Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Adriana Maria Lopes Dias

Impressão FFF de polímeros de memória de forma.

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professora Doutora Olga Machado de Sousa Carneiro

Professor Doutor Alexandre Ferreira da Silva

Outubro de 2020

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

AGRADECIMENTOS

A concretização desta dissertação não teria sido possível sem o apoio de algumas pessoas. Assim, eu gostaria de manifestar a minha gratidão a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus orientadores professores Olga Carneiro e Alexandre Silva pela oportunidade e confiança para a realização da dissertação e pelo acompanhamento, aconselhamento e conhecimento ao longo do todo o projeto.

Aos técnicos do Departamento de Polímeros pela ajuda dispensada no uso dos diversos equipamentos.

Ao Andrea Zille por toda a ajuda e acompanhamento durante a realização dos ensaios da componente experimental e pelo apoio ao longo de todo o projeto.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas que sempre me apoiaram e ajudaram ao longo destes últimos anos.

Um enorme agradecimento aos meus pais pelo esforço que fizeram para me proporcionarem todo o meu percurso acadêmico, por estarem sempre presentes em todos os momentos, pela força, incentivo e carinho que me deram. Sem eles, nada disto seria possível. Por fim, ao meu irmão, pelo companheirismo, paciência e acima de tudo por estar sempre a meu lado nos bons e maus momentos e nunca me deixar desistir. Muito obrigada por tudo.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Os *shape-memory polymers* (SMP), ou polímeros de memória de forma, são uma classe de materiais inteligentes, mecanicamente ativos, capazes de alterar a sua forma em resposta a um estímulo, como por exemplo, temperatura, radiação, impulsos elétricos, etc.

Nesta dissertação de mestrado pretendeu-se avaliar as características de um material com memória de forma, impresso pela técnica de Fabricação por Filamento Fundido (FFF). Para o efeito, foi necessário definir e validar uma metodologia adequada à caracterização do mesmo, tendo como principais objetivos analisar a influência da temperatura de recuperação e influência da espessura da amostra na força que o material promove durante a fase de recuperação.

Numa fase inicial, foi extrudido filamento do material SMP com diâmetro calibrado para o processo de impressão 3D. Foi também necessário selecionar a geometria da amostra para o ensaio e proceder à identificação da janela operatória de impressão deste material. Imprimiram-se várias peças com diferentes espessuras (0.5, 1 e 2mm), para analisar a sua influência sobre a força de recuperação e caraterizaram-se as amostras de acordo com a metodologia definida usando o equipamento de análise mecânica dinâmica (DMA), que analisou a recuperação restringida do material.

Para uma mesma espessura, 1 mm, obteve-se, para a temperatura mínima de 50 °C, a força de recuperação de 104 mN e, para a temperatura máxima de 70 °C, obteve-se a força de recuperação de 494 mN; uma variação de 20 °C na temperatura originou um aumento de 390mN (375 %) na referida força.

Para uma mesma temperatura, 70 °C, obteve-se, para a espessura mínima de 0.5mm, a força de recuperação de 325 mN e, para a espessura máxima de 2mm, obteve-se a força de recuperação de 932 mN; um aumento de 1.5 mm na espessura provocou um aumento de 607 mN (187 %) na força de recuperação.

Concluiu-se assim que, quanto mais elevada for a temperatura de recuperação, maior é o valor da força que o material promove quando recupera a forma permanente e que, quanto maior a espessura do provete, maior o valor desta força.

Palavras-Chave: Polímeros de memória de forma; Impressão 3D; Força de recuperação; Recuperação restringida.

ABSTRACT

Shape memory polymers (SMP) are a class of mechanically active smart materials, capable of altering their shape in response to a stimulus as, temperature, radiation, electrical impulses, etc.

In this master's dissertation, it was intended to evaluate the shape memory characteristics of a material, via samples printed by the Fused Filament Fabrication (FFF) technique. For this purpose, it was necessary to define and to validate an appropriate methodology, with the main objective of analyzing the influence of the recovery temperature and of the thicknesses of the samples on the force released during the recovery stage.

In an initial phase, a calibrated diameter SMP material filament for the 3D printing process was extruded. It was also necessary to select the geometry of the test specimen, and proceed to the identification of the operating window for printing this material. Several samples were printed with different thicknesses (0.5, 1 e 2 mm), in order to also analyze their influence on the recovery force. These components were then characterized according to a methodology using the dynamic mechanical analysis equipment (DMA), which analyzed the constrained recovery of the material.

For the 1 mm samples thickness, and for the minimum recovery temperature of 50 °C, a recovery force of 104 mN was obtained, while for the maximum temperature of 70 °C this force was 494 mN. Therefore, a 20 °C variation in temperature caused an increase of 390 mN (375 %) in that force.

For the 70 °C recovery temperature, and the maximum thickness of 2 mm, a recovery force of 932 mN was obtained, i.e.an increase of 1.5 mm in thickness caused an increase of 607 mN (187 %) in the recovery force.

It was concluded that, the higher the recovery temperature, the higher the value of the recovery force and that the higher the thickness of the sample, the higher the value of this force.

Key words: Shape memory polymers; 3D printing; Recovery force; Constrained recovery.

ÍNDICE

Agradecimentos iii
Resumo v
Abstract vii
Índice ix
Lista de Figuras xi
Lista de Tabelas xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos xvii
1. Introdução 1
1.1 Motivação 1
1.2 Objetivos 2
1.3 Metodologia 2
1.4 Organização da dissertação 3
2. Estado de arte 5
2.1 Materiais com memória de forma 5
2.2 Polímeros com memória de forma 6
2.3 Aplicações dos polímeros com memória de forma 10
2.4 Impressão 4D 13
3. Desenvolvimento experimental 16
3.1 Materiais e métodos 16
3.2 Extrusão de filamento 18
3.3 Impressão FFF 19
3.4 Programação da forma temporária 23
3.4.1 Mecanismo de deformação 23
3.4.2 Metodologia 24
3.5 Ensaios de caracterização do SMP 25
3.5.1 Efeito de memória de forma 25
3.5.2 Índice de fluidez 26

3.5.3 Análise Mecânica Dinâmica 27
3.6 Caracterização dos provetes 28
3.6.1 Tempo de recuperação 28
3.6.2 Dimensões dos provetes 28
3.6.3 Força de recuperação 29
4. Apresentação e discussão de resultados 33
4.1 Efeito de memória de forma 33
4.2 MFI 35
4.3 Análise mecânica dinâmica 36
4.4 Condições de impressão 38
4.5 Tempo de recuperação 39
4.6 Análise dimensional 40
4.7 Força de recuperação 43
5. Conclusões 51
5.1 Proposta de trabalhos futuros 53
Bibliografia 54
Anexo I – Dimensões das componentes do mecanismo de deformação 60
Anexo II – Ensaio 1: Varrimento de temperatura 61
Anexo III – Ensaio 2: Influência da temperatura de recuperação 63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ciclo de memória de forma [29]. 7
Figura 2- Mecanismo molecular do efeito de memória de forma induzido termicamente [10]. 8
Figura 3- Ciclo termomecânico de um SMP [33]. 9
Figura 4- Ilustração da funcionalidade de memória de forma dos SMP's [11]. 10
Figura 5- Estrutura de SMP biodegradável numa experiência em animal mostra a contração do fio enquanto aumenta a temperatura [41]. 11
Figura 6- Movimento dos dentes desalinhados devido a uma força lateral originária da recuperação da forma do fio do arco SMP [42]. 12
Figura 7- Demonstração esquemática do funcionamento do material de memória de forma incorporado num tecido [45]. 13
Figura 8- Representação de um equipamento de Impressão 3D FFF (adaptada de [55]). 14
Figura 9- Diferenças entre impressão 3D e impressão 4D [59]. 15
Figura 10- Estrutura química do Tecoflex [63]. 16
Figura 11- Representação da geometria dos provetes. 17
Figura 12- Representação da geometria dos suportes para diferentes espessuras a) suporte para 4 provetes de espessura de 0.5 mm, b) suporte para 2 provetes de espessura de 1 mm e c) suporte para 1 provete de espessura de 2 mm. 17
Figura 13- Representação final da geometria dos provetes. 18
Figura 14-Esquema da linha de extrusão utilizada na produção de filamento: 1) tremonha, 2) cilindro com parafuso, 3) fieira, 4) região de arrefecimento e 5) rolos de puxo. 19
Figura 15- Impressora 3D utilizada no estudo. 20
Figura 16- Representação, no software simplify 3D, do skirt, do raft e do provete de espessura de a) 0.5 mm, b) 1 mm e c) 2 mm. 21
Figura 17- Mecanismo de deformação. 24
Figura 18- Representação da compressão exercida pelas pinças evidenciada pelas setas azuis. 25
Figura 19- Programação da forma temporária. 25
Figura 20- Comportamento da memória de forma do Tecoflex. 33

Figura 21- Comportamento da memória de forma do PLA. 33
Figura 22- Comportamento da memória de forma do ABS. 34
Figura 23- Índice de fluidez do Tecoflex em função da temperatura. 35
Figura 24- Resultados de análise mecânica dinâmica do Tecoflex para diversas frequências: E' (verde), E'' (vermelho) e tan δ (azul) em função da temperatura. 36
Figura 25- Resultados análise mecânica dinâmica do Tecoflex para a frequência de 1Hz: E' (azul), E'' (vermelho), E* (roxo) e tan δ (verde) em função da temperatura. 37
Figura 26- Provete impresso pela técnica de manufatura aditiva FFF com espessura de a) 0.5 mm, b) 1 mm e c) 2 mm. 38
Figura 27- Provete impresso em FFF com falta de adesão. 39
Figura 28- Tempo de recuperação para os diferentes provetes à temperatura de recuperação de: a) 45 °C e b) 70 °C. 39
Figura 29- Variação do comprimento médio dos provetes. 40
Figura 30- Linha da variação da espessura média dos provetes. 41
Figura 31- Variação da largura média dos provetes. 42
Figura 32- Varrimento de temperatura para os provetes de 0.5 mm de espessura. 43
Figura 33- Varrimento de temperatura para os provetes de 1mm de espessura 44
Figura 34- Varrimento de temperatura para os provetes de 2mm de espessura. 44
Figura 35- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, para provetes de 1mm deformados a diferentes T_{rec}. 46
Figura 36- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, das amostras deformadas a diferentes T_{rec} para provetes de 0.5mm. 47
Figura 37- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, das amostras deformadas a diferentes T_{rec} para provetes de 2mm. 48
Figura 38- Dependência da força de recuperação face à espessura. 49
Figura 39- Gráfico da variação da força de recuperação por intervalos de temperatura para as diferentes espessuras. 50
Figura 40- Dimensões das componentes em acrílico do mecanismo de deformação (escala em mm): a) placa superior e inferior, b) garra superior e c) garra inferior. 60
Figura 41- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 0.5 mm de espessura. 61
Figura 42- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 1 mm de espessura. 61

Figura 43- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 2 mm de espessura. 62
Figura 44- Recuperação restringida a Tprog=70 °C, das amostras deformadas a diferentes Trec para provetes de 1mm. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação das características principais entre os SMAs e SMPs [22, 23]. 6
Tabela 2- Parâmetros de processamento utilizadas na extrusão de filamento Tecoflex. 19
Tabela 3- Parâmetros a fixar para a determinação da altura das camadas dos provetes. 21
Tabela 4- Parâmetros a fixar para a determinação da temperatura de impressão. 22
Tabela 5- Parâmetros de impressão utilizados na produção de provetes. 23
Tabela 6- Temperatura de programação para os diferentes materiais. 26
Tabela 7- Parâmetros usados no teste de MFI. 27
Tabela 8- Condições de ensaio do tempo de recuperação. 28
Tabela 9- Parâmetros fixos do ensaio 1. 30
Tabela 10- Metodologia do ensaio 1. 31
Tabela 11- Parâmetros fixos do ensaio 2. 32
Tabela 12- Metodologia do ensaio 2. 32
Tabela 13- Influência da T_{rec} e da espessura dos provetes na força de recuperação (mN). 49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

δ	Ângulo de fase
AM	Manufatura aditiva
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
AuCd	Ouro cádmio
DMA	Análise mecânica dinâmica
E'	Módulo de armazenamento ou elástico
E''	Módulo de perda ou viscoso
E^*	Módulo complexo
FDM	Modelagem por Deposição fundida
FFF	Fabricação com Filamento Fundido
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NiTi	Níquel titânio
PLA	Ácido polilático
SFP	*Solid Foil Polymerisation*
SL	*Stereolithography*
SLS	*Selective Laser Sintering*
SMA	Ligas metálicas com memória de forma
SME	Efeito memória de forma
SMM	Materiais com memória de forma
SMP	Polímeros com memória de forma
SMPU	Poliuretanos com memória de forma
tan δ	Fator de perda
T_{prog}	Temperatura de programação
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
TPU	Poliuretano termoplástico
T_{rec}	Temperatura de recuperação
UV	Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Nos anos 80, Hideo Kodama, do Instituto de Pesquisa Industrial Municipal de Nagoya, no Japão, foi um dos primeiros a desenvolver uma técnica de prototipagem rápida usando um raio laser [1, 2]

Ao longo dos anos foram surgindo novas técnicas para criar protótipos de um modo simples e rápido. Estas técnicas são conhecidas como *Additive Manufacturing* (AM) e consistem em conceber objetos através da adição contínua e/ou fusão de material. Nestas técnicas o material é depositado camada a camada, segundo um desenho previamente concebido. A técnica Modelagem por Deposição Fundida (FDM) também conhecida como Fabricação por Filamento Fundido (FFF) é considerada uma das técnicas mais comuns na Manufatura Aditiva (AM) [3, 4].

Geralmente, os processos AM utilizam materiais termoplásticos, sendo o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e o ácido polilático (PLA) os mais utilizados. Com a evolução das tecnologias, tornou-se possível recorrer a materiais pouco convencionais - polímeros com memória de forma, materiais compósitos polímero-madeira ou compósitos de polímeros-metal [5-7].

A produção de peças com polímeros de memória de forma, através da técnica AM, apresenta um grande potencial em diversas áreas, tais como, na biomédica, aeroespacial, têxtil, etc. Desta forma, é necessário ter uma especial atenção na caracterização do processo e das propriedades mecânicas dos componentes de forma a obter resultados fiáveis e consistentes [8, 9].

Uma vez que ainda não existem muitos estudos em relação à utilização destes materiais na técnica de impressão 3D, achou-se interessante e pertinente direcionar esta dissertação para o estudo de peças impressas em FFF com um polímero de memória de forma.

Os Polímeros de memória de forma (*Shape Memory Polymers*) são caracterizados por terem a capacidade de recuperar sua forma original depois de serem sujeitos a uma deformação. Para recuperar a sua forma original, estes são expostos a um estímulo externo. A forma permanente do material pode ser definida através de técnicas convencionais de

processamento de polímeros num processo repetitivo de extrusão ou moldação por injeção. O fabrico de peças com este material pelo processo AM permite que estas sejam produzidas rapidamente e sem precisar de recorrer à utilização de moldes, que por sua vez são bastante dispendiosos [10-13].

1.2 Objetivos

Esta dissertação foca-se no estudo de polímeros com memória de forma e apresenta como principais objetivos a produção de amostras consistentes de polímeros com memória de forma, através da impressão FFF, e a análise das propriedades de recuperação de memória dessas amostras, mais propriamente a força de recuperação do polímero – um Poliuretano termoplástico (TPU) – em função da temperatura de recuperação (T_{rec}) e da espessura da amostra (0.5 mm, 1 mm e 2 mm) quando programadas à mesma temperatura (T_{prog}=70 °C).

De forma a atingir a concretização do objetivo anteriormente descrito foi necessário definir etapas, nomeadamente:

- Especificar a geometria e dimensões das amostras de ensaio e caracterizar as mesmas;
- Elaborar e desenvolver um mecanismo para promover a deformação (programação) das amostras de ensaio;
- Produzir, por extrusão, filamento de um material SMP com diâmetro adequado para impressão 3D;
- Imprimir e avaliar quais as condições de impressão adequadas ao material;
- Avaliar o desempenho das propriedades de recuperação das amostras.

1.3 Metodologia

Para avaliar a força de recuperação dos polímeros de memória de forma na presente dissertação, inicialmente realizou-se uma revisão bibliográfica sobre os polímeros de memória de forma.

Inicialmente, analisou-se o efeito de memória de forma do material em estudo (Tecoflex). Para uma melhor compreensão sobre o efeito de memória de forma, analisou-se

o mesmo para mais dois materiais, o ácido polilático (PLA) e o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).

Uma vez que a impressão 3D é uma técnica que permite facilmente obter componentes de geometria complexa, recorreu-se a esta para o desenvolvimento dos provetes de ensaio. Através de um programa de desenho 3D (*Solidworks*) foi elaborada a geometria para os provetes que seriam, posteriormente, sujeitos a ensaios de análise mecânica dinâmica (DMA).

Antes de proceder à impressão 3D foi necessário produzir filamento, com um diâmetro adequado de 1.75 mm, do material com memória de forma. De maneira a selecionar os melhores parâmetros de extrusão, nomeadamente a temperatura de processamento, mediu-se o índice de fluidez do material a diferentes temperaturas.

Posto isto, foram determinados os parâmetros de impressão que permitissem a produção de peças completas, e realizou-se a impressão de provetes utilizando o material com memória de forma (Tecoflex).

Devido à característica dos materiais com memória de forma, foi necessário idealizar e desenvolver um mecanismo que permitisse programar de forma reprodutível a forma temporária dos provetes, para que estes estivessem sempre sujeitos às mesmas condições de programação.

De seguida, determinou-se a temperatura de transição vítrea do material com memória de forma e programaram-se os provetes com a forma temporária.

Por fim, foram realizados os ensaios que permitiram avaliar o desempenho da força de recuperação através do equipamento de DMA.

1.4 Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. O presente capítulo compreende a motivação, os principais objetivos da dissertação, a metodologia e a organização da dissertação.

No segundo capítulo, dedicado ao estado de arte, abordam-se as propriedades dos polímeros com memória de forma, as suas aplicações e descreve-se também o método de impressão 3D.

No terceiro capítulo, descreve-se o procedimento experimental dos diversos testes e os procedimentos efetuados para a caracterização dos provetes com memória de forma.

No quarto capítulo, apresentam-se os resultados e faz-se a análise decorrente da caracterização dos provetes produzidos com diferentes espessuras.

Para terminar, no quinto capítulo, apresentam-se as conclusões gerais do trabalho, assim como as perspetivas de trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Materiais com memória de forma

O termo "*Shape-Memory*" foi proposto por Vernon, em 1941, para descrever uma classe de materiais com características especiais. Os *Shape-Memory Materials* (SMMs) fazem parte de uma classe de materiais inteligentes pois possuem a habilidade de alterar alguma das suas propriedades (rigidez, forma e cor…) em resposta a estímulos externos, tais como, calor, radiação, campos magnéticos ou elétricos, etc [14, 15].

Certas ligas metálicas, polímeros, géis e cerâmicas podem ser considerados SMMs, no entanto, os *Shape-Memory Polymers* e as *Shape-Memory Alloys* (SMAs) são os materiais que têm vindo a despertar mais a atenção dos cientistas e engenheiros [16, 17].

O efeito de memória de forma (SME) foi presenciado, pela primeira vez, em 1932 numa liga metálica de AuCd. Este fenómeno não foi muito explorado até 1971, quando se observou uma força de recuperação significativa na liga NiTi nos laboratórios de Naval Ordnance, USA [18, 19].

Em 1940, ocorreram os primeiros relatos do efeito de memória de forma nos polímeros e apenas em meados de 1950 estes materiais foram introduzidos na indústria pelo químico Paul Cook (fundador da *Raychem Corporation*) que inventou tubulações termo-retráteis usando polietilenos reticulados por radiação [8, 20, 21].

Observando bem as características dos SMPs e dos SMAs ficou bem claro que as propriedades dos SMPs são mais atrativas. Os SMAs apresentam elevada rigidez, elevado custo, baixa capacidade de recuperação. Enquanto, os polímeros com memória de forma são geralmente de baixo custo, baixa densidade e possuem elevada capacidade de recuperação. Por outro lado, os polímeros com memória de forma apresentam baixos níveis de rigidez e forças de recuperação baixas o que limita as suas aplicações práticas. Assim, vários estudos têm sido realizados para desenvolver materiais compósitos à base de polímeros de memória de forma, incluindo compósitos reforçados por fibras, compósitos de nano partículas, etc.

A Tabela 1 descreve a diferença entre as propriedades dos polímeros com memória de forma e as propriedades das ligas metálicas com memória de forma [22, 23].

Tabela 1- Comparação das características principais entre os SMAs e SMPs [22, 23].

Propriedades	**SMA**	**SMP**
Massa especifica ($g.cm^{-3}$)	6 a 8	0.9 a 1.1
Deformação máxima (%)	< 8	≤ 800
Módulo de Young ($T<T_{trans}$) (GPa)	83 (ex: NiTi)	0.01 a 3
Módulo de Young (T >Ttrans) (GPa)	28 a 41	$(0.1 \text{ a } 10) \times 10^{-3}$
Tensão de cedência (MPa)	50 a 200	1 a 3
Tensão de recuperação (MPa)	150 a 300	1 a 3
Temperaturas críticas (°C)	- 10 a 100	-10 a100
Condutividade térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$)	18 (ex: NiTi)	0.15 a 0.30
Biocompatibilidade e biodegradabilidade	Alguns são biocompatíveis (ex: NiTi), não biodegradáveis	Alguns podem ser biocompatíveis e/ou biodegradáveis
Condições de processamento	>1000°C e pressões elevadas	< 200°C, baixa pressão
Custo (€/Kg)	~300	50

2.2 Polímeros com memória de forma

Os polímeros com memória de forma pertencem a uma classe de materiais inteligentes mecanicamente ativos. Este tipo de materiais possui a habilidade de recuperar a tensão mecanicamente induzida quando sujeitos a um estímulo. Geralmente, o estímulo mais utilizado na ativação é em forma de calor, no entanto, existem outros, tais como, radiação (infravermelhos, UV ou laser), impulsos elétricos, campos magnéticos e alteração do pH [10, 24-28].

O ciclo de memória de um polímero com memória de forma termosensível é dividido em 3 fases: "programação", "armazenamento" e "recuperação" (Figura 1). Inicialmente, o SMP, após o processamento numa determinada forma, adquire a forma permanente; de seguida, é deformado mecanicamente a uma temperatura pouco acima da temperatura de transição (T_{trans}); com arrefecimento abaixo da temperatura de transição, a forma temporária é fixada e, quando exposto a uma temperatura acima da T_{trans}, o material retorna à forma inicial (forma permanente) [8, 10, 23].

A Figura 1 esquematiza o ciclo de memória de forma.

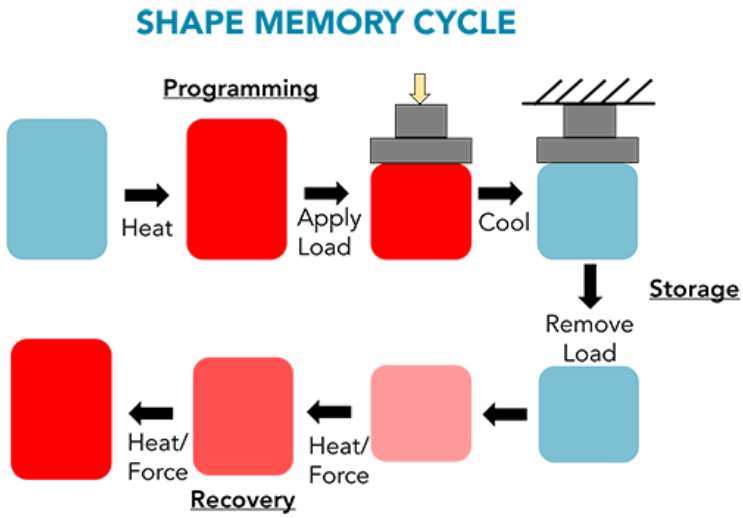

Figura 1- Ciclo de memória de forma [29].

Estes materiais evidenciam o efeito de memória de forma por possuírem uma arquitetura molecular especial. De uma forma geral, a estrutura molecular de um SMP é constituída por duas componentes: pontos de reticulação (segmentos rígidos) e *molecular switches* (segmentos flexíveis) [11, 30].

Os pontos de reticulação determinam a forma permanente do material e podem ser considerados de natureza química (ligações covalentes) ou física (interações intermoleculares), enquanto que os segmentos flexíveis correspondem às cadeias entre os *pontos de reticulação*, e são utilizados para manter a forma temporária [11, 30].

A mobilidade dos segmentos altera-se significativamente quando a temperatura se encontra acima ou abaixo da temperatura de transição. A temperatura de transição, T_{trans}, corresponde à temperatura em torno da qual o material muda de um estado para outro e, geralmente, corresponde à temperatura de transição vítrea ou à temperatura de fusão (T_m) do material [10, 30].

Para temperaturas acima da T_{trans}, os segmentos tornam-se flexíveis adquirindo um comportamento elástico entrópico da rede polimérica, tornando-se facilmente deformáveis. Quando se aplica uma tensão externa ao material, os segmentos flexíveis orientam-se no sentido da deformação, originando o deslocamento dos pontos de reticulação (Figura 2). Para temperaturas abaixo da T_{trans}, os segmentos adquirem um estado rígido, dificultando a mobilidade das cadeias e tornando-as imóveis, fixando assim a forma temporária. Um dos

requisitos básicos de um polímero com memória de forma é a capacidade de formação de interações reversíveis fortes entre os segmentos, as quais permitem a fixação da forma temporária [10, 31, 32].

A Figura 2 representa o mecanismo molecular do efeito de memória de forma.

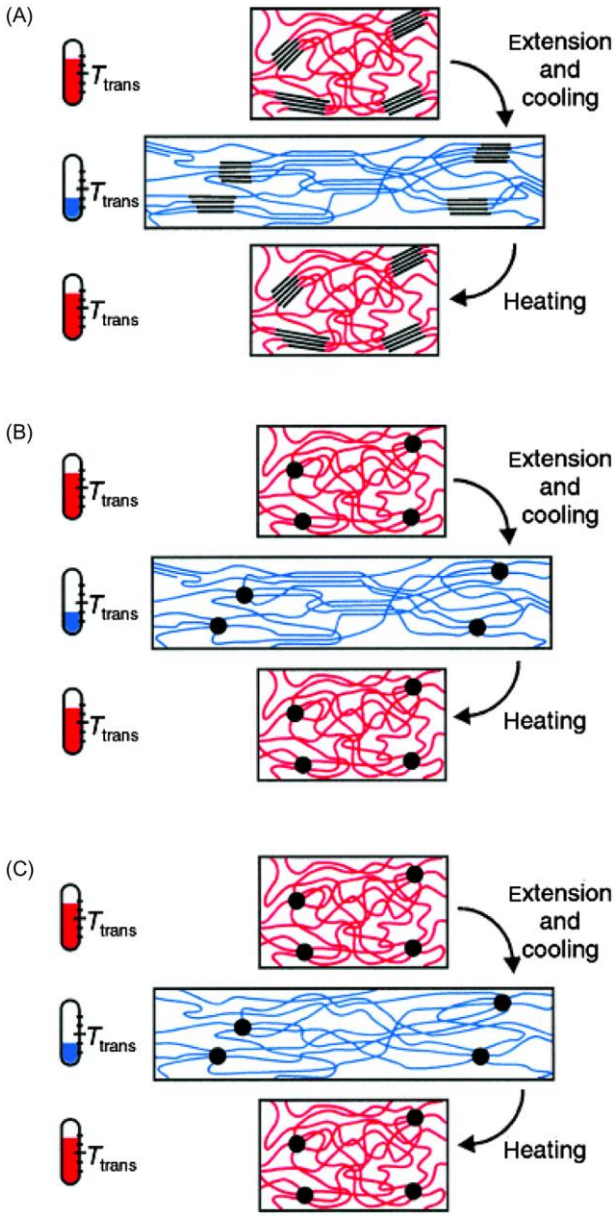

Figura 2- Mecanismo molecular do efeito de memória de forma induzido termicamente [10].

Lendlein e Kelch concluíram que o efeito da memória de forma poderia ser controlado por um ciclo termomecânico onde são verificados diversos parâmetros, tais como, a força de recuperação, alongamento, tensão, deformação e temperatura [10, 33].

Na Figura 3 está representada graficamente a evolução desses parâmetros durante o ciclo termomecânico de um SMP.

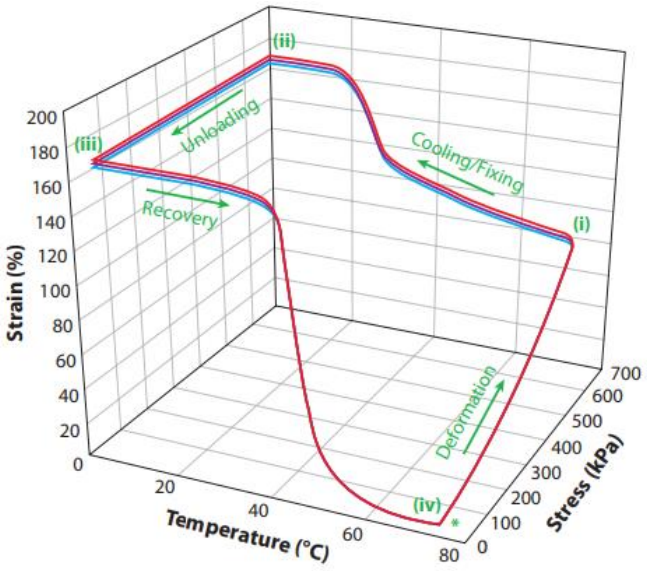

Figura 3- Ciclo termomecânico de um SMP [33].

Inicialmente, a amostra é aquecida a uma temperatura superior à sua T_g (*) e deformada numa forma diferente (i). Seguidamente, sob a aplicação de uma tensão constante a amostra é arrefecida a uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea, a deformação é fixada (ii). A força aplicada para manter a deformação é removida, obtendo a forma temporária (iii). Nesta fase o material encontra-se num estado rígido e duro, tornando imóveis as cadeias poliméricas. Por fim, dá-se a recuperação da forma original com o aquecimento do material ($T>T_g$), libertando a energia de deformação armazenada (iv). Este processo pode ser repetido inúmeras vezes sem que o material se degrade [10, 33, 34].

O número de formas que o material pode exibir está correlacionado com o número de transições de fase apresentadas [20].

Os SMPs convencionais estão projetados para memorizar apenas uma forma permanente, que corresponde ao estado mais relaxado dos segmentos de comutação, denominados por *one-way* SME. Estes apresentam como desvantagem a irreversibilidade, enquanto os *two-way* SME não necessitam de reprogramar a sua forma temporária [20].

Devido à complexidade dos polímeros *two-way* SME, os cientistas mostraram-se mais atraídos pelas características deste tipo de polímeros. Contudo, os materiais *one-way* são mais flexíveis e versáteis do que os *two-way* pois, estes são difíceis de se programar [11].

Os materiais com memória de forma podem exibir um efeito de memória de tripla forma, inicialmente relatado por Bellin et al. Em 2006, Bellin et al. descobriram que a presença de duas transições térmicas distintas numa rede reticulada pode ser utilizada para programar duas formas temporárias em apenas um ciclo de memória de forma [20, 35].

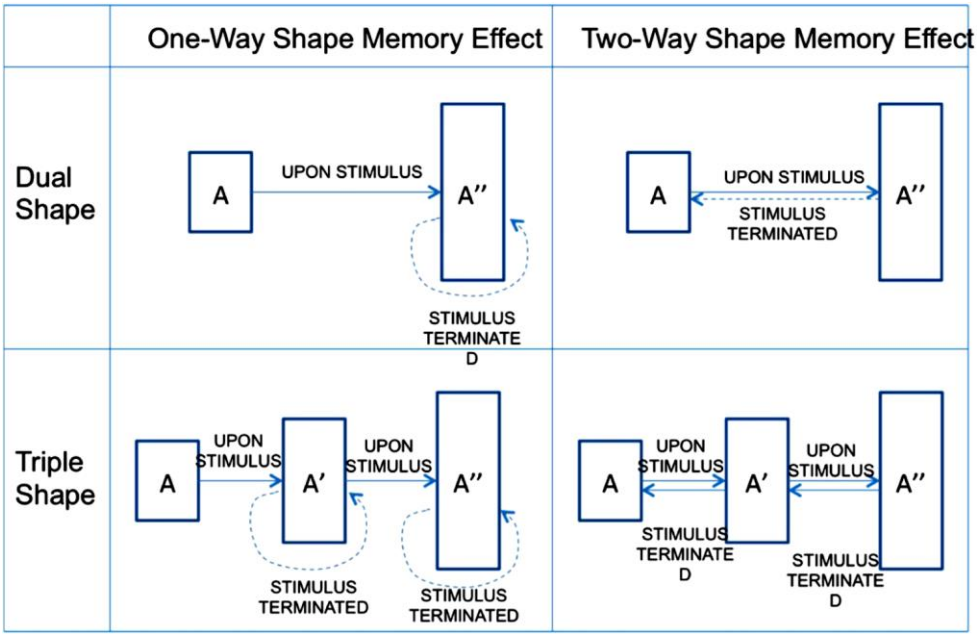

Figura 4- Ilustração da funcionalidade de memória de forma dos SMP's [11].

Em comparação com o ciclo de memória de forma dupla, que possui uma forma permanente e uma forma temporária, o ciclo de memória de forma tripla compreende uma forma permanente e duas temporárias. No processo de programação do efeito triplo, a forma permanente é inicialmente aquecida à temperatura de transição mais alta e deformada pela imposição de uma tensão. De seguida, a amostra é arrefecida sob a mesma tensão até uma temperatura média (temperatura entre as duas T_{trans}) e libertada a tensão, fixa-se a forma A". A forma A" é ainda deformada impondo uma segunda tensão. Esta tensão mantém-se durante o arrefecimento da peça (Temperatura abaixo das duas T_{trans}). A remoção da segunda tensão após o arrefecimento leva à forma temporária A' [11, 36].

2.3 Aplicações dos polímeros com memória de forma

Os materiais com memória de forma possuem uma infinidade de aplicações em diversas áreas: têxtil, mecânica, biomédica, entre outros. Devido à particularidade destes materiais, muitos investigadores têm demonstrado interesse e proposto diversas aplicações - órgãos

artificiais, peças automóveis com auto-reparação(*self-healing*), sistemas microeletrónicos, tubos termo-retráteis, etiquetas de segurança, etc [37].

- Aplicações biomédicas

Esta é uma área que apresenta diversos requisitos/cuidados e uma série de problemas que devem ser superados. Por exemplo, um dos maiores problemas com os SMPs termo-sensíveis é o aquecimento do mesmo dentro do corpo. Várias abordagens são criadas para contornar este problema – uso de outros estímulos de ativação sem contacto (infravermelhos, laser, etc). Uma alternativa é a incorporação de nanopartículas magnéticas no SMP de forma a poder ser ativado através de um campo magnético [38, 39].

A primeira aplicação biomédica foi desenvolvida por Hayashi et al., estes criaram cateteres com um material SMP, que amoleciam com a temperatura corporal, reduzindo assim os riscos de lesões dos tecidos moles envolventes [20, 40].

Em 2002, Lendlein et al. demonstrou que os polímeros de memória de forma podiam ser usados em suturas cirúrgicas de auto ajuste, de modo a que as cirurgias sejam menos invasivas. Assim, o polímero de memória de forma era deformado na forma de fio de sutura alongado. Posteriormente, quando fosse efetuada a sutura, o fio seria colocado sem aperto, para que, a recuperação da forma do fio de sutura fosse desencadeada pelo calor do corpo humano, sem intervenção externa, levando ao encolhimento e aperto do fio, conforme a Figura 5 [36, 41].

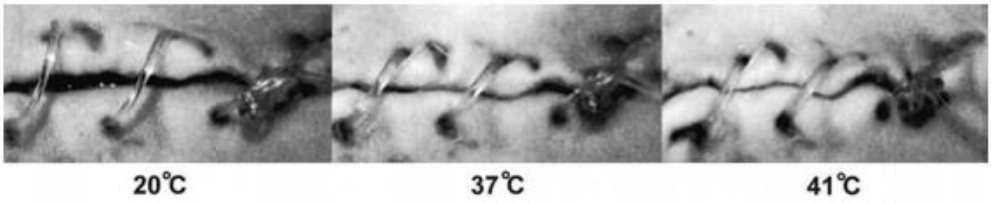

Figura 5- Estrutura de SMP biodegradável numa experiência em animal mostra a contração do fio enquanto aumenta a temperatura [41].

Jung e Cho dedicaram-se ao estudo do arco dos aparelhos ortodônticos. Eles usaram filamento extrudido, em material SMP, e colocaram-no num modelo dentário, substituindo o fio convencional do aparelho ortodôntico. O material, quando aquecido, exerce uma força

lateral proveniente da recuperação da forma, proporcionando lentamente o alinhamento dos dentes (Figura 6) [42].

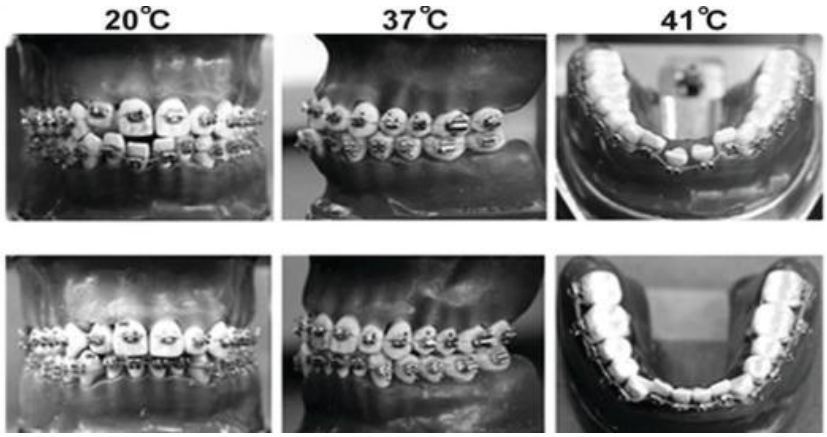

Figura 6- Movimento dos dentes desalinhados devido a uma força lateral originária da recuperação da forma do fio do arco SMP [42].

- Aplicações têxtil

Os SMP's podem ser implementados nas roupas como fios, tramas ou fibras para desenvolver tecidos inteligentes que respondem a estímulos térmicos.

Hu et al. desenvolveram umas meias médicas com a finalidade de tratar de doenças venosas crónicas. Estas permitem controlar e gerir a pressão exercida, e quando estimuladas termicamente produzem uma pressão extra [38, 43].

Vili estudou a utilização de materiais com memória de forma em tecidos para aplicações de interiores (cortinas, tapetes e divisórias). Estes tecidos possuem a funcionalidade de se adaptar ao meio ambiente. Quando expostos ao estímulo (luz solar) a estrutura abre ou fecha, permitindo ou impedindo que haja a passagem de luz solar no ambiente [44].

Huang e Cols demonstraram que estes materiais podiam ser utilizados nos tecidos com a função de recuperação de dobras. Eles utilizam um material de memória de forma e incorporaram-no na malha (Figura 7) [45].

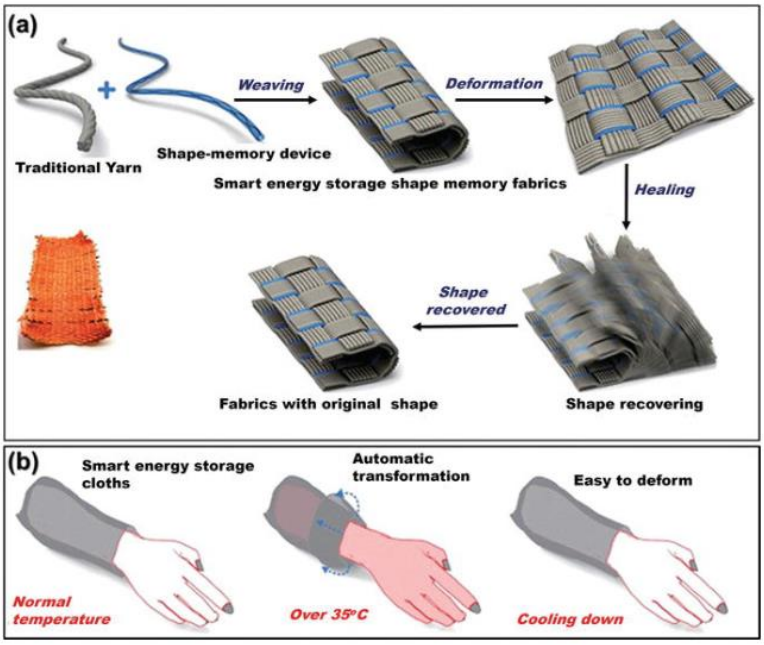

Figura 7- Demonstração esquemática do funcionamento do material de memória de forma incorporado num tecido [45].

2.4 Impressão 4D

A manufatura aditiva (AM), ou impressão 3D, foi desenvolvida em 1980 por Charles W. Hull e configura-se como a confeção de componentes com geometrias complexas através da adição, camada por camada, de material [46,47].

Desde então, as evoluções das tecnologias de AM não param, foram desenvolvidas diversas tecnologias que se diferenciam pelo tipo de material que usam - *Stereolithography* (SLA), *Fused Filament Fabrication* (FFF), *Selective Laser Sintering* (SLS), *Solid Foil Polymerisation* (SFP) [48-50].

Fused Filament Fabrication é uma das técnicas mais utilizadas na AM e devido ao seu baixo custo e operação simples, ganharam popularidade na indústria [49].

A impressão 3D FFF de peças envolve o uso de um *software* de desenho assistido por computador que gera um formato de ficheiro STL, que automaticamente divide o objeto em camadas e define a trajetória a percorrer pelo extrusor, em cada camada e entre camadas [5, 51, 52].

Durante a impressão 3D, esquematicamente representada na Figura 8, o extrusor é alimentado por um filamento termoplástico, geralmente, com um diâmetro de 1.75 mm, onde é fundido e extrudido. O material fundido é forçado para fora do bico de extrusão e

inicialmente depositado na cama. Normalmente o bico de extrusão move-se em duas dimensões, depositando o material na cama, ou mesa de impressão, onde arrefece e solidifica. Após a impressão de uma camada a impressora continua a fazer a próxima camada repetindo o processo até à conclusão da peça [53, 54].

Dependendo da geometria do objeto, às vezes é necessário adicionar estruturas de suporte que ajudam a estrutura a manter a forma original impedindo que a peça se desmorone durante a sua produção [54].

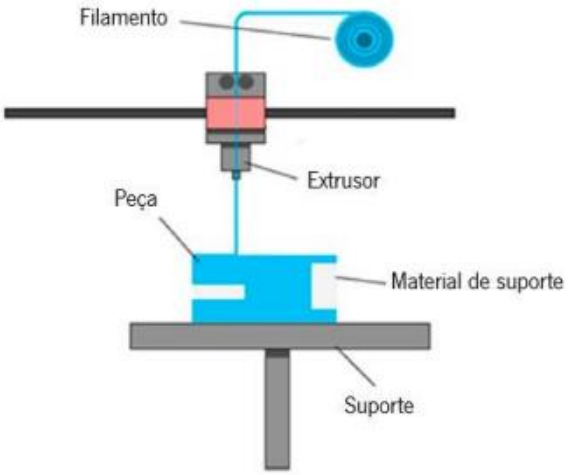

Figura 8- Representação de um equipamento de Impressão 3D FFF (adaptada de [55]).

As impressoras 3D são capazes de imprimir diversos modelos complexos e precisos, através de diversos materiais duros e macios. As matérias-primas poliméricas maioritariamente utilizadas em FFF são o acrilonitrilo butadieno estireno e o ácido polilático, por serem materiais baratos e possuírem boa processabilidade [5, 6].

Nos últimos anos, a variedade de materiais utilizados na impressão 3D tem aumentado e, recentemente, tem-se destacado uma nova categoria - os materiais com memória de forma. Devido à sua capacidade, os componentes fabricados com estes materiais em 3D podem evoluir de uma maneira predefinida ao longo do tempo, o que levou ao surgimento de uma nova designação para este processo - impressão 4D [56].

A impressão 4D foi inicialmente introduzida pelo Massachusetts Institute of Technology (MIT) e definida como a produção de estruturas impressas em 3D com formas, propriedades ou funcionalidades adaptáveis e programáveis em função do tempo [56-58].

A Figura 9 ilustra as diferenças entre a impressão 3D e a impressão 4D.

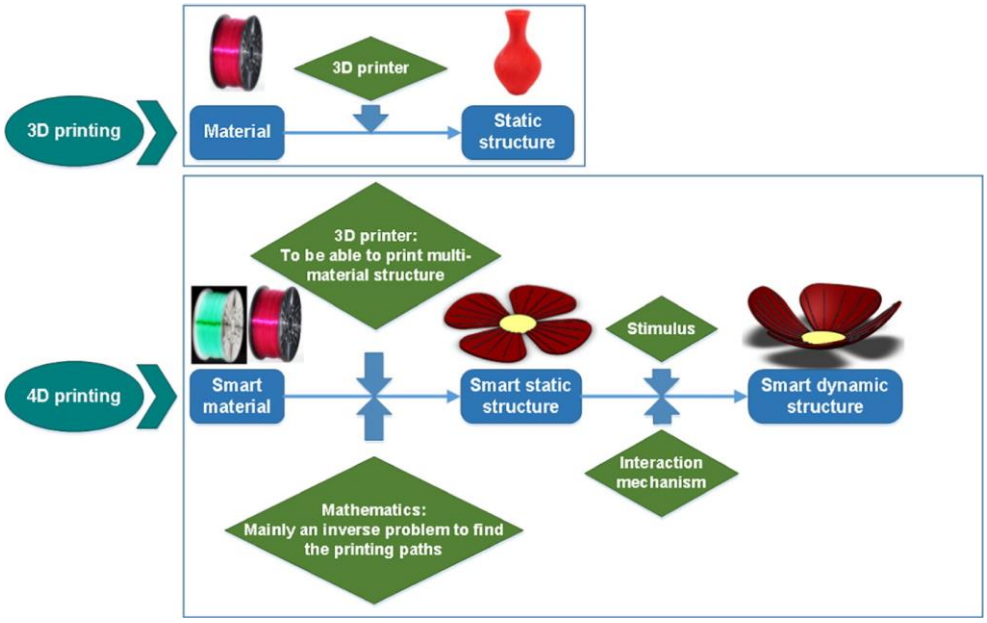

Figura 9- Diferenças entre impressão 3D e impressão 4D [59].

Além da capacidade de alterar o formato da base após a impressão, a técnica de impressão 4D também oferece outras vantagens sobre a manufatura aditiva tradicional. Isso inclui minimização de uma variedade de fatores, como o tempo de montagem, o custo líquido, o número de componentes e a taxa de falhas [60, 61].

3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

- Materiais

Utilizou-se o material poliuretano termoplástico com memória de forma à base de poliéter, com o *grade* TECOFLEX™ EG-72D, fornecido pela Lubrizol. Este oferece boas propriedades mecânicas, boa estabilidade aos UV, resiste ao amarelecimento por envelhecimento e degradação. É também adequado para processamento por extrusão e moldação por injeção, e recomendado para aplicações médicas e de saúde [62].

Este copolímero amorfo multibloco é sintetizado a partir do metileno bis (p-ciclohexil isocianato) (H12MDI), 1.4-butanediol (1.4-BD) e por poli (tetrametileno glicol) (PTMEG). Os segmentos rígidos são constituídos por H12MDI e 1.4-BD e os segmentos flexíveis são constituídos por PTMEG [63, 64].

A Figura 10 mostra a fórmula química do EG72D.

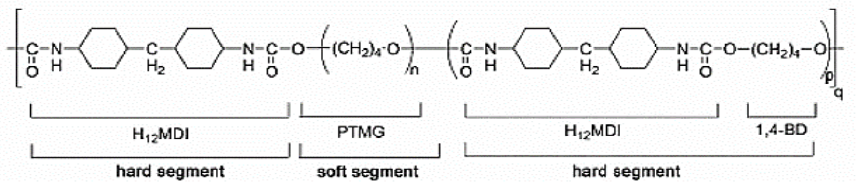

Figura 10- Estrutura química do Tecoflex [63].

- Métodos

Nesta etapa foi necessário selecionar qual a geometria base a utilizar para a impressão de provetes com o material de memória de forma, bem como definir as suas dimensões.

Dada a funcionalidade inerente dos polímeros com memória de forma, teve-se que ter em conta certas especificações, tais como, a geometria, a programação da forma temporária e as dimensões da câmara de teste do equipamento de DMA.

Numa fase inicial, arquitetou-se a geometria ilustrada na figura 11.

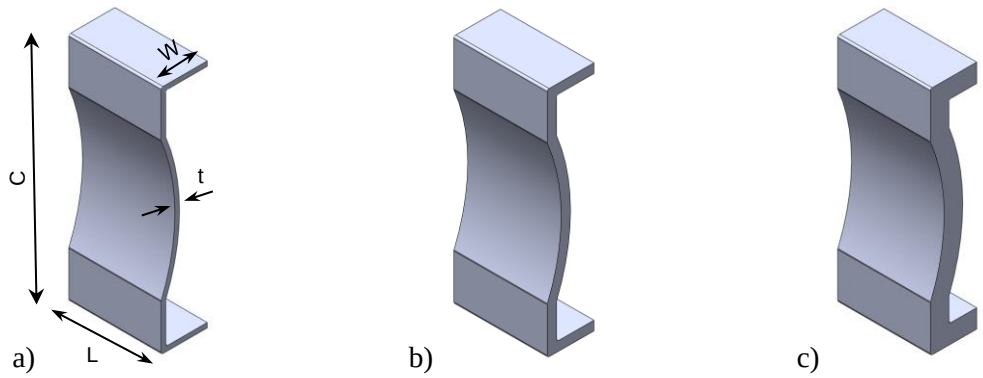

Figura 11- Representação da geometria dos provetes.

Os provetes possuem todos um comprimento (C) de 25 mm, largura (L) de 10 mm e a dimensão (W) de 5 mm, tendo espessuras (t) diferentes: 0.5 mm (Figura 11a), 1 mm (Figura 11b) e 2 mm (Figura 11c).

Foi necessário desenvolver um mecanismo (Figura 12) que permitisse fixar os provetes nas amarras do equipamento DMA.

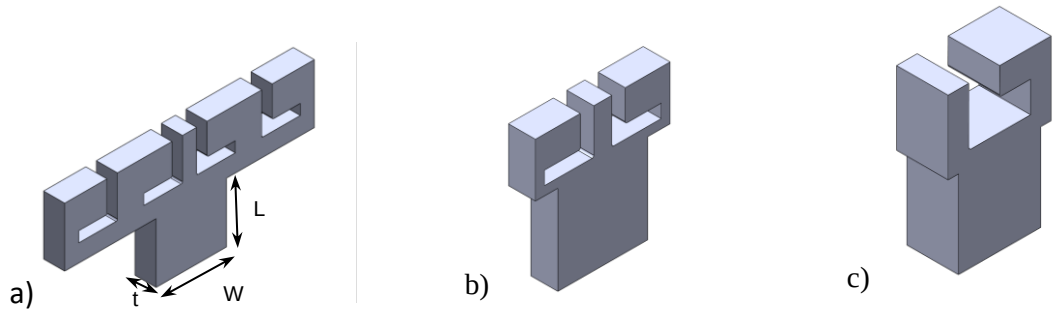

Figura 12- Representação da geometria dos suportes para diferentes espessuras a) suporte para 4 provetes de espessura de 0.5 mm, b) suporte para 2 provetes de espessura de 1 mm e c) suporte para 1 provete de espessura de 2 mm.

A área dos suportes onde as amarras vão segurar possuem a altura (L) de 10 mm, a largura (W) de 10 mm e a espessura (t) de 3 mm (Figura 12).

Foram desenvolvidos 3 tipos de suportes para verificar se, por exemplo, a junção de 4 provetes de 0.5 mm apresentaria a mesma força de recuperação que um de 2mm, e se a junção de 2 provetes de 1 mm equivaleriam a um de 2mm. Contudo, esta ideia foi descartada pelo facto dos suportes terem de ser feitos com um material diferente do material do provete o que iria interferir com os resultados da análise do DMA a efetuar posteriormente. Desta forma, foi necessário elaborar um novo design, representado na Figura 13.

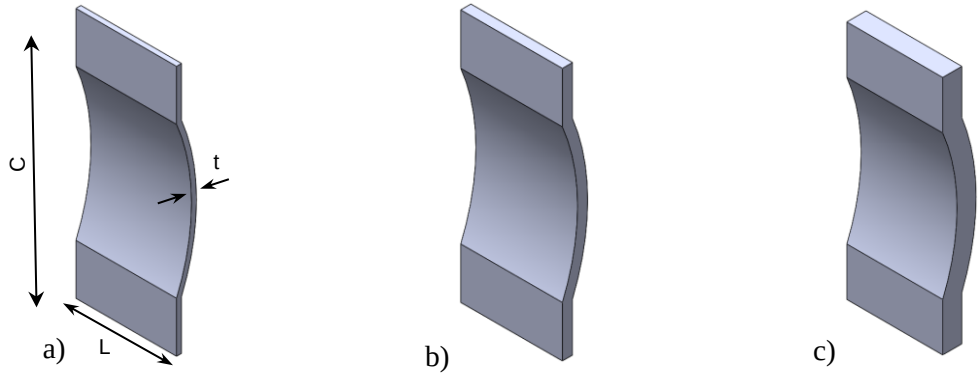

Figura 13- Representação final da geometria dos provetes.

Os provetes possuem um comprimento (C) de 25.00 mm e largura (L) de 10.00 mm, tendo espessuras (t) diferentes: 0.5 mm (Figura 13 a), 1 mm (Figura 13 b) e 2 mm (Figura13 c).

O perfil do provete é definido por uma ligeira curvatura que tem a função de reduzir a concentração de tensões quando é deformado e garantir que o provete se deforma sempre nas mesmas condições. As dimensões dos provetes foram condicionadas pelas dimensões do equipamento a utilizar na análise da força de recuperação.

3.2 Extrusão de filamento

O material poliuretano termoplástico foi fornecido em forma de grânulos, sendo necessário extrudi-lo na forma de filamento para alimentar a impressora 3D.

Antes de iniciar o processo de extrusão, o material Tecoflex foi previamente seco numa estufa a 65 °C, durante 3 horas, para prevenir o aparecimento de defeitos criados pela humidade do material (ex: bolhas de ar).

Para o processo, utilizou-se uma extrusora monofuso com um parafuso de D = 20 e L/D = 20, com 3 zonas de temperatura mais a zona da fieira. Utilizou-se uma fieira de 2 mm de diâmetro uma vez que se pretendia produzir filamento com (1.75 ± 0.05) mm de diâmetro. O arrefecimento do filamento extrudido foi feito com ar forçado em vez de água de forma a evitar a formação de bolhas de ar no filamento.

A linha laboratorial usada é semelhante à apresentada na Figura 14.

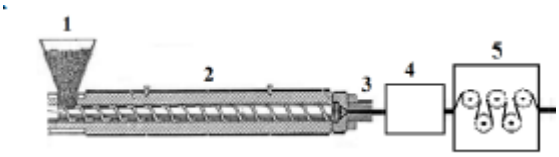

Figura 14-Esquema da linha de extrusão utilizada na produção de filamento: 1) tremonha, 2) cilindro com parafuso, 3) fieira, 4) região de arrefecimento e 5) rolos de puxo.

A Tabela 2 apresenta a configuração de valores dos parâmetros de processamento de extrusão do material poliuretano termoplástico.

Tabela 2- Parâmetros de processamento utilizadas na extrusão de filamento Tecoflex.

Parâmetros	
T1 (°C)	170
T2 (°C)	175
T3 (°C)	180
Temperatura da fieira (°C)	180
Velocidade do parafuso (rpm)	10.5
Velocidade dos rolos de puxo (m/min)	3.5

A velocidade do parafuso e a velocidade dos rolos de puxo foram ajustadas de forma a extrudir o filamento com as características pretendidas.

A temperatura de processamento foi definida através do teste de índice de fluidez que se pode averiguar mais à frente neste capítulo, na parte da caracterização do material.

3.3 Impressão FFF

Foi utilizado um equipamento FFF de impressão 3D - ORIGINAL PRUSA i3 MK3, fabricado pela PRUSA. A cabeça do extrusor consegue atingir temperaturas até 300 °C, e o suporte para a impressão pode ser aquecido até 120 °C. O diâmetro do extrusor é de 0.4 mm e tem a capacidade de variar a altura das camadas desde um mínimo de 0.05 mm até um máximo de 0.35 mm. A alimentação deste equipamento é feita por uma bobina de filamento com um diâmetro de 1.75 mm. O equipamento (Figura 15) está inserido numa câmara de forma a uniformizar a temperatura ambiental e evitar o empeno das peças.

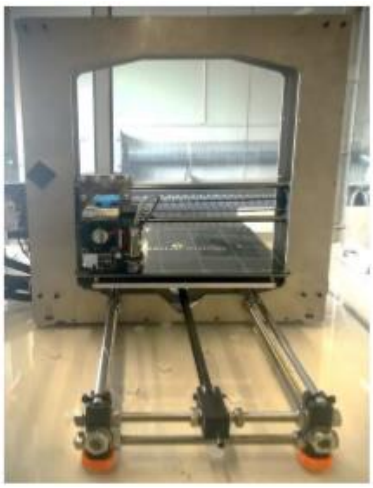

Figura 15- Impressora 3D utilizada no estudo.

Inicialmente, os provetes foram concebidos através de um *software* CAD, designado por *SolidWorks*. O ficheiro foi guardado em formato STL de forma a poder ser utilizado no software *Simplify* 3D e proceder assim à sua impressão.

Para uma melhor eficiência na reprodutibilidade, os provetes foram impressos sempre na mesma posição, assim como, o padrão de enchimento, representado pelas linhas a azul (Figura 16).

A impressão de cada provete incluiu, inicialmente, a impressão do *skirt/brim* camada com uma distância de 4.00 mm para além da peça, representada pelas linhas a roxo escuro. A presença do *skirt* assegura a purga do extrusor antes de começar a produzir a peça, prevenindo que haja vestígios de outros materiais durante a impressão.

Inclui ainda, a impressão do *raft*, 2 camadas de base e 2 camadas no topo, representado pelas linhas a roxo claro. O *raft* melhora a adesão da peça ao suporte e ajuda na prevenção do empeno.

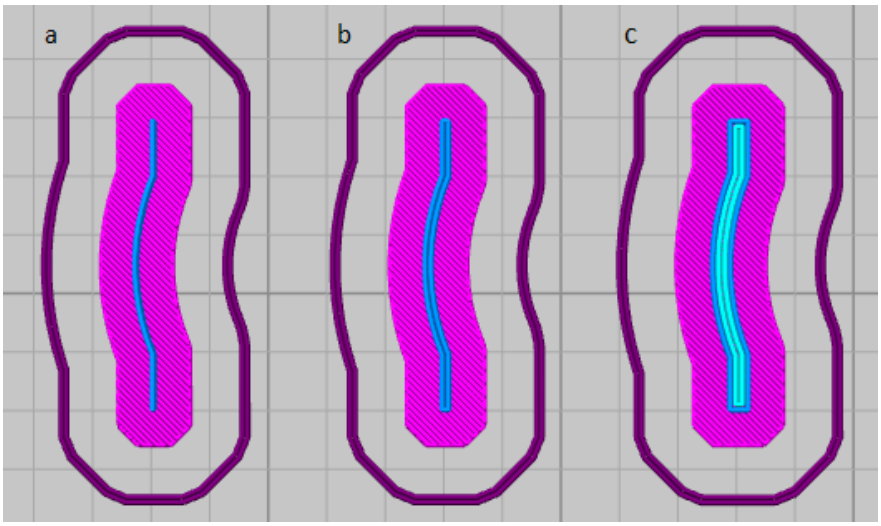

Figura 16- Representação, no software simplify 3D, do skirt, do raft e do provete de espessura de a) 0.5 mm, b) 1 mm e c) 2 mm.

- Condições de impressão

O filamento de Tecoflex foi colocado numa estufa a 65 °C durante 3h, para retirar a humidade contida no material. A humidade tende a gerar descontinuidades e bolhas na impressão que se tornam percetíveis na peça em estudo. Como resultado, pode gerar superfícies irregulares e criar pontos fracos afetando a qualidade geral da peça impressa e diminuído a sua resistência mecânica.

De forma a obter uma melhor impressão de cada elemento, variaram-se determinadas condições de impressão, tais como, a temperatura de impressão, a temperatura da cama, e a posição do bico de extrusão. Começou por se proceder a um conjunto de impressões, onde se fixaram os parâmetros apresentados na Tabela 3 e variou-se a altura da camada para valores de 0.2 mm e 0.3 mm.

Tabela 3- Parâmetros a fixar para a determinação da altura das camadas dos provetes.

PARÂMETROS FIXOS	
Diâmetro da fieira (mm)	0.4
Velocidade de impressão (mm/s)	30
Velocidade de movimento do eixo X/Y (mm/s)	60
Velocidade de movimento do eixo Z (mm/s)	3
Temperatura do extrusor (°C)	210
Temperatura da cama (°C)	-
enchimento (%)	100

Para os provetes com altura de camada de 0.2 mm conseguiu-se impressões completas. Enquanto que, para os provetes com altura de camada de 0.3 mm, não se conseguiu completar a impressão.

De modo, a eliminar o empeno e melhorar a adesão das peças variou-se a temperatura da cama para valores de 20 °C e 40 °C. Os resultados foram melhores à temperatura da cama de 40 °C, uma vez que, à temperatura de 20 °C, a peça descolava da cama durante a impressão, não se conseguindo concluir a impressão.

Em seguida, para determinar a temperatura mais adequada a usar na impressão, variou-se a temperatura de impressão para valores de 200 °C, 220 °C e 230 °C, e fixaram-se os restantes parâmetros, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4- Parâmetros a fixar para a determinação da temperatura de impressão.

PARÂMETROS FIXOS	
Diâmetro da fieira (mm)	0.4
Altura das camadas (mm)	0.2
Velocidade de impressão (mm/s)	30
Velocidade de movimento do eixo X/Y (mm/s)	60
Velocidade de movimento do eixo Z (mm/s)	3
Temperatura da cama (°C)	40
enchimento (%)	100

Com uma temperatura do extrusor de 200 °C, não se conseguiu uma impressão completa e há impressões com má adesão entre as camadas.

A 230 °C não se conseguiu realizar a impressão dos provetes, pois a temperatura era bastante elevada, fazendo com que o filamento não tivesse a consistência adequada para proceder à impressão (fluidez excessiva), apresentando ainda um amarelamento do material.

As impressões com a temperatura do extrusor a 220 °C foram bem-sucedidas.

Por fim, procedeu-se à impressão dos provetes com as diferentes espessuras, de acordo com os parâmetros de impressão definidos na Tabela 5.

Após se concluírem as impressões, foi necessário deixar a peça arrefecer até à temperatura ambiente, para facilitar a sua remoção. Os provetes foram removidos com a ajuda de uma pinça e de uma espátula.

Tabela 5- Parâmetros de impressão utilizados na produção de provetes.

PARÂMETROS FIXOS	
Diâmetro da fieira (mm)	0.4
Altura das camadas (mm)	0.2
Velocidade de impressão (mm/s)	30
Velocidade de movimento do eixo X/Y (mm/s)	60
Velocidade de movimento do eixo Z (mm/s)	3
Temperatura do extrusor (°C)	220
Temperatura da cama (°C)	40
Enchimento (%)	100

3.4 Programação da forma temporária

3.4.1 Mecanismo de deformação

No sentido de conseguir uma deformação constante, tornando as experiências reprodutíveis, projetou-se um mecanismo para provocar a deformação sempre com as mesmas características.

A elaboração do sistema passou por diversas fases: definição da deformação pretendida, idealização do protótipo recorrendo a um *software CAD* (*SolidWorks*), escolha dos materiais a utilizar e construção.

Como este mecanismo iria ser mergulhado em água a elevadas temperaturas, selecionou-se para a construção do sistema de compressão, placas de acrílico, guias de alumínio e elementos de fixação com a capacidade de resistir a essas temperaturas.

Na Figura 17 está representado o mecanismo de prensa construído e montado.

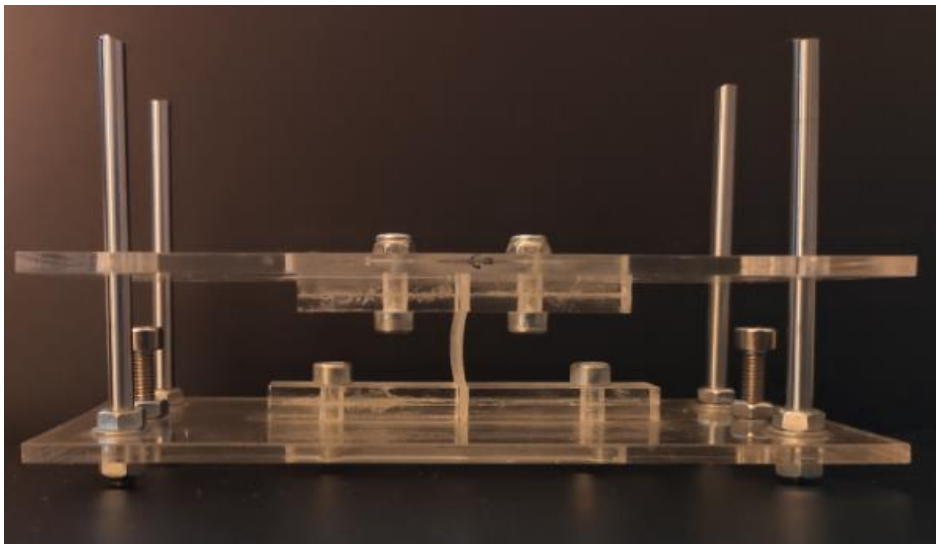

Figura 17- Mecanismo de deformação.

Depois de definido o modelo de prensa, recortaram-se as placas de acrílico e as amarras com as dimensões e formatos definidos, utilizando uma máquina de corte a laser. As placas de acrílico são retangulares, uma delas fica fixa e a outra desliza sobre quatro guias localizadas nos cantos das placas; as guias foram maquinadas de forma a fixá-las na placa inferior com o recurso a porcas, permitindo assim, o deslizamento da segunda placa. Uma das amarras está fixa por parafusos e porcas à placa de acrílico inferior e a outra à placa de acrílico superior, tendo a capacidade de se adaptarem à espessura dos provetes através de um sistema de deslizamento. Foram colocados dois batentes, contruídos com parafusos e porcas, na posição central do lado mais pequeno das placas de acrílico. Estes batentes têm por função fixar um determinado valor de deformação provocada nos provetes.

No ANEXO I encontram-se dimensionadas as componentes em acrílico utilizadas na elaboração do mecanismo de deformação.

3.4.2 Metodologia

As amostras foram colocadas no mecanismo de deformação entre as amarras. O conjunto constituído pelo mecanismo de deformação e amostras foi depois imerso numa tina com água aquecida, onde a temperatura era controlada através de termopar.

Com a ajuda de duas pinças o equipamento foi sujeito a uma compressão (como mostram as setas azuis na Figura 18) obtendo-se a forma temporária dos provetes.

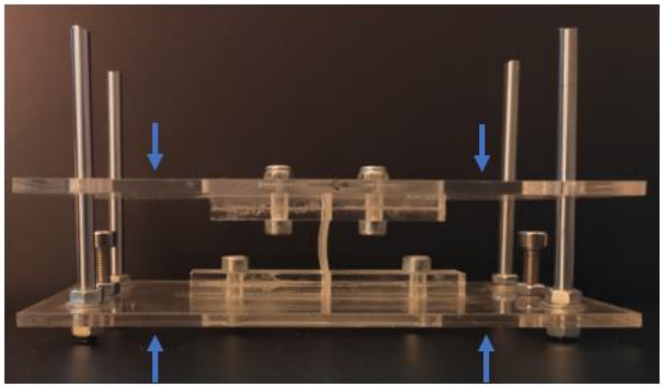

Figura 18- Representação da compressão exercida pelas pinças evidenciada pelas setas azuis.

Mantendo sempre a pressão de deformação provocada pelas pinças, retirou-se o sistema do banho de água quente e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, fixando assim a forma temporária.

Na Figura 19 está representada a programação da forma temporária.

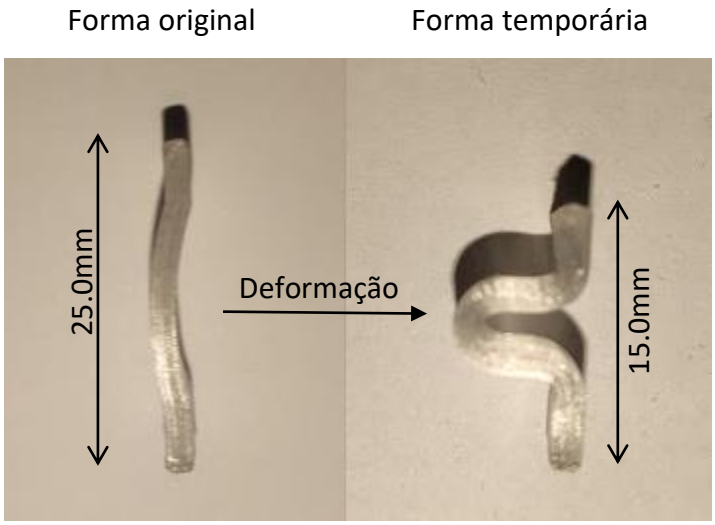

Figura 19- Programação da forma temporária.

3.5 Ensaios de caracterização do SMP

3.5.1 Efeito de memória de forma

Para verificar a presença do efeito de memória mergulhou-se o filamento numa tina com água a uma determinada temperatura (T_{prog}), onde a temperatura era medida através de um termopar. Em seguida, com a ajuda de duas pinças, deformou-se o material e retirou-se

da tina de água, deixando-o arrefecer até à temperatura ambiente, mantendo a deformação. Após a programação da forma temporária voltou-se a mergulhar o filamento na tina de água com a mesma temperatura.

Para uma melhor compreensão das características dos materiais de memória de forma, analisou-se a eventual presença do efeito de memória para mais dois materiais o PLA e o ABS.

O PLA é um termoplástico biodegradável com elevada resistência à tração e possui uma T_g na gama de 55 aos 65 °C [65].

ABS é um copolimero termoplástico com uma T_g de 105 °C e possui uma boa resistência ao impacto, ao desgaste e uma capacidade de suportar elevadas temperaturas até aos 80 °C. Na Tabela 6 estão representadas a temperatura de programação para cada material [66].

Tabela 6- Temperatura de programação para os diferentes materiais.

Material	**T_{prog} (°C)**
Tecoflex	70
PLA	70
ABS	100

3.5.2 Índice de fluidez

Para a determinação do índice de fluidez adotou-se o procedimento conforme o método A da norma ASTM D1238. Utilizou-se o equipamento MFI DAVENTEST com uma carga de 2.16Kg, utilizando diversas condições de temperatura, como mostra na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros usados no teste de MFI.

Nº da amostra	Temperatura (°C)	∆t (s)
1	180	10
2		
3		
4		
5		
6	190	10
7		
8		
9		
10		
11	200	5
12		
13		
14		
15		

Para cada condição de temperatura foram obtidas cinco amostras as quais foram pesadas para cálculo do MFI, através da equação:

Equação 1: $$MFI = \frac{600 \times \bar{x}}{\Delta t}$$

em que:

$\bar{x}$ - massa média dos extrudidos cortados (g);

Δt - intervalo de tempo entre dois cortes de um extrudido (s);

600 - factor utilizado para converter grama por segundo em grama por 10 minutos.

3.5.3 Análise Mecânica Dinâmica

O teste de análise mecânica dinâmica, é uma técnica utilizada para estudar e caracterizar as propriedades viscoelásticas dos polímeros. Este método é muito sensível aos movimentos das cadeias poliméricas, o que o torna adequado para determinar a transição vítrea do Tecoflex.

O equipamento utilizado foi *Hitachi High-Tech Sciences* (DMA-7100). Em modo tensão testou-se um filamento de diâmetro de 1.70 mm e comprimento de 5 mm. O teste foi realizado de 25 °C a 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e uma deformação de 0.75 % para 5 frequências diferentes, 1Hz, 2Hz, 4Hz, 10Hz e 20Hz.

3.6 Caracterização dos provetes

3.6.1 Tempo de recuperação

Utilizaram-se amostras já pré-deformadas com o mecanismo desenvolvido, anteriormente descrito. As amostras foram imersas numa tina com água aquecida à temperatura de recuperação, medida através de termopar, e com um cronómetro procedeu-se à leitura do tempo que o provete demorava a alcançar a sua forma primária. Na Tabela 8 estão representadas as condições de cada ensaio.

Tabela 8- Condições de ensaio do tempo de recuperação.

Material	**T_{rec} (°C)**	**Espessura dos provetes (mm)**
Tecoflex	50	0.5
		1
		2
	70	0.5
		1
		2

3.6.2 Dimensões dos provetes

Foram medidos o comprimento total, a largura e a espessura na zona central dos provetes, com um paquímetro *Mitutoyo Digimatic*, com precisão de ±0.01 mm, de forma a se analisar a variação das dimensões das amostras utilizadas nos ensaios.

3.6.3 Força de recuperação

Para caracterizar os provetes no que diz respeito à força de recuperação, utilizou-se o equipamento de análise mecânica dinâmica, modelo DMA-7100.

No estudo presente, pretende-se analisar a força que o material Tecoflex exerce quando recupera a forma original. Para isso, estudou-se a influência da temperatura de recuperação, para amostras de diferentes espessuras, sobre a força de recuperação, mantendo sempre contante a temperatura de programação (T_{prog}=70 °C) e o modo de programação da forma temporária das amostras.

Antes de proceder aos ensaios, foi necessário realizar alguns testes para chegar à conclusão que a melhor estratégia seria manter a recuperação restringida. Nesta técnica realizam-se ensaios (descritos a seguir) em modo de deformação controlada, mantendo a deformação fixa ao longo do tempo, não permitindo a recuperação livre da amostra.

- **Ensaio 1:** Varrimento de temperatura

As amostras pré-deformadas com o mecanismo construído para programar a forma temporária (Figura 17) foram sujeitas a ensaios com os parâmetros e a metodologia descritos nas Tabelas 9 e 10, respetivamente.

Durante a realização destes ensaios verificou-se que os resultados eram bastante discrepantes para amostras iguais e sujeitas às mesmas condições. Isto poderia dever-se a diversos fatores, como por exemplo:

- as amostras possuírem baixa reprodutibilidade, como foram produzidas em impressão 3D podem apresentar vazios entre a deposição dos filamentos e variação das suas dimensões;
- as amostras deformadas com o mecanismo anteriormente referido (Figura 17) criarem empeno na zona das amarras, o que interfere com a medição da força de recuperação;
- outros fatores desconhecidos.

Desta forma, para minimizar esta discrepância de valores, decidiu-se deformar o provete no equipamento de DMA. O provete com a forma primária era colocado entre as amarras (distância entre amarras: 15 mm) e aumentava-se a temperatura até à temperatura de programação (T_{prog}=70 °C). Quando esta era atingida, diminuía-se a distância entre amarras

para 5 mm. De seguida, arrefecia-se a amostra até à temperatura ambiente, mantendo a deformação aplicada. Quando esta temperatura era atingida, retirava-se a amostra, ficando assim preparada para iniciar os ensaios seguintes.

- Condições de ensaio

Neste ensaio, sujeitou-se a amostra previamente deformada a um aumento gradual de temperatura (de 10 em 10 °C) para analisar o comportamento da força de recuperação em função deste fator. De forma a eliminar a variação de temperatura da amostra quando retirada do forno, optou-se por deixar a mesma sempre dentro do forno durante todo o processo de aumento de temperatura.

Com os parâmetros fixos, descritos na Tabela 9, sujeitou-se a amostra às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Tabela 9- Parâmetros fixos do ensaio 1.

Método	Tensão
Frequência (Hz)	1
Controlo	Lcontrol
Deslocamento (μm)	0
Precisão (μm/min)	0.01

A função Lcontrol permite controlar o deslocamento e medir a força.

Para facilitar o tratamento e discussão dos resultados, na Tabela 10, abaixo descrita, encontra-se apresentada a síntese das condições estudadas.

Tabela 10- Metodologia do ensaio 1.

Temperatura (°C)	Espessura dos provetes (mm)	Repetições
30	0.5	3
40		
50		
60		
70		
30	1	3
40		
50		
60		
70		
30	2	3
40		
50		
60		
70		

Este ensaio demostrou que o aquecimento gradual do mesmo provete não era a melhor forma de analisar a influência da temperatura de recuperação na força, uma vez que, o comportamento do provete a uma dada temperatura era influenciado pela anterior.

Sendo assim, optou-se por utilizar provetes diferentes sujeitos a T_{rec} diferentes de acordo com a descrição que se segue.

- **Ensaio 2:** Influência da temperatura de recuperação

As amostras foram preparadas no equipamento de DMA como descrito no ensaio anterior (ensaio 1). Contrariamente ao ensaio 1, neste ensaio sujeitou-se cada amostra a uma dada temperatura de recuperação, de forma a analisar a sua influência na força de recuperação do material para as diferentes espessuras. Para isso, foi necessário realizar este estudo em modo estático, ou seja, sem interferência de uma frequência. Desta forma, reformularam-se os parâmetros previamente descritos (Tabela 9), substituindo o método Tensão pelo método SSControl.

Na Tabela 11 estão apresentados os parâmetros fixos deste ensaio.

Tabela 11- Parâmetros fixos do ensaio 2.

Método	**SScontrol**
Frequência (Hz)	-
Controlo	Lcontrol
Deslocamento (μm)	0
Precisão (μm/min)	0.01

O método SScontol permite realizar o ensaio em modo estático.

A amostra só era colocada no equipamento DMA quando este se encontrava à temperatura definida. Contudo, o ensaio só era iniciado quando o equipamento se encontrava estabilizado na temperatura definida, o que implicava uma perda de leitura dos dados (cerca de 15 min).

Para facilitar o tratamento e discussão dos resultados, na Tabela 12 encontra-se apresentada a síntese das condições estudadas.

Tabela 12- Metodologia do ensaio 2.

T_{Rec} (°C)	**Espessura dos provetes (mm)**	**Repetições**
50	1	2
60		3
70		2
0	0.5	1
60		1
70		1
50	2	1
60		1
70		1

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Efeito de memória de forma

A Figura 20 apresenta o comportamento da memória de forma do Tecoflex. É possível verificar que, após uma deformação, o material Tecoflex possui a capacidade de recuperar instantaneamente a forma primária quando sujeito a um estímulo térmico.

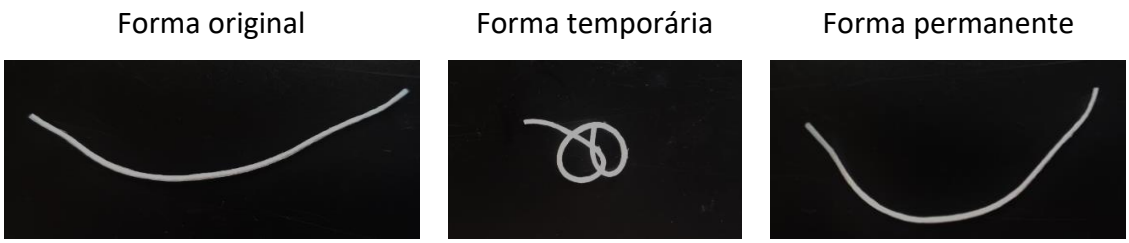

Figura 20- Comportamento da memória de forma do Tecoflex.

Como referido anteriormente, o Tecoflex é constituído por segmentos rígidos e flexíveis. Sabe-se que os segmentos rígidos determinam a forma permanente, enquanto os segmentos flexíveis são responsáveis por controlar a fixação e a recuperação da forma consoante o estímulo externo aplicado. Desta forma, o material consegue promover o efeito de memória de forma.

A Figura 21 refere-se ao comportamento de memória do PLA, onde se pode verificar que este material apresenta também propriedades de memória de forma. Tal como o Tecoflex, este material apresentou também uma recuperação instantânea.

Figura 21- Comportamento da memória de forma do PLA.

O PLA é um material semicristalino termoplástico que retém a combinação de estruturas cristalinas e amorfas. As estruturas cristalinas atuam como segmentos rígidos que definem a forma permanente e as estruturas amorfas atuam como segmentos moles que permitem fixar a forma temporária. Estas duas estruturas permitem que o PLA mude de uma forma temporária para uma forma permanente quando sujeito a um estímulo [67].

Em relação ao filamento de ABS (Figura 22) verificou-se que, mesmo com o estímulo térmico, não recuperou a forma primária, não apresentando assim memória de forma.

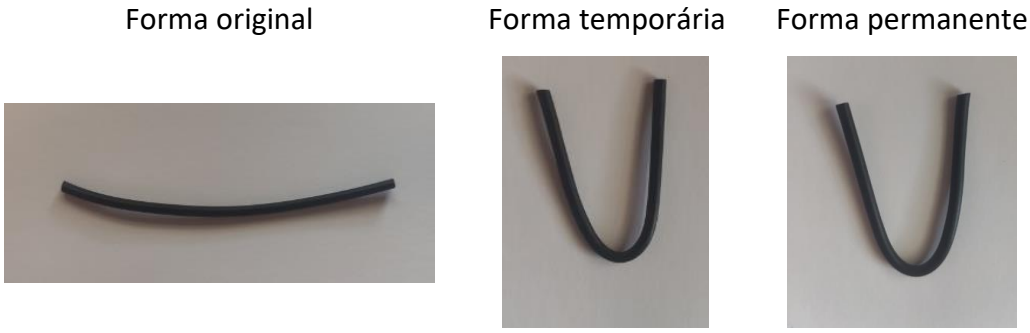

Figura 22- Comportamento da memória de forma do ABS.

Existe registo que o ABS recupera ligeiramente a sua forma original, contudo em termos da capacidade de recuperação da forma não é ideal quando comparado com a capacidade nos SMPs. Convencionalmente, apenas os materiais com uma grande capacidade de recuperação da forma primária são considerados SMPs [68].

Assim, conclui-se que, o efeito de memória de forma (SME) não é uma propriedade intrínseca dos materiais, o que significa que os polímeros não apresentam esse efeito por si só, dependem de uma estrutura molecular específica.

4.2 MFI

Na Figura 23 estão representados os resultados do índice de fluidez do Tecoflex fundido nas condições descritas na Tabela 7.

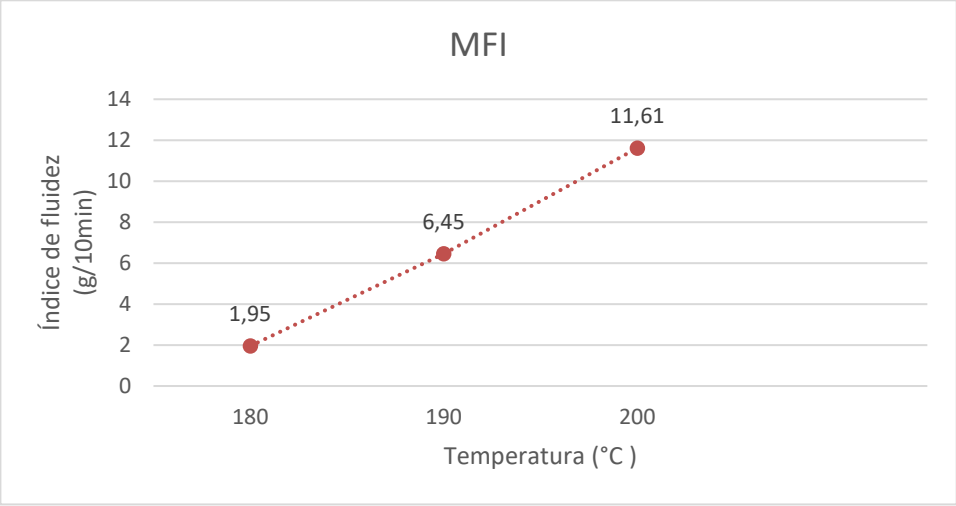

Figura 23- Índice de fluidez do Tecoflex em função da temperatura.

Na figura anterior observa-se um aumento do índice de fluidez com o aumento da temperatura. Este aumento é explicado com a teoria de volume livre, onde quanto maior a temperatura maior o volume livre entre as moléculas e menor a viscosidade, ou seja, mais fácil o escoamento. Os polímeros com baixa fluidez são mais adequados para processos de extrusão, enquanto os de média e alta são mais indicados para moldação por injeção. Com base nestes resultados, considerou-se que a temperatura adequada para extrusão do filamento é 180 °C.

4.3 Análise mecânica dinâmica

A temperatura de transição vítrea, T_g foi determinada por DMA. Na Figura 24 estão apresentados os resultados do módulo de armazenamento, do módulo de perda e do fator de perda (tan δ) em função da temperatura, para as diferentes frequências.

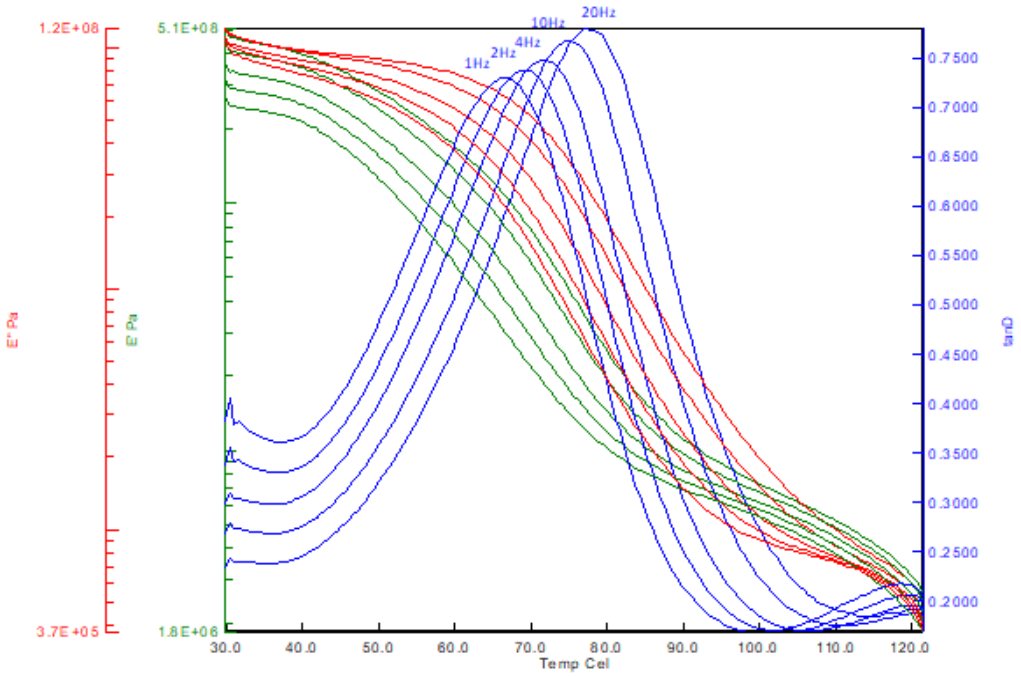

Figura 24- Resultados de análise mecânica dinâmica do Tecoflex para diversas frequências: E' (verde), E'' (vermelho) e tan δ (azul) em função da temperatura.

O pico do fator de indica a temperatura em que o amortecimento máximo é observado.

O valor da temperatura de transição vítrea, com base no pico de tan δ é significativamente influenciado pela frequência a que se realiza o ensaio. Como se pode verificar na Figura 24, o valor da T_g tende a aumentar com a frequência.

Selecionaram-se os dados relativos à menor frequência (1 Hz) para minimizar a influência da frequência sobre o fator de perda (tan δ). Desta forma, a temperatura de transição vítrea do Tecoflex que corresponde ao primeiro pico do fator de perda é de aproximadamente 66 °C. Isto significa que, abaixo deste valor o material de memória de forma se encontra em fase vítrea e, acima desta temperatura, se encontra em fase viscoelástica.

Detetou-se a presença de um segundo pico aos 120 °C que representa a temperatura da transição vítrea dos segmentos rígidos.

Sabe-se que a temperatura a que o material deve ser deformado para fixar a deformação temporária tem de ser superior à temperatura de transição vítrea, pelo que, se decidiu programar a forma temporária à temperatura (Temperatura de programação) de 70°C.

Na Figura 25 estão apresentados os resultados do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E''), do módulo complexo (E*) e do fator de perda (tan δ) em função da temperatura, para a frequência de 1Hz.

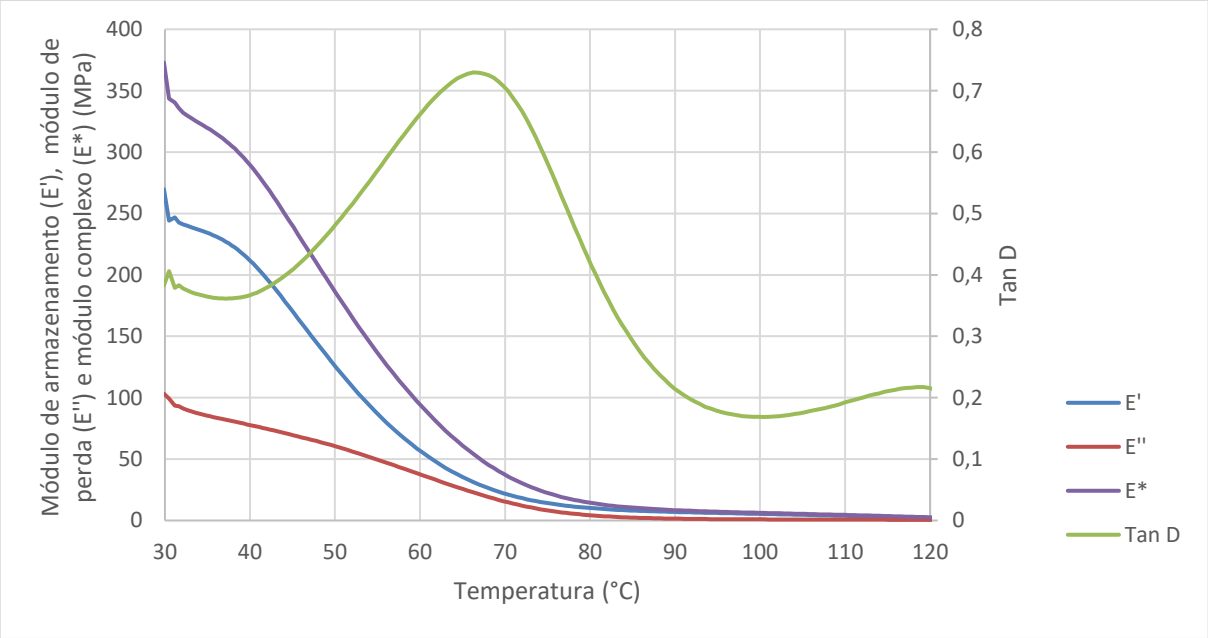

Figura 25- Resultados análise mecânica dinâmica do Tecoflex para a frequência de 1Hz: E' (azul), E'' (vermelho), E (roxo) e tan δ (verde) em função da temperatura.*

Analisando a figura anterior, é possível observar uma redução muito significativa no módulo complexo (E*) do material em análise a partir dos 40 °C, aproximadamente, evidenciada por uma redução abrupta da componente elástica (E'). Isto pode significar que a partir da temperatura referida, o material deverá necessitar de uma menor força para ser programado, e irá possivelmente também exercer uma menor força de recuperação, e consequentemente, reter melhor a forma após ter sido sujeito ao estímulo (deformação mecânica).

Para além do que já foi referido, a diminuição considerável do valor da componente elástica do material a partir dos 40 °C, e a sua aproximação ao valor da componente viscosa com o aumento da temperatura, permite estimar que o material apresenta uma perda muito

significativa na capacidade de recuperação da forma inicial após a aplicação de um estímulo mecânico.

Posto isto, é então esperada uma redução da capacidade de recuperação da forma do Tecoflex analisado com o aumento da temperatura, assim como uma redução da força exercida pelo material durante o processo de recuperação. Contudo, isto aplica-se apenas à reação do material ao estímulo inicial de programação. No que diz respeito à memória de forma no contexto deste trabalho, uma das hipóteses consideradas é que o material exerça uma maior força de recuperação com o aumento de temperatura de recuperação (T_{rec}), uma vez que a mobilidade molecular aumenta e, consequentemente, aumenta também a liberdade das moléculas em recuperarem o estado inicial (pré-deformação). Não obstante, existem inúmeros fatores que influenciam também a capacidade de recuperação da forma e cuja informação não está contemplada nos resultados representados no gráfico da figura anterior, pelo que esta informação poderá ser insuficiente para justificar a totalidade dos fenómenos observados.

4.4 Condições de impressão

As impressões realizadas com uma temperatura de extrusor de 220 °C resultaram em provetes com o aspeto apresentado na Figura 26. Possuem uma aparência uniforme, sendo que a maioria apresenta a geometria pretendida sem variação visualmente percetível das dimensões. Denota-se ainda que os provetes de maior espessura (2 mm) apresentam uma aparência mais uniforme e com menor evidência de falhas de impressão do que os provetes de 0.5 mm.

Figura 26- Provete impresso pela técnica de manufatura aditiva FFF com espessura de a) 0.5 mm, b) 1 mm e c) 2 mm.

Para a temperatura do extrusor de 200 °C o filamento extrudido, por vezes, não aderia e emaranhava à volta do extrusor. As impressões conseguidas com este valor para o

parâmetro, apresentavam uma fraca adesão entre as camadas do provete, como observado na Figura 27.

Figura 27- Provete impresso em FFF com falta de adesão.

A 230 °C, e como mencionado anteriormente, não foi possível realizar a impressão dos provetes, pois o filamento não apresentava a consistência adequada para proceder à impressão. Verificou-se ainda um amarelecimento do material, resultante da sua degradação, devido à elevada temperatura.

4.5 Tempo de recuperação

Na Figura 28 estão apresentados os resultados do tempo de recuperação para os diferentes provetes.

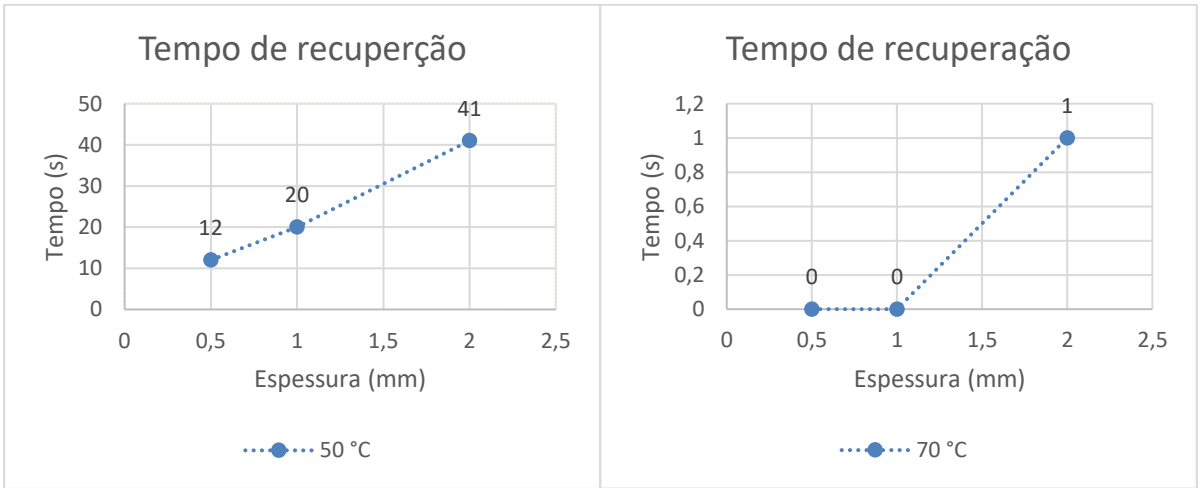

Figura 28- Tempo de recuperação para os diferentes provetes à temperatura de recuperação de: a) 45 °C e b) 70 °C.

Pode observar-se que o tempo de recuperação diminui com o aumento da temperatura e com a diminuição da espessura do provete. É notória uma redução significativa no tempo

de recuperação para a temperatura de ativação de 70 °C, pois o material está sujeito a uma temperatura de recuperação superior à sua temperatura de transição vítrea (T_g= 66 °C), encontrando-se assim na fase elástica. Por outro lado, o material sujeito à temperatura de 50 °C ($T < T_g$) apresenta menor mobilidade molecular o que resulta numa recuperação mais lenta da forma.

Para a mesma temperatura, verifica-se que a recuperação da forma primária ocorre mais rapidamente à medida que a espessura diminui, o que se deve ao facto da energia transferida por condução através da peça demorar menos tempo a atingir o centro de massa da mesma.

Verifica-se ainda, que ao longo dos ensaios não houve alteração das dimensões da forma original do provete, sendo a recuperação da forma primária total.

4.6 Análise dimensional

A Figura 29 mostra a variação do comprimento médio dos provestes impressos, com o material Tecoflex, para as amostras utilizadas nos ensaios de análise da força de recuperação.

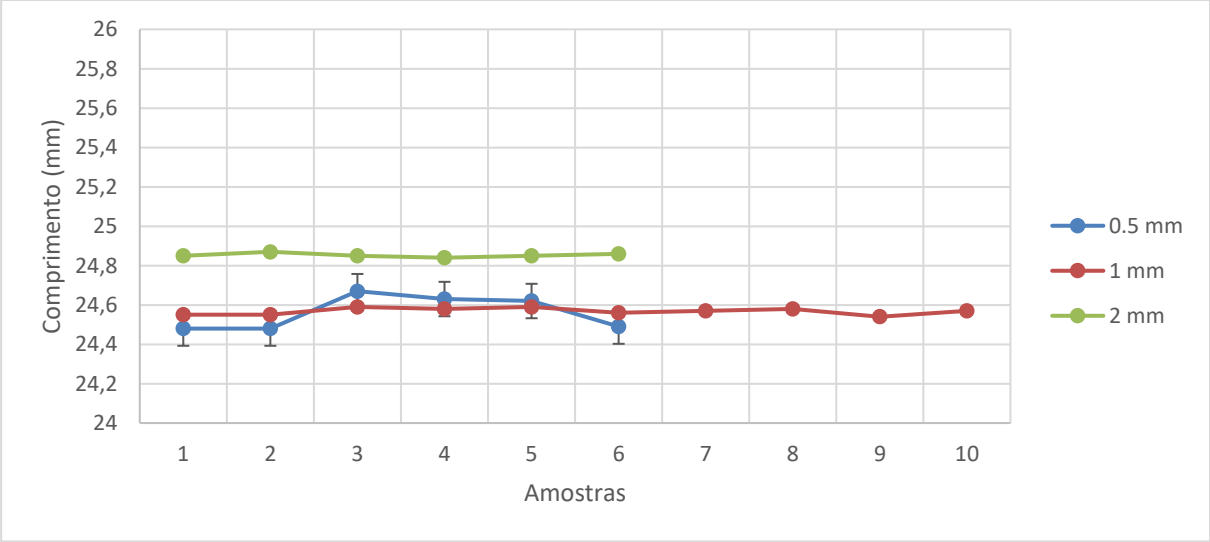

Figura 29- Variação do comprimento médio dos provetes.

Este comprimento apresenta um valor médio de 24.56 ± 0.01 mm, 24.57 ± 0.01 mm e 24.85 ± 0.01 mm correspondente às seguintes espessuras de 0.5 mm, 1 mm e 2 mm. Este valor é inferior ao definido de 25.00 mm, devido à contração dos provetes durante o arrefecimento.

Verifica-se que os provetes de 2 mm de espessura apresentam um valor mais próximo do valor definido que o dos provetes de 0.5 mm e 1 mm de espessura.

O gráfico da Figura 30 mostra a variação da espessura média dos provestes impressos, com o material Tecoflex, para as amostras utilizadas nos ensaios de análise da força de recuperação.

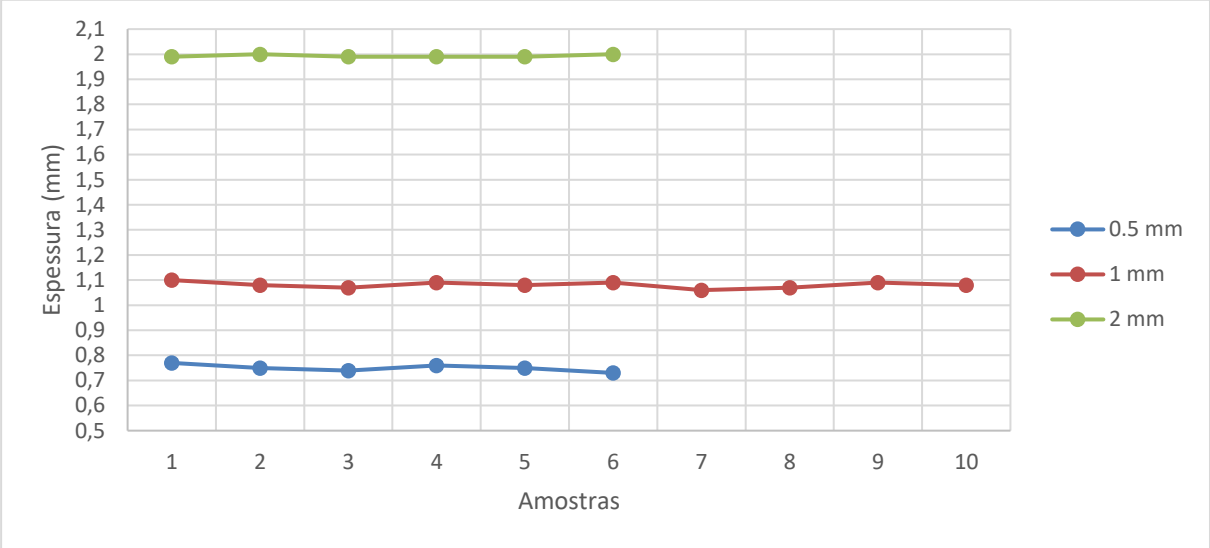

Figura 30- Linha da variação da espessura média dos provetes.

A espessura apresenta um valor médio de 0.75 ± 0.01 mm, 1.08 ± 0.01 mm e 1.99 ± 0.01mm para os repetitivos valores definidos 0.50 mm, 1.00 mm e 2.00 mm. Na deposição de filamentos camada a camada, os filamentos inferiores, ainda não solidificados, são comprimidos, conferindo uma maior espessura à camada e, consequentemente, ao provete; facto que fez com que os valores das espessuras médias reais, dos provetes de 0.5 mm e de 1 mm sejam superiores aos definidos. Enquanto os provetes de 2 mm apresentam valores médios de espessura mais próximos do definido.

O gráfico da Figura 31 mostra a variação da largura média dos provestes impressos, com o material Tecoflex, para as amostras utilizadas nos ensaios de análise da força de recuperação.

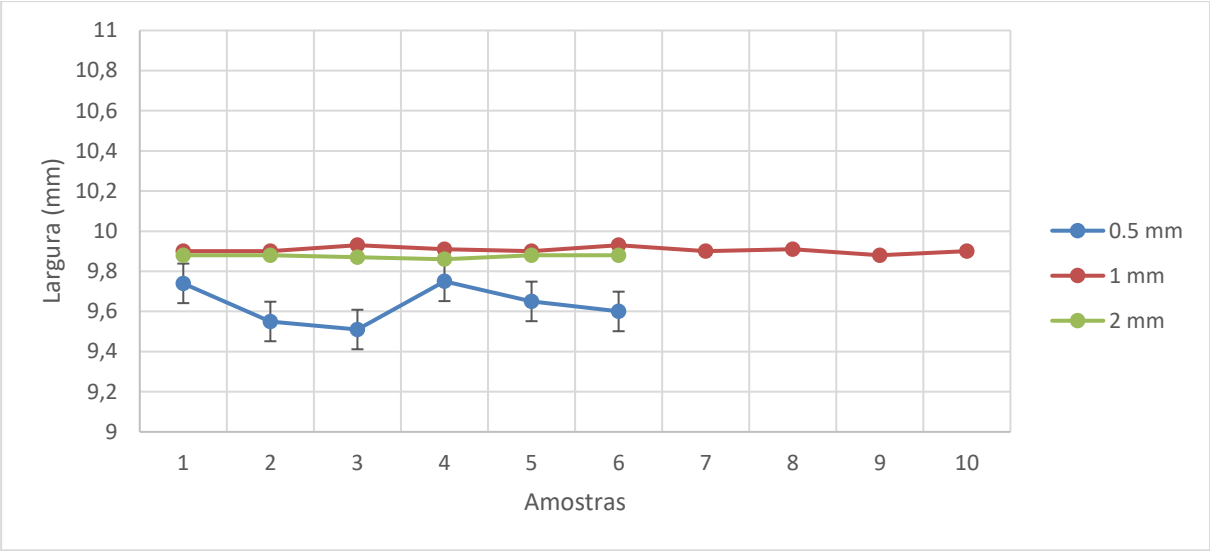

Figura 31- Variação da largura média dos provetes.

Esta medida apresenta um valor médio de 9.63 ± 0.01 mm, 9.91 ± 0.01 mm 9.88 ± 0.01 mm correspondente às seguintes espessuras de 0.5 mm, 1 mm e 2 mm. Este valor é inferior ao definido de 10.00 mm, pois, com a deposição de uma nova camada, ocorre deformação dos filamentos anteriormente depositados, além disso, com o arrefecimento, ocorre ainda uma contração do material.

Conclui-se assim que com o aumento da espessura os provetes apresentam maior consistência da sua geometria, ou seja, menor variação das suas dimensões.

4.7 Força de recuperação

Ao longo da apresentação de resultados foi feita a média dos resultados dos ensaios para cada condição, de forma a simplificar a comparação entre condições. Os gráficos relativos à força de recuperação de todas as amostras de cada ensaio encontram-se nos ANEXOS II e III.

- **Ensaio 1**: Varrimento de temperatura

Na Figura 32 pode-se observar o valor médio da força para as diferentes temperaturas dos provetes de 0.5 mm de espessura.

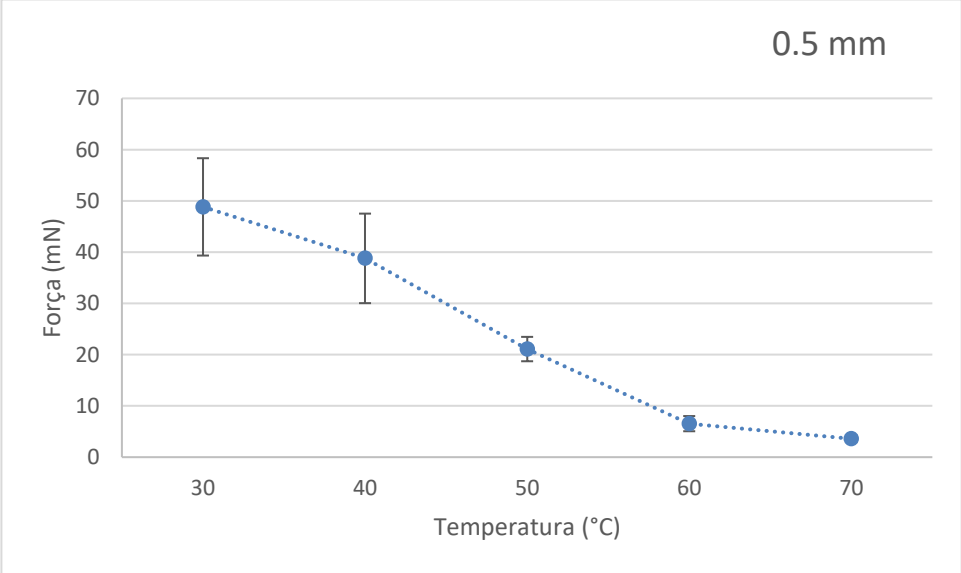

Figura 32- Varrimento de temperatura para os provetes de 0.5 mm de espessura.

Verifica-se que aos 30 °C o provete apresenta a força de recuperação máxima de 49 mN, força esta que vai diminuindo sucessivamente com o aumento da temperatura, apresentando uma força mínima a 70 °C. O comportamento observado na figura anterior encontra-se em total discordância com o inicialmente equacionado. Este resultado poderá dever-se a uma má calibração do equipamento naquele dia ou falta de sensibilidade para ler valores tão baixos.

Na Figura 33 está representada a força de recuperação média do provete com 1 mm de espessura em função da temperatura.

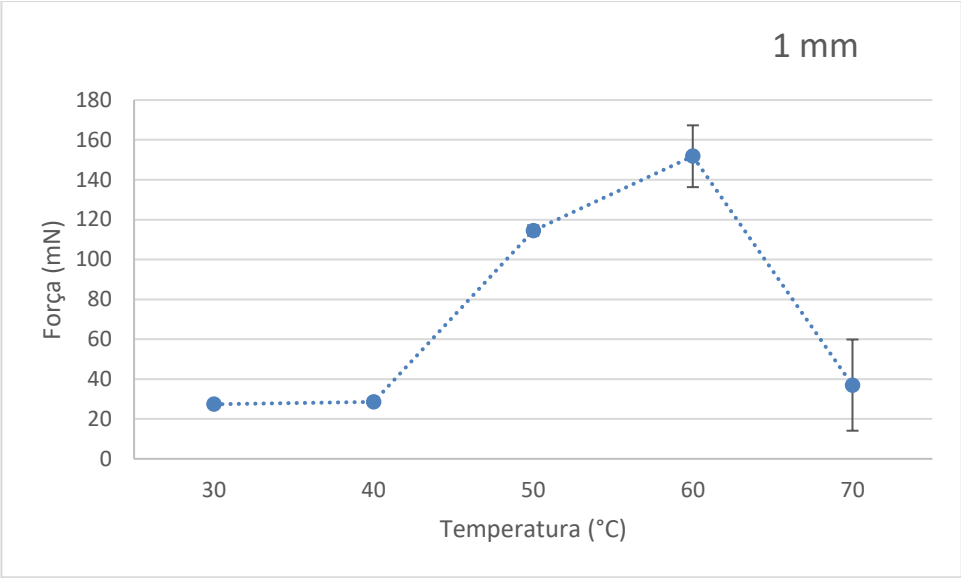

Figura 33- Varrimento de temperatura para os provetes de 1mm de espessura

Observando a figura anterior, verifica-se que nos provetes em causa, a força de recuperação aumenta com o aumento da temperatura (entre 30 °C e 60 °C), apresentando um máximo, de aproximadamente 152 mN, aos 60 °C. Contudo, a partir desta temperatura observa-se uma redução bastante significativa na força de recuperação, para valores equivalentes aos das temperaturas mais reduzidas.

Na Figura 34 observa-se o comportamento da força média para as diferentes temperaturas dos provetes de 2 mm.

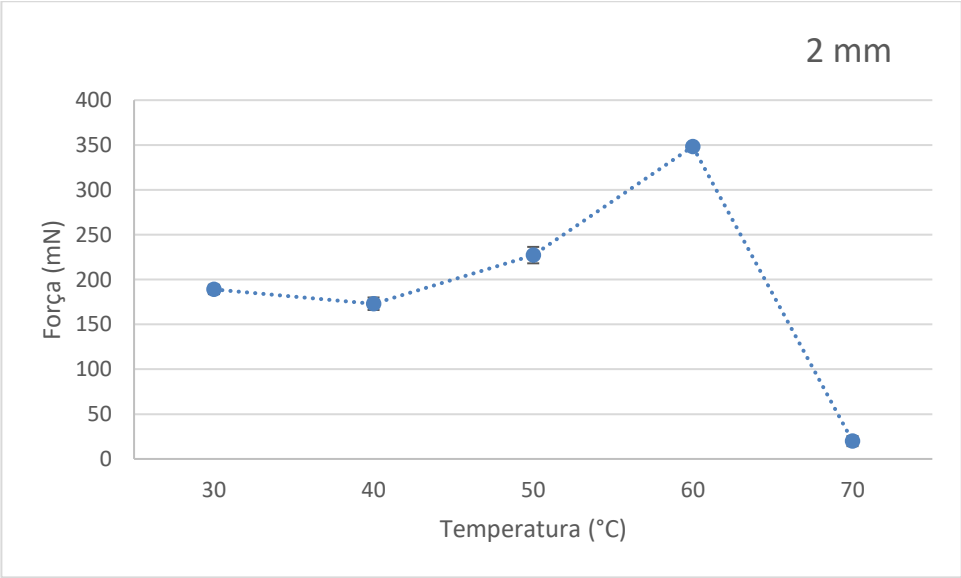

Figura 34- Varrimento de temperatura para os provetes de 2mm de espessura.

Este apresenta uma força máxima, de aproximadamente 348 mN, por volta dos 60 °C.

Comparando os 3 ensaios (Figura 32, 33 e 34) verifica-se que existe uma maior variação da força entre os ensaios dos provetes de 0.5 mm e 1 mm. Enquanto os provetes de 2 mm apresentam uma maior reprodutibilidade de resultados. Isto deve-se ao facto de as peças de 2 mm apresentarem menor variação das suas dimensões e menor evidência de erros resultantes do processo de impressão.

Concluiu-se assim que a força de recuperação máxima aumenta com o aumento da espessura.

Relativamente ao comportamento da força em função da temperatura, verificou-se que os provetes de 1 e 2 mm de espessura apresentaram um comportamento semelhante, isto é, a força de recuperação aumentou com o aumento da temperatura. Desta forma, e tendo por base o comportamento destes provetes, pode traçar-se um comportamento típico da força em função da temperatura, ou seja, a força de recuperação aumenta com o aumento da temperatura e quando atinge a força máxima dá-se uma redução da força de recuperação.

- **Ensaio 2:** Influência da temperatura de recuperação

Na Figura 35 estão representados graficamente os valores médios da força que as amostras de espessura de 1 mm exerceram ao longo do tempo, para as diferentes temperaturas de ativação.

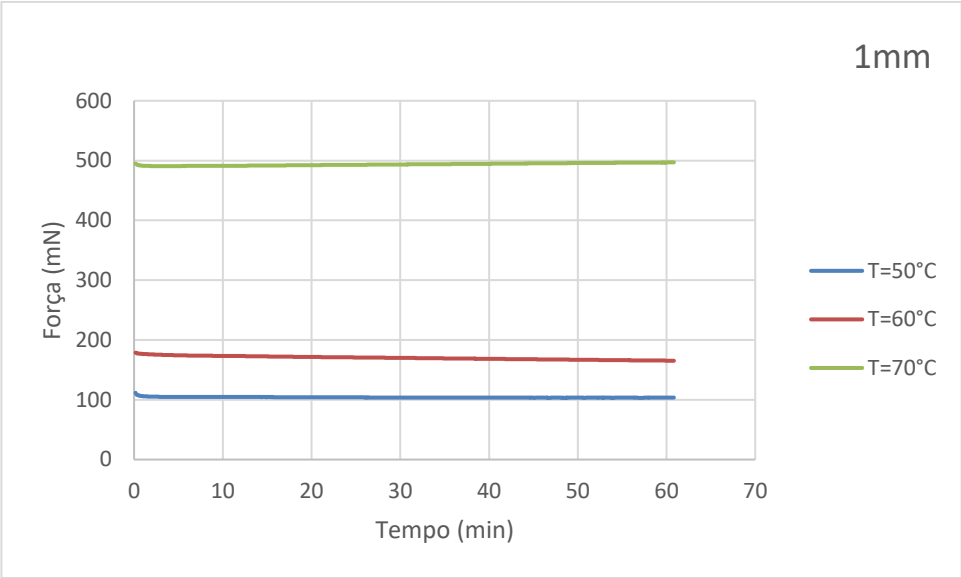

Figura 35- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, para provetes de 1mm deformados a diferentes T_{rec}.

Apesar de alguma discrepância entre valores obtidos para provetes iguais, que se devem à impossibilidade de reproduzir provetes completamente iguais, verifica-se uma certa reprodutibilidade dos resultados dos ensaios. Desta forma, só se fez uma amostra de 0.5 mm e de 2 mm para cada uma das diferentes temperaturas de recuperação, 50 °C, 60 °C e 70 °C.

Analisando o gráfico da Figura 35 averigua-se que a força exercida pelos provetes apresenta um valor médio de 104 mN para a temperatura de recuperação de 50 °C, de 170 mN para a temperatura de recuperação de 60 °C e de 494 mN para a temperatura de recuperação de 70 °C.

Em suma, conclui-se que a força de recuperação que o material exerce aumenta significativamente com o aumento da temperatura de recuperação (na gama de temperaturas analisada), pelo facto de a temperatura ficar cada vez mais próxima (e, num dos casos, superior) da T_g do material. Para além disso, conclui-se também que estes resultados se encontram em concordância com a análise realizada inicialmente (no que aos ensaios de DMA dizem respeito), Figura 24, uma vez que se verifica um aumento da força de recuperação com

o aumento da temperatura devido à maior mobilidade das moléculas para recuperarem do estímulo sofrido. Contudo, para avaliação da temperatura de recuperação mais adequada seria de extrema importância a realização desta mesma recuperação a mais temperaturas (por exemplo, a 40 e a 80 °C).

Na Figura 36 estão representados graficamente os valores da força que as amostras de 0.5 mm de espessura exerceram ao longo do tempo, para as diferentes temperaturas de ativação.

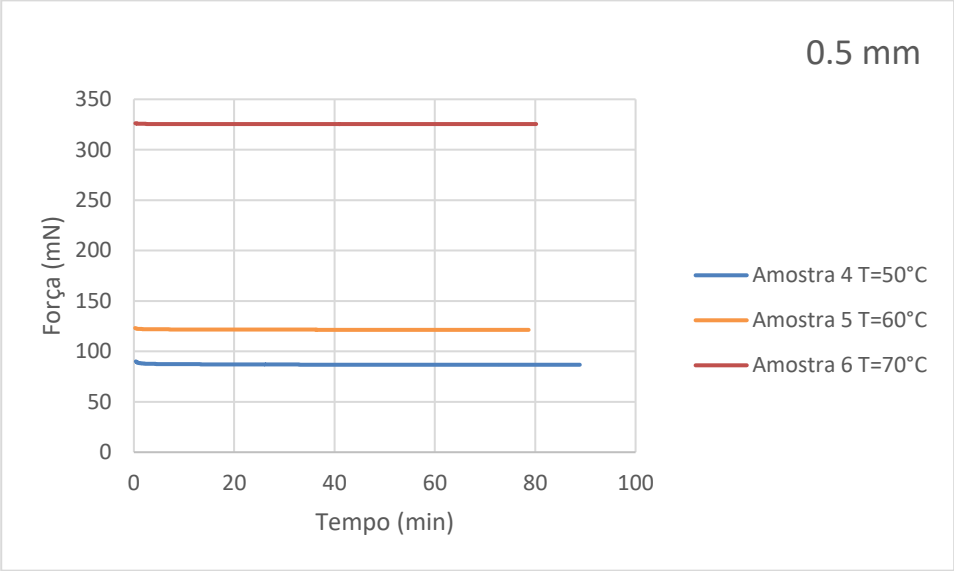

Figura 36- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, das amostras deformadas a diferentes T_{rec} para provetes de 0.5mm.

Tal como se verifica na análise referente aos provetes de 1 mm, os provetes de 0.5 mm apresentam exatamente o mesmo comportamento, isto é, o aumento da força de recuperação com o aumento da temperatura de recuperação. Verifica-se também que a força de recuperação é independente do tempo a que material fica sujeito à temperatura (pelo menos na gama de tempos de residência analisados).

Verifica-se que a força exercida pelos provetes apresenta um valor médio de 87 mN para a temperatura de ativação de 50 °C, de 122 mN para a temperatura de ativação de 60 °C e de 325 mN para a temperatura de ativação de 70 °C.

Na Figura 37 estão representados graficamente os valores da força que as amostras de 2 mm de espessura exerceram ao longo do tempo, para as diferentes temperaturas de ativação.

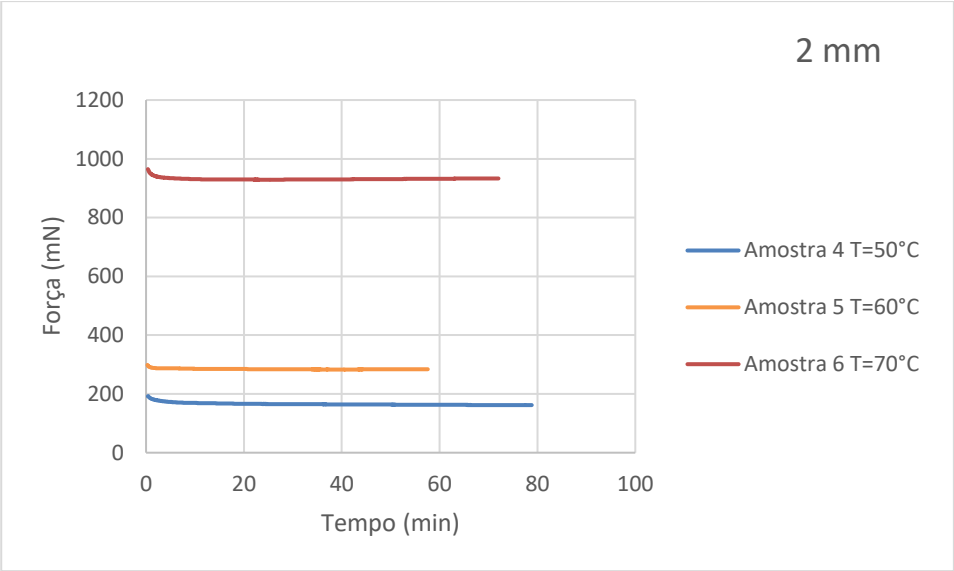

Figura 37- Recuperação restringida a T_{prog}=70 °C, das amostras deformadas a diferentes T_{rec} para provetes de 2mm.

Como já era espectável, verifica-se que a força de recuperação que o material exerce aumenta significativamente com o aumento da temperatura de ativação, de acordo com o que se verificou com as duas últimas análises.

A força exercida pelos provetes de 2 mm apresenta um valor médio de 166 mN para a temperatura de ativação de 50 °C, de 284 mN para a temperatura de ativação de 60 °C e de 931 mN para a temperatura de ativação de 70 °C.

Analisando os 3 gráficos representados nas Figuras 35, 36 e 37, verifica-se que quanto maior a espessura maior força de recuperação da peça.

Para verificar a relação da força de recuperação com a espessura (área de secção transversal) foi traçado o gráfico que relacionava estas duas variáveis e retirada a equação da reta de ajuste aos pontos, para cada temperatura e espessura no mesmo gráfico.

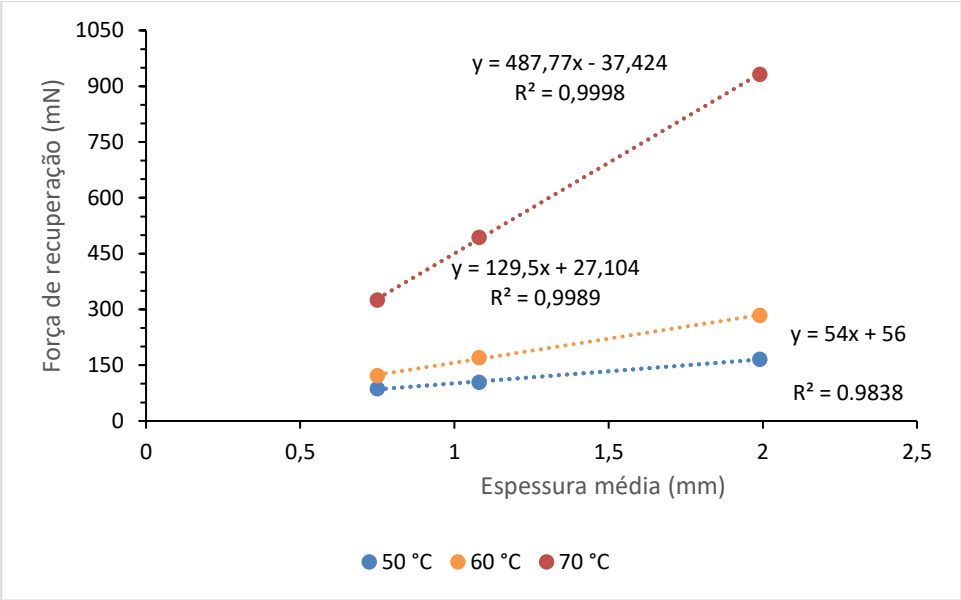

Figura 38- Dependência da força de recuperação face à espessura.

Analisando a Figura 38 verificou-se que a dependência da força de recuperação face à espessura é linear, como comprovado pelo elevado valor de r^2.

Para uma análise mais detalhada dos resultados previamente apresentados, compilou-se toda a informação na Tabela 13.

Tabela 13- Influência da T_{rec} e da espessura dos provetes na força de recuperação (mN).

T_{rec} (°C) \ Espessura (mm)	**0.5**	**1**	**2**
50	87	104	166
60	122	170	284
70	325	494	932

Analisando a Tabela 13 averigua-se que quanto maior a espessura maior força de recuperação da peça, e que quanto maior a temperatura de recuperação maior a força de recuperação.

Posto isto, conclui-se mais uma vez que os resultados obtidos neste ensaio se encontram em concordância com o esperado, visto corresponderem ao comportamento previsto através do ensaio de caracterização de análise mecânica dinâmica (Figura 24).

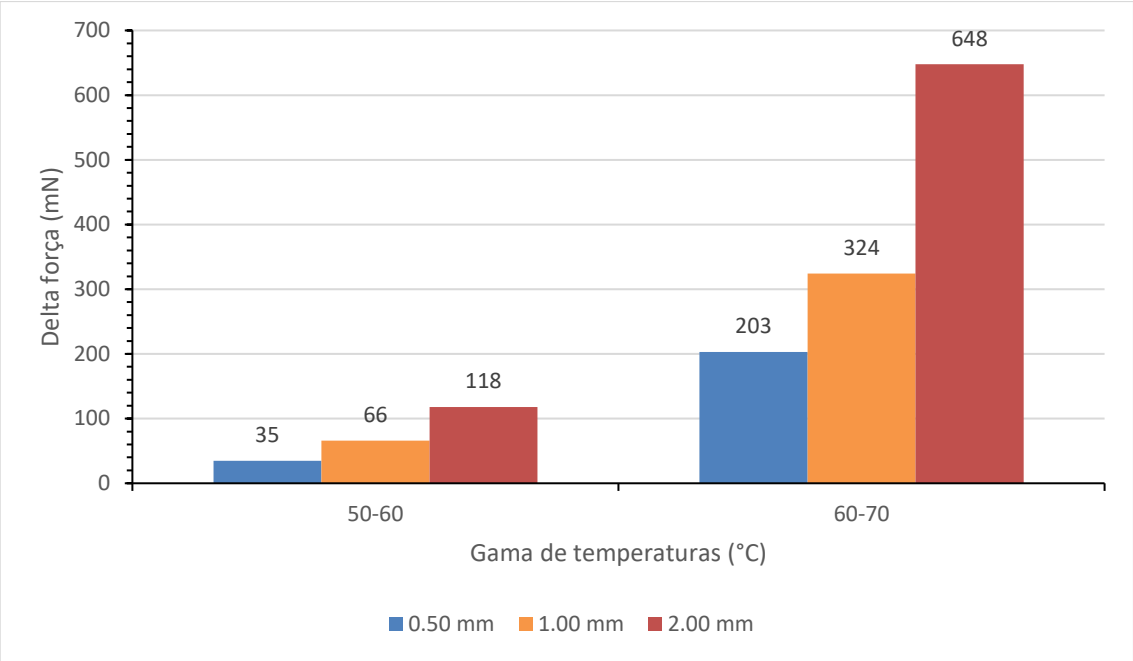

Figura 39- Gráfico da variação da força de recuperação por intervalos de temperatura para as diferentes espessuras.

Analisando o gráfico da Figura 39 apura-se que a força aumenta mais no intervalo de temperatura [60-70] °C, que coincide com o intervalo em que a T_g se encontra. Logo, isto valida a necessidade de aquecimento deste material acima da T_g para a obtenção do máximo de recuperação.

Para perceber qual a temperatura mais adequada para a retenção de forma (T_{prog}) deveriam ter sido estudadas mais temperaturas de recuperação.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação pretendeu-se estudar o comportamento de um material com memória de forma, com o objetivo principal de analisar a influência da temperatura de recuperação na força de recuperação de provetes com diferentes espessuras.

Para melhor compreensão, começou-se por comparar o efeito de memória de forma de 3 materiais (Tecoflex, PLA e ABS), verificando-se que o Tecoflex e o PLA apresentavam características de memória de forma, ou seja, recuperavam totalmente a sua forma primária enquanto o ABS não apresentava qualquer alteração da sua forma. Concluiu-se assim que o efeito de memória não é uma propriedade intrínseca do material, mas sim o resultado da sua estrutura molecular.

Numa fase inicial, foi extrudido filamento do material Tecoflex com diâmetro calibrado para o processo de impressão 3D. Neste sentido, determinou-se que, através do teste de MFI, o material devia ser extrudido a uma temperatura de 180 °C.

Através do ensaio de análise mecânica dinâmica, verificou-se que o material Tecoflex é caracterizado por uma temperatura de transição vítrea de 66 °C, o que permitiu selecionar a temperatura de programação de 70 °C, uma vez que a T_{prog} deve ser superior à T_g.

De seguida, foram determinados os parâmetros de impressão que permitissem a produção de provetes completos e de qualidade. Neste sentido, foi definido que os provetes deviam ter uma altura de camada de 0.2 mm, a temperatura da cama deve manter-se nos 40 °C e o extrusor deve ter uma temperatura de 220 °C. Na impressão das mesmas, surgiram algumas adversidades que dificultaram o processo, nomeadamente falhas de impressão associadas à obstrução da fieira devido à falta de calibração do filamento. Daqui concluiu-se que quanto maior espessura o provete tiver, menor os erros que apresenta evidenciando um aspeto mais uniforme.

Posto isto, procedeu-se à elaboração de um sistema de deformação dos provetes. Contudo, este sistema visou não ser aconselhado para os testes de análise da força de recuperação, pois este fazia com que os provetes apresentassem empeno na zona das amarras, interferindo nos resultados, os quais apresentavam alguma incoerência.

Face aos resultados obtidos na análise do tempo de recuperação pôde-se averiguar que a temperatura de transição vítrea é uma característica muito importante que influencia o

comportamento dos materiais de memória de forma. Ou seja, quando o material se encontra a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea, reage mais rapidamente apresentando maior mobilidade molecular. Contrariamente ao que acontece quando se encontra abaixo desta temperatura, o material reage mais lentamente devido à sua rigidez por se encontrar num estado "congelado". Constata-se ainda que a espessura do provete também influencia o tempo de recuperação do material. Ou seja, quanto maior a espessura do provete mais tempo demora a recuperar a forma primária. Quanto à recuperação de forma, conclui-se que, ao fim de um ciclo, o material consegue recuperar totalmente a sua forma primária, visto não ter sido percetível alteração das dimensões da forma original.

Relativamente ao varrimento em temperatura nos ensaios de análise da força de recuperação, concluiu-se que a força de recuperação máxima aumenta com o aumento da espessura. Verificou-se ainda um comportamento típico na forma como a força variava com a temperatura, ou seja, a força de recuperação aumentava com o aumento da temperatura e quando atingia a força máxima ocorria uma redução da força de recuperação.

No ensaio 2, referente à avaliação da influência da temperatura de recuperação na força de recuperação concluiu-se que, quanto mais elevada for a temperatura de recuperação, mais elevado é o valor da força que o material promove quando recupera a forma permanente e que, quanto maior a espessura do provete, maior é a força que este promove, existindo uma dependência linear da força de recuperação com a espessura.

Conclui-se ainda que a escolha do equipamento DMA não foi a melhor no que diz respeito à caracterização da força de recuperação do material, uma vez que, este só fazia a leitura dos valores quando a temperatura estabilizava, havendo uma perda fundamental dos valores iniciais da força de recuperação.

5.1 Proposta de trabalhos futuros

O estudo preliminar realizado foi necessário para abrir portas em investigações futuras mais complexas. Assim, ficam aqui registadas algumas sugestões para trabalhos futuros relacionadas com este tema:

- Investigação da influência de outros parâmetros críticos, tais como, a temperatura de programação e a deformação imposta;
- Investigação da influência das condições de processamento da impressão 3D, nomeadamente, a percentagem de enchimento e a orientação de impressão, nas propriedades de memória de forma;
- Desenvolvimento e estudo de uma aplicação prática que demonstre o potencial da utilização de SMP na impressão 3D;
- Estudo de outros materiais com memória de forma (ex: PLA).

BIBLIOGRAFIA

[1] "History of 3D Printing: It's Older Than You Are (That Is, If You're Under 30)," *Redshift by Autodesk*, 2018. [Online]. Available: https://redshift.autodesk.com/history-of-3d-printing/.

[2] V. G. Gokhare, D. Shinde, and D. Rout, "A Review paper on 3D-Printing Aspects and Various Processes Used in the 3D-Printing," *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 6, no. 06, pp. 953–958, 2017.

[3] M. Falahati *et al.*, "Smart polymers and nanocomposites for 3D and 4D printing," *Mater. Today*, 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2020.06.001.

[4] D. Pranzo, "Extrusion-Based 3D Printing of Microfluidic Devices for Chemical and Biomedical Applications : A Topical Review," *micromachines*, 2018, doi: 10.3390/mi9080374.

[5] E. R. Fitzharris, N. Watanabe, D. W. Rosen, and M. L. Shofner, "Effects of material properties on warpage in fused deposition modeling parts," pp. 2059–2070, 2018.

[6] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, "Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges," *Compos. Part B*, vol. 143, pp. 172–196, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.

[7] "2020 3D Printer Filament Buyer's Guide," *All3DP*. [Online]. Available: https://all3dp.com/1/3d-printer-filament-types-3d-printing-3d-filament/.

[8] D. L. Safranski and J. C. Griffis, *SHAPE-MEMORY POLYMER DEVICE DESIGN*, 1st ed. William Andrew, 2017.

[9] J. Hu, *Shape memory polymers and textiles*, 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.

[10] A. Lendlein and S. Kelch, "Shape-Memory Effect From permanent shape," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, no. 12, pp. 2034–2057, 2002, doi: 1433—7851/02/4112-2035.

[11] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, and J. Lu, "Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 12, pp. 1720–1763, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.06.001.

[12] M. Franchetti and C. Kress, “An economic analysis comparing the cost feasibility of replacing injection molding processes with emerging additive manufacturing techniques,” *Int J Adv ManufTechnol*, pp. 2573–2579, 2017, doi: 10.1007/s00170-016-8968-7.

[13] “3D Printing vs Injection Molding – Know the Differences,” *All3DP*. [Online]. Available: https://all3dp.com/2/3d-printing-vs-injection-molding-know-the-differences/.

[14] B. C. Schmidt, K. Neuking, and G. Eggeler, “Functional Fatigue of Shape Memory Polymers,” *Adv. Eng. Mater.*, no. 10, pp. 922–927, 2008, doi: 10.1002/adem.200800213.

[15] D. S. Levi, N. Kusnezov, and G. P. Carman, “Smart Materials Applications for Pediatric Cardiovascular Devices,” *Pediatr. Res.*, vol. 63, no. 5, pp. 552–558, 2008, doi: 10.1203/PDR.0b013e31816a9d18.

[16] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, “Review of shape memory alloy research, applications and opportunities,” *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 1078–1113, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084.

[17] A. D. I., C. P., A. Kumar, and S. B., *Shape Memory Materials*. CRC Press, 2018.

[18] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, and H. Purnawali, “Shape memory,” *Mater. Today*, vol. 13, no. 7–8, pp. 54–61, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70128-0.

[19] H. Funakubo, “Shape Memory Alloys,” *Gordon Breach Sci. Publ.*, 1987.

[20] J. Xu and J. Song, “Thermal Responsive Shape Memory Polymers for Biomedical Applications,” in *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, J. S. E.-R. Fazel-Rezai, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2011.

[21] P. M. Cook and R. W. Muchmore, “PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING MATERIALS HAVING PLASTIC MEMORY,” *United States Pat. Off.*, 1963.

[22] C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, “Review of progress in shape-memory polymers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 16, pp. 1543–1558, 2007, doi: 10.1039/b615954k.

[23] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, and S. Du, “Shape-memory polymers and their composites : Stimulus methods and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 7, pp. 1077–1135, 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.001.

[24] G. Baer, T. S. Wilson, D. L. Matthews, and D. J. Maitland, “Shape-Memory Behavior of Thermally Stimulated Polyurethane for Medical Applications,” *Wiley Intersci.*, 2006, doi: 10.1002/app.

[25] B. H. Jiang, S. Kelch, and A. Lendlein, “Polymers Move in Response to Light,” *Adv. Mater.*, vol. 18, pp. 1471–1475, 2006, doi: 10.1002/adma.200502266.

[26] K. Asaka and K. Oguro, “Bending of polyelectrolyte membrane platinum composites by electric stimuli Part II . Response kinetics,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 480, pp. 186–198, 2000.

[27] P. M. Xulu, “Preparation and Responsive Properties of Magnetically Soft Poly (N - isopropylacrylamide) Gels,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 5, pp. 1716–1719, 2000.

[28] X. Han *et al.*, “pH-Induced Shape-Memory Polymers,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 12, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1002/marc.201200153.

[29] “SHAPE MEMORY POLYMERS: SMART ACTUATORS,” *MedShape*. [Online]. Available: https://www.medshape.com/technology/shape-memory-polymers/.

[30] M. Behl and A. Lendlein, “Shape-memory polymers,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 4, pp. 20–28, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70047-0.

[31] A. Lendlein, *Shape-Memory Polymers*, 1st ed. London: Springer, 2009.

[32] S. Du Jinsong Leng, *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites*. New York: Taylor and Francis Group, 2010.

[33] P. T. Mather, X. Luo, and I. A. Rousseau, “Shape Memory Polymer Research,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 445–471, 2009, doi: 10.1146/annurev-matsci-082908-145419.

[34] J. Kunzelman, T. Chung, P. T. Mather, and C. Weder, “Shape memory polymers with built-in threshold temperature sensors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 1082–1086, 2008, doi: 10.1039/b718445j.

[35] I. Bellin, S. Kelch, R. Langer, and A. Lendlein, “Polymeric triple-shape materials,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 48, pp. 18043–18047, 2006.

[36] T. Xie, “Recent advances in polymer shape memory,” *Polymer (Guildf).*, vol. 52, no. 22, pp. 4985–5000, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.08.003.

[37] J. Hu, *Shape memory polymers: fundamentals, advances and applications*, 1st ed. United Kingdom: Smithers Rapra, 2014.

[38] S. Thakur and J. Hu, “Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP),” in *Aspects of Polyurethanes*, J. H. E.-F. Yilmaz, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2017, pp. 53–7.

[39] W. Small IV, T. S. Wilson, W. J. Benett, J. M. Loge, and D. J. Maitland, “Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device,” *Opt. Express*, vol. 13, no.

20, p. 8204, 2005, doi: 10.1364/opex.13.008204.

[40] W. Sokolowski, A. Metcalfe, S. Hayashi, L. Yahia, and J. Raymond, “Medical applications of shape memory polymers,” *Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 1, 2007, doi: 10.1088/1748-6041/2/1/S04.

[41] A. Lendlein and R. Langer, “Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications.,” *Science*, vol. 296, no. 5573, pp. 1673–1676, 2002, doi: 10.1126/science.1066102.

[42] Y. C. Jung and J. W. Cho, “Application of shape memory polyurethane in orthodontic,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 21, no. 10, pp. 2881–2886, 2010, doi: 10.1007/s10856-008-3538-7.

[43] B. Kumar, J. Hu, and N. Pan, “Smart medical stocking using memory polymer for chronic venous disorders,” *Biomaterials*, vol. 75, pp. 174–181, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2015.10.032.

[44] Y. Y. F. Chan Vili, “Investigating Smart Textiles Based on Shape Memory Materials,” *Text. Res. J.*, vol. 77, no. 5, pp. 290–300, 2007, doi: 10.1177/0040517507078794.

[45] Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang, and C. Zhi, “A shape memory supercapacitor and its application in smart energy storage textiles,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 4, pp. 1290–1297, 2016, doi: 10.1039/c5ta09473a.

[46] W. H. Charles, “Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography,” *Google Patents*, 1986.

[47] M. Technologies, “Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,” *USA ASTM Int.*, 2012, doi: 10.1520/F2792-12A.2.

[48] K. V Wong and A. Hernandez, “A Review of Additive Manufacturing,” vol. 2012, 2012, doi: 10.5402/2012/208760.

[49] J. Ryan, C. Dizon, A. H. Espera, Q. Chen, and R. C. Advincula, “Mechanical characterization of 3D-printed polymers,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 44–67, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2017.12.002.

[50] D. T. Pham and R. S. Gault, “A comparison of rapid prototyping technologies,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 38, pp. 1257–1287, 1998.

[51] N. Guo and M. C. Leu, “Additive manufacturing : technology , applications and research needs,” *Front. Mech. Eng*, vol. 8, no. 3, pp. 215–243, 2013, doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.

[52] J. Villacres, D. Nobes, and C. Ayranci, “Additive manufacturing of shape memory polymers: effects of print orientation and infill percentage on shape memory recovery properties,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 24, 2018, doi: 10.1108/RPJ-09-2019-0239..

[53] T. Lieneke, V. Denzer, G. A. O. Adam, and D. Zimmer, “Dimensional tolerances for additive manufacturing : Experimental investigation for Fused Deposition Modeling,” *Procedia CIRP*, vol. 43, pp. 286–291, 2016, doi: 10.1016/j.procir.2016.02.361.

[54] A. Bagsik and V. Schöppner, “Mechanical properties of fused deposition modeling parts manufactured with ULTEM&z.ast;9085,” *Proc. 69thAnnual Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, vol. 2, pp. 1–5, Jan. 2011.

[55] “About Additive Manufacturing,” *Loughborough University*. [Online]. Available: https://www.lboro.ac.uk/research/amrg/about/.

[56] Z. X. Khoo *et al.*, “3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing,” *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 10, pp. 103–122, Jul. 2015, doi: 10.1080/17452759.2015.1097054.

[57] S. Tibbits, “The emergence of ‘4D printing,’” *TED Conf.*, 2013.

[58] E. Pei, “4D Printing : dawn of an emerging technology cycle,” *Assem. Autom.*, vol. 34, pp. 310–314, 2014, doi: 10.1108/AA-07-2014-062.

[59] F. Momeni, S. M. M. H. N, X. Liu, and J. Ni, “A review of 4D printing,” *Mater. Des.*, vol. 122, pp. 42–79, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.068.

[60] N. Nkomo, “A Review of 4D Printing Technology and Future Trends Eleventh South African Conference on Computational and Applied Mechanics A Review of 4D Printing Technology and Future Trends,” *11th South African Conf. Comput. Appl. Mech.*, no. October, 2018.

[61] C. H. Ho, “4D Printing,” *ABB Future Labs Baden-Dättwil*, 2020. [Online]. Available: https://new.abb.com/news/detail/62311/4d-printing.

[62] “Tecoflex Product Information,” 2013. [Online]. Available: https://www.lubrizol.com/Health/Medical/Polymers/Tecoflex-TPU.

[63] C. Guignot, N. Betz, B. Legendre, A. Le Moel, and N. Yagoubi, “Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex® induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 185, pp. 100–107, 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00850-3.

[64] M. Heuchel, J. Cui, K. Kratz, H. Kosmella, and A. Lendlein, “Relaxation based modeling of tunable shape recovery kinetics observed under isothermal conditions for amorphous shape-memory polymers,” *Polymer (Guildf).*, vol. 51, no. 26, pp. 6212–6218, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.10.051.

[65] “BQ Easy Go Coal Black,” *filaments.directory*. [Online]. Available: https://www.filaments.directory/en/filaments/bq/pla/easy-go-coal-black.

[66] “ABS Basic,” *filament2print*. [Online]. Available: https://filament2print.com/pt/209-abs-basic.

[67] X. Fan, B. H. Tan, Z. Li, and X. J. Loh, “Control of PLA Stereoisomers-Based Polyurethane Elastomers as Highly Efficient Shape Memory Materials,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 1217–1227, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02652.

[68] W. M. Huang, B. Yang, and Y. Q. Fu, *Polyurethane shape memory polymers*, 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

ANEXO I – DIMENSÕES DAS COMPONENTES DO MECANISMO DE DEFORMAÇÃO

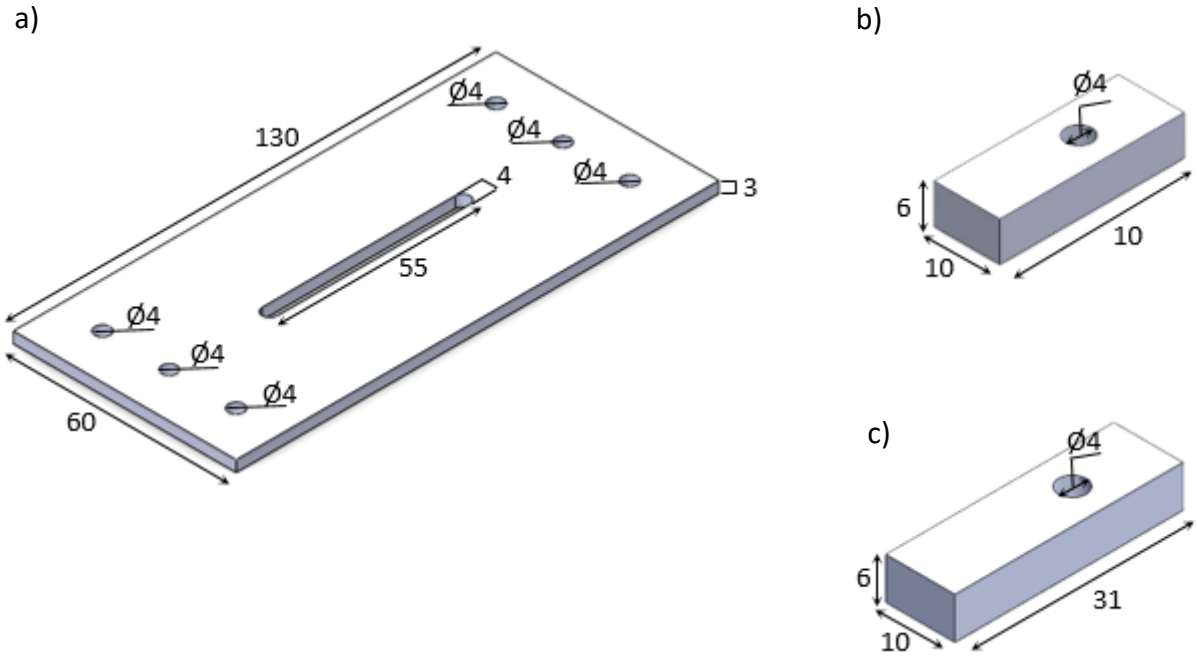

Figura 40- Dimensões das componentes em acrílico do mecanismo de deformação (escala em mm): a) placa superior e inferior, b) garra superior e c) garra inferior.

ANEXO II – ENSAIO 1: VARRIMENTO DE TEMPERATURA

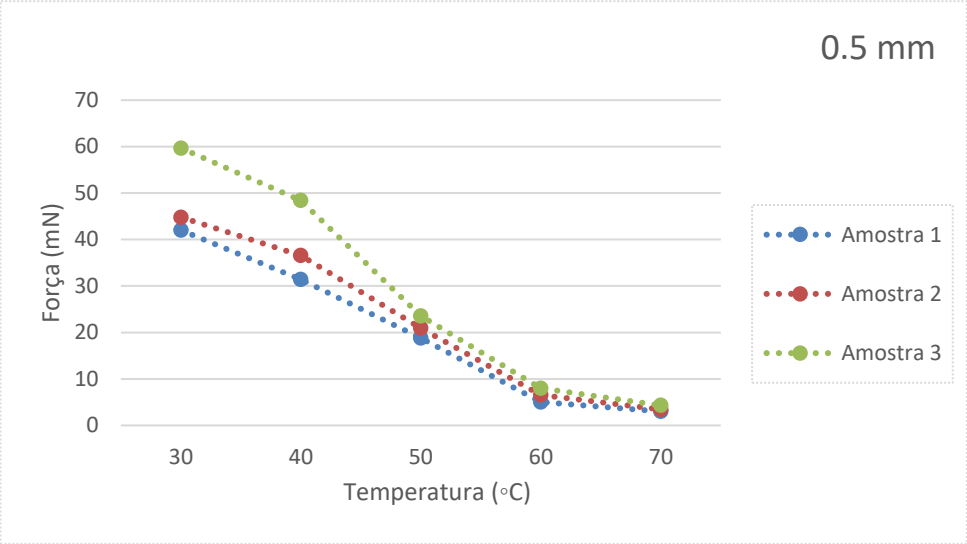

Figura 41- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 0.5 mm de espessura.

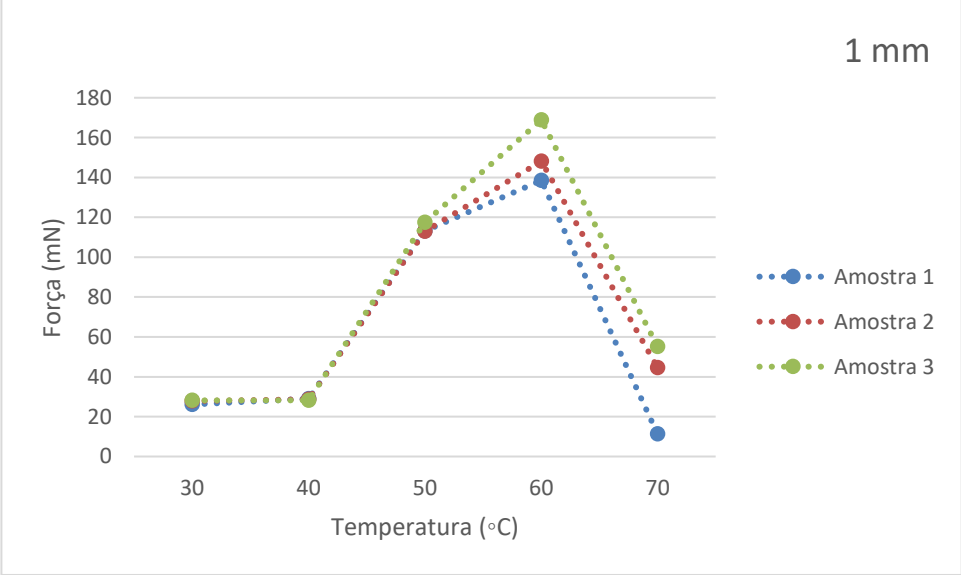

Figura 42- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 1 mm de espessura.

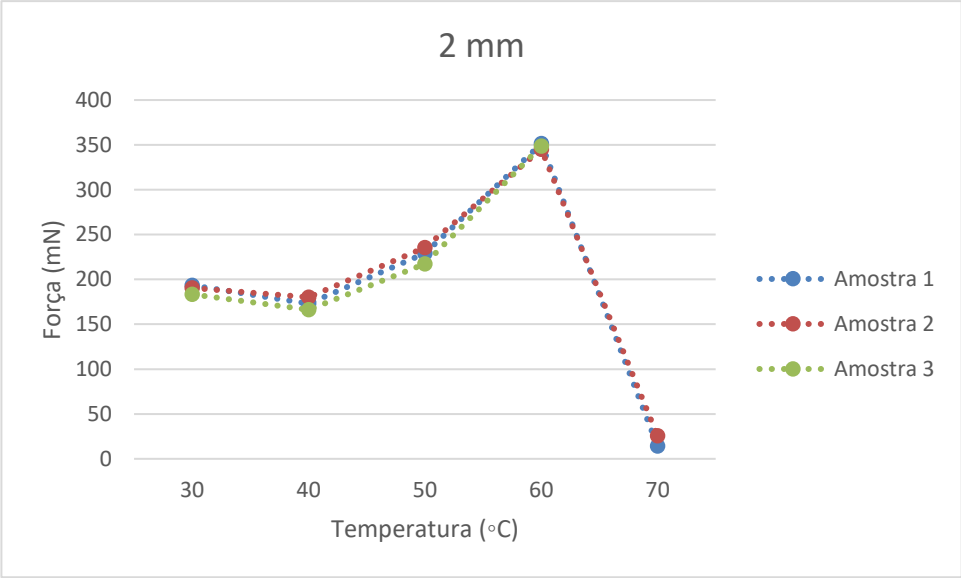

Figura 43- Varrimento de temperatura para as diferentes amostras de 2 mm de espessura.

ANEXO III – ENSAIO 2: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE RECUPERAÇÃO

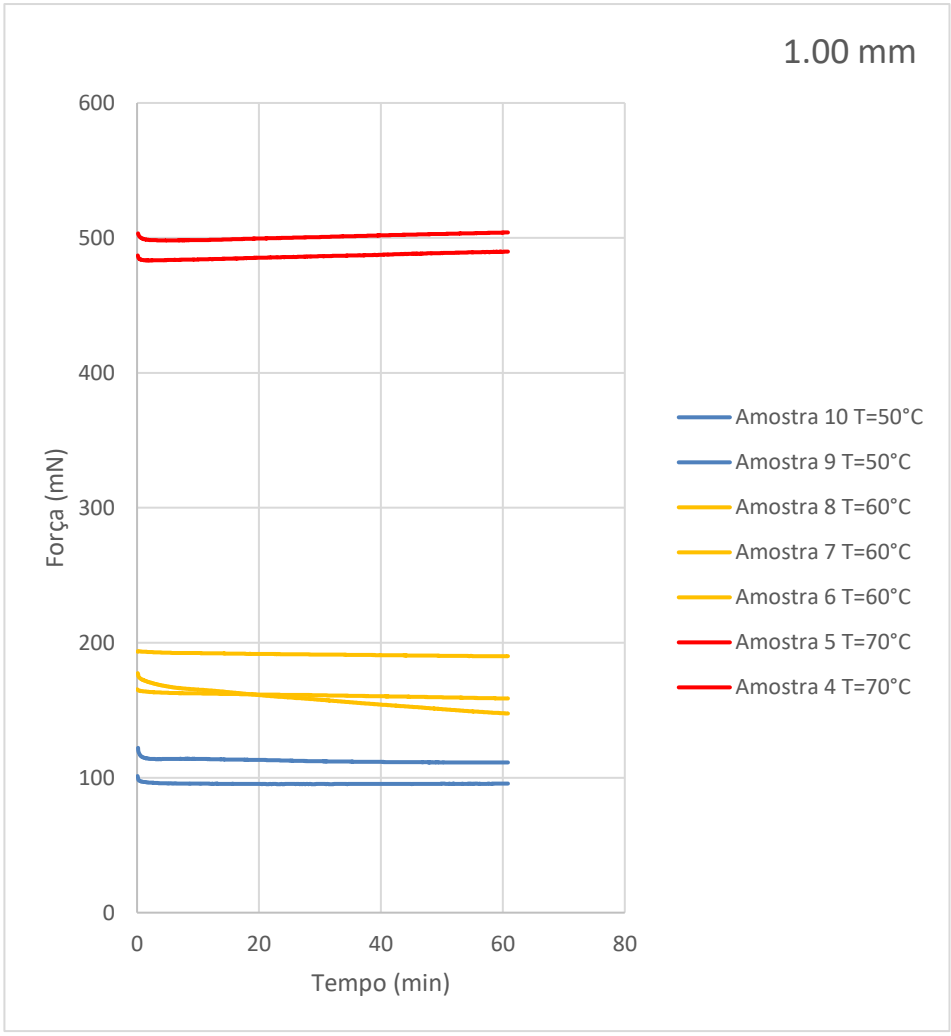

Figura 44- Recuperação restringida a Tprog=70 °C, das amostras deformadas a diferentes Trec para provetes de 1mm.