



Resinas metacrílicas fotopolimerizáveis à base de óleo de girassol para impressão 3D-LCD

Luís Felipe Ferreira Botura

Rafael Turra Alarcon, Gabriela Costa Rodrigues

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt

Universidade de São Paulo (USP)

Instituto de Química de São Carlos - IQSC

lfbotura@usp.br

Objetivos

Desenvolver uma resina fotopolimerizável, formulada a partir de monômero derivado de óleo de girassol (OG) e diluente reativo TEGDMA para aplicação em impressão 3D-LCD. Sintetizar o óleo de girassol epoxidado (OGE), sintetizar o óleo de girassol epoxidado metacrilado (OGMC) e realizar as devidas caracterizações por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-H). Preparar as diferentes formulações e realizar análises reológicas e cinética por fotocalorimetria exploratória diferencial (photo-DSC) com adição de fotoiniciador TPO. Cálculo de carbono de base biológica. Testes de impressão 3D-LCD e comparação com resina comercial.

Métodos e Procedimentos

O óleo de girassol foi epoxidado seguindo a metodologia de Alarcon, 2020. O óleo foi analisado por RMN-H utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente de análise, para se determinar o índice de iodo e a quantidade de ligações $\text{C}=\text{C}/100\text{g}$ de óleo para se calcular a estequiometria da reação que se

seguir para os reagentes ($\text{C}=\text{C}; \text{H}_2\text{O}_2; \text{CH}_3\text{COOH}$) respectivamente (1:6:1), juntamente com o catalisador Amberlite – IR120 15% m/m em peso de óleo, adicionado em um balão mantido sob agitação e banho de glicerina a 60°C por 4 horas. A mistura resultante da reação foi filtrada para recuperar o catalisador, e o produto extraído com acetato de etila. A camada orgânica foi lavada com solução de Na_2CO_3 e H_2O até a neutralização e seca com MgSO_4 . O solvente foi rotaveaporado e o OGE foi analisado por FTIR e RMN-H para verificar a conversão.

Para a metacrilização do OGE o método foi adaptado de Guit, 2020. A proporção em mols de reagentes (epóxido, ácido metacrílico) respectivamente (1:1,5), juntamente com o catalisador trifetilfosfina (TEP) 1% m/m em peso de OGE e inibidor de reticulação hidroquinona 0,25% m/m em peso de OGE é adicionado a um balão mantido sob agitação e banho de glicerina a 105°C por 46h em refluxo. Após a reação o produto foi extraído com éter etílico e o processo de purificação foram os mesmos para o OGE. O OGMC foi analisado por FTIR e RMN-H para a quantificação da conversão.

Após as análises de FTIR e RMN-H se propôs uma estrutura média para o monômero de

OGMC. Na etapa seguinte, foram formuladas as resinas de OGMC e TEGDMA nas proporções respectivamente (80:20; 70:30; 60:40), todos com TPO 3% m/m de monômeros. A análise cinética por photo-DCS equipado com um filtro de corte para comprimento de onda menores do que 395 nm, análise reológica seguindo-se a norma ISO 6721-10, cálculo de carbono de base biológica e impressão 3D-LCD foram realizados.

Resultados

Analisando os produtos da síntese do OGMC por RMN-H (Figura 1) foi possível constatar um rendimento de enxertia de grupos metacrílicos nas regiões de duplas ligações de 87,7% aproximadamente 3,2 grupos por molécula, a explicação para a não enxertia de 100% esta relacionada a impedimentos estéricos causado pelo próprio grupo metacrilato a um grupo anel oxirano adjacente de outro metacrilato ou até mesmo a inexistência de um grupo epóxido adjacente.

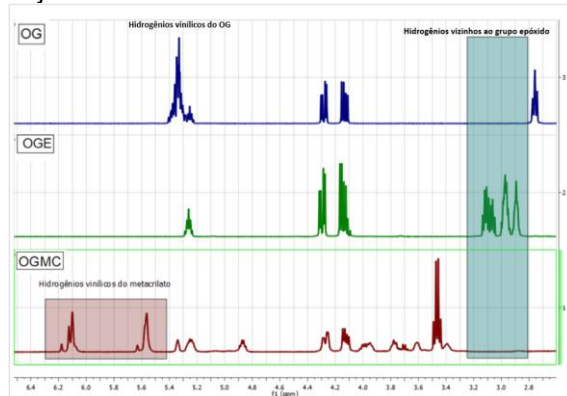


Figura 1 - Espectro de RMN-H de OG, OGE e OGMC.

A análise de FTIR ajuda a comprovar os grupos funcionais presentes nas moléculas como suas transformações, ajudando a esclarecer a estrutura da molécula média que foi proposta com sendo um triglicerídeo contendo duas cadeias de ácidos oleico epoxidadas metacriladas e uma cadeia de ácido linoleico com somente um grupo epoxidado metacrilado. Análise reológica foi realizada mostrando que todos as formulações apresentaram

comportamento de fluidos newtonianos (OGMC) ou levemente pseudoplásticos (formulações com TEGDMA e resina comercial) em baixas taxas de cisalhamento, observou-se também a tendência de quanto maior a proporção de diluente menor a viscosidade, mas não se mostrou um comportamento linear. A análise cinética de conversão foi realizada e a formulação 70OGMC30TEGDMA apresentou melhor conversão final de 76,5% e os dados de velocidade máxima para cada resina condiz com tendência da viscosidade, quanto menor a viscosidade maior a velocidade máxima.

As resinas formuladas atingiram até 82,6% de carbono de base biológica (CB). E os testes de impressão 3D-LCD preliminares foram visualmente satisfatórios.

Conclusões

A síntese de monômero derivado com óleo de girassol (OGMC) foi realizado com sucesso com nível de enxertia de 87,7%, as propriedades reológicas estavam condizentes, mas a não linearidade provou-se a complexidade de formular resinas para impressão 3D. A análise cinética foi consistente e a resina escolhida para dar continuidade ao trabalho foi a 70OGMC30TEGDMA devido a melhor conversão/velocidade e viscosidade. Futuramente serão realizadas análises mecânicas de compressão e dureza shore A, entre outras análises da resina 70OGMC30TEGDMA, 100OGMC e comercial.

O autor declara não haver conflito de interesses.

Referências

- ALARCON, Rafael T. et al. Caracterização espectroscópica e comportamento térmico de óleos vegetais de castanha-de-baru e macaúba e seus derivados epoxidados. *Industrial Crops and Products*, v. 154, p. 112585, 2020
- GUIT, Jarno et al. Photopolymer resins with biobased methacrylates based on soybean oil for stereolithography. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 2, n. 2, p. 949-957, 2020.