CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E REOLÓGICA DE PA 12 ORIUNDA DO PROCESSO DE MANUFATURA ADITIVA DO TIPO MULTI JET PRINT

Almeida, I.O.[1]*; Abreu, I.R.[2] ; Araújo,H.S.N.[2] ; Cardoso,P.S.M[2] ; Maia,J.M.B.[2] ; Santos,M.M.L.D.[2] ; Azevedo, J. B.[1].

[a] Universidade Federal da Bahia, Instituto de Ciência, Tecnologia e Inovação, Camaçari, BA, Brasil. *e-mail: ilanaa@ufba.br
[b] Centro Universitário SENAI CIMATEC, Departamento de Manufatura Aditiva, Salvador, BA, Brasil.

Resumo

A impressão 3D, por meio da técnica Multi Jet Print (MJP), representa um método eficaz para produção de peças com elevada precisão. Os materiais empregados no MJP abrangem diversos polímeros termoplásticos, o que mais se sobressai é o PA12 devido a uma série de propriedades vantajosas como resistência mecânica, estabilidade dimensional entre outros. Quanto ao reaproveitamento dos resíduos gerados no processo de MJP com PA12, é viável reciclar parte desse material. Os resíduos de PA12 podem ser incorporados na máquina em uma certa quantia para serem novamente utilizados no processo de impressão 3D. No entanto, para as peças defeituosas, ainda não há um estudo específico sobre seu reaproveitamento. Portanto, é imprescindível avaliar a qualidade e as propriedades do material reciclado antes de sua reutilização. Sendo assim, este estudo caracterizou as propriedades térmicas, reológicas e a composição química por FTIR da PA12, após seu uso no processo de manufatura aditiva.

Palavras Chave: *Poliamida 12 ,Multi Jet Print (MJP) ,Propriedades térmicas e Reológicas*

INTRODUÇÃO

O PA12, ou poliamida 12, é um polímero amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades mecânicas robustas e à sua resistência térmica excepcional. Esta poliamida termoplástica possui uma estrutura molecular que lhe confere alta durabilidade e versatilidade em diversas aplicações, desde engenharia de precisão até a produção de componentes automotivos e médicos. Suas características tornam o PA12 indispensável em ambientes onde resistência ao impacto e estabilidade dimensional são críticas, destacando-se como um material de escolha na manufatura aditiva [1,2].

A PA 12 é uma alternativa com bastante demanda para utilização no processo de impressão de peças pela *multi jet fusion* (MJF), que é uma tecnologia de fabricação aditiva desenvolvida pela HP (Hewlett-Packard) ao qual utiliza um processo de impressão 3D para criar peças funcionais com alto nível de detalhe e precisão. A tecnologia MJF utiliza uma combinação de agentes de fusão e agentes de molde que são aplicados em camadas sucessivas de pó de polímero. Esses agentes são aplicados por meio de cabeças de impressão múltiplas que permitem um controle preciso da deposição dos materiais. Em seguida, a camada de pó é exposta a uma fonte de energia, como luz infravermelha, que funde seletivamente o polímero, criando assim a peça desejada [3-5].

A reciclabilidade e capacidade de reutilização do pó do PA12 são consideradas pontos-chaves para a sua industrialização nos processos de manufatura aditiva por MJF [4]. Sendo assim, estudos que avaliem as propriedades deste material após utilização são importantes para correlacionar as características das peças impressas bem como aumentar a possibilidade de utilização deste polímero em outras aplicações através da reciclagem mecânica. Neste contexto, este trabalho avaliou as propriedades térmicas e reológicas da PA 12 após reutilização em processo de impressão 3D do tipo MJF.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As caracterizações foram realizadas na poliamida 12 na forma de pó. Este material é fornecido pela HP e segundo a fabricante, é ideal para produção de peças rígidas com melhor estabilidade dimensional [4].O material foi coletado após utilização no processo de impressão do tipo multi jet fusion (MJF) no Bareu de Manufatura Aditiva do SENAI CIMATEC. A Tabela 1 apresenta propriedades deste material.

Tabela 1 – Propriedades Poliamida 12 [4]

Propriedade	Valor
Ponto de fusão do pó	187°C
Tamanho de partícula	60 µm
Densidade aparente do pó	0.425 g/cm3

Métodos

Comportamento Reológico

O comportamento reológico da PA12 foi avaliado através da determinação do índice de fluidez e medidas da taxa de cisalhamento e viscosidade aparente. O índice de fluidez foi determinado utilizando-se um plastômetro da marca MAQTEST e aplicando a norma ISO -1133. Antes da realização do ensaio as amostras foram secas em estufa de circulação forçada por 30 min na temperatura de 100°C.

A taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente foram estimados a partir do escoamento do polímero fundido no capilar do plastômetro na temperatura de 190°C [6] Para tanto, aplicou-se as equações (1) e (2) .

$$\gamma_a = 1{,}845\ \frac{MFR}{\rho} \qquad (1)$$

$$\eta_a = 4{,}860\ \frac{M}{MFR} \qquad (2)$$

onde M é expressa em kg, MFR em g/10 min e ρ em g/cm^3, para obter a taxa de cisalhamento em s^{-1} e a viscosidade em kPas.

Os valores utilizados para M em Kg foram 2,06, 2,16, 3,7, 4,22 e 5,76. A densidade considerada foi a especificada pelo fabricante 0.425 g /cm^3.

As Eqs.(1)-(2) foram obtidas levando em consideração as dimensões do plastômetro padronizado e assumindo que o fundido se comporta como um fluido newtoniano. Por esta razão as propriedades encontradas, taxa de cisalhamento e viscosidade, são chamadas de aparentes.

Caracterização térmica

A PA 12 foi caracterizada termicamente através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). Para tanto, utilizou-se respectivamente, um equipamento da TA Instruments DSC Q10, cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min e um equipamento TGA Q50 com atmosfera de nitrogênio e faixa de aquecimento entre 25 e 600°C.

Espectroscopia

Espectros de infravermelho foram obtidos da PA12 , para tanto utilizou-se um espectrofotômetro da Nicoler iS 10 com medição entre 400 e 4000cm^{-1}.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento Reológico

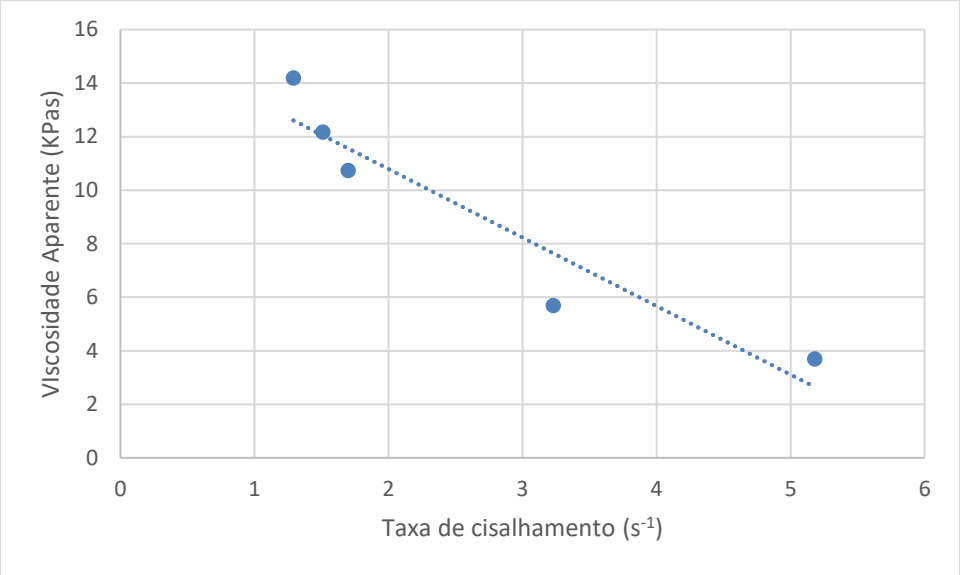
A Tabela 1 mostra a média do índice de fluidez, bem como a viscosidade e a taxa de cisalhamento aparente calculada para a PA12 . O índice de fluidez encontrado para o polímero em 2.16 Kg, valor de massa especificado pela ISO-1133, foi de 2,03 g/10 min. A ficha técnica [4] do fabricante não indica o índice de fluidez do polímero.

Tabela 1 – Parâmetros reológicos da PA 12 após utilização em impressora MJF.

M(Kg)	MFR(dg/min)	$\gamma_a(S^{-1})$	$\eta_a = (kpas)$
2,06	3,11 $\pm$ 0,21	5,69	3,23
2,16	2,03 $\pm$ 0,13	3,70	5,18
3,7	5,8 $\pm$ 0,15	10,74	1,7
4,22	6,67 $\pm$ 0,34	12,18	1,51
5,76	7,70 $\pm$ 0,55	14,19	1,29

Ao observar na Figura 1 é apresentado o reograma da PA12, o uso de diferentes pesos no plastômetro com a mesma amostra permitiu uma varredura da taxa de cisalhamento entre 5 e 50 s^{-1}. Percebemos que quanto maior a taxa cisalhante maior o índice de fluidez e menor a viscosidade. Este comportamento é esperado para um polímero classificado como pseudoplástico, ou seja, há uma redução na viscosidade com aumentando a taxa de cisalhamento[7,8].

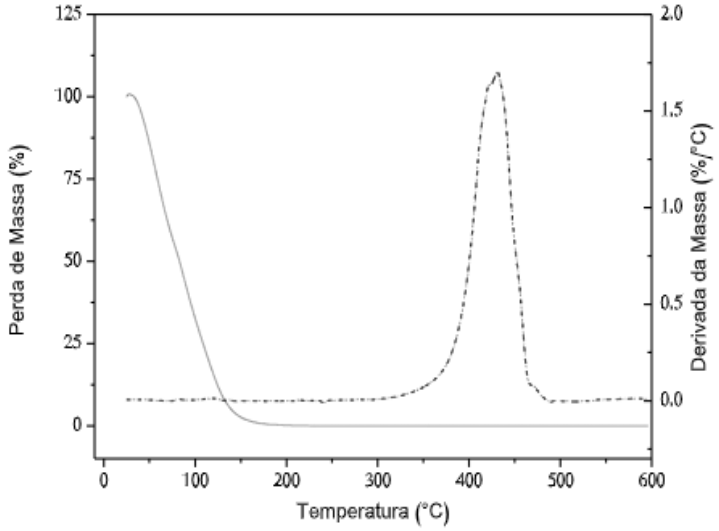
Figura 1 – Reograma da PA12 após utilização em impressora MJF.



Termogravimetria

A Figura 2 na região inicial do termograma há uma estabilidade térmica da poliamida 12 pois não ocorre perda de massa significativa, isso sugere que o material não está sofrendo degradação[15]. A primeira queda de massa tem início próximo à temperatura de 397 °C isso é indicativo de evaporação de algum aditivo presente no polímero, na temperatura de 431 °C a curva cai rapidamente mostrando uma grande perda de massa 91 % , após a queda acentuada a curva estabiliza novamente , deixando um resíduo final de 9% que não se decompõem nesta faixa de temperatura[16].

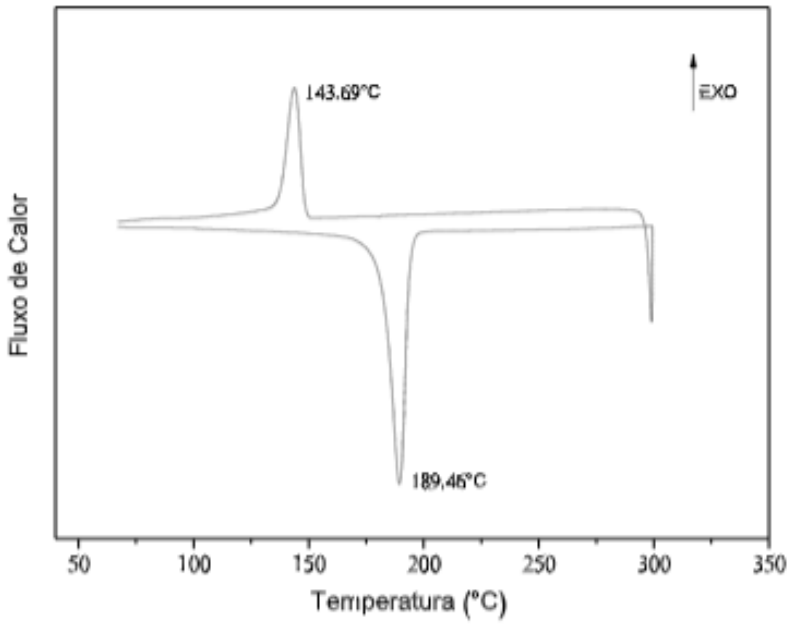
Figura 2 – Curva termogravimétrica da poliamida 12



Calorimetria exploratória diferencial

A Figura 3 mostra os picos de fusão e cristalização da PA 12 após utilização em impressora MJF. Observa-se que a fusão ocorre em uma faixa de temperatura entre 150°C e 200°C com pico máximo em 189,44°C. O valor da temperatura de fusão é similar ao indicado pelo fabricante e outros estudos [10]. A cristalização do polímero ocorreu em uma faixa de temperatura entre 150 °C e 120 °C com pico em 143.69°C. O valor entalpia de cristalização foi de 49,70J/, a literatura para o PA 12 virgem aponta que o valor do calor latente de fusão é igual a 209.3 J/g [12].

Figura 3- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do poliamida 12



A cristalinidade da PA 12 foi estimada a partir dos calores latentes de cristalização e fusão como apresentada na equação (3).

$$X_c = \frac{\Delta Hc}{\Delta H0m} x\ 100 \qquad (3)$$

Onde ΔH_c é o calor latente de cristalização da Poliamida e ΔH^0_m é o calor latente de fusão da Poliamida puro 100% cristalino (12).

Tabela 2 : Caracterização térmica da PA 12 avaliada por DSC.

Propriedades térmicas	**Valores**
Intervalo de fusão (°C)	150 - 200
Temperatura do Pico de fusão (°C)	189,44
Intervalo de cristalização (°C)	150 - 120
Temperatura do Pico de cristalização (°C)	143.69
Calor Latente de Fusão (J/g)	113,6
Calor Latente de Cristalização (J/g)	49,70
Grau de cristalização (%)	23.74

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4 é apresentado o espectro da PA 12 obtido por FTIR. Os picos espectrais estão detalhados na Tabela 3, exibiram uma correlação próxima com aqueles para PA12 relatados na literatura [10,13,14]. Não foram observados picos decorrentes de processos de degradação.

Figura 4: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier do PA 12

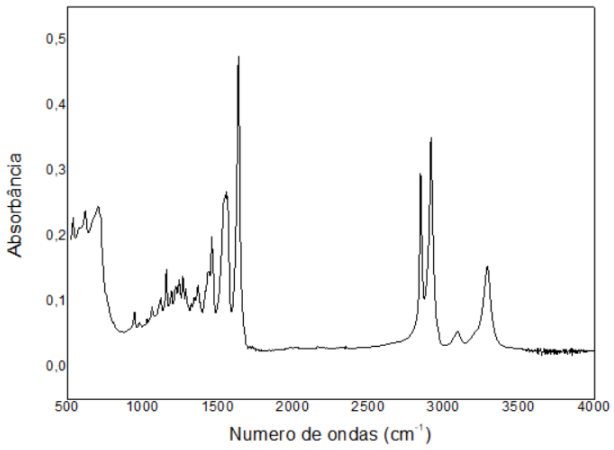


Tabela 3 – Picos identificados por FTIR para PA 12 após o processo de impressão MJF.

FTIR Peaks (cm^{-1})	**Atribuições de pico**
3291	Frequências de vibração molecular de estiramento da ligação N-H
3093	Frequências de vibração de estiramento da ligação C=H
2916	frequências de vibração de estiramento da ligação C=H
2847	frequências de vibração de estiramento da ligação C=H
1637	C=O de amidas
1556	NH2 Banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano
1459	Deformação angular de -(CH2)-
1368	CH3 Deformação angular.
1267 e 1242	C-O de éteres
1193 e 1159	C-O de álcoois e fenóis
1121	C-O de álcoois e fenóis
948	Frequências de vibração SO2-OH e SO2-NH2.
705	-(CH2)- Deformação angular de cadeia
619	Alongamento CeN + CO na flexão plana

CONCLUSÃO

Os resultados apresentados confirmam o comportamento pseudoplástico do Poliamida 12 reutilizado, evidenciando uma redução na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O estudo termogravimétrico (TGA) revelou que o Poliamida 12 possui uma estabilidade térmica, até aproximadamente 397 °C, com significativa perda de massa ocorrendo a 431°C,deixando o resíduo final de 9% isso indica que o material é resistente até certo ponto,mas possuir aditivos que começa a evaporar em temperaturas elevadas. No estudo da calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou O valor da entalpia de cristalização é 49,70 J/g e o grau de cristalização de 23,74% o que reflete a qualidade do material e a sua adequação para aplicações que que exigem consistência estrutural. o espectro FTIR da PA 12, não sofreu degradação química significativa, pois os picos de 3291 a 619 estavam em consonância com os dados reportados na literatura, sem picos de degradação. Essas análises assegura a aptidão do polímero mesmo após o uso na manufatura aditiva.

REFERÊNCIAS

(1) BOARD, N. The Complete Book on Biodegradable Plastics and Polymers (Recent Developments, Properties, Analysis, Materials & Processes). [s.l.] ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2006.

(2) SHAKIBA, M., REZVANI GHOMI, E., KHOSRAVI, F., JOUYBAR, S., BIGHAM, A., ZARE, M., ... & RAMAKRISHNA, S. Nylon—A material introduction and overview for biomedical applications. Polymers for advanced technologies, v. 32, n. 9, p. 3368- 3383, 2021.

(3) ZHOU, K. Additive Manufacturing Technology. [s.l.] John Wiley & Sons, 2022.

(4) HP 3D Printing materials portfolio selection guide. n. October, p. 8482, 2020

(5) HERER, BEATE; KOTTENSTEDDE, INGO LEONARD; MATYSIK, FRANKMICHAEL. Material characterization of polyamide 12 and related agents used in the multi-jet fusion process: complementary application of high-resolution mass spectrometry and other advanced instrumental techniques. Monatshefte für ChemieChemical Monthly, v. 151, p. 1203-1215, 2020.

(6) CANEDO, Eduardo Luís. Fenômenos de transporte. Grupo Gen-LTC, 2000

(7) PATANKAR, Kshitish A.; GINZBURG, Valeriy V.; BILLOVITS, Gerald F. Rheological characterization of filled polyamide 11 and polyamide 12 solutions in polyols. Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 47, p. 48244, 2019.7

(8) SILVA; JUNIOR, S.; JUNIOR. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS E SUA APLICABILIDADE NA INDÚSTRIA. Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - ALAGOAS, v. 5, n. 2, p. 285–285, 14 jun. 2019.

(9) HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. Chemosphere, v. 42, n. 5-7, p. 601-607, 2001.

(10) O'CONNOR, Heather J.; DICKSON, Andrew N.; DOWLING, Denis P. Evaluation of the mechanical performance of polymer parts fabricated using a production scale multi jet fusion printing process. Additive Manufacturing, v. 22, p. 381-387, 2018.

(11) BUENO.G .D e GOMES.E.C. (julho\ agosto 2012).Princípios e aplicações de análise térmica. *universidade de são paulo* , *1*, 48. Acesso em: 4 mar. 2024.

(12) GOGOLEWSKI, S.; CZERNTAWSKA, K.; GASTOREK, M. Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylaurolactam). Colloid and Polymer Science, v. 258, p. 1130-1136, 1980

(13) CAMILA MASTRANGI GOES et al. COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE ANÁLISES DO TEOR DE UMIDADE NA POLIAMIDA 6.6. RETEC - Revista de Tecnologias, v. 14, n. 1, p. 39–46, 27 jul. 2021.

(14) RHEE, Sangkeun; WHITE, James L. Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 40, n. 12, p. 1189-1200, 2002

(15) GAISFORD, S.; KETT, V.; HAINES, P. (EDS.). Principles of thermal analysis and calorimetry. The Royal Society of Chemistry, , 25 fev. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/9781788017275>

(16) WENDLANDT, W. W. Thermal methods of analysis. 2. ed. Nashville, TN, USA: John Wiley & Sons, 1974.

THERMAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF PA 12 FROM THE MULTI JET PRINT ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS

Abstract

3D printing, through the Multi Jet Print (MJP) technique, represents an effective method for producing parts with high precision. The materials used in MJP include several thermoplastic polymers, the one that stands out the most is PA12 due to a series of advantageous properties such as mechanical strength, dimensional stability, among others. As for the reuse of waste generated in the MJP process with PA12, it is feasible to recycle part of this material. The waste PA12 can be incorporated into the machine in a certain amount to be used again in the 3D printing process. However, for defective parts, there is still no specific study on their reuse. Therefore, it is imperative to evaluate the quality and properties of the recycled material before it is reused. Thus, this study characterized the thermal and rheological properties and the FTIR spectrum of PA12, after its use in the additive manufacturing process.

Keywords: Polyamide 12 ,Multi Jet Print (MJP) ,Thermal and Rheological Properties