Definição

O poliuretano termoplástico (TPU), pertencente aos copolímeros em bloco de TPE, é um material polimérico que possui elevada ductilidade, boa biocompatibilidade e excelente resistência à abrasão. Estas propriedades abrem caminho ao fabrico de peças funcionais em TPU para aplicações em vários domínios, como a engenharia aeroespacial, dispositivos médicos e equipamento desportivo. Os poliuretanos representam um grande segmento de polímeros utilizados em materiais de alto desempenho, como filmes, adesivos de revestimento, fibras e elastómeros. Eles são formados por uma simples reação de adição, mas como muitos compostos diferentes podem ser usados para produzir poliuretanos. O que abre a possibilidade de produzir materiais com propriedades sob medida. Elastómeros de poliuretano termoplástico (TPU) foram os primeiros materiais elastoméricos homogêneos que puderam ser processados por métodos comuns para o processamento de termoplásticos. O seu crescimento tem contribuído para o rápido crescimento geral dos elastómeros termoplásticos. (Drobny, 2014)

O crédito pela descoberta dos poliuretanos pertence ao grupo liderado por Otto Bayer no I.G. Farbenindustrie na Alemanha (agora conhecida como Bayer A.G.). O trabalho original concentrou-se na duplicação ou melhoria de fibras sintéticas de poliamida (Legge, 1987). O primeiro elastómero de poliuretano, apelidado de "I-Rubber", tinha propriedades muito fracas. O trabalho de desenvolvimento adicional levou a produtos com propriedades consideravelmente melhoradas. Os primeiros elastómeros de poliuretano consistiam em três componentes básicos:

- 1) um diol de alto peso molecular de poliéster ou poliéter;
- 2) um extensor de cadeia (água, diol de baixo peso molecular)
- 3) um diisocianato volumoso, como naftaleno-1, 5-diisocianato (NDI).

Estes elastómeros de poliuretano não eram termoplásticos verdadeiros, porque as temperaturas de fusão eram mais altas que a temperatura de decomposição das ligações de uretano. Hoje, está bem estabelecido que as propriedades elastoméricas dos TPUs são resultado da estrutura multibloco de sistemas separados por fases (Legge, 1987).

O segmento rígido é formado pela adição do extensor de cadeia, como o butadieno diol, ao isocianato (na maioria dos casos, o metileno difenil diisocianato (MDI)). O segmento flexível consiste nas cadeias flexíveis de poliéter ou poliéster que conectam os dois segmentos rígidos, como apresentado na Figura 17.

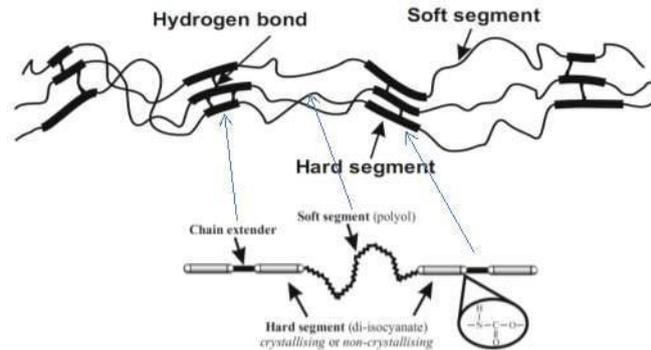


Figura 17 - Representação esquemática de um TPU. (Thermoplastic Polyurethanes Chemical Evaluation, 2019)

Os dois segmentos são incompatíveis à temperatura ambiente, o que resulta em separação de microfase. A força motriz para a separação é, até certo ponto, o desenvolvimento da cristalinidade nos segmentos rígidos. Fatores adicionais são a diferença nos pontos de fusão e a polaridade dos segmentos. Os segmentos rígidos têm um ponto de fusão e polaridade muito mais elevados que os segmentos flexíveis que aparentam ser muito menos polares e de baixo ponto de fusão. Quando o material é aquecido acima da temperatura de fusão dos segmentos rígidos, o polímero torna-se um material fundido homogêneo que pode ser processado por métodos comuns usados para plásticos, como a extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, etc. O arrefecimento da massa fundida resulta novamente na separação de fases devido à recuperação de segmentos rígidos e flexíveis, e o polímero apresenta então propriedades elásticas.

### **2.3.2 Elastómero termoplástico de poliuretano (TPU) no processo FDM**

O TPU é um material novo a ser usado no processo FDM para criar peças com elevada elasticidade. Ao imprimir peças com TPU utilizando uma impressora FDM, recomenda-se que o bocal de extrusão deve atingir uma temperatura entre 210 °C e 235 °C para fundir corretamente o filamento. A temperatura da plataforma (cama), deve variar entre os 40°C e os 60°C para garantir uma boa adesão do material e recomenda-se a utilização de uma ventoinha de arrefecimento.

Em relação à velocidade de impressão é recomendável não ultrapassar os 30mm/s para entupir continuamente o bocal da impressora. O ideal é manter uma velocidade entre 10mm/s e 30 mm/s, assim a probabilidade de ocorrer entupimentos, erros e impressões falhadas é muito menor. (Carlota, 2023)

É importante referir que é necessário fazer uma calibração correta da impressora 3D para garantir uma boa impressão com o TPU. Recomenda-se realizar alguns testes ao material para otimizar o processo e para depois iniciar impressões mais complexas.

### **2.3.3 Estrutura das cadeias poliméricas**

A estrutura das cadeias poliméricas de um sistema multifásico é um fator importante na determinação das propriedades finais do polímero. Em geral, as propriedades desejadas de um material podem ser obtidas através da variação controlada da morfologia. Por esta razão, um bom conhecimento da morfologia é essencial para a compreensão da relação entre estrutura e propriedades. Nos poliuretanos, tanto a fase flexível como a fase rígida podem ser amorfas ou parcialmente cristalinas. (Meckel, 1996)

A composição química e o peso molecular dos dióis de cadeia longa têm um efeito importante na extensão da separação de fases do TPU. A separação de fases é determinada pelo peso molecular dos dióis de cadeia longa; quanto maior for o seu peso molecular, melhor é a separação de fases (Walker, 1988).

### **2.3.4 Propriedades**

Como já foi referido, os TPU são materiais poliméricos a combinar a elasticidade da borracha com características termoplásticas. A proporção de segmentos rígidos (formados pelo diisocianato e pelo diol de cadeia curta) é o fator que determina a maioria das propriedades do material resultante, como a dureza, o módulo, a resistência ao rasgamento e a temperatura máxima de utilização.

A proporção de segmentos flexíveis determina as propriedades elásticas e de baixa temperatura. Com valores de módulo de Young que variam entre 5 e 2000 MPa (W, 1984), os TPU fazem a ponte entre elastômeros e termoplásticos. A rigidez de um determinado TPU pode ainda ser aumentada com cargas inorgânicas e orgânicas, especialmente fibras de vidro.

As propriedades dos TPU são as seguintes:

#### **Propriedades Mecânicas:**

As propriedades mecânicas, incluindo a rigidez, elasticidade, e a dureza dependem da proporção entre segmentos rígidos e flexíveis (Manap, 2020). As propriedades dos TPU são afetadas pela morfologia do domínio. Se o TPU tiver mais fases rígidas será mais rígido e terá uma maior resistência à tração, maior tensão de compressão. Agora se tiver mais fases flexíveis o resultante TPU terá uma maior capacidade de deformação (Jiang, 2022). De forma generalizada, os TPU apresentam uma elevada resistência à tração, à propagação de fissuras e à abrasão (Qi, 2004) e uma excelente biocompatibilidade, para além que como elastômero tem uma grande capacidade de deformação.

### **Propriedades térmicas:**

As temperaturas a que os TPU podem ser submetidos são dependentes dos seguintes fatores:

- Proporção de segmento rígido
- Tipo e quantidade de extensor de cadeia
- Tipo de diisocianato

Quanto mais rígido for o produto (mais isocianato e extensor de cadeia) mais elevada é a temperatura máxima de serviço. A maioria das alterações descritas aqui ocorre devido à alteração da morfologia (por exemplo, fusão dos segmentos duros) e estão relacionadas com a natureza termoplástica dos TPU.

### **Resistência Química:**

Em geral, os TPU são resistentes a óleos minerais puros, óleos diesel, massas lubrificantes bem como à gasolina e outros combustíveis de petróleo se não contiverem álcool. No entanto, as inclusões de alguns aditivos na formulação podem afetar negativamente a resistência química do mesmo. No tópico 2.3.4 serão abordados os outros materiais incorporados nas formulações de TPU como aditivos.

#### **2.3.5 Outros materiais usados**

Outros materiais amplamente utilizados na formulação dos poliuretanos termoplásticos são:

- Agentes desmoldantes - são úteis para tempos de ciclo rápidos e económicos. São derivados de ácidos gordos, silicões ou certos fluoro plásticos e adicionados em quantidades de 0,1% - 0,2 % (m/m)
- Antidegradantes, como carbodiimidas aromáticas - são adicionados aos TPU à base de poliéster para reduzir a sua degradação hidrolítica, em quantidades tipicamente de 1 a 2% (m/m). Os fenóis estericamente impedidos e certas aminas reduzem a degradação por calor e oxidação.

- Absorvedores de radiação ultravioleta (UV), como benzofenonas ou benzotriazóis - combinados com aminas estericamente impedidas (HALS) estabilizam os TPU contra a descoloração e degradação pela radiação UV (Adams, 2004).

- Cargas minerais, como carbonato de cálcio, talco e cargas de sílica - são adicionadas para melhor liberação na moldagem e na produção de filmes. Frequentemente atuam como agentes nucleantes (para promover a cristalização) ou produzem uma superfície áspera.

- Enchimentos de reforço (mica, fibras de vidro, fibras orgânicas) - são usados para reforçar mecanicamente os TPU.

- Lubrificantes, como grafite, sulfeto de molibdênio, micro pó de PTFE ou óleo de silicone - são usados para reduzir o coeficiente de atrito.

- Plastificantes - são usados para produzir graus macios de poliuretanos termoplásticos - são adicionados em quantidades até 30% (m/m) (Adams, 2004).

## **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são descritos os principais materiais, métodos e equipamentos utilizados no trabalho experimental, assim como o seu funcionamento. A primeira fase do trabalho experimental consistiu na montagem e testagem da impressora 3D para garantir que estava a funcionar corretamente. Assim, o capítulo começa por apresentar a impressora 3D utilizada, sendo efetuada uma descrição detalhada das principais características da mesma.

Posteriormente são descritos os principais parâmetros experimentais aplicados e estudados e as características geométricas dos provetes segundo as normas estabelecidas.

### **3.1 Equipamentos e máquinas**

Na realização do trabalho apresentado foram utilizados diferentes equipamentos. São de seguida descritos em detalhe os principais equipamentos.

#### **3.1.1 Impressora 3D**

Utilizou-se a impressora da marca Ender, modelo 3 S1, que se encontra no Instituto Universitário Atlântica. A referida impressora possui uma mesa aquecida, cuja temperatura pode ir até aos 100°C, e um volume de impressão de dimensões 220x220x270, eixo x, y e z respetivamente. A impressora de origem tem capacidade de imprimir os polímeros mais conhecidos, como PLA, PETG e ABS, e tem também capacidade de usar filamentos elastómeros termoplásticos tais como os TPU. A Ender modelo 3 S1 apresenta um sistema de nivelamento automático pré-instalado, CR Touch. O extrusor deste modelo de impressora é um “Sprite” Dual-gear Direct Extruder com uma alimentação de filamentos sem deslizamento, apresentando menos inércia e um posicionamento mais preciso, funciona bem na impressão de filamentos flexíveis como o TPU. A impressora consegue atingir uma velocidade de construção até 150mm/s, a temperatura do extrusor pode ir até aos 260 °C e a espessura da capa varia entre 0,1mm a 0,4 mm. A impressora é compatível com filamentos de 1,75 mm de diâmetro e apresenta um nível de precisão de impressão de 0,1 mm. Na Figura 18, apresentam-se todos os acessórios necessários para o funcionamento da impressora.

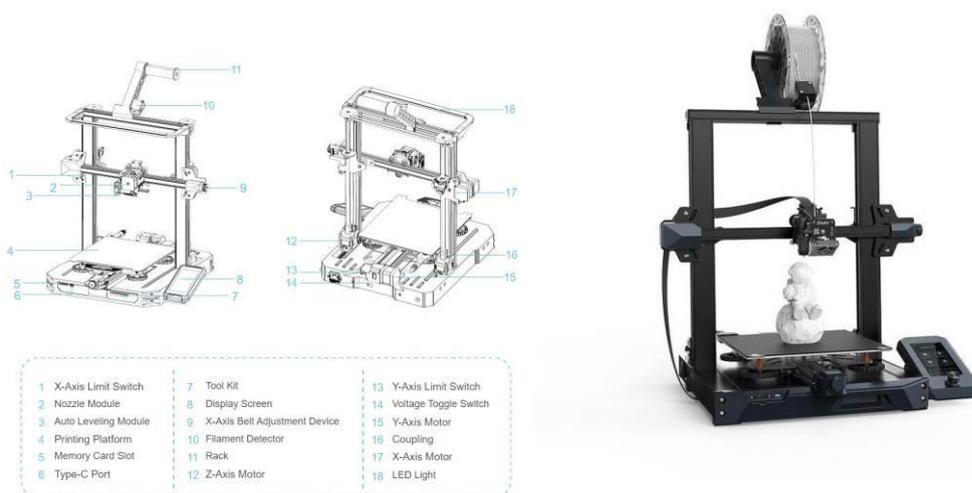


Figura 18 – Estrutura e fotografia da Impressora 3D Ender 3 S1. (Ender- 3 S1 Pro User Manual, 2023)

Os *softwares* utilizados na construção dos provetes foram o PrusaSlicer e o Solidworks. O PrusaSlicer é um *software* gratuito que permite “fatiar” (slice) uma peça por camadas. Este *software* gera um gcode a partir de arquivos CAD 3D (STL ou OBJ). O arquivo de gcode do objeto modelado em 3D, é enviado para a impressora 3D para a fabricação do objeto físico. O SolidWorks é um *software* de CAD 3D que cria formas tridimensionais a partir de operações geométricas elementares.

### 3.1.2 Máquina Eletromecânica

Durante a fase de caracterização dos elastómeros termoplásticos foi utilizada uma máquina eletromecânica presente na Atlântica – Instituto Universitário, existente no laboratório de caracterização de materiais no edifício Afonso Barros. Com o referido equipamento foi realizado o estudo da resposta elástica à tração.

Os ensaios de tração têm sido o método mais frequentemente utilizado para avaliar as propriedades dos elastómeros impressos. Os ensaios experimentais foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5966 (Figura 19).

Este equipamento permite aplicar cargas até 10 kN de força. O controlo e parâmetros de cada ensaio são definidos a partir do *software* Bluehill que permite definir o tipo de ensaio, e o tipo de controlo que se pretende durante o mesmo.

Permite ainda definir que tipo de gráfico e de valores se pretende visualizar no monitor durante o ensaio, bem como os valores que se pretende registar. O *software* permite ainda definir a frequência de aquisição de dados, ou seja, as frequências com estes valores são registados.



Figura 19 - Máquina Eletromecânica (Instituto Universitário Atlântica).

### 3.1.3 Máquina de calorimetria diferencial de varrimento – DSC

Para a realização do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento, foi utilizado o equipamento DSC131 da marca Setaram, como pode ser visto na Figura 20. Com este equipamento fez-se o estudo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e da temperatura de fusão ( $T_f$ ).

Este equipamento é capaz de atingir temperaturas de  $-170$  a  $700^\circ\text{C}$ , com um ótimo desempenho de aquecimento e arrefecimento. O equipamento permite a utilização de uma vasta gama de cadinhos, desde os normais de  $30\ \mu\text{l}$ , até cadinhos com uma capacidade de  $100\ \mu\text{l}$  para analisar amostras heterogéneas e para otimizar as medições de  $C_p$  (capacidade térmica). Os cadinhos de alta pressão oferecem uma resistência incomparável à alta pressão (até  $500\ \text{bar}$  /  $7\ 250\ \text{psi}$ ,  $600\ ^\circ\text{C}$ ) enquanto o próprio sensor DSC permanece à pressão atmosférica.



Figura 20 - Equipamento de calorimetria diferencial de varrimento Setaram DSC131.

### 3.1.4 Microscópio ótico

Para estudar de forma detalhada o TPU é importante observar os provetes impressos a nível microscópio, por forma a avaliar a morfologia e a qualidade da impressão. Para analisar a morfologia de todos os provetes impressos do TPU-95A, foi utilizado o microscópio ótico da marca OPTIKA modelo B-500MET com uma câmara da mesma marca, modelo 4083.13E acoplada (Figura 21). Todas as imagens microscópicas apresentadas nesta tese foram tiradas com recurso à referida câmara e depois transferidas para o computador com recurso a um chip que se encontra inserido na câmara.



Figura 21 - Microscópio ótico e câmara da marca OPTIKA, utilizados no presente trabalho.

## 3.2 Metodologia experimental

### 3.2.1 Seleção do material

A matéria-prima mais utilizada no processo FDM é um filamento sólido, geralmente feito de material termoplástico. Existe uma grande variedade de materiais por onde escolher e continuam a surgir regularmente novos materiais no mercado para a impressão 3D.

Os materiais de base estão disponíveis em todas as categorias conforme esquematizado na pirâmide apresentada na Figura 22, incluindo os termoplásticos de base, os de engenharia e os de alto desempenho. Como o material afeta diretamente as propriedades físicas e o comportamento de impressão da peça impressa, é importante considerar a seleção do material antes da modelação CAD.

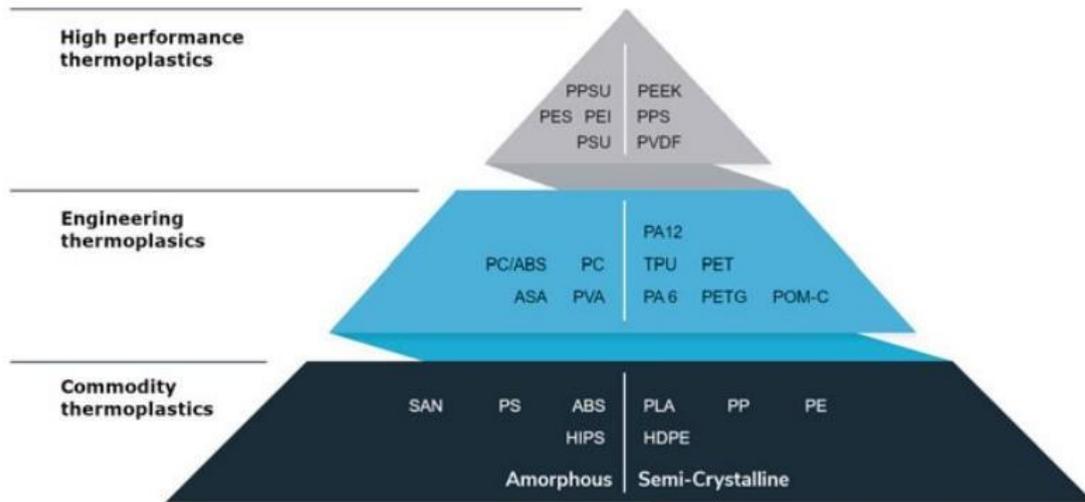


Figura 22 - Pirâmide de materiais termoplásticos para filamentos FDM. (Davim, 2021)

Na seleção do material ponderou-se a escolher um termoplástico de engenharia que fosse capaz de ter uma boa resistência ao impacto em combinação com uma boa resistência química, e tivesse um limite de elasticidade elevado. O TPU é a escolha mais indicada porque apresenta propriedades semelhantes às da borracha e consegue ser processado com uma certa facilidade pelo processo FDM. Para este trabalho, o material selecionado foi o TPU 95A Ultrafuse da empresa BASF (Figura 23) porque é fácil e rápido de imprimir, para além de possuir um elevado alongamento na rotura, uma grande aderência entre camadas, bem como uma grande resistência a produtos químicos utilizados industrialmente.



Figura 23 - TPU95A Ultrafuse.

### 3.2.2 Seleção dos parâmetros de estudo

A seleção de parâmetros de estudo, mais especificamente dos parâmetros de impressão deve ser realizada no início do processo pois os referidos parâmetros afetam não só as propriedades mecânicas e térmicas, mas também a qualidade superficial e a precisão dimensional das amostras.

Existem diferentes parâmetros como já anteriormente discutido em detalhe. Entre eles incluem-se as variáveis geométricas, tais como a percentagem de enchimento ou, espessura da camada, e também variáveis térmicas do processo, tais como a temperatura da cama e a temperatura de extrusão. Alguns parâmetros são definidos de acordo com a direção de impressão, como a direção de deposição que pode ser definida como a direção em que as camadas são adicionadas gradativamente.

A amostra utilizada segue a norma ASTM D638, com provetes do tipo IV, ilustrados na Figura 24, com 115mm (LO) de comprimento total, 3,2 mm de espessura e uma zona de referência com 6 mm (W) de largura do pescoço por um comprimento de 65 mm (D) entre as hastes. Para cada grupo de estudo foram preparados e posteriormente ensaiados 4 provetes com temperaturas de extrusão e ângulos de deposição diferentes, mas com uma velocidade de extrusão constante de  $v=10$  mm/s. Os ensaios de tração foram realizados até à ocorrência de fratura de cada provete.

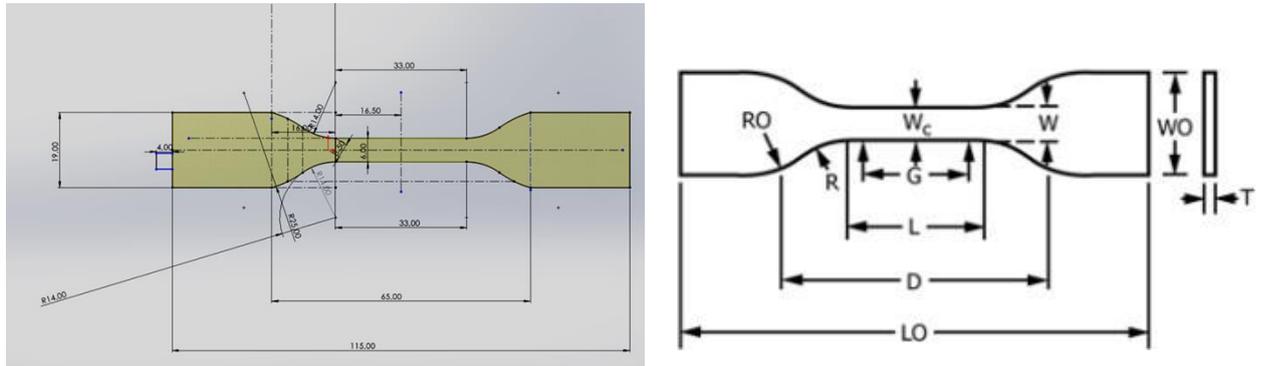


Figura 24 - Provete ASTM D638 – 14.

### 3.2.3 Preparação e caracterização das amostras

Como já previamente mencionado, o processo FDM permite o fabrico de peças a partir de filamentos de termoplásticos de poliuretano (TPU). A preparação das amostras para uma vasta gama de ensaios mecânicos é simples e para o presente estudo os provetes foram testados sem recorrer a qualquer etapa de fabrico posterior.

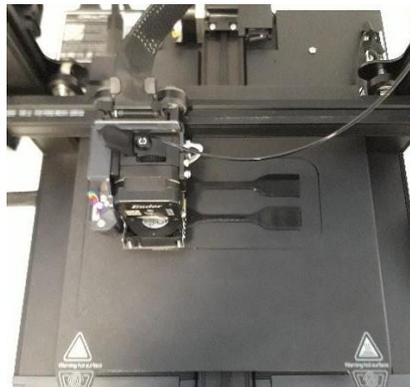


Figura 25 - Impressão dos provetes na impressora Ender 3 S1.

Utilizando os parâmetros de impressão anteriormente referidos, foram impressos na totalidade 36 provetes em grupos de 4 subdivididos em 2 conjuntos de 2 (Figura 25). A opção de imprimir um conjunto de 2 provetes em vez de imprimir um conjunto de 4 provetes foi tomada como tentativa de garantir que havia repetibilidade no processo de impressão e de evitar desperdício de material caso fossem detetados problemas na impressão ou mesmo nos parâmetros de impressão aplicados. O ponto de início de impressão foi exatamente o mesmo para todos provetes, sendo a sua localização um dos cantos do provete. A posição de impressão foi mantida a mesma para todos os conjuntos.

Para controlo e análise dos resultados foi necessário atribuir aos provetes uma nomenclatura que permitisse identificar não só o número do provete a ser ensaiado, mas também as suas condições de impressão. Assim, relativamente às condições de impressão em estudo, os provetes foram denominados de acordo com a tabela 5.

Tabela 5 - Denominação de cada grupo de variáveis utilizadas na impressão dos provetes de TPU

Temperatura \ Ângulo	$\pm 45^\circ$	$90^\circ$	$0^\circ$
<b>225°C</b>	Grupo A1	Grupo A2	Grupo A3
<b>235°C</b>	Grupo B1	Grupo B2	Grupo B3
<b>215°C</b>	Grupo C1	Grupo C2	Grupo C3

Foi atribuída uma numeração a cada provete individual, para todas as condições de construção. Esta numeração vai de acordo com a localização espacial em que os provetes foram impressos, tal como representado na Figura 26.



Figura 26 - Esquema de numeração do conjunto de provetes.

Cada grupo apresentado na tabela 5 foi submetido aos parâmetros geométricos a seguir apresentados, a fim de avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas das estruturas impressas.

- **Ângulo de deposição do *raster*:** Os provetes de teste foram impressos segundo um padrão de linhas cuja orientação podia variar entre  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $\pm 45^\circ$  com uma direção de referência.

Todos os provetes foram impressos na horizontal na mesa de impressão, como é possível observar na Figura 25. De acordo com o referencial da mesa de impressão, o comprimento LO dos provetes encontra-se alinhado com o eixo y, que também coincide com a direção de aplicação da carga.

Os ângulos de impressão referem-se assim ao ângulo que os filamentos fazem com a direção y em que vão ser solicitados nos ensaios de tração uniaxial.

- Temperatura do extrusor: A temperatura de extrusão é um dos parâmetros mais críticos que influenciam diretamente a dinâmica do fluxo de filamento do polímero à medida que este é extrudido através do bocal. A baixas temperaturas, o entupimento do bocal e a fusão incompleta do filamento entre as camadas deterioram a qualidade de impressão. Por outro lado, as temperaturas elevadas, podem levar a um escoamento maior de material que pode deformar e degradar o material, estes dois fenómenos (*over-extrusion* e *under-extrusion*) foram mencionados no subcapítulo 2.1.5. As temperaturas impressão dos provetes variaram entre os 215°C e os 235°C, como se irá verificar no subcapítulo 4.4.

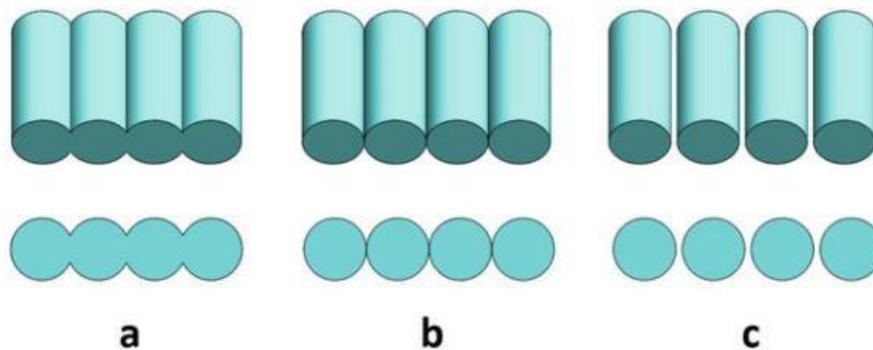


Figura 27 - Representação do espaçamento entre linhas de filamento (a) Espaçamento negativo, (b) sem espaçamento, (c) espaçamento positivo.

Houve uma otimização do processo FDM para garantir que o espaçamento entre linhas fosse o mínimo possível para garantir melhores resultados, ou seja, todos os provetes saíram com as mesmas características. Para garantir que o material tinha um espaçamento negativo, Figura 27(a), otimizou-se o parâmetro do “extruder Multiplier” no *software* PrusaSlicer referido no subcapítulo 2.1.3.

Os restantes parâmetros de impressão mantiveram-se constantes, como a espessura de cada camada, incluindo o topo e a base definido como 0,2 mm; a largura de extrusão de 0,4 mm; o multiplicador de extrusão, igual a 1,4; e a velocidade de impressão de 10 mm/s. Todas as propriedades de importância para além daquelas aqui mencionadas são apresentadas no anexo 1.

Para todos os provetes foi colocado um quadrado na extremidade do provete, conforme apresentado na Figura 28, que depois de impresso foi cortado e separado do corpo principal do provete. Depois de separado este quadrado foi analisado no ensaio de calorimetria diferencial de varrimento, para se obter a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) daquele provete em específico.

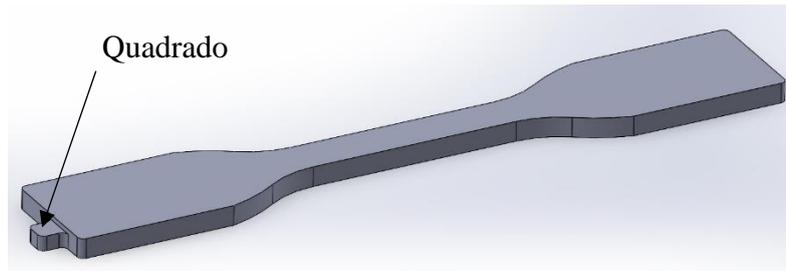


Figura 28 - Provette criado no SolidWorks.

### 3.2.3.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração uniaxial podem revelar se o material é anisotrópico, ou seja, se o material tem propriedades físicas e mecânicas diferentes de acordo com a direção segundo a qual a força é aplicada. No capítulo 4.2 serão apresentadas as Figuras das curvas nominais de tensão-extensão dos provetes ensaiados para cada umas das três direções. Foram calculados os valores de tensão máximos e de deslocamento máximo, bem como na fratura. Além da enorme percentagem de deformação, a característica mais obvia observada na Figura é a sua não-linearidade. Como já discutido no subcapítulo 2.3 os TPU não apresentam uma resposta linear elástica, ou seja, não apresentam um valor constante do módulo de elasticidade.

Serão comparados os diferentes comportamentos das estruturas impressas à tração. O número de camadas não vai influenciar nos resultados apresentados porque todos os provetes apresentam 16 camadas.

Para o ensaio de tração na máquina eletromecânica Instron 5966, foram utilizadas amarras em cunha devidamente lubrificadas. A correta lubrificação garante que os ensaios de tração não apresentariam alterações nas curvas de tensão-deformação devido a deslizamentos dos provetes nas amarras. Nos primeiros testes realizados houve deslizamento dos provetes que saíram das amarras. Com a correta lubrificação esse problema foi resolvido.

Para além deste cuidado, é necessário ter em atenção quando as amarras são apertadas nos provetes, em preparação para a execução de um teste, são frequentemente aplicadas forças de compressão indesejadas. Estas forças, embora diminutas, podem interferir com os resultados do teste se não forem tratadas corretamente. É importante que não sejam equilibradas depois do provete ser inserido, uma vez que isso causará um desvio nos resultados.



Figura 29 - Provete impresso colocado na máquina Eletromecânica (ensaio de tração)

As dimensões iniciais da zona de referência de cada provete foram inseridas no *software* Bluehill que comunica diretamente com a máquina de ensaios, permitindo obter os registos de força e deslocamento da amarra de tração ao longo do tempo. No ensaio de tração uniaxial, a norma refere como quantificar propriedades relativas ao comportamento mecânico, ponto de força/tensão máxima e ponto de fratura. Este *software* permite normalizar as forças em vários provetes e remover qualquer folga ou força de compressão, garantindo resultados consistentes entre os provetes.

Para controlar o ensaio de tração usou-se como parâmetro de controlo a velocidade a que os provetes eram tracionados, sendo esta velocidade constante a 10mm/min. O critério de paragem utilizado foi a distância de deformação dos provetes, que foi posta em 450mm, ou seja, caso o provete deforma-se até aos 450mm, o *software* parava o ensaio.

### 3.2.3.2 Microscopia ótica

Depois da impressão foram observados e fotografados ao microscópio diversos provetes com diferentes temperaturas de impressão (215°C, 225°C e 235°C) e com diferentes ângulos de deposição (0°, 45° e 90°). São aqui apresentados os provetes que demonstraram ser mais representativos dentro de cada lote.

Como já mencionado, todos os provetes foram todos impressos a partir do mesmo lote de filamento de TPU, apenas diferem na temperatura de extrusão e no ângulo de deposição. Estas diferenças provocaram pequenas diferenças na morfologia do material e por consequência no seu comportamento mecânico. Em cada provete foram desenhados 2 círculos, onde foi feita a análise microscopia. Cada círculo foi desenhado numa zona específica para garantir diferenças consideráveis entre eles. Na Figura 29, abaixo descrita consegue-se distinguir as duas zonas. A zona 1 está localizada na zona de maior área do provete, enquanto a zona 2 está localizada no ‘pescoço’ (região de menor área transversal) do provete.



Figura 30 - Provette impresso a 225°C com um ângulo de deposição de 90°.

### 3.2.3.3 Calorimetria diferencial de varrimento -DSC

Após caracterização dos elastómeros termoplásticos na máquina eletromecânica, foram realizados estudos de calorimetria diferencial de varrimento utilizando as amostras cortadas dos provetes impressos às três temperaturas testadas (Figura 28), e ainda uma amostra de filamento TPU 95A. Para comparação de resultados, as amostras sujeitas aos ensaios de DSC apresentavam aproximadamente mesma massa aproximadamente de 50 mg.

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica analítica eficaz para caracterizar as propriedades físicas de um elastómero termoplástico permitindo a determinação das temperaturas de fusão, cristalização e transição mesomórfica, e as correspondentes alterações de entalpia e entropia, bem como a determinação da temperatura de transição vítrea e outros efeitos que mostram alterações na capacidade térmica ou no calor latente do material.

No âmbito deste trabalho a calorimetria diferencial de varrimento foi utilizada para analisar o efeito da temperatura de extrusão na Tg e na Tf dos provetes construídos.

Os resultados foram comparados com as referidas temperaturas do fabricante para o filamento de TPU utilizado. Todos os ensaios foram realizados no modelo DSC131 da marca Setaram como já referido.

Para a realização dos ensaios, foi estabelecida a gama de temperaturas de -80°C a 220°C. Os ensaios foram separados em dois grupos, o grupo de ensaios em que se partiu de uma temperatura negativa, e o grupo de ensaios realizado a partir de uma temperatura positiva. Nos ensaios realizados a partir de uma temperatura negativa, que decorreram de -80°C a 80°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e uma quantidade de azoto líquido de 50ml/min. Foram realizados dois aquecimentos.

A taxa de aquecimento nos ensaios realizados a partir de uma temperatura positiva, ou seja, da temperatura ambiente até 220°C foi 10°C/min com uma quantidade de azoto líquido de 50ml/min. O azoto líquido é utilizado no arrefecimento. Nestes ensaios primeiro efetuou-se um aquecimento e depois um arrefecimento.

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados experimentais obtidos nos estudos realizados no decorrer deste trabalho. Analisou-se o comportamento mecânico dos provetes à tração com percentagem de enchimento de 100% e diferentes orientações de direção de impressão e para diferentes temperaturas de extrusão. Apresentam-se linhas gerais de comparação entre as curvas tensão-extensão. Efetuou-se uma análise mais detalhada do comportamento mecânico destas estruturas até à tensão de fratura, bem como uma análise comparativa dos valores obtidos para cada temperatura e direção de impressão.

### 4.1 Dimensões dos provetes

Antes de se proceder à medição experimental de cada um dos provetes impressos, efetuou-se a medição dimensional dos provetes após a extrusão para comparar com as medidas impostas no *software* Solidworks. A medição experimental foi realizada utilizando um paquímetro. Segundo a norma ASTM D 638-14, os provetes do tipo IV, já descritos no subcapítulo 3.2.3 e nas Figuras 26 e 28, apresentam as seguintes características.

Tabela 6 - Dimensões dos provetes do tipo IV segundo a norma ASTM D638 – 14.

	W (mm)	Espessura (mm)	D (mm)
Tipo IV	6	3,2	65

Todas as dimensões obtidas para todos os provetes testados são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Designação e características, incluindo as dimensões reais, dos provetes de TPU impressos.

Nomes	Propriedades			
	Orientação (º)	Largura do provete (mm)	Espessura (mm)	Comprimento nas amarras (mm)
A1.1	45º	6,3	3,25	64,25
A1.2	45º	6,34	3,24	62,6
A1.3	45º	6,36	3,28	63,62
A1.4	45º	6,33	3,33	63,58
Desvio Padrão	-	0,03	0,04	0,68
B1.1	45º	6,27	3,39	63,86
B1.2	45º	6,29	3,4	62,12
B1.3	45º	6,23	3,36	64,04
B1.4	45º	6,27	3,38	62,53
Desvio Padrão	-	0,03	0,02	0,96
C1.1	45º	6,11	3,28	63,08
C1.2	45º	6,02	3,2	63,2
C1.3	45º	6,09	3,21	64,27
C1.4	45º	6,08	3,19	62,93
Desvio Padrão	-	0,04	0,04	0,61
A2.1	90º	6,06	3,31	63,81
A2.2	90º	6,04	3,35	64,6
A2.3	90º	6,1	3,3	64,2
A2.4	90º	6,05	3,28	65,2
Desvio Padrão	-	0,03	0,03	0,59
B2.1	90º	6,24	3,4	63,16
B2.2	90º	6,2	3,47	64,17
B2.3	90º	6,22	3,44	64,62
B2.4	90º	6,14	3,39	63,67
Desvio Padrão	-	0,04	0,04	0,63
C2.1	90º	6,14	3,36	64,52
C2.2	90º	6,09	3,24	63,01
C2.3	90º	6,05	3,28	63,06
C2.4	90º	6,1	3,32	63,58
Desvio Padrão	-	0,04	0,05	0,70
A3.1	0º	6,18	3,13	63,11
A3.2	0º	6,19	3,12	63,35
A3.3	0º	6,14	3,23	63,9
A3.4	0º	6,15	3,18	62,53
Desvio Padrão	-	0,02	0,05	0,57
B3.1	0º	6,33	3,36	62,6
B3.2	0º	6,27	3,3	64,02
B3.3	0º	6,38	3,33	63,57
B3.4	0º	6,22	3,28	63,94
Desvio Padrão	-	0,07	0,04	0,65
C3.1	0º	6,14	3,13	64,22
C3.2	0º	6,03	3,16	65,13
C3.3	0º	6,04	3,17	64,2
C3.4	0º	6,08	3,14	62,13
Desvio Padrão	-	0,05	0,02	1,27

Na tabela 7 observam-se os valores reais das dimensões apresentadas pelos provetes segundo a norma ASTM D 638-14 com os seus respetivos desvios padrões. Os valores reais variam bastante dos valores standardizados. Os provetes com 100% de enchimento são aqueles que se aproximam mais do comportamento intrínseco do material uma vez que são os que mais se aproximaram de uma estrutura completamente densa, ou seja, resultam em espaços de ar nulos ou negativos entre as camadas adjacentes.

## 4.2 Ensaio de tração uniaxial

Nos ensaios de tração, existem três fases típicas: Antes do alongamento, durante o alongamento e após o alongamento. Os provetes passaram de um estado sem tensão (antes do alongamento), para um estado com uma tensão uniaxial progressiva até à fratura (durante o alongamento) (Figura 31), para depois voltarem a um estado sem tensão devido à fratura.



Figura 31 - Máquina Eletromecânica – ensaio de tração do provete com a orientação de 90° e construído à temperatura de 215°C.

A Figura 32 mostra 4 curvas genéricas de tensão-extensão para o TPU 95A sob a tensão uniaxial. As curvas apresentam um comportamento não linear e suave, sem transição aparente entre deformação elástica e plástica. Nota-se ainda os referidos pontos de inflexão de todas as curvas na mesma zona de deformação, que pode ser caracterizado pela transição da zona de elasticidade entrópica para elasticidade energética.

A elasticidade entrópica é a capacidade de os elastómeros suportarem elevadas deformações reversíveis associado a uma natureza entrópica do comportamento de alongamento de macromoléculas longas num estado amorfo condensado. (Kartsovnik, 2022)

A elasticidade energética não é um termo comumente usado na literatura científica, mas refere-se à energia potencial elástica, a energia armazenada como resultado da aplicação de uma força para deformar um objeto elástico. A energia é armazenada até que a força seja removida e o objeto volte à sua forma original, realizando trabalho no processo. (Khan academy, 2023)

Os provetes mesmo estando sujeitos aos mesmos parâmetros de impressão, apresentam algumas diferenças consideráveis quanto à resistência à tração e deformação. Observando a título de exemplo as curvas tensão-extensão do grupo de provetes A1 (45° e 225°C) na Figura 32, o 1° provete é aquele que apresenta menor resistência à tração (30 MPa) e menor deformação (494%), em contrapartida, o 4° provete é o que apresenta maior resistência à tração (41 MPa) e uma maior deformação de (612%).

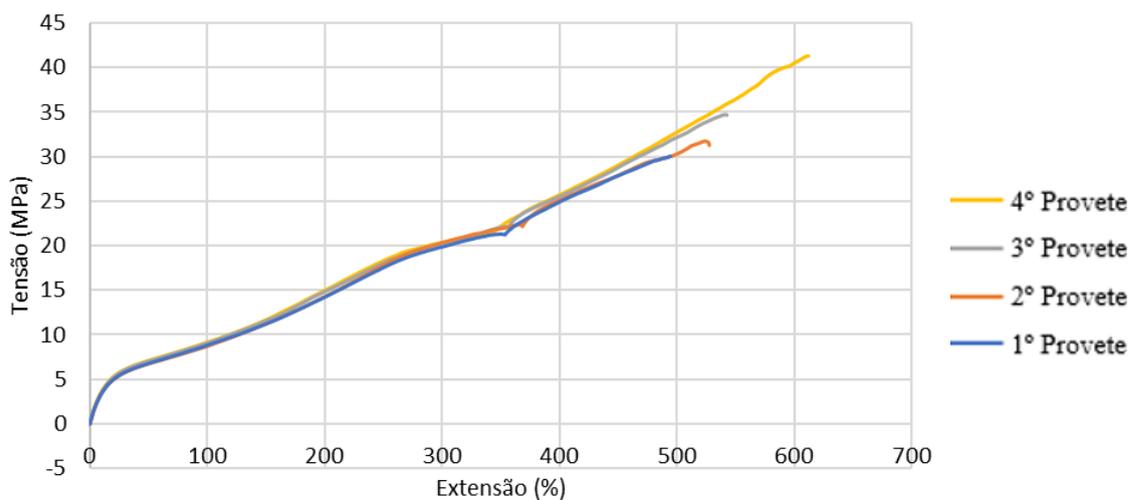


Figura 32 - Curva nominal tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 45° e temperatura de extrusão de 225°C.

A Figura 33 demonstra 4 curvas nominais de tensão-extensão de provetes com um ângulo de deposição de 90°, impressos à temperatura de 215°C. O 4° provete apresenta um ponto de inflexão aos 350 % de deformação ao contrário dos outros provetes. O 2° provete foi o que apresentou melhores resultados tanto em relação à resistência à tração com uma tensão de 40 MPa, quanto em relação à deformação com uma extensão de 569%.

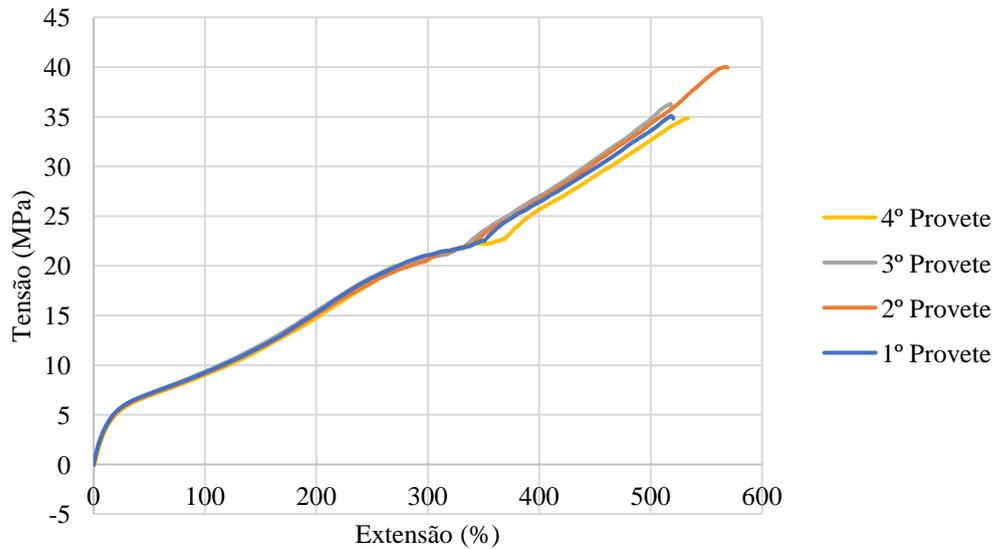


Figura 33 - Curva nominal tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 90° e temperatura de extrusão de 215°C.

A Figura 34 mostra o efeito da temperatura do bocal no comportamento carga-deslocamento do filamento TPU 95A. A resposta inicial do elastómero é, na sua maioria, independente da temperatura. No entanto, para grandes alongamentos, as curvas começam a divergir. A fusão entre camadas impressas é o principal fenómeno que gera resistência, e este está dependente da temperatura de extrusão. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade do polímero diminui e a qualidade de fusão melhora. Os provetes impressos à menor temperatura, ou seja, a 215°C apresentaram uma rotura inicial parcial antes da rotura total, indicativo de uma má fusão entre camadas.

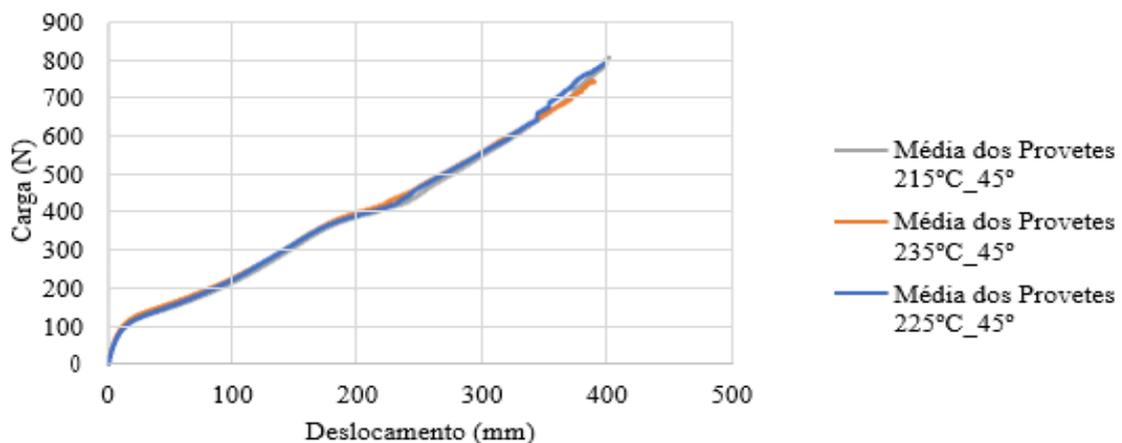


Figura 34 - Curva nominal carga-deslocamento à tração de provetes com orientação a 45° e temperaturas de extrusão de 215°C, 225°C e 235°C.

A deformação começa por ser elástica entrópica numa primeira fase, conforme demonstra a Figura 35. Os provetes impressos a temperaturas mais baixas, entram com maior rapidez num regime de deformação mais linear. A 235°C, nota-se uma resistência à tração mais elevada em relação aos provetes impressos a outras temperaturas. Não existe diferença entre os provetes impressos a 225°C e a 45°, com 1 parede ou 3 paredes, ou seja, nesta fase inicial, o número de paredes externas não influencia as propriedades mecânicas do material.

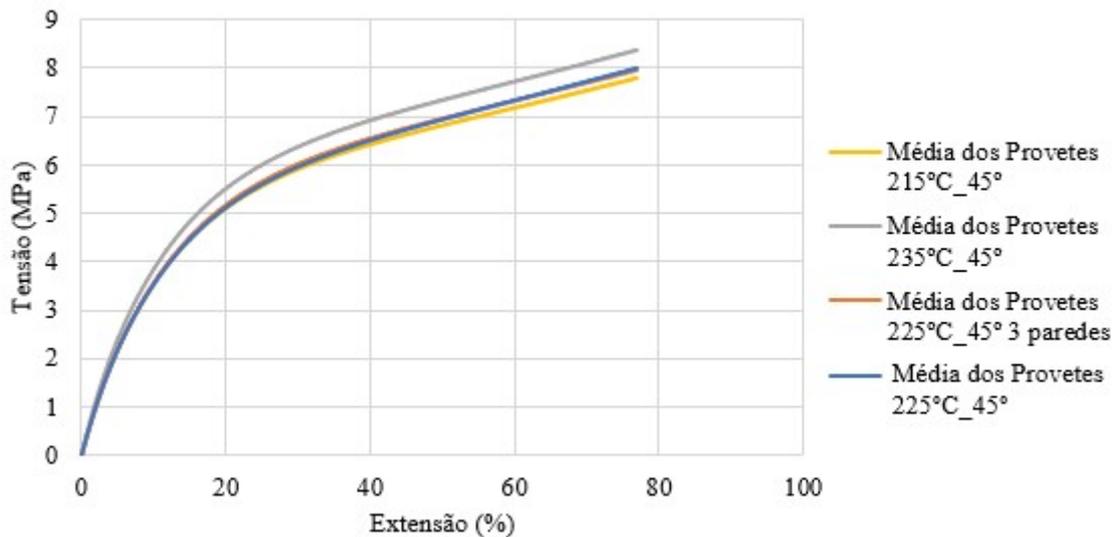


Figura 35 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 45° e temperaturas de extrusão de 215°C, 235°C e 225°C (com 1 e 3 paredes) até uma extensão de 77%.

Na Figura 36 observa-se novamente que os provetes construídos às temperaturas mais altas de 225°C e 235°C apresentam uma maior rigidez em relação à curva relativa à temperatura de 215°C. Este fenómeno acontece novamente devido a uma maior adesão entre as camadas com temperaturas mais elevadas de extrusão. Assim o material quando impresso a 225°C e a 235°C tem uma maior resistência à tração e uma maior deformação.

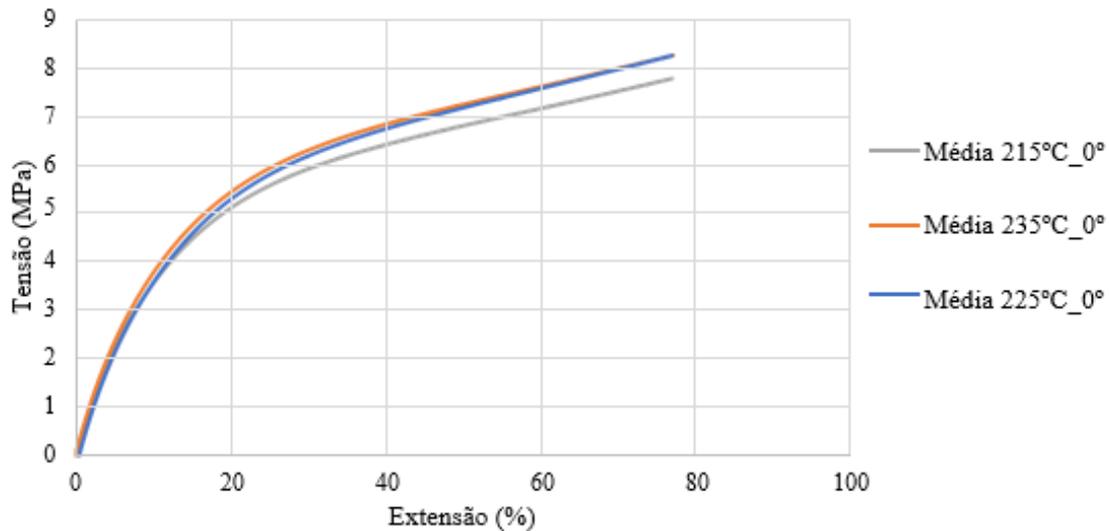


Figura 36 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 0° e temperaturas de extrusão de 215°C, 225°C e 235°C.

A representação gráfica da Figura 37 mostra provetes com orientação de 45° impressos à temperatura de 235°C, no regime de elasticidade energética. Após os 300% de deformação, existe apenas uma pequena variação de resultados entre provetes tanto em relação à resistência à tração como à deformação. As camadas apresentavam uma boa adesão, obtendo-se assim uma boa homogeneidade entre resultados.

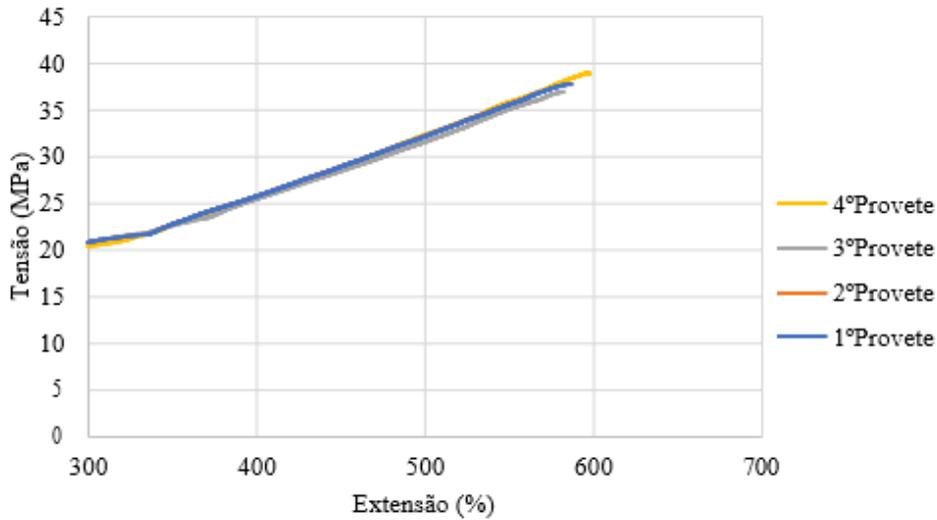


Figura 37 - Curva tensão-extensão à tração dos provetes com orientação de 45° e temperatura de extrusão de 235°C desde os 300% de extensão até à rotura.

Na Figura 38, verifica-se uma diferença considerável entre provetes impressos com uma orientação de 90° à temperatura de extrusão de 215°C. O ângulo de 90° é perpendicular à direção de alongamento o que facilita a rotura entre as camadas. O facto de terem sido impressos a uma temperatura mais baixa contribui para essa rotura, devido à pouca adesão entre camadas.

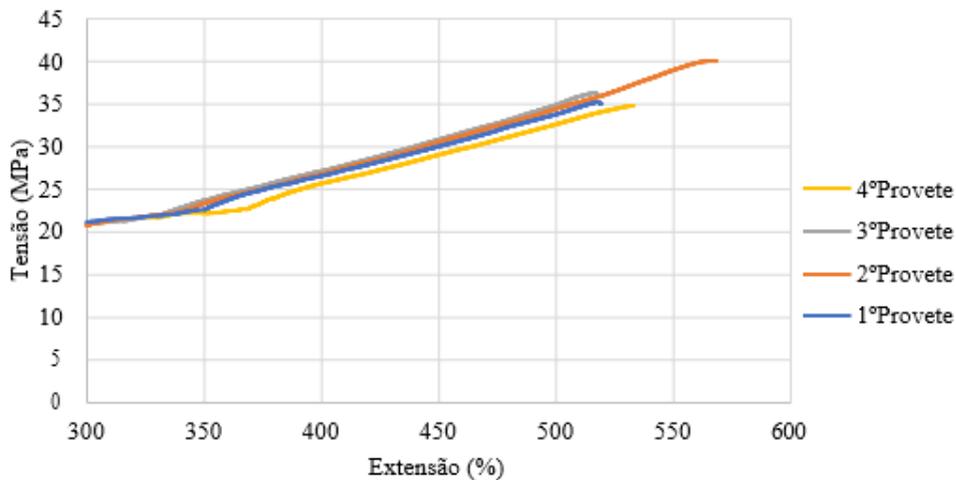


Figura 38 - Curva tensão-extensão à tração dos quatro provetes com orientação de 90° e temperatura de extrusão de 215°C desde os 300% de extensão até à rotura.

Nas Figuras 39 e 40 apresentam-se os valores médios e respetivo desvio padrão relativos à tensão e extensão máximas para cada orientação a uma temperatura de impressão de 225°C. Às três temperaturas houve provetes com uma tensão máxima aproximadamente de 40MPa. Os provetes com a orientação de 90° apresentam média de tensões mais elevada 37MPa, em comparação, a 45° a média de tensões é 34,31MPa, e a 0° é 35,6MPa. Em relação a extensão, os provetes impressos a 45° tem a média de extensões mais baixas, mas apresentam um desvio padrão elevado pois houve um provete que apresentou uma deformação inesperada perto dos 600% em relação a 582% a 90° e 580% a 0°.

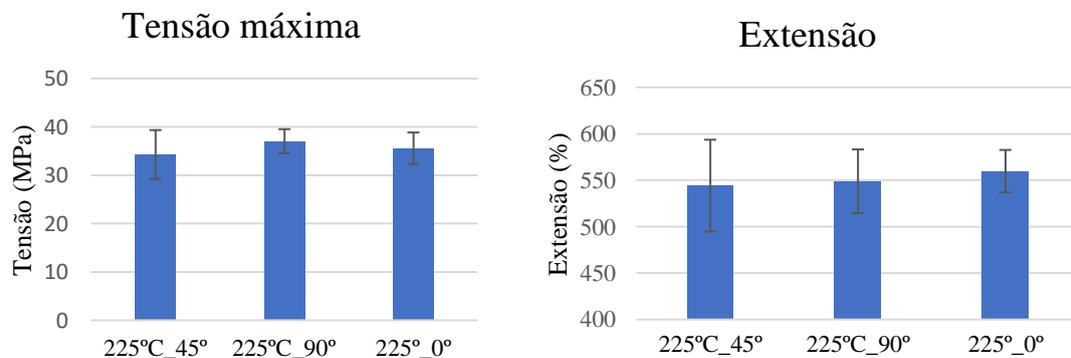


Figura 39 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 225°C com diferentes orientações.

Nas Figuras 39 e 40 apresentam-se os valores médios e respetivo desvio padrão relativos à tensão e extensão máximas para cada orientação a uma temperatura de impressão de 225°C. Às três temperaturas houve provetes com uma tensão máxima aproximadamente de 40MPa. Os provetes com a orientação de 90° apresentam média de tensões mais elevada 37MPa, em comparação, a 45° a média de tensões é 34,31MPa, e a 0° é 35,6MPa. Em relação a extensão, os provetes impressos a 45° tem a média de extensões mais baixas, mas apresentam um desvio padrão elevado pois houve um provete que apresentou uma deformação inesperada perto dos 600% em relação a 582% a 90° e 580% a 0°.

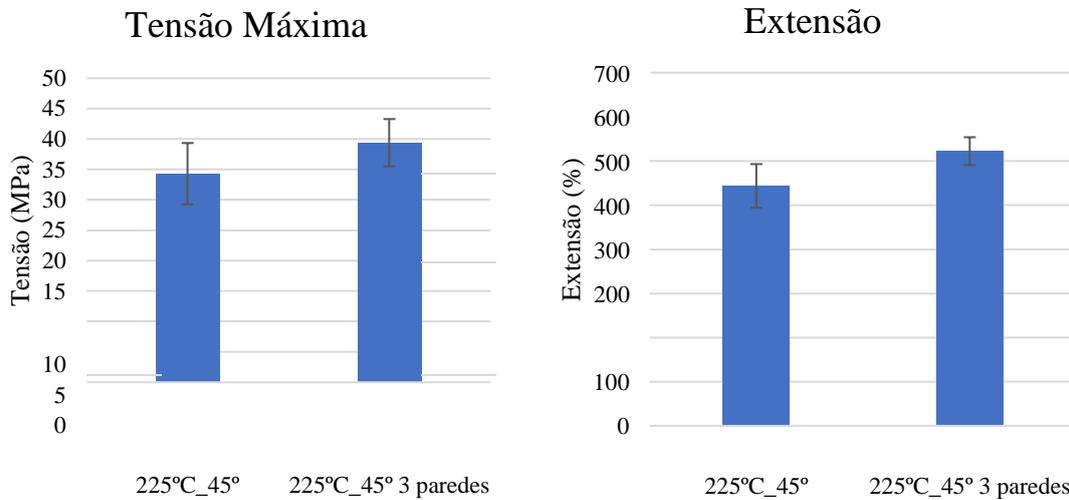


Figura 40 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 225°C, com orientação a 45° e com 1 parede e 3 paredes.

A análise da Figura 41 permite concluir que o ângulo de deposição do material vai ter um efeito considerável nas suas propriedades mecânicas. A resistência à tração é superior a 0° (37 MPa) e 45° (37,5MPa) porque à medida que o provete é tracionado as linhas de impressão tendem para a mesma direção do alongamento. O mesmo já não se passa com os provetes com ângulo de orientação a 90° (27,6 MPa), devido ao alongamento ocorrer na direção perpendicular à orientação do filamento.

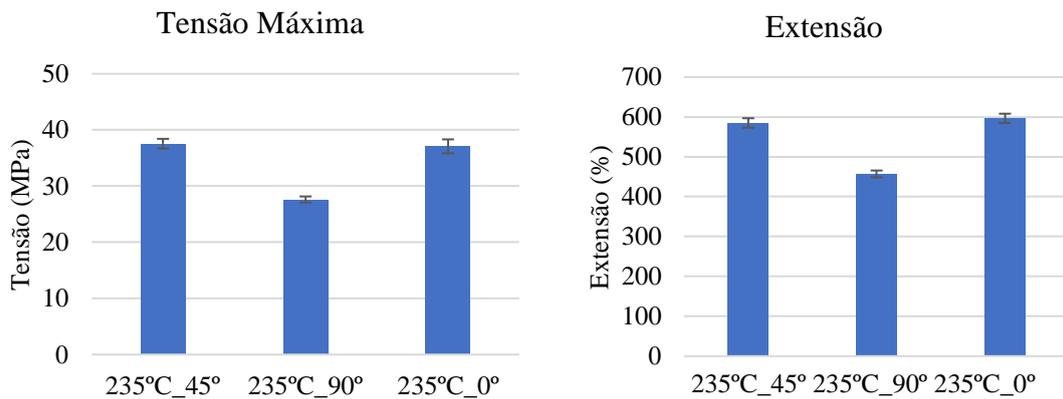


Figura 41 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 235°C com diferentes orientações.

A menor resistência à tração e menor deformabilidade obtidas nos provetes com ângulo a 90° são atribuídos à fraca ligação entre as camadas impressas, que acaba por ser bem mais visível a temperaturas de impressão mais baixas, por haver uma menor fusão entre camadas, devido ao fenómeno de “under-extrusion”. Os provetes impressos com ângulos de orientação de 45° e 0° apresentam uma maior resistência à tração e uma maior deformação (Figura 42).

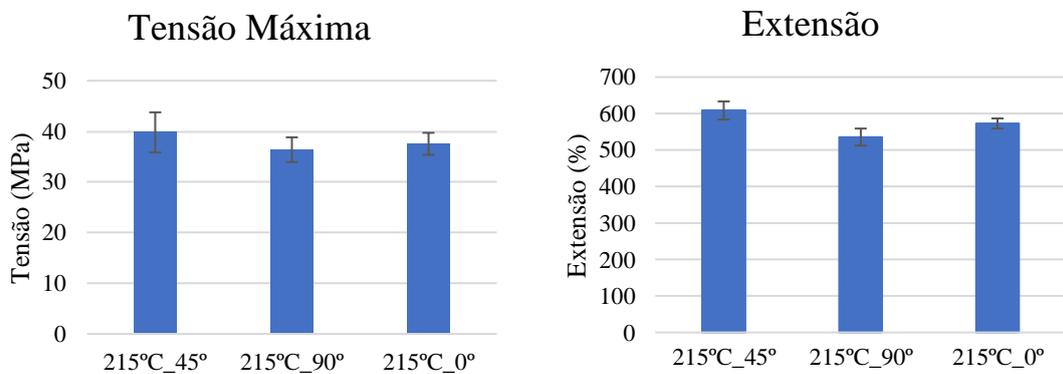


Figura 42 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos a 215°C com diferentes orientações.

As Figuras 43, 44 e 45 representam graficamente a resistência à tração e deformação de provetes impressos com orientações de 45°, 90° e 0°, a três temperaturas diferentes (215°C, 225°C e 235°C). Na Figura 43 observa-se um maior desvio padrão nos provetes impressos a 225°C, ou seja, existe uma maior diferença dos valores de resistência à tração e deformação, os provetes impressos a 235°C, apresentam um menor desvio padrão.

A Figura 44 demonstra que a 90° os provetes impressos a 225°C apresentam a melhor resistência a tração (37,04 MPa) e consegue deformar-se mais (548,71%). Já para um ângulo de 0°, observa-se que os provetes impressos à temperatura de 215°C apresentam melhores resultados com uma resistência à tração de 37,53MPa, (Figura 45), enquanto em relação à extensão o valor máximo (596,65%) corresponde à temperatura de impressão de 235°C. Os dados obtidos pelos ensaios DSC, apresentados no subcapítulo 4.3, ajudam a entender o porquê de a tensão máxima ser mais elevada à temperatura de impressão de 215°C. Os provetes impressos a 215°C apresentam maior número de segmentos rígidos, e por essa razão a tensão máxima é a mais elevada tanto a 45° como a 0° em comparação com as outras temperaturas. Em relação à extensão, como mencionado anteriormente no texto, os provetes impressos a 235°C apresentam uma deformação maior, porque tem mais segmentos flexíveis que os provetes impressos às outras temperaturas.

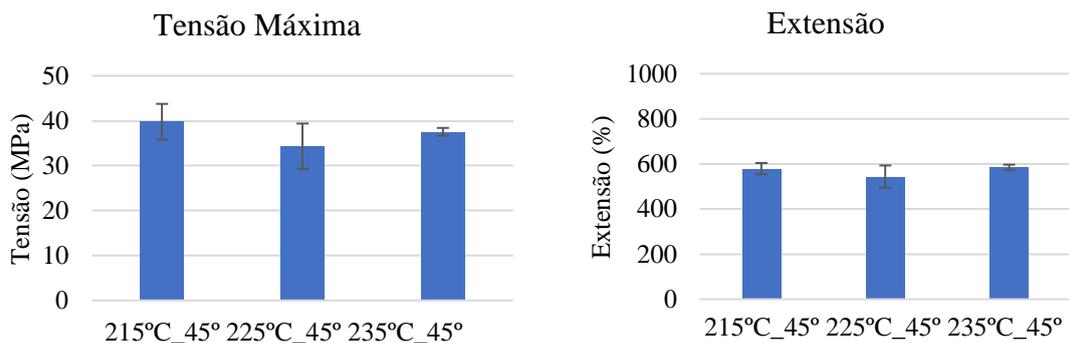


Figura 43 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com uma orientação de a 45° a diferentes temperaturas.

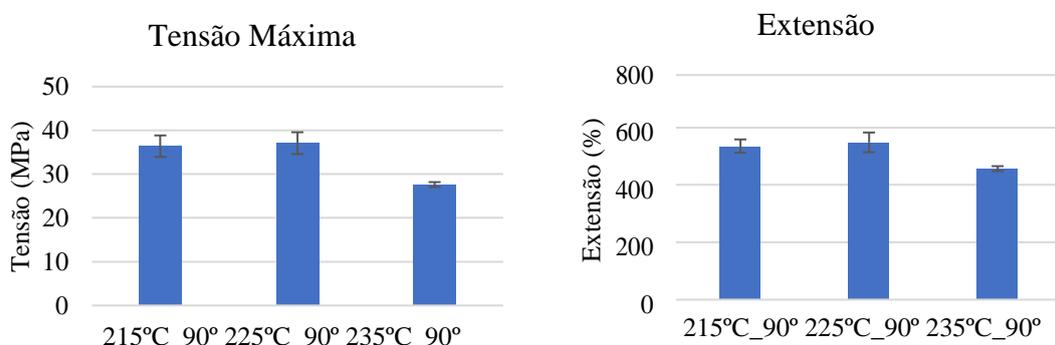


Figura 44 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com orientação a 90° a diferentes temperaturas.

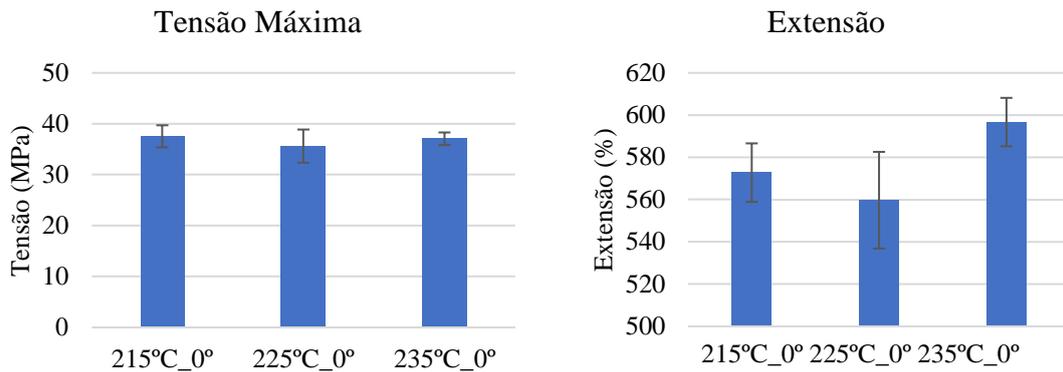


Figura 45 - Representação gráfica da tensão máxima e extensão máxima para provetes impressos com orientação a 0° a diferentes temperaturas.

Após a análise de todos resultados calculados pelos dados obtido pelo ensaio de tração observemos as resultantes fraturas. A Figura 46 apresenta a superfície de fratura após o alongamento dos provetes impressos a 215°C e a 225°C com um ângulo de orientação de 0°, ou seja, ângulo paralelo à direção de alongamento. Devido ao ensaio de tração, os provetes sofreram uma grande deformação em todo seu comprimento entre amarras. No interior das amostras ocorreu uma fissura devido à tensão. Após o aparecimento desta fissura no centro dos provetes, a área efetiva real que suporta a tensão de tração diminui, resultando na redução da resistência à rotura e do alongamento do material.



Figura 46 - Fotografias dos provetes impressos a 215°C (a) e a 225°C (b) com ângulos de 0° após a fratura.

A Figura 47 mostra um fenómeno que ocorreu aos provetes impressos à temperatura mais elevada de 235°C. A superfície de fratura apresenta ser muito semelhante, algumas secções transversais são planas e outras irregulares. Quando a temperatura é aumentada para os 235°C, a ligação entre os bordos e o interior da amostra é reforçada.

Como a ligação térmica é pouco menor do que a tensão interna, a rotura e a fissuração não serão tão evidentes. Isto explica a razão para que provete não apresente uma fissura interna tão aparente como os outros dois provetes.



Figura 47 - Fotografia dos provetes impresso a 235°C com um ângulo de 0° após a fratura.

A Figura 48 demonstra as diferenças entre dois provetes impressos à mesma temperatura, mas com diferente número de paredes externas, (a) 1 parede externa e (b) 3 paredes externas. O primeiro provete apresenta apenas uma parede, enquanto o segundo provete apresenta 3 paredes externas. A superfície de fratura da amostra com uma parede tem uma secção transversal irregular onde a fissura se propagou num ângulo de quase 45° na direção oposta à das camadas. O provete com 3 paredes apresenta uma superfície de fratura mais homogénea, devido às paredes terem o mesmo ângulo de orientação que a direção de alongamento.



Figura 48 - Fotografias dos provetes impressos a 225°C após a fratura (a) 1 parede externa e (b) 3 paredes externas.

### 4.3 Ensaios de DSC

Como anteriormente mencionado, amostras dos provetes impressos e um pedaço do filamento foram submetidos a ensaios de DSC para determinação da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão do material.

Como será observado, a temperatura transição vítrea não foi possível ser obtida, apenas foi possível obter a temperatura de fusão do material.

O ensaio DSC vai demonstrar quais são as temperaturas de trabalho a que os provetes podem ser submetidos na aplicação final, bem como o impacto da temperatura de impressão e conseqüentemente da velocidade de arrefecimento na temperatura de fusão ( $T_f$ ), e ainda se existe alguma correlação entre o comportamento térmico e mecânicos dos provetes.

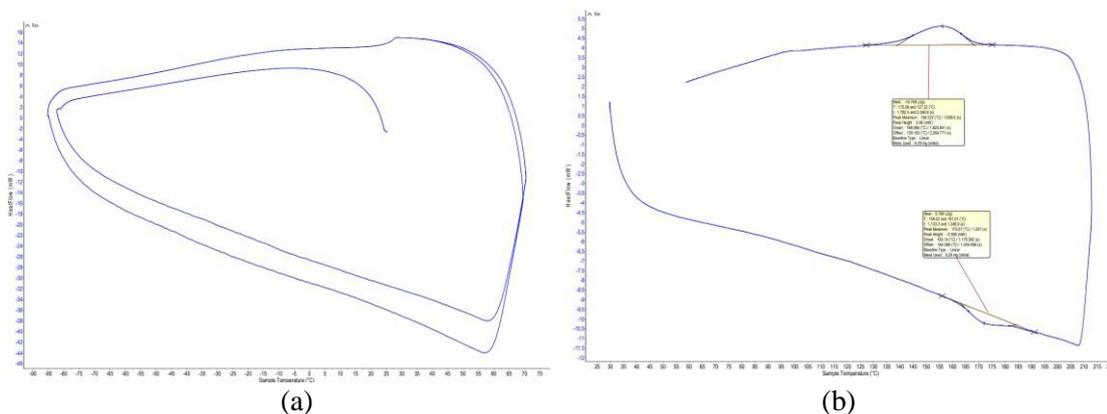


Figura 49 - Representação gráfica das curvas de DSC da amostra do filamento (a) -80°C aos 80°C, (b) 25°C aos 220°C.

As amostras ensaiadas foram sujeitas a um ciclo de aquecimento seguido de arrefecimento como apresentado nos termogramas da Figura 49. Estes resultados foram obtidos utilizando os parâmetros descritos no subcapítulo 3.2.3.3. Os resultados dos ensaios DSC ao filamento de TPU e às amostras retiradas dos provetes impressos são apresentados na tabela 8.

Os referidos resultados demonstram que, mesmo utilizando no ensaio o método referido pelo fabricante do filamento de TPU 95A no respetivo certificado de análise, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foi detetada em nenhuma das amostras. Contrariamente, foi possível determinar as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) para todas as amostras ensaiada, tendo-se observado uma diferença significativa entre elas. Existe uma diferença de temperaturas de fusão na ordem dos 20°C entre a temperaturas de fusão mais elevada e a mais baixa.

As amostras ensaiadas foram sujeitas a um ciclo de aquecimento seguido de arrefecimento como apresentado nos termogramas da Figura 49. Estes resultados foram obtidos utilizando os parâmetros descritos no subcapítulo 3.2.3.3. Os resultados dos ensaios DSC ao filamento de TPU e às amostras retiradas dos provetes impressos são apresentados na tabela 8.

Os referidos resultados demonstram que, mesmo utilizando no ensaio o método referido pelo fabricante do filamento de TPU 95A no respetivo certificado de análise, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foi detetada em nenhuma das amostras. Contrariamente, foi possível determinar as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) para todas as amostras ensaiada, tendo-se observado uma diferença significativa entre elas. Existe uma diferença de temperaturas de fusão na ordem dos 20°C entre a temperaturas de fusão mais elevada e a mais baixa.

Tabela 8 - Resultados das temperaturas obtidos pelo DSC.

	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	Temperatura de fusão ( $T_f$ )
Filamento de TPU 95A	Não detetado – n.d	172,07°C
Proвете impresso a 215°C	Não detetado – n.d	191,00°C
Proвете impresso a 225°C	Não detetado – n.d	190,09°C
Proвете impresso a 235°C	Não detetado – n.d	185,08°C

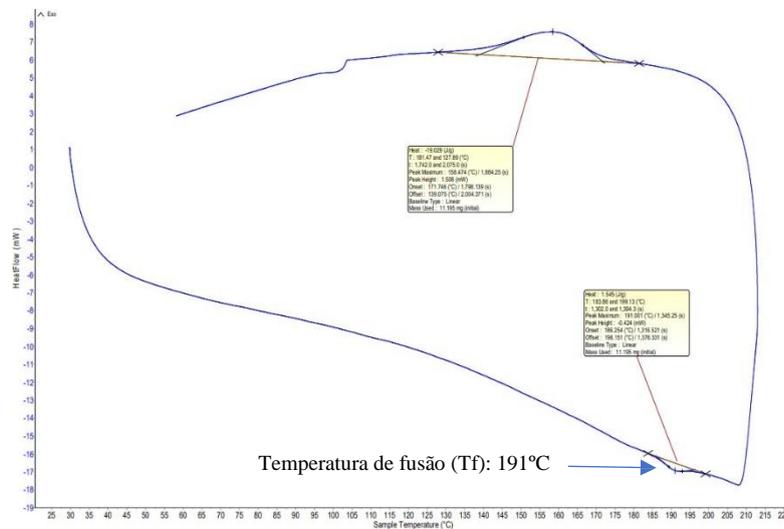


Figura 50 - Curva DSC do provete impresso a 215°C.

#### 4.4 Microscopia Ótica

As imagens microscópicas dos provetes mostram uma diferença acentuada na morfologia dos provetes impressos a diferentes temperaturas de extrusão. Como já anteriormente referido, todos os provetes testados e comparados têm o mesmo “extrusion multiplier”. Há medida que se aumenta a temperatura de extrusão, começa-se a verificar um fenómeno de “over-extrusion”. Este fenómeno consiste no escoamento em demasia do filamento devido à diminuição da viscosidade do material, por consequência do aumento de temperatura. A superfície do provete demonstra um aspeto deteriorado devido a este fenómeno. Nas impressões que foram realizadas, provou-se que mantendo o “extrusion multiplier” a 1,4 e a temperatura da cama a 60°C, a partir da temperatura de extrusão de 235°C, o fenómeno de “over-extrusion” torna-se mais regular. Os provetes impressos a uma temperatura de extrusão de 215°C apresentam uma textura mais uniforme, como mostra a Figura 51

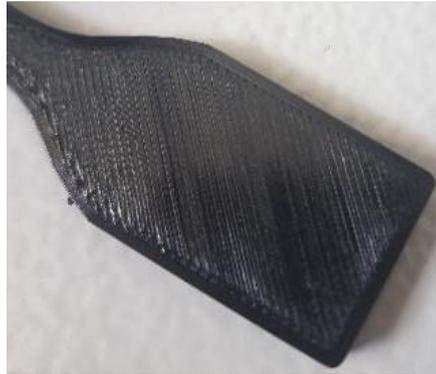


Figura 51 - Fenómeno de “under-extrusion” do provete impresso a 215°C (45°).

Acima dos 235°C, os provetes começam a apresentar muitas imperfeições superficiais devido à acumulação considerável de filamento, como pode ser observado na Figura 52 onde é apresentado um provete impresso a 245°C.



Figura 52 - Fenómeno de “over-extrusion” num provete impresso a 245°C (45°).

Na Figura 53 observa-se o início do fenômeno de “over-extrusion”, o desgaste à superfície do provete, com aspeto um pouco deteriorado e o aparecimento visível de algumas imperfeições. Porém, não apresenta a mesma aparência da amostra da Figura 52, devido à utilização de uma temperatura de extrusão mais baixa (235°C), o que permite um melhor arrefecimento e melhor adesão entre as camadas sem o acúmulo de material.



Figura 53 - Provete impresso a 235°C (45°).

A observação da Figura 54 permite demonstrar a nível microscópico como seria um material com um ligeiro grau de “under-extrusion”.

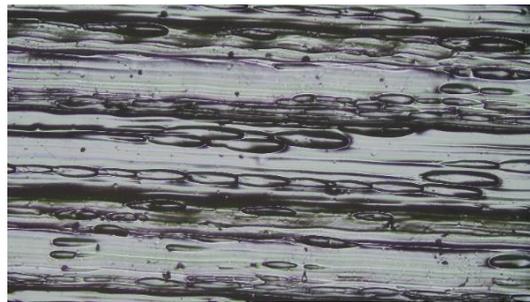


Figura 54 - Fotografia a nível microscópico de um provete com ligeiro grau de “under-extrusion”.

Na Figura 55 observa-se imagens a microscópio de um provete impresso a 215°C. Este provete sofreu apenas um pouco de “under-extrusion” devido à otimização do processo FDM. A impressão do provete foi bem feita, o filamento segue linhas bem delineadas com uma boa aparência e sem excessos consideráveis de material. A ampliação usada no microscópico foi 50x, para todos os provetes observados.

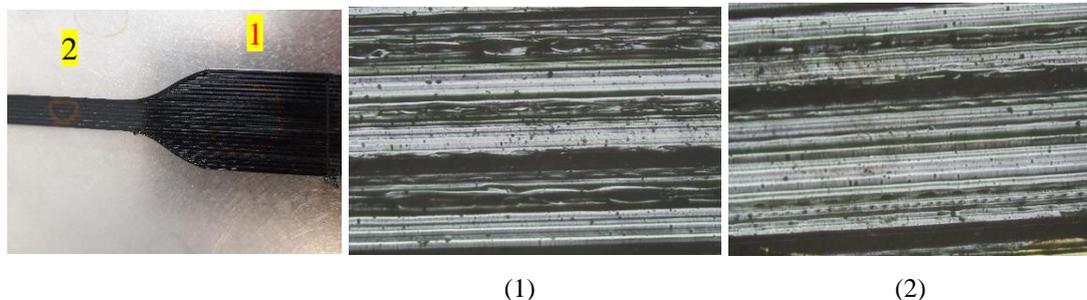


Figura 55 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 0°, (1) zona 1, (2) zona 2.

Ao observar a Figura 56, (2) é possível verificar que a amostra apresenta extrusão uniforme e poucas bolhas presas no interior. A Figura 56 (1) mostra que mesmo sendo o mesmo provete, submetido às mesmas condições, a superfície é completamente diferente, revelando uma quantidade bem maior de bolhas e sem uma extrusão uniforme.

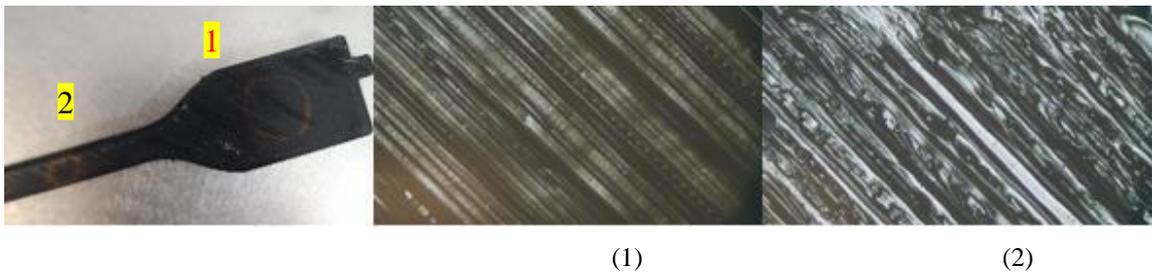


Figura 56 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 45°, (1) zona 1, (2) zona 2.

Pelas Figuras 56 e 57 observa-se a diferença de qualidade de impressão entre zonas diferentes do provete. Na zona 1 da Figura 57, a superfície tem um aspeto mais homogêneo e uniforme apesar de ter algumas pequenas bolhas formadas, enquanto a zona 2 está com um aspeto mais deteriorado, com um nível muito significativo de “over-extrusion”. Apesar do provete ter sido impresso a uma temperatura de 215°C, o ângulo de deposição apresenta um papel fundamental para o desenvolvimento de fenómenos como o “over-extrusion”. A zona 2 também está situada no pescoço do provete, zona de menor área, o que contribui para acumulação de temperatura e material extrudido.



Figura 57 - Imagens microscópicas de um provete impresso a 215°C com ângulo de orientação de 90°, (1) zona 1, (2) zona 2.

A Figura 58 apresenta duas imagens microscópicas de duas zonas de um provete impresso a 225°C com um ângulo de deposição de 0°. Tanto a zona 1 como a zona 2 apresentam algumas bolhas, sinal de acúmulo de material, mas o cordão parece estar bem depositado e uniforme.

O ângulo de deposição de  $0^\circ$  ajuda a garantir que o filamento seja depositado de forma contínua sem acúmulo excessivo de filamento numa certa região, mesmo estando a ser extrudido à temperatura de  $225^\circ\text{C}$ .

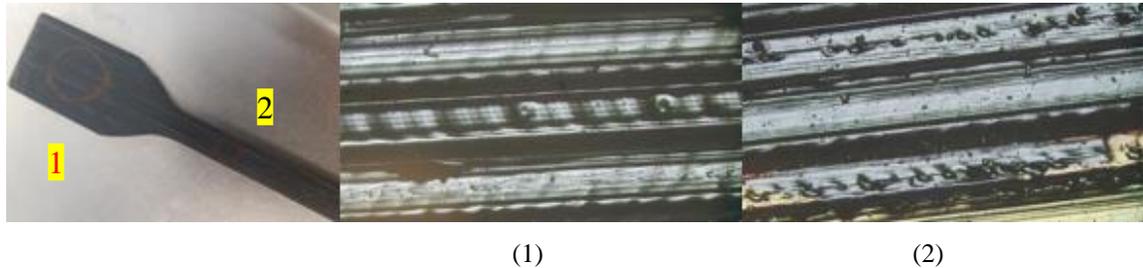


Figura 58 - Imagens microscópicas de um provete impresso a  $225^\circ\text{C}$  com ângulo de orientação de  $0^\circ$ , (1) zona 1, (2) zona 2.

O aumento da temperatura de impressão no provete apresentado na Figura 59 revela maior quantidade de material extrudado, devido à sobreposição de camadas e ao escoamento de filamento à temperatura de  $235^\circ\text{C}$ . A zona (1) apresenta o processo “over-extrusion” e uma aparência pouco uniforme, já na zona (2) nota-se “over-extrusion”, mas uma aparência mais uniforme

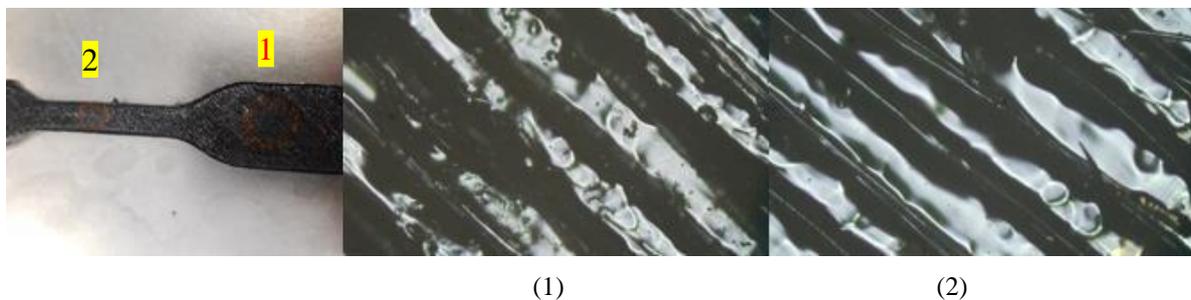


Figura 59 - Imagens microscópicas de um provete impresso a  $235^\circ\text{C}$  com ângulo de orientação de  $45^\circ$ , (1) zona 1, (2) zona 2.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Este capítulo pretende sintetizar as etapas realizadas e na presente tese de dissertação de mestrado e apresentar as conclusões. Este trabalho experimental propunha-se a analisar o comportamento mecânico e térmico de provetes de TPU 95A produzidos a partir do processo FDM. Foram considerados uma variedade de parâmetros que influenciam diretamente as características e as propriedades mecânicas dos provetes. De entre todos os parâmetros considerados, foram selecionados dois, sendo eles a temperatura de extrusão e o ângulo de deposição dos filamentos.

A temperatura de extrusão variou entre os valores de 215°C, 225°C, 235°C. Foram também estudadas as orientações de 0°, 90° e 45° para o ângulo de deposição. Foi estabelecido que seria avaliado o comportamento dos provetes à tração, realizando ensaios quase-estáticos, e o seu comportamento térmico através do ensaio DSC. Tendo definido o plano de procedimentos, procedeu-se à impressão dos provetes. Para cada combinação de temperaturas e ângulos de deposição foram impressos provetes para os diferentes procedimentos. As dimensões dos provetes de tração, bem como as características do ensaio, foram estabelecidas na norma ASTM D 638-14. Todos os provetes foram impressos com apenas um contorno exterior e, com uma geometria adicional para ser usada nos testes com temperatura. Todos os restantes parâmetros foram mantidos constantes.

Os gráficos apresentados revelaram o comportamento típico dos elastómeros referido na bibliografia. Os resultados revelaram que o ângulo de orientação e a temperatura de extrusão afetaram as propriedades mecânicas dos provetes de TPU de forma considerável. No caso da tração, os provetes impressos a 0° revelaram ser aqueles que tiveram uma maior deformação, com valores aproximados de 600% e também uma grande resistência à tração, com valores a rondar os 38MPa. Os provetes de 90° tiveram uma menor deformação (548%) e partiram de forma frágil, com fratura a ocorrer prematuramente entre os filamentos a comparar com os outros ângulos. Os provetes de ±45° apresentaram um comportamento mais parecido com os provetes impressos a 0°, principalmente quando impressos a 235°C, pois durante o alongamento, o filamento começa a tender para 0° à medida que está a ser tracionado, apresentando deformações aproximados de 600%, e uma resistência à tração (39 MPa).

Verificou-se também que a quantidade de paredes externas é um fator decisivo que afeta o desempenho dos provetes em relação a sua resistência à tração e deformação. Os provetes impressos com 3 paredes apresentaram uma resistência à tração de (39,5 MPa), enquanto os provetes impressos com 1 parede obtiveram uma resistência à tração (34,5 MPa), em relação à deformação os provetes impressos com 3 paredes, deformaram-se 13% a mais que os provetes impressos com 1 parede à temperatura de 225°C.

A análise demonstrou a importância e a presença de interações significativas entre os parâmetros de entrada. Para melhor compreender e caracterizar por completo esta relação é necessário ter em conta a vasta gama de outros parâmetros do processo que podem influenciar os resultados, tais como a percentagem de enchimento e velocidade de extrusão.

Através do microscópico ótico conseguiu-se demonstrar as características superficiais do TPU 95 impresso a diferentes temperaturas (215°C, 225°C e 235°C). Os provetes impressos à temperatura de 215°C apresentaram superfícies mais homogêneas e sem zonas deterioradas ou com excesso de material. O fenómeno de “under-extrusion” não foi observado nos provetes impressos a esta temperatura porque antes de imprimir as amostras utilizadas neste trabalho, houve uma otimização do processo de impressão FDM onde foram impressos vários provetes a diferentes temperaturas e com diferentes parâmetros. Dois parâmetros permitiram diminuir o defeito de “under-extrusion”, foram a velocidade de impressão a 10 mm/s para assegurar que o filamento era extrudido e impresso uniformemente na plataforma e o multiplicador de extrusão que se adequou no valor 1,4 para assegurar maior adesão na plataforma e reduzir as lacunas entre os diferentes *rasters*. Depois da otimização dos parâmetros do processo FDM, começou-se a imprimir os provetes utilizados para a realização deste trabalho.

Apesar de não ter sido possível observar o defeito de “under-extrusion”, foi possível observar o defeito de “over-extrusion”. Quando sujeito a temperaturas mais elevadas, este defeito foi mais visível, como pode ser observado no subcapítulo 4.4.

O defeito é mais acentuado em provetes impressos com um ângulo de orientação de 90° e às temperaturas de 225°C e 235°C, devido ao facto que como o extrusor imprimia na direção transversal ao comprimento do provete, o caminho percorrido pelo extrusor era mais curto, por consequência o filamento não tinha tempo suficiente de aderir à plataforma e acumulava no bocal do extrusor, levando assim a um deterioramento da superfície do provete. Este defeito era menos acentuado quando os provetes eram impressos segundo o ângulo de orientação de 0°, ou seja, na direção paralela ao comprimento do provete.

O ensaio DSC permitiu correlacionar algumas propriedades mecânicas do TPU com as temperaturas de fusão obtidas. As propriedades mecânicas dependem da proporção entre segmentos rígidos e flexíveis. Os provetes impressos à temperatura de 215°C apresentam os melhores resultados para a resistência à tração, como é apresentado no subcapítulo 4.2, o que significa que apresentam maior número de segmentos rígidos, e por isso têm uma temperatura de fusão mais elevada (191,00°C), o que é confirmado no ensaio DSC apresentado no subcapítulo 4.3. Os provetes impressos à temperatura de 235°C apresentam maior deformação, ou seja, contém maior número de segmentos flexíveis, provado no ensaio DSC dado apresentarem uma temperatura de fusão mais baixa (185,08°C).

No capítulo seguinte vão ser apresentadas algumas perspetivas para trabalhos futuros, nomeadamente, alguns ensaios que poderão ser realizados para melhor caracterizar o TPU.

## **CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Os trabalhos futuros têm um papel fundamental na continuidade do estudo nesta área dos TPE, mais concretamente nos TPU. De seguida serão apresentadas algumas propostas para trabalhos futuros:

- Realizar o estudo de outros parâmetros de impressão tais como, a variação da temperatura da plataforma, velocidade de impressão e multiplicador de extrusão;
- Realizar ensaios de histerese, compressão e relaxamento de tensões para melhor entender o comportamento do material;
- Realizar cortes nos provetes após o seu ensaio de modo a observar a estrutura interior para tentar compreender com mais detalhe a forma como decorreu a deformação;
- Medição das extensões com recurso a vídeo-extensometria através de (*DIC - Digital Image Correlation*) de forma a determinar com grande rigor os valores reais de tensão e extensão e obtenção do coeficiente de *Poisson*;
- Registrar em forma de vídeo os ensaios realizados, com o mesmo objetivo de tentar analisar com maior precisão a deformação dos provetes;

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais

## REFERÊNCIAS

- A. Alperen Bakur, R. N. (2021). Mechanical Properties of 3D-Printed Elastomers Produced by Fused Deposition Modeling. Em J. D. Harshit K.Dave, *Fused Deposition Modeling Based 3D Printing* (pp. 107-130). Springer .
- Abreeza Manap, S. M. (2020). *Mechanical, thermal and morphological properties of thermoplastic polyurethane composite reinforced by multi-walled carbon nanotube and titanium dioxide hybrid fillers*. Springer.
- Adams RK, H. G. (2004). Thermoplastic elastomers . Em *Thermoplastic elastomers* (p. 210). Hanser Publishers.
- Adrián Rodríguez-Panes, J. C. (1 de 08 de 2018). *The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis*. *Materials*.
- Bayer Otto, W. S. (1937). *A process for the production of polyurethanes and polyureas*. I.G. Farben.
- Bikas H, L. A. (2019). A design framework for additive manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology volume , 3769–3783*.
- Braconnier DJ, J. R. (2019). Processing parameter correlations in material extrusion additive manufacturing. *Additive manufacturing* .
- Branco, C. M. (2011). *Mecânica dos Materiais* . Fundação Calouste Gulbenkian .
- C.Dizon John Ryan, A. H. (2018). Mechanical characterization of 3D printed polymers. Em R.Wicker, *Additive Manufacturing* (pp. 44-67).
- Carlota. (4 de 4 de 2023). Obtido de All You Need to Know About TPU for 3D Printing: <https://www.3dnatives.com/en/tpu-3d-printing-040620204/#!>
- Das P, M. K. (2017). Selection of build orientation for optimal support structures and minimum part errors in additive manufacturing. *Computer-Aided Des*, 1-13.
- Davim, H. K. (2021). *Fused Deposition Modeling Based 3D Printing*. Aveiro: Springer.
- Dey A, Y. (27 de 06 de 2019). *A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics*.
- Di Angelo Luca, P. D. (14 de 07 de 2020). *Search for the Optimal Build Direction in Additive Manufacturing Technologies: A Review*.

- Drobny, J. G. (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Elsevier.
- Elastómeros Termoplásticos*. (24 de 05 de 2023). Obtido de <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/elastomeros-termoplasticos/>
- Foggiatto, J. A. (2005). Utilização do processo de modelagem por fusão e deposição (FDM) na fabricação rápida de insertos para injeção de termoplásticos.
- Gibson Ian, D. R. (2015). Extrusion-based systems. Additive manufacturing technologies. Em D. R. Ian Gibson, *Additive Manufacturing Technologies* (pp. 147-173). springer.
- Gonzalez-Gutierrez Joamin, J. S. (2017). Effect of the printing bed temperature on the adhesion of parts produced by fused filament fabrication. *Plastics, Rubber and Composites*, 17-24.
- H.J. Qi, M. B. (2004). *Stress-strain behaviour of thermoplastic polyurethanes*.
- Hyvarinen Marko, R. J. (8 de 06 de 2020). The Modelling of Extrusion Processes for Polymers - A Review. p. 2.
- Junjie Jiang, M. Z. (2022). Cell structure and hardness evolutions of TPU foamed sheets with high hardness via a temperature rising foaming process. *The Journal of Supercritical Fluids*.
- Kartsovnik, V. I. (2022). Relationship between the Deformation Processes Occurring in Rubbers and Their Molecular Structure. *Journal of Macromolecular Science*, 324-343.
- Khan academy*. (19 de 9 de 2023). Obtido de <https://pt.khanacademy.org/science/physics/work-and-energy/hookes-law/a/what-is-elastic-potential-energy>
- León, M. &.F. (1 de 07 de 2019). Impresión 3D con materiales elásticos. *Impresión 3D con materiales elásticos*, pp. 5-15.
- Lima, P. A. (2015). *Propriedades intrínsecas e de processamento de termoplásticos elastoméricos incorporando borracha de pneu reciclada*. Aveiro.
- Lin Zahn, S. W. (2020). An extended eight-chain model for hyperelastic and finite viscoelastic response of rubberlike materials: Theory experiments and numerical aspects. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*.
- Manualslib*. (22 de 03 de 2023). Obtido de Ender- 3 S1 Pro User Manual: <https://www.manualslib.com/manual/2602827/Ender-Ender-3-S1-Pro.html>

- Meckel W, G. W. (1996). *Thermoplastic elastomers*. New York: Hansher Publishers.
- MOLDED DIMENSIONS GROUP. (7 de 06 de 2023). Obtido de <https://moldedgroup.com/tensile/>
- N. R. Legge, G. H. (1987). Thermoplastic elastomers, a comprehensive review. *Journal of Polymer Science*, 164.
- Omar A. Mohamed, S. H. (2015). Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Advances in Manufacturing*.
- Patel, H. K. (2021). Introduction to Fused Deposition. Em H. K. Davim, *Fused Deposition Modeling Based 3D Printing* (p. 14). Aveiro: Springer.
- Popescu Diana, A. Z. (2018). FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer testing*, 157-166.
- Processamento dos polímeros. (16 de 06 de 2023). Obtido de <http://formacao.training.pt/>
- Pulak Mohan Pandey, N. V. (2003). Slicing procedures in layered manufacturing: a review. *Rapid Prototyping Journal*, 275.
- Q. Sun, G. R. (28 de 03 de 2008). Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rapid Prototyping Journal*, 72-80.
- Rajpurohit SR, D. H. (2018). Effect of process parameters on tensile strength of FDM. *Rapid Prototyp.*
- Sachini Wickramasinghe, T. r. (10 de 07 de 2020). FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polymer Processing and Engineering*.
- Salman Chaudhry Muhammad, A. C. (18 de 07 de 2020). *Evaluating FDM Process Parameter Sensitive Mechanical Performance of Elastomers at Various Strain Rates of Loading*, p. 2.
- SH, M. (2014). Advances in fused deposition modeling. Em M. SH, *Materials Science and Materials Engineering* (pp. 69-91). Elsevir.
- Tian-Ming Wang, J.-T. X. (2007). A model research for prototype warp deformation in the FDM process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1087-1096.

- Turner BN, S. R. (1 de 12 de 2013). A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling*, pp. 192-204.
- Upcraft Steve, R. F. (1 de 1 de 2003). The rapid prototyping technologies. *The rapid prototyping technologies*, pp. 318-330.
- Văleana Cristina, L. M. (2020). Effect of manufacturing parameters on tensile properties of FDM. *The 1st Mediterranean Conference on Fracture and Structural Integrity* (pp. 313-320). Elsevier.
- Vincente Carlos, M. S. (2023). *Large-format additive manufacturing of polymer extrusion-based deposition systems: review and applications*. Springer Nature.
- Walker BM, R. C. (1988). *Handbook of thermoplastic elastomers*. Van Nostrand Reinhold Co.
- Whelan, D. (2017). Thermoplastic elastomers. Em M. Gilbert, *Brydson's Plastic Materials* (pp. 653-703). Butterworth Heinemann.
- Zhang Y, C. K. (2008). A parametric study of part distortions in fused deposition modelling using three-dimensional finite element analysis. *Journal of Engineering Manufacture*, 959-968.

ANEXO 1

Tabela dos parâmetros utilizados no processo FDM

Nomes	Propriedades	Temperaturas (°C)		Velocidade de impressão (mm/s)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Infil (%)	Orientação (°)	Largura de extrusão (mm)	Altura da camada (mm)	Multiplicador de extrusão (%)	Largura do provete (%)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)	Comprimento entre anarás (mm)
		Temperatura de impressão	Temperatura da câmara											
A1.1	225	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.3	3.25	63.21	64.25	
A1.2	225	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.34	3.24	63.33	62.6	
A1.3	225	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.36	3.28	63.41	63.62	
A1.4	225	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.33	3.33	63.47	63.38	
B1.1	235	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.27	3.39	63.25	63.86	
B1.2	235	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.29	3.4	63.04	62.12	
B1.3	235	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.25	3.36	64.99	64.04	
B1.4	235	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.27	3.38	64.8	62.53	
C1.1	215	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.11	3.28	64.83	63.08	
C1.2	215	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.02	3.2	64.94	62.2	
C1.3	215	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.09	3.21	64.87	64.27	
C1.4	215	60	10	1.08	100	45	0.4	2	140	6.08	3.19	64.98	62.93	
A2.1	225	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.06	3.31	64.75	63.81	
A2.2	225	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.04	3.35	64.94	64.6	
A2.3	225	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.1	3.3	64.65	64.2	
A2.4	225	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.05	3.28	64.7	62.2	
B2.1	235	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.24	3.4	64.84	63.16	
B2.2	235	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.2	3.47	64.27	64.17	
B2.3	235	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.22	3.44	64.54	64.62	
B2.4	235	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.14	3.39	63.15	63.67	
C2.1	215	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.14	3.36	64.79	64.52	
C2.2	215	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.09	3.24	64.28	63.01	
C2.3	215	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.05	3.28	64.95	63.06	
C2.4	215	60	10	1.08	100	90	0.4	2	140	6.1	3.32	65.05	63.38	
A3.1	225	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.18	3.13	65.04	63.11	
A3.2	225	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.19	3.12	65.11	63.33	
A3.3	225	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.14	3.23	65.33	63.9	
A3.4	225	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.15	3.18	65.08	62.53	
B3.1	235	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.33	3.36	63.27	62.6	
B3.2	235	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.27	3.3	65.08	64.02	
B3.3	235	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.38	3.33	65.25	63.94	
B3.4	235	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.22	3.28	65.21	63.57	
C3.1	215	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.14	3.13	65.83	64.22	
C3.2	215	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.03	3.16	65.09	63.13	
C3.3	215	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.04	3.17	65.02	64.2	
C3.4	215	60	10	1.08	100	0	0.4	2	140	6.08	3.14	65.11	62.13	

## ANEXO 2

Gráfico da amostra do provete impresso a 215°C entre as temperaturas de -90°C e 75°C.

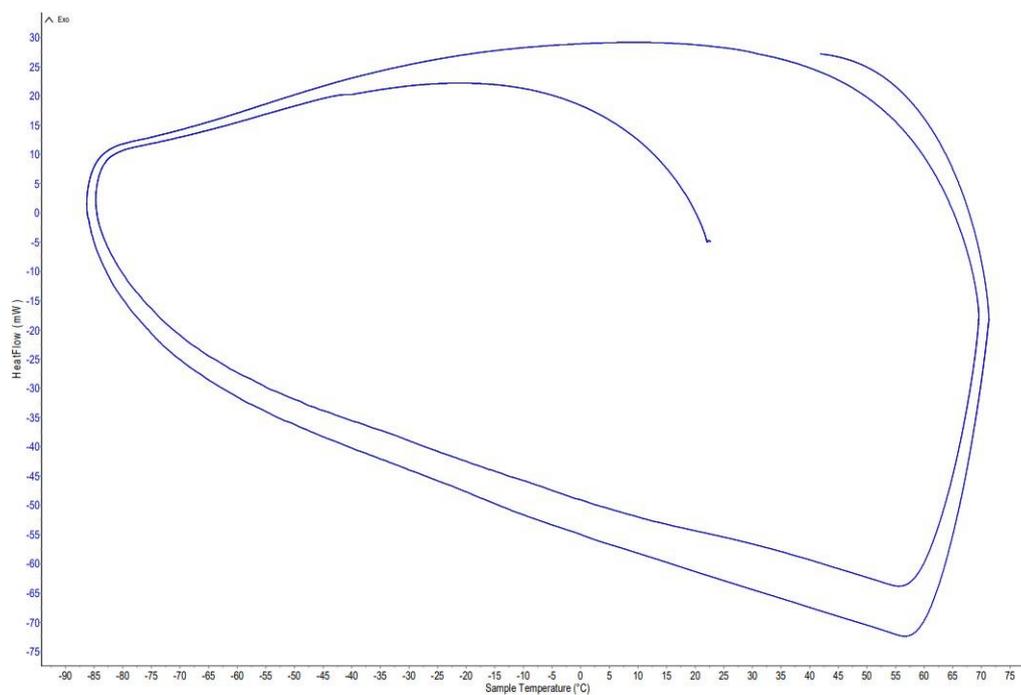


Gráfico da amostra do provete impresso a 225°C entre as temperaturas de -90°C e 75°C.

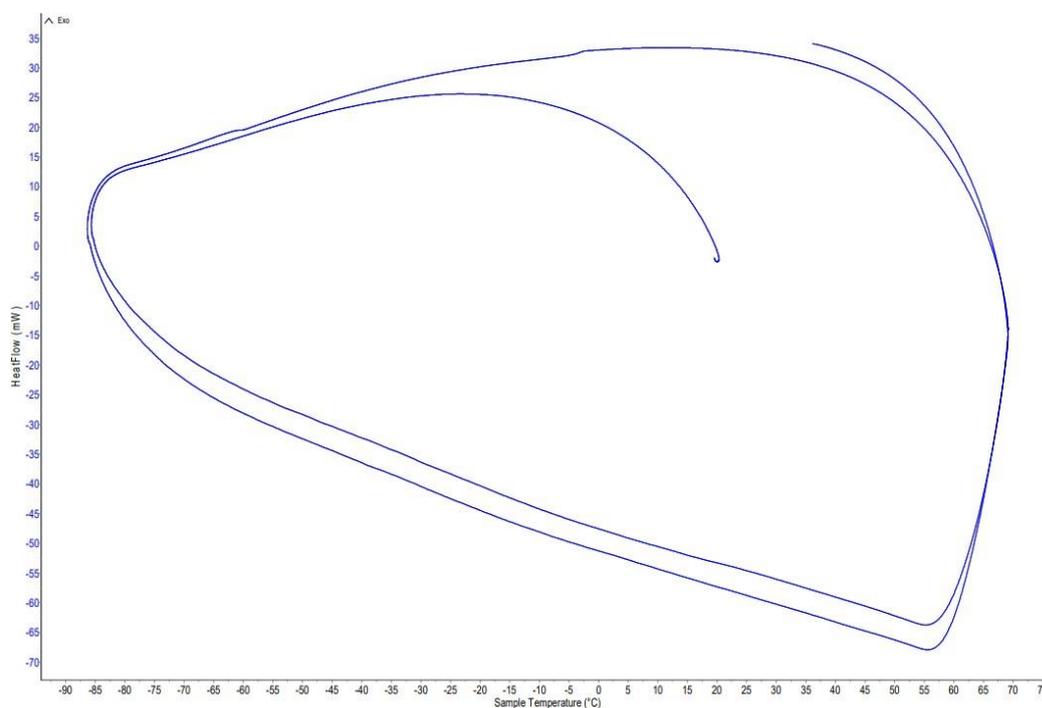


Gráfico da amostra do provete impresso a 225°C entre as temperaturas de 25°C e 220°C.

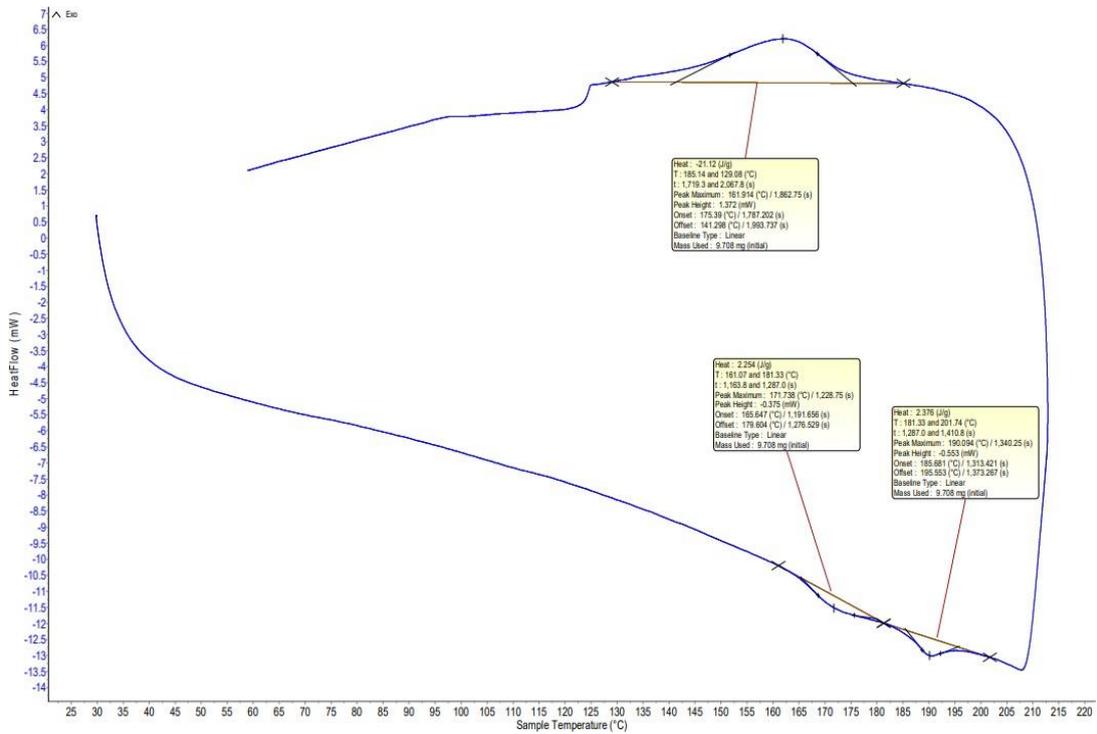


Gráfico da amostra do provete impresso a 235°C entre as temperaturas de -90°C e 75°C.

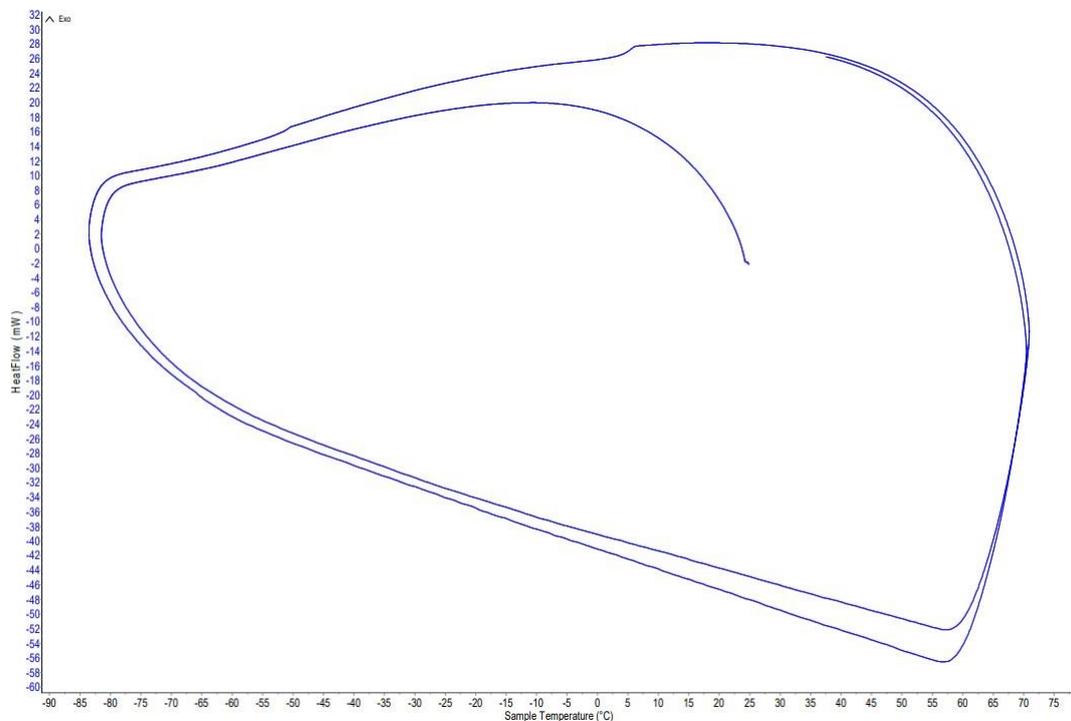
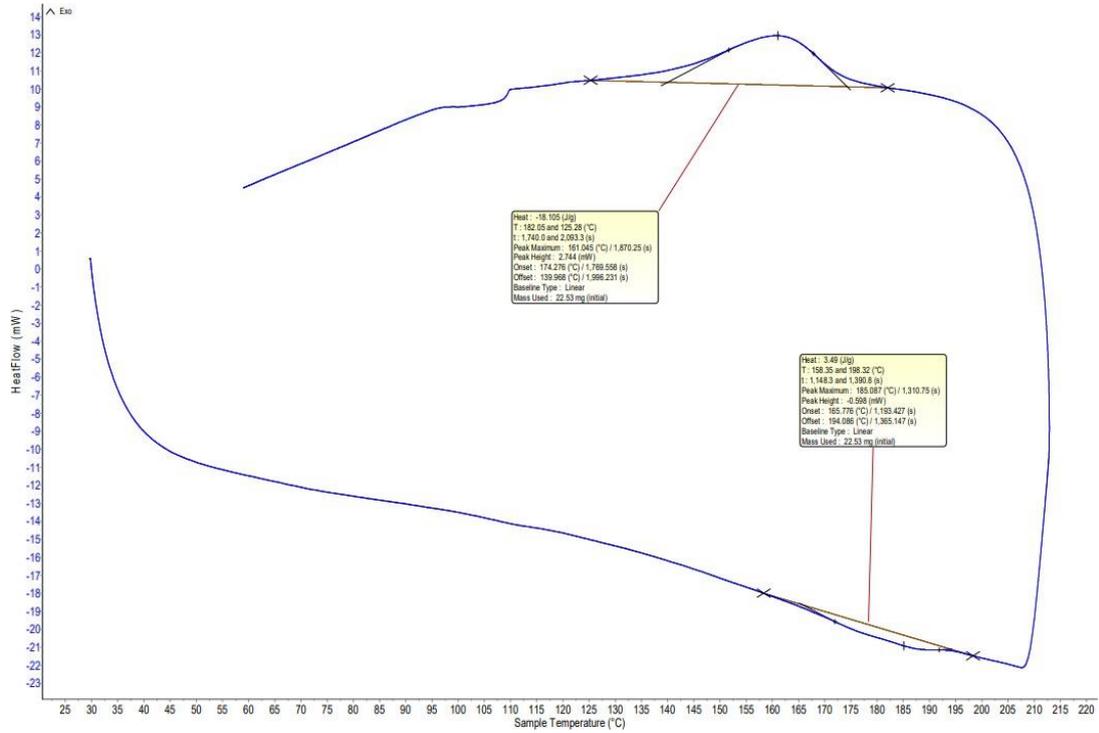


Gráfico da amostra do provete impresso a 235°C entre as temperaturas de 25°C e 220°C.



### ANEXO 3

O anexo 3 apresenta os gráficos tensão-extensão de todos os provetes impressos.

Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 215°C a 45°.

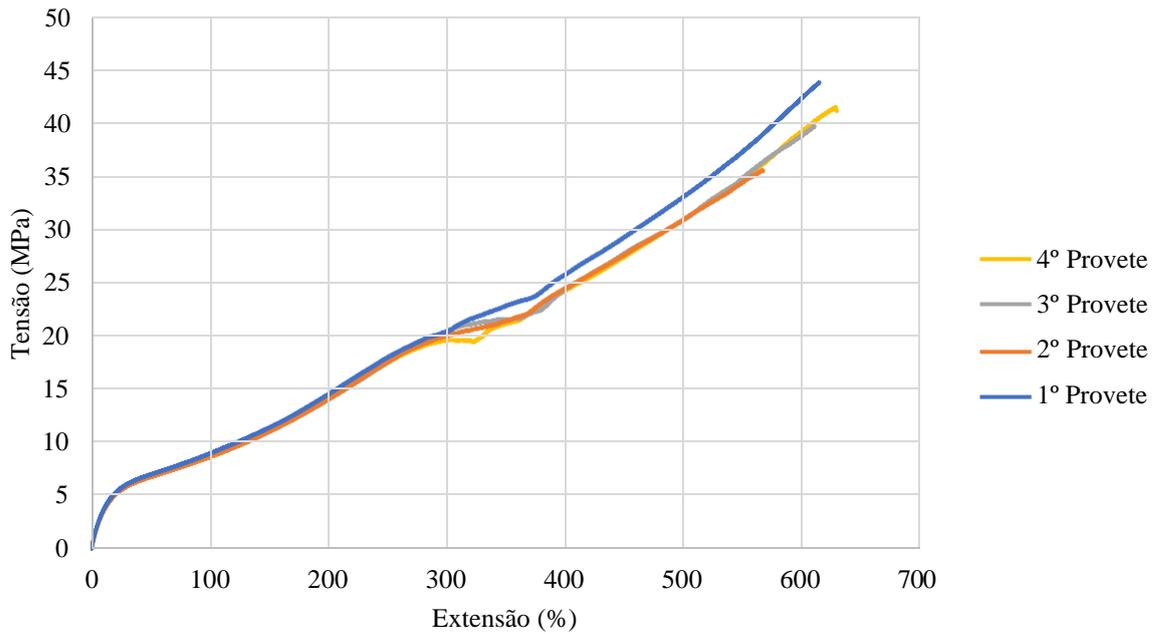


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 215°C a 0°.

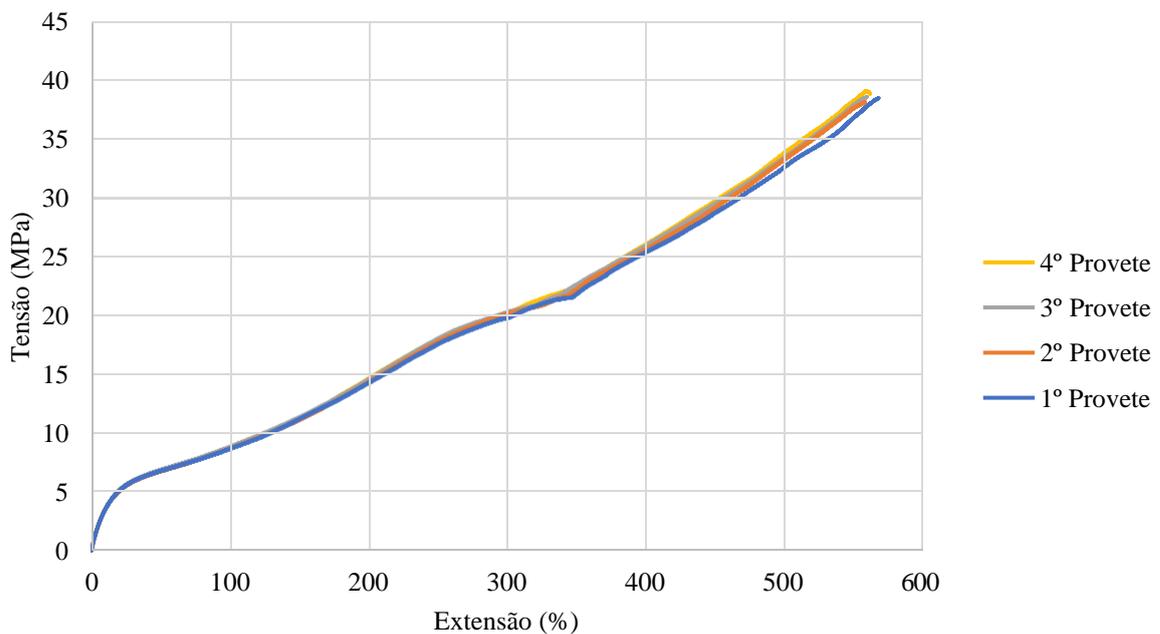


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 225°C a 45° até uma extensão de 77%.

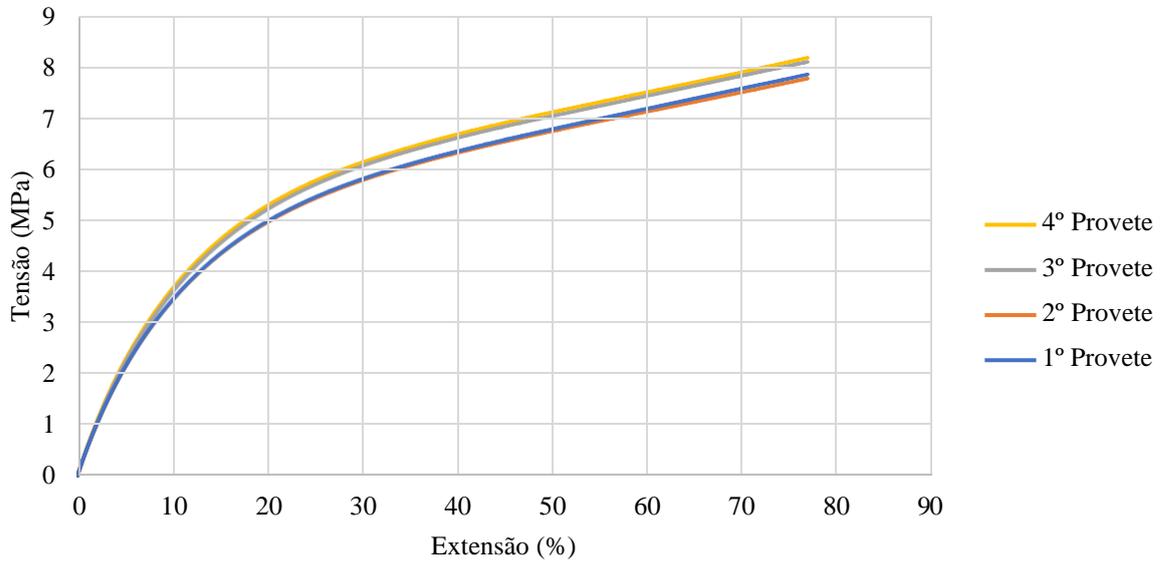


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 225°C com 3 paredes a 45° até uma extensão de 77%.

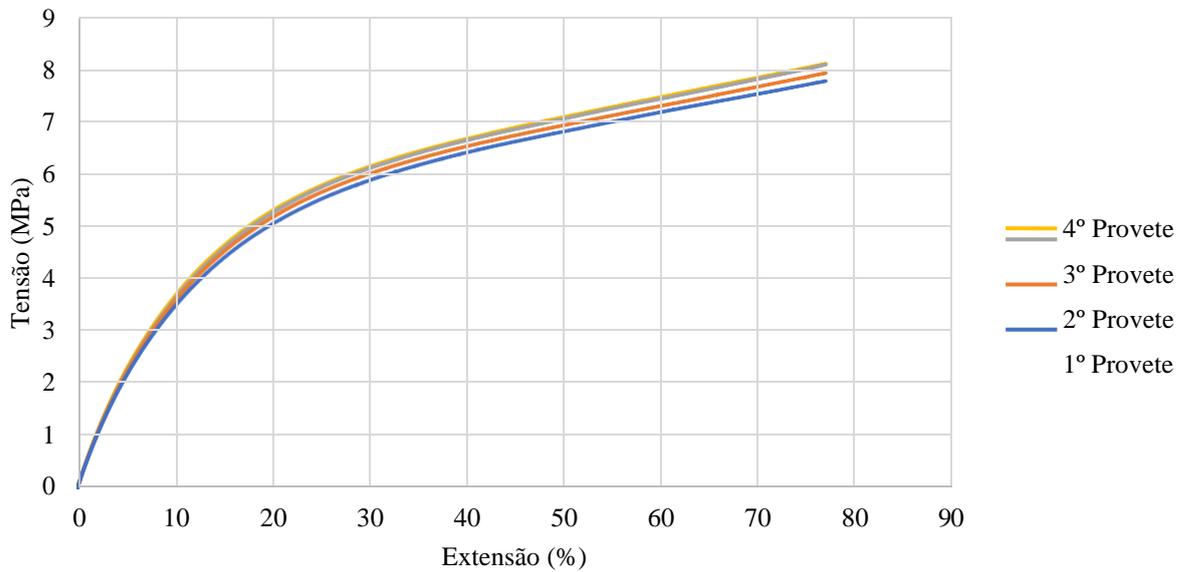


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 225°C a 0°.

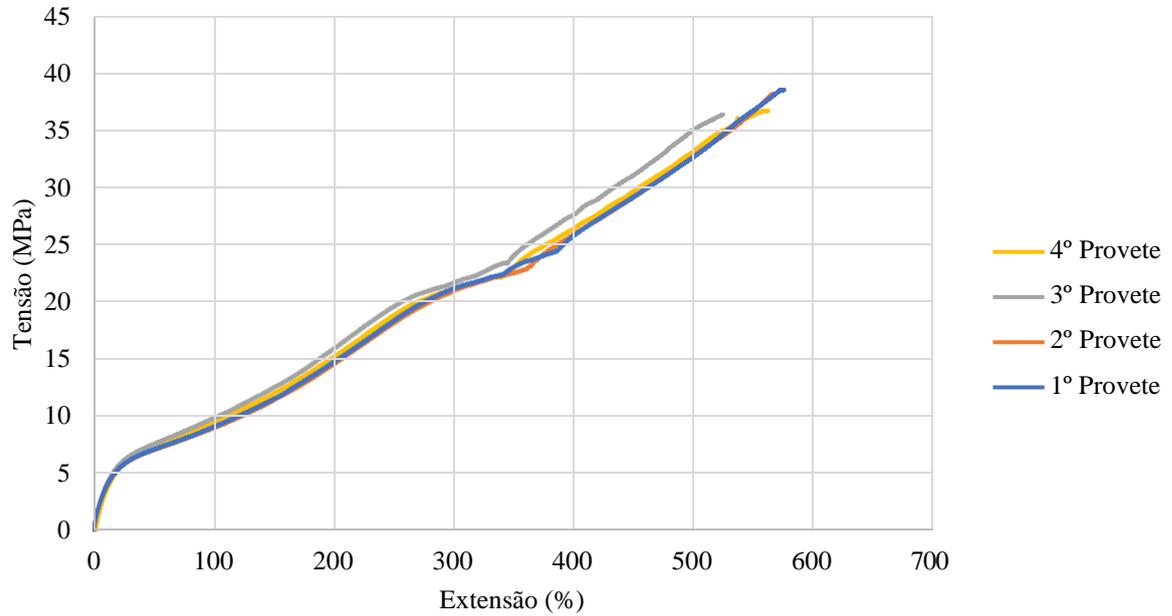


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 225°C a 90°.

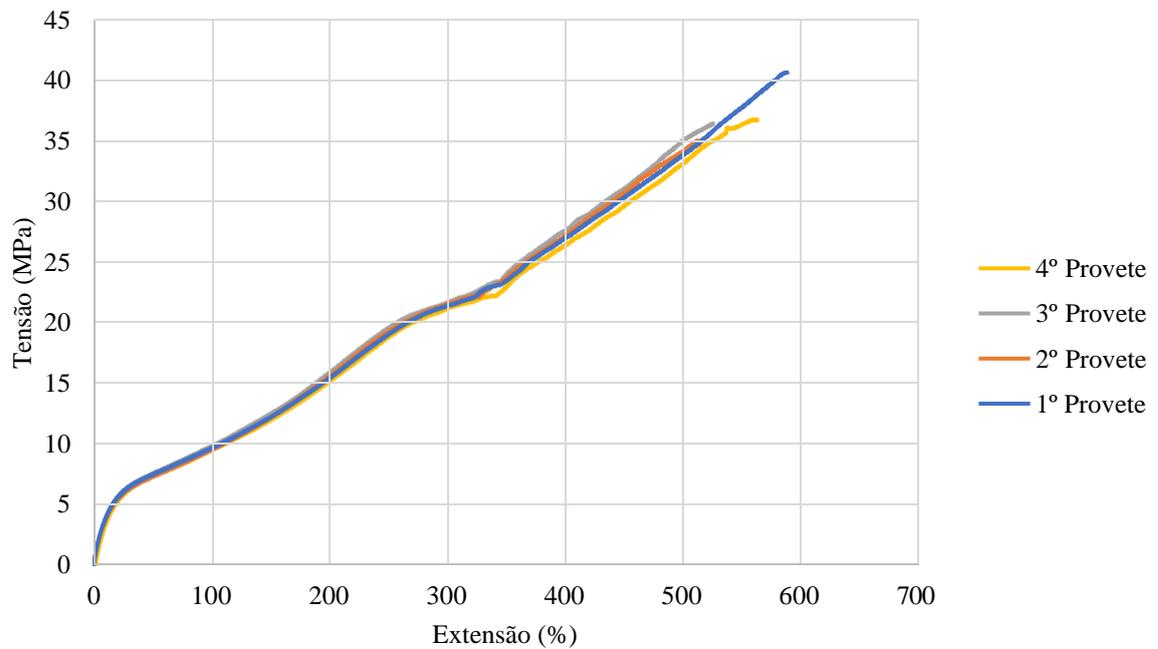


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 235°C a 45°.

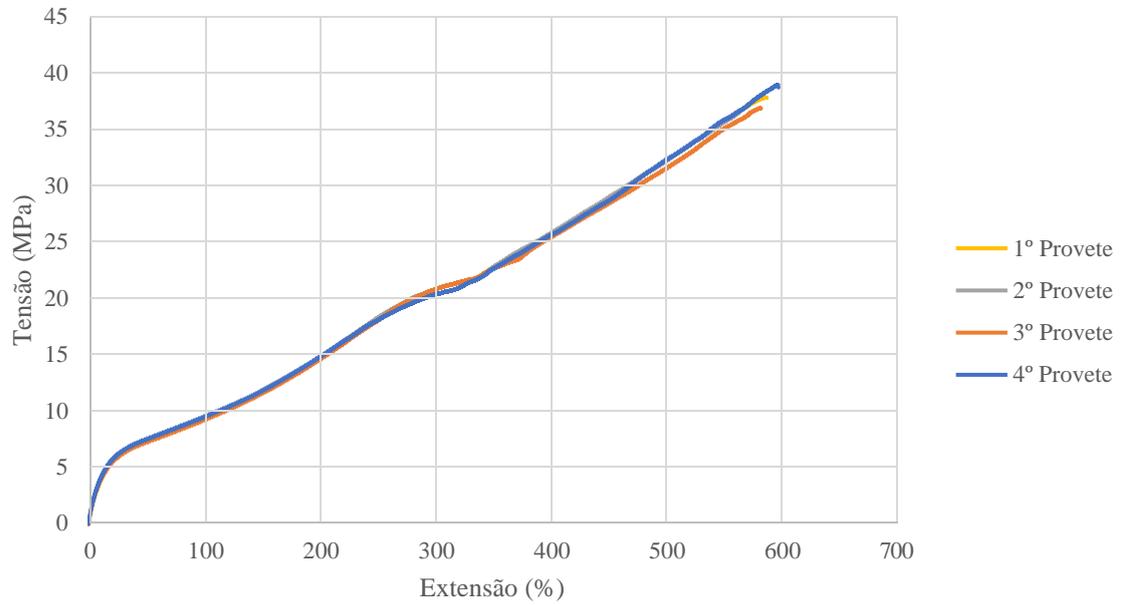


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 235°C a 45° até uma extensão de 77%.

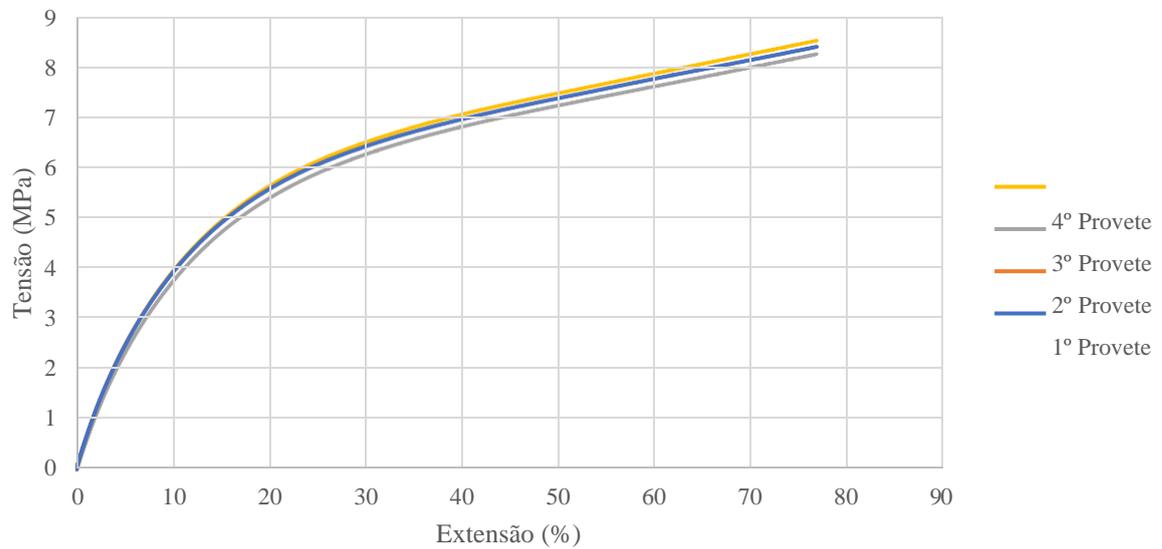


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 235°C a 0°.

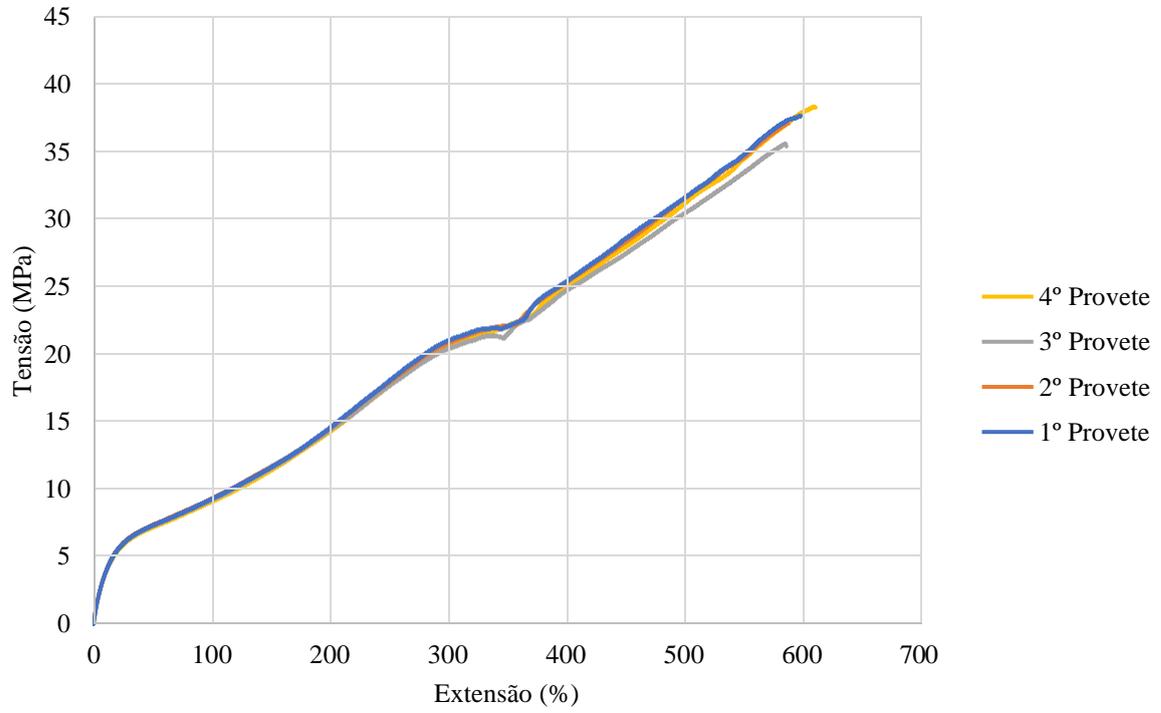
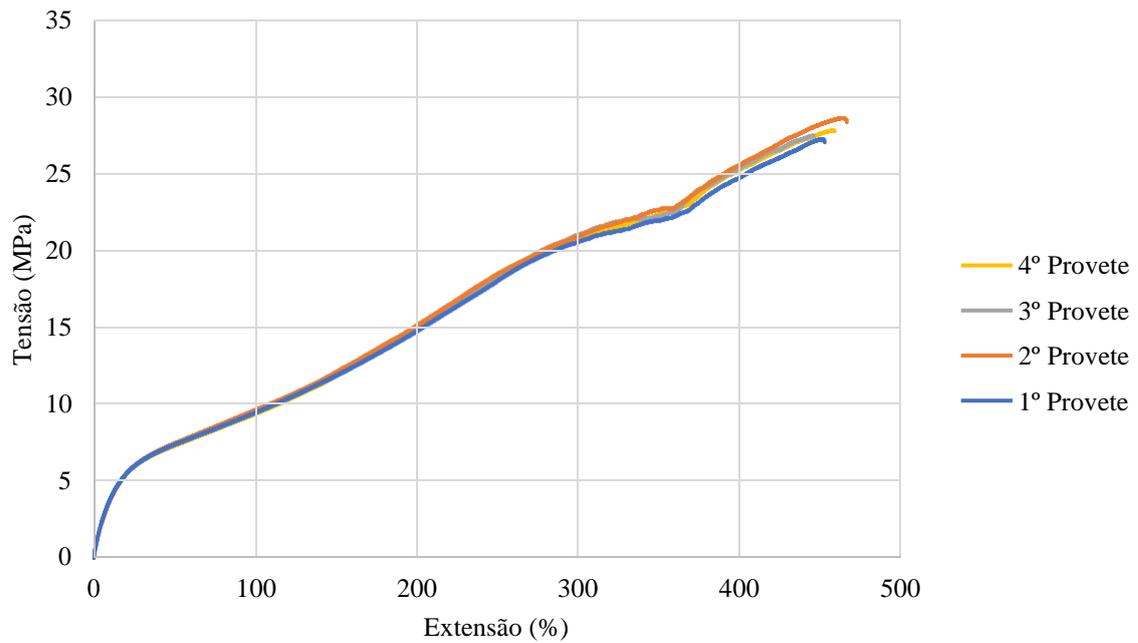


Gráfico dos provetes impressos à temperatura de 235°C a 90°.



## ANEXO 4

Neste anexo são apresentadas duas tabelas que demonstram as propriedades mecânicas e térmicas do TPU95 A Ultrafuse.

Propriedades Mecânicas do TPU 95 A Ultrafuse.

Mechanical Properties <sup>1</sup>				
Print direction	Standard	XY	XZ	ZX
		Flat	On its edge	Upright
Stress at 50 % Elongation <sup>2</sup>	ISO 527	8.3 MPa / 1.20 ksi	-	7.9 MPa / 1.15 ksi
Stress at 100% Elongation <sup>2</sup>	ISO 527	10.5 Mpa / 1.52 ksi	-	9.9 Mpa / 1.44 ksi
Stress at 300% Elongation <sup>2</sup>	ISO 527	20.3 Mpa / 2.94 ksi	-	-
Stress at Break, TPE <sup>2</sup>	ISO 527	44.2 MPa / 6.41 ksi	-	12.2 MPa / 1.77 ksi
Elongation at Break, TPE <sup>2</sup>	ISO 527	661 %	-	192 %
Young's Modulus <sup>2</sup>	ISO 527	48.4 MPa / 7.0 ksi	-	46.7 MPa / 6.8 ksi
Impact Strength Charpy (notched)	ISO 179-2	No break	No break	16.8 kJ/m <sup>2</sup>
Impact Strength Charpy (notched) @ -30°C	ISO 179-2	128 kJ/m <sup>2</sup>	120 kJ/m <sup>2</sup>	14.9 kJ/m <sup>2</sup>
Impact Strength Izod (notched)	ISO 180	No break	No break	No break
Tensile Notched Impact Strength	ISO 8256/1	No break	No Break	No break
Tear Strength	ISO 34-1,A	90 kN/m	8 kN/m	14 kN/m

<sup>1</sup>Conditioning of the specimens: Tempering (100°C, 20h) Standard climate (23°C, 50% RH, 72h)  
<sup>2</sup>Testing speed: 200 mm/min  
 Testing speed: 1 mm/min

Propriedades térmicas do TPU 95A Ultrafuse.

Thermal Properties	Standard
Vicat softening point @ 50 N	<27 °C / <81 °F
Vicat softening point @ 10 N	75 °C / 167 °F
Glass Transition Temperature	-25 °C / -13 °F
Melting Temperature	144 °C / 291 °F
Melt Volume Rate	30.7 cm <sup>3</sup> /10 min / 1.87 in <sup>3</sup> /10 min (210 °C, 5 kg)

Estudo e caracterização de elastómeros termoplásticos obtidos pelo processo FDM

Mestrado em Engenharia dos Materiais