



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Polimerização via radical livre foto iniciada de sistemas multicomponentes para utilização em dispositivos oftálmicos: aspectos ópticos e mecânicos

Autor: Marco Henrique Zangiacomi

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas-2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Z16p	<p>Zangiacomi, Marcos Henrique Polimerização via radical livre fotoiniciada de sistemas multicomponentes para utilização em dispositivos oftálmicos: aspectos ópticos e mecânicos / Marco Henrique Zangiacomi. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Edison Bittencourt. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Polimerização. 2. Radicais livres (Química). 3. Espectro ultravioleta. 4. Refração. 5. Entalpia. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
------	---

Título em Inglês: Free radical polymerization photoinitiated of multicomponent systems for use in ophthalmic devices: optical and mechanical aspects

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Free radicals (chemistry), Ultraviolet spectrum, refraction, Enthalpy

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Zaida Aguilla Jova, Leila Peres, Jorge Narciso Dutra, Marcos Massi

Data da defesa: 15/10/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química


BANCA EXAMINADORA



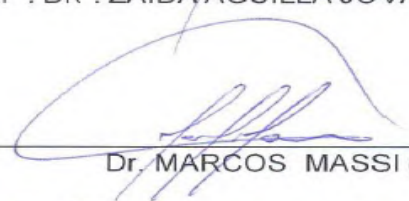
PROF. DR. EDISON BITTENCOURT (FEQ/UNICAMP)
ORIENTADOR



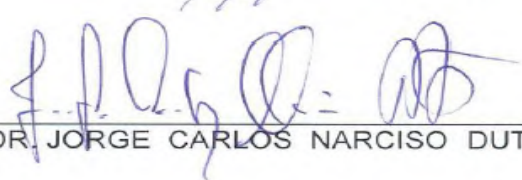
PROF^A. DR^A. LEILA PERES (FEQ/UNICAMP)



PROF^A. DR^A. ZAIDA AGUILLA JOVA (FEQ/UNICAMP)




Dr. MARCOS MASSI (ITA)



DR. JORGE CARLOS NARCISO DUTRA (IAE. CTA)

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado em Engenharia Química defendida por Marco Henrique Zangiacomi e aprovada pela comissão julgadora em 3 de dezembro de 2009.



PROF. DR. EDISON BITTENCOURT
ORIENTADOR

INDICE GERAL

Agradecimentos	10
Resumo	11
Abstract	12
Nomenclatura e Abreviações	13
Capitulo I	14
1-Introdução	14
1.1-objetivos	17
1.2-Motivação	17
Capitulo II	19
2-Revisão Bibliográfica	19
2.1-Trabalhos realizados nos laboratórios do departamento de tecnologia de polímeros (DTP)	19
2.2 Trabalhos apresentados por LECAMP	21
2.3-Lentes	22
2.3.1- Lentes Convergentes	22
2.3.2- Lentes Divergentes	23
2.3.3- Lentes Cristais (Terminologia Comercial)	23
2.3.4-Orgânica Comum	24
2.3.5- Lentes de Policarbonato.....	24
2.3.6-Lentes Styli	25
2.3.7- Lentes Trivex.....	25
2.4-Polimerização Linear <i>Versus</i> Polimerização Reticulada	25
2.4.1-Polimerização via Radical Livre	26
2.4.2-Iniciação Fotoquímica (Monômero Puro)	34
2.4.3- Dissociação Fotolítica do Iniciador	34
2.5-Fotoiniciadores.....	35
2.5.1-Mecanismos de Fotoiniciação	39
2.5.2-Polimerização no Escuro.....	40
2.5.3-Inibição Por Oxigênio	41
2.6-Monômeros e Oligômeros	42
2.6.1-Exemplos de Oligômeros	43
2.6.2-Acrilatos	43
2.6.3-Metacrilatos	44
2.6.4-Ebecryl 3700	44
2.6.5- Ebecryl 5129	45
2.6.6-Hexanediol Metacrilato	45
2.7-Fontes de Irradiação	46
2.7.1-Radiação Eletromagnética	46
2.7.2- Radiação Ultravioleta	47
2.8-Interação da luz com as resinas.....	48
2.8.1-Lei de Lambert-Beer	49
2.8.2-Lâmpadas de média pressão de mercúrio	50
2.8.3-Espectro de Emissão da lâmpada de mercúrio.....	51
2.9-Fotoquímica	52
2.10-Análises Térmicas	52

2.10.1-Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (DPC).....	53
2.10.2-Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	54
2.11-Propriedades Térmicas	54
2.11.1-Temperatura de transição vítrea (Tg).....	54
2.11.2-Temperatura de Amolecimento (TA).....	56
2.11.3-Entalpia	57
2.12-Propriedades Mecânicas.....	58
2.12.1-Dureza Shore D	58
2.12.2-Resistência ao Impacto Izod	58
2.13-Propriedades Ópticas.....	59
2.13.1-Índice de Refração	59
2.13.2-Número de Abbe	60
2.13.3-Cálculo da Dispersão Cromática.....	61
2.13.4-Transmitância.....	63
2.13.5-Índice de Amarelo	64
Capítulo III.....	66
3-Materiais e Métodos.....	66
3.1-Monômeros e Oligômeros	66
3.1.1- Metil Metacrilato	66
3.1.2- 1.6 Hexanediol metacrilato (HDDMA)	66
3.1.3-Ebecryl 3700	66
3.1.4-Ebecryl 5129	67
3.2-Fotoiniciadores.....	67
3.2.1- Darocur [®] 1173.....	67
3.2.2-Irgacure 184	68
3.2.3- Irgacure 250	69
3.2.4- Irgacure 819	69
3.2.5- Irgacure 1300	69
3.2.6- Irgacure 2959	69
3.3-Equipamentos Utilizados.....	70
3.3.1-Reator Fotoquímico.....	70
3.4-Obtenção das Lentes	71
3.4.1-Caracterização dos Materiais Obtidos	71
3.5-Fotocalorímetro Diferencial de Varredura (DPC).....	72
3.6-Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA)	74
3.7-Índice de refração e Número de Abbe	75
3.8-Aparelho para Medição da Resistência ao Impacto	76
3.9-Dureza Shore D	77
3.10-Temperatura de Amolecimento (TA).....	78
3.11-Temperatura de Transição Vítrea (Tg).....	78
3.12- Entalpia e Conversão	79
Capítulo IV.....	80
4-Resultados e Discussões.....	80
4.1-Resultados da Dureza.....	80
4.2-Resultados da Resistência ao Impacto	82
4.3-Resultados do Índice de Refração	84
4.4-Resultados do Número de Abbe	85
4.5-Resultados da Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (DPC).....	86
4.5.1-Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 1	91

4.5.2- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 2.....	92
4.5.3- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 3.....	93
4.5.4- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 4.....	94
4.5.5- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 5.....	95
4.5.6- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 6.....	96
4.7- Conversão.....	100
4.8- Resultados da Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	101
4.9- Resultados da Temperatura de Amolecimento (TA).....	106
Capítulo V.....	108
5- Conclusões.....	108
6- Propostas para trabalhos futuros.....	111
7- Referências.....	112

Índice de Figuras

Figura 1-Tipos de lentes Fonte: Rigor laboratório ótico Rigor (2009).....	22
Figura 2-Polimerização via radical livre de um monômero diacrilato.....	26
Figura 3-Formação de redes reticuladas Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).....	30
Figura 4-produção de reticulações Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).	30
Figura 5-Taxa de polimerização em função do tempo de irradiação Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).....	32
Figura 6-Conversão das duplas ligações em função do tempo Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).....	33
Figura 7-Taxa de polimerização em função da conversão das duplas ligações Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).	34
Figura 8-Estrutura molecular Irgacure 819. Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 9-Espectro de absorção Irgacure 819. Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 10-Estrutura molecular Irgacure 2959. Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 11-Espectro de absorção Irgacure 2959 Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 12-Estrutura molecular Irgacure 1300. Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 13-Espectro de absorção Irgacure 1300 Fonte: Ciba (2009).	37
Figura 14-Estrutura molecular Irgacure 184. Fonte: Ciba (2009).	38
Figura 15-espectro de absorção do Irgacure 184 Fonte: Ciba (2009).....	38
Figura 16-Estrutura molecular Darocur 1173. Fonte: Ciba (2009).....	38
Figura 17-Espectro de absorção Darocur 1173. Fonte: Ciba (2009).....	38
Figura 18-Estrutura molecular do Irgacure 250. Fonte: Ciba (2009).	38
Figura 19-Espectro de absorção do Irgacure 250 Fonte: Ciba (2009).	38
Figura 20-Exemplos de oligômeros Fonte: PRIAM do Brazil (2009).	43
Figura 21-Monômero de acrilato. Fonte: PRIAM do Brazil (2009).....	43
Figura 22-Molécula do metil metacrilato. Fonte: Acrilcoina (2009).....	44
Figura 23-Molécula 1,6 Hexanediol metacrilato Fonte: PRIAM do Brazil (2009)...	45
Figura 24-Espectro eletromagnético Fonte: HALLIDAY (1996).....	48
Figura 25-Espectro de emissão de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio Fonte: OSRAM (2009).....	52
Figura 26-Temperatura de transição vítrea (Tg) (Fonte: Micronal (2009).	56
Figura 27-Representação de um raio refratado Fonte: Zeiss (2009).....	60
Figura 28-Visão geral do refratômetro Abbe Fonte: Laboratório do Instituto de Física da USP (2009).	61
Figura 29-Reator fotoquímico.....	70
Figura 30-Fotocalorímetro Diferencial de Varredura. Fonte: Dp Union (2009).	74
Figura 31-Analisador dinâmico-mecânico (DMA) Fonte: Dp Union (2009).....	75
Figura 32-Representação dos corpos de prova resistência ao impacto. Fonte: Centro de Informação Metal-mecânico (2009).	76
Figura 33-Equipamento de Resistência ao Impacto.....	77
Figura 34-Valores da Dureza shore D.....	81
Figura 35-Resistência ao Impacto Izod.	83
Figura 36-Valores do Índice de Refração.....	84
Figura 37-Valores do Número de Abbe.....	85
Figura 38-Termograma L 1 (Irgacure 1300).....	91
Figura 39-L 2 (Irgacure 2959).....	92

Figura 40-L3 (Irgacure 819).....	93
Figura 41- L 4 (Irgacure 250).....	94
Figura 42- L 5 (Darocur 1173).....	95
Figura 43-L 6 (Irgacure 184).....	96
Figura 44-Entalpia total desenvolvida no processo de Fotopolimerização.....	97
Figura 45-Entalpia do Primeiro Pico.....	98
Figura 46-Entalpia do segundo Pico.	99
Figura 47-Valores da conversão (%) do sistema.....	100
Figura 48-Temperatura de transição vítrea (F Tg 1) etapa 1, amostra curada após o tempo de escuro, sem segunda irradiação mantida protegida da luz, calor e umidade na geladeira.....	104
Figura 49-Temperatura de transição vítrea (F Tg 2), O segunda etapa, a amostra depois de curada com pós cura.	105
Figura 50-Temperatura de transição vítrea (F Tg 3), amostra curada mantida a 80° C por meia hora.	106
Figura 51-Temperatura de Amolecimento da amostra F (TA).....	107

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos.

Ao professor Dr. Edison Bittencourt pela orientação e amizade.

Ao Professores: Dr. Jeffrey Standsbury, Dr. Christopher Bowman, Dr. Sérgio Pérsio Ravagnani, Dr. Vagner de Oliveira, Dr. Sinézio C. Campos, Dra. Lúcia I. Mei, Dra. Leila Peres, a todos os professores envolvidos direta ou indiretamente neste trabalho e a todos os funcionários do departamento de tecnologia de polímeros.

A Maria Tereza, Clara, Virgínia, Enerva Gláucia, Zaida Jova Aguilla, José Eduardo Volponi pelo apoio e ao Disney pela ajuda sempre providencial.

Ao CPQD da Telebrás pelas análises de DPC.

Ao Dr. Caio pelo grande médico, e a todos os médicos, enfermeiros e funcionários do centro de hematologia do Hospital das Clínicas da Unicamp.

Aos meus irmãos Mércio Rabello e Maria Aparecida Rabello pelo total apoio nos momentos difíceis.

A Marcela Prado Paiva pelas provas de amor e carinho e a todos os amigos pela convivência.

“SE UM DIA TIVER QUE ESCOLHER ENTRE O MUNDO E O AMOR. LEMBRE-SE. “SE ESCOLHER O MUNDO FICARÁ SEM O AMOR, MAS SE ESCOLHER O AMOR COM ELE VOCÊ CONQUISTARÁ O MUNDO”.

ALBERT EISTEIN

Resumo

O mercado atual procura por materiais que apresentem boas propriedades ópticas, que satisfaçam os consumidores e os usuários em geral e que sejam de fácil manuseio e processabilidade.

No geral, um polímero deve apresentar boas propriedades ópticas, resistência ao impacto e dureza, compatíveis com o seu uso como lentes oftálmicas

O processo de fabricação de lentes oftálmicas poliméricas por muito tempo foi feito por meio de processos térmicos (cura térmica, processo que ainda é usado), levando cerca de 20 horas ou mais na obtenção de lentes que não apresentassem problemas de trincas por diferença de propriedades no corpo da lente. Dessa forma a introdução da tecnologia de cura pela luz ultravioleta (UV) permitiu a obtenção de materiais com a mesma característica e até superiores aquelas obtidas através da cura térmica e com a vantagem da diminuição do tempo de processo, diminuindo de horas para minutos, resultando também em redução dos custos.

Neste trabalho foram utilizados os monômeros e oligômeros listados a seguir: metil metacrilato de metila (MAM), 1,6-Hexanediol diacrilato (HDDMA), diacrilato uretano alifático tetrafuncional (Ebecryl 5129) e diacrilato epóxi bisfenol-A (Ebecryl 3700) e em cada formulação foi aplicado um sistema de fotoiniciadores (nomes comerciais) compostos por Darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 1300, Irgacure 2959 e Irgacure 250 e Irgacure 819.

Os sistemas de fotoiniciadores foram formulados a base de 3% p/p sobre cada formulação, seguindo as orientações dos fornecedores e de resultados experimentais obtidos ao longo deste estudo, sendo o tempo de cura da formulação de 7 minutos. Foram analisadas as propriedades mecânicas relevantes que uma lente deve apresentar, entre elas, dureza e resistência ao impacto. Foram determinadas também as temperaturas de transição vítrea obtidas da formulação, e a resistência ao calor. Foram comparados com os diversos fotoiniciadores, e realizado um estudo inicial da cinética, bem como medidas as entalpias e conversões resultantes da polimerização na temperatura de trabalho de 100°C, utilizando-se um fotocalorímetro diferencial de varredura (DPC).

Abstract

The current market calls for materials presenting good optical properties which satisfy consumers and users in general and that can be easily handled and processed.

Generally, a polymer must present good optical properties, impact resistance and hardness – all compatible in their use as ophthalmic lenses.

For quite a long period of time, ophthalmic lenses manufacturing had been achieved by means of thermal processes (thermal curing), taking up to 20 hours to obtain lenses free of cracking and/or processing errors. In this manner, the introduction of ultraviolet light curing technology has allowed the production of materials with equal and even superior characteristics than those obtained through thermal curing, and with advantages in processing time (reduced from hours to minutes), as well as costs, which were also reduced.

The following monomers and oligomers were utilized in this study: methyl methacrylate (MAM), 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDMA), diacrylate tetra functional aliphatic urethane (Ebecryl 5129) and epoxy diacrylate bisphenol A (Ebecryl 3700-20 t). A system of photoinitiators composed by darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 1300, Irgacure 2959, Irgacure 250 and Irgacure 819 have been applied in each formulation.

The photoinitiators systems have been formulated on a 3% p/p basis, following suppliers orientations and experimental results obtained throughout this study, with a 7-minute formulation curing time.

The main mechanical properties a lens must present, such as acceptable harness and impact resistance, were analyzed in the study. Vitreous transition temperature, heat resistance and the evaluation of the photoinitiators in kinetics have been analyzed and studied, as well as the evolution of enthalpy during a 100°C polymerization process and formulation conversions by differential photocalorimetry distinguishing (DPC).

Nomenclatura e Abreviações

Latinas

c.....Velocidade da luz no material
 c_0 Velocidade da luz no vácuo
DDispersão
 I_aIntensidade de luz absorvida
 I_oIntensidade de luz incidente
k.....constante de velocidade
 R_ptaxa de polimerização
n.....Índice de refração
 R_iTaxa de iniciação
 R_ptaxa de propagação
 R_ttaxa de terminação
t.....Temperatura
 T_gTemperatura de transição vítrea
 T_mTemperatura de fusão
v.....Número de Abbe

Gregas

ϵCoeficiente de extinção molar
 ΦRendimento quântico (fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
 ΔHVariação de entalpia. (J/g)

Abreviaturas

MAM..... Metil metacrilato
HADDMA..... Hexanediol metacrilato
EBECRYL 3700..... Oligômero epóxi acrilato
EBECRYL 5129..... Oligômero uretano acrilato
Irgacure 184- 1-Hidroxi-iciclohexil benzofenona
Darocur 1173.....2-Hidróxi-2-Metil Propil-fenil-ona
Irgacure 1300..... 2,2-di-metóxi-1,2-difenil-1-ona
Irgacure 819..... óxido de trimetilbenzoil- fenil fosfina
Irgacure 2959.....1-4(2-hidróxi-etóxi-fenil-2 hidróxi -2 metil-1 propanona
Irgacure 250..... (4-metil fenil)-4- (2-metil propil) fenil]- Hexafluoro fosfato
PAS..... Espectroscopia fotoacústica
ICTA-Confederação Internacional de Análises Térmicas
CR 39 Etileno Glicol bis Carbonato de Alila
IUPAC..... União internacional de química pura e aplicada
ASTM..... American Standard Testing Materials
DMA..... Análise Dinâmico-Mecânica
DSC..... Calorimetria Diferencial de Varredura
DPC..... Fotocalorimetria Diferencial de Varredura
UV..... Ultravioleta
EB..... “Electron Beam” Feixe de elétrons
CPqD..... Centro de pesquisa e desenvolvimento da Telebrás.

Capítulo I

1-Introdução

A primeira aplicação comercial a utilizar a energia da luz como meio de polimerização data dos anos 50, na Europa, utilizando poliésteres insaturados em revestimentos para madeira.

Com o surgimento das primeiras tintas litográficas fotocuráveis e durante a primeira crise do petróleo nos anos 60, a evolução desta tecnologia ganhou impulso, observou-se o crescimento da pesquisa e busca por produtos a base de resinas do tipo sólidas que potencialmente atingem 100% de conversão do estado líquido para sólido, mas, foi nos anos 80 que o uso da tecnologia de cura por radiação realmente ganhou representatividade no mercado **CASTANHO (1999)**.

A polimerização fotoiniciada via radical livre é hoje empregada em formulações utilizadas para produção de lentes oftálmicas, em que um composto (fotoiniciador) é excitado e se decompõe, formando os radicais ou cátions pela exposição à luz ultravioleta ou visível, iniciando o processo de propagação com os monômeros e oligômeros insaturados. Estes monômeros e oligômeros contêm dois ou mais de dois grupos acrilatos e metacrilatos, resultando na formação de um polímero reticulado, termofixo. Este mecanismo de iniciação tem a vantagem de ser independente da temperatura.

. Os sistemas de fotopolimerização têm grande versatilidade de formulação de forma a resultar em um amplo espectro de propriedades das formulações modificadas obtendo-se assim propriedades específicas de acordo com cada utilização. Em geral uma composição fotopolimerizável apresenta: um sistema fotoiniciador (1 – 3% em peso), oligômeros (de 25 a 90 % em peso), monômeros (de 15 a 60 % em peso) e aditivos (de 1 a 50 % em peso).

Estes oligômeros e monômeros usados na fotopolimerização funcionam como agentes de reticulação, sendo que os monômeros atuam também como diluentes, possibilitando chegar-se a uma viscosidade adequada para o processamento.

Nesta reação são formadas redes de polímeros altamente reticuladas ocorrendo um aumento brusco da viscosidade até chegar a altas conversões.

Há aproximadamente 20 anos, as reações fotoiniciadas têm sido desenvolvidas para aplicação em muitos campos, entre os quais na produção de circuitos integrados eletrônicos, vernizes para tratamento e proteção de superfícies, e na odontologia, exibindo notável crescimento de mercado.

Na atualidade, existem opções de materiais com propriedades ópticas e mecânicas adequadas para utilização em lentes oftálmicas, na forma de resinas injetadas em moldes transparentes, com tempos de cura da ordem de 5 a 10 minutos.

As lentes fabricadas com resinas orgânicas apresentam geralmente índices de refração de 1,49 a 1.53, exibindo maior resistência ao impacto do que as lentes de vidro. Porém, as lentes poliméricas arranham com mais facilidade, sendo necessário maior cuidado no seu manuseio. Existem processos de tratamento de superfície, por plasma de alto vácuo, para tornar estas lentes mais resistentes a arranhões.

As resinas produzidas com CR 39 (Dietileno Bis carbonato de alila do etileno glicol) tem sido uma das mais utilizadas dentre as resinas orgânicas oftálmicas **LABORATÓRIO RIGOR (2009)**.

O crescimento tecnológico e comercial desde então tem sido atribuído a um número significativo de fatores como:

- Redução das emissões de componentes orgânicos voláteis.
- Formulações buscam sistemas com 100% de componentes integrados ao reticulado
- Economia de energia.
 - Cura imediatamente após a incidência da energia UV-VIS da ordem de segundos a poucos minutos;
- Energia limpa, com baixa emissão de gases e vapores;
- Ganho de espaço, unidades de cura compactas podendo substituir grandes estufas;
- Melhores propriedades do revestimento podem ser obtidas;

A reação de reticulação pode produzir revestimentos com melhor resistência química e física;

- Capacidade de cura sobre superfícies sensíveis ao calor;

- A cura por radiação se processa a temperatura ambiente, sendo especialmente adequada às aplicações sobre superfícies sensíveis ao calor;
- Economia no uso
- Por se tratar de um sistema mono-componente (todos os componentes em um frasco), pode sofrer interrupções no uso durante as paradas de máquina, sem que ocorra polimerização indesejável do material formulado;
- Redução nas apólices de seguro, pois as formulações curáveis por UV/EB não são inflamáveis e não utilizam compostos orgânicos voláteis.

Em resumo, a cura por radiação consiste na conversão instantânea de um líquido reativo em um “sólido” (terminologia não científica), é um processo induzido pela radiação. Quando este líquido reativo é exposto à radiação, iniciam-se as reações de polimerização e reticulação entre as espécies químicas presentes. O revestimento depois de curado é um polímero com estrutura tridimensional, insolúvel e termofixo, formado por uma rede de monômeros e oligômeros, com funcionalidade média maior que 2 (a insaturação tem funcionalidade efetiva 2).

Deve-se ressaltar que a alternativa da cura com acelerador de elétrons (EB), utilizada com menor frequência devido ao alto custo do investimento do equipamento de cura comparado ao sistema UV, tendo, porém a vantagem de maior penetração e de não necessitar de fotoiniciadores.

As tecnologias UV/EB podem ser consideradas como livres de voláteis, chamados de “sistemas 100% curáveis”.

Vários cuidados devem ser tomados no manuseio dos componentes das resinas curadas por UV/EB as quais podem causar principalmente irritabilidade na pele. Quanto aos equipamentos EB, se não adequadamente projetados, podem causar danos em órgãos internos dos operadores **DUFOUR (1991)**.

Pesquisas recentes têm sido desenvolvidas no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, envolvendo o estudo de reações de polimerização iniciadas pelo calor (cura térmica), por radiação ultravioleta (UV) e processos mistos, a fim de minimizar o tempo e aperfeiçoar o processo de obtenção de materiais poliméricos para fins ópticos. **TROCHMANN (2000), LEON (2002) e AGUILA (2003)**.

Igualmente, foram desenvolvidas resinas macias, médias e duras, que chegaram a ser aplicadas como recobrimentos de fibras ópticas em escala industrial.

1.1-objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- Desenvolver um sistema multifuncional (monômeros, oligômeros e fotoiniciadores) foto curável para utilização em materiais ópticos, para aplicação na fabricação em lentes oftálmicas com tempo de cura abaixo de 10 minutos;
- Desenvolver formulações com o intuito de fabricar lentes com custo acessível e com propriedades adequadas para produção em unidades móveis;
- Caracterizar o material obtido quanto às propriedades ópticas: Índice de refração e número de Abbe, Propriedades térmicas: temperatura de transição vítrea. Temperatura de amolecimento e entalpia e Propriedades mecânicas: dureza shore D e resistência ao impacto das lentes;
- Comparar diversos tipos de fotoiniciadores quanto à cinética por fotocalorimetria;

1.2-Motivação

O vidro está sendo cada vez mais substituído por materiais poliméricos por causa de sua leveza e possuírem baixa massa específica, obtendo-se lentes oftálmicas de espessuras mais finas, apresentando índice de refração de 1,49 a 1,60 e são mais resistentes ao impacto, possibilitando assim, maior segurança e conforto ao usuário.

Industrialmente, utiliza-se para a fabricação de lentes oftálmicas, a técnica de polimerização térmica, ou cura térmica. Dessa maneira, necessita-se de um tempo de cura muito longo (cerca de 20 horas) para evitar defeitos nas lentes.

Entretanto, a cura através de irradiação de luz ultravioleta (UV) é uma tecnologia relativamente barata que permite a obtenção de materiais com características semelhantes com um tempo de processo reduzido em até poucos minutos.

Um dos principais objetivos e que motivaram este trabalho é a de produzir e fornecer lentes de custo acessível e de boa qualidade visando populações

carentes de maneira a oferecer óculos, em programas sociais desenvolvidos pelos Governos Municipal, Estadual e Federal, envolvendo unidades móveis.

Nestas unidades o paciente faria um exame oftalmológico, sendo as lentes e óculos sendo manufaturado a seguir, podendo o processo todo levar cerca de 40 minutos

Capítulo II

2-Revisão Bibliográfica

2.1-Trabalhos realizados nos laboratórios do departamento de tecnologia de polímeros (DTP)

Anteriormente ao trabalho realizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás (CPqD) em função da demanda por um processo rápido de cura em linha, no sistema de puxamento de fibras ópticas. Este sistema, uma vez implantado, permitiu a primeira produção de uma fibra óptica comercial, tipo sílica-silicone, para utilização na usina de Itaipu.

Em 2000, no trabalho de **TROCHMANN (2000)**, foi investigado o uso de modelos de predição de propriedades físicas, como ferramenta no desenvolvimento de resinas ópticas. Estudaram-se as copolimerizações alternadas e em bloco do estireno com di - metacrilato de etileno glicol.

Fazendo uso de modelos e com as especificações de massa específica, índice de refração (n) a 20°; temperatura de transição vítrea T_g ; módulo de cisalhamento G ; resistência ao calor e ao impacto; foram selecionados os agentes de reticulação que atendiam todas as especificações e ao mesmo tempo estimadas as frações de alimentação dos agentes de reticulação da mistura reacional.

O processo de cura escolhido foi o fotoquímico, por ser mais rápido e de menor custo que os processos de cura termoquímica convencionais. Os índices de refração foram medidos em refratômetro de Abbe, comparados com os valores previstos pelo modelo de Lorentz Lorenz.

Mediram-se as temperaturas de transição vítrea por análise termo e foto-calorimétrica (DPC e DSC) para as resinas curadas e comparadas os dados experimentais com os valores previstos pelo modelo de **VAN KREVELEN (2003)**, baseado na contribuição aditiva de grupamentos químicos dos monômeros e oligômeros. Os módulos de cisalhamento das resinas curadas foram medidos por análise dinâmico-mecânica, DMA e comparados com os valores previstos por vários modelos para as respectivas densidades e comprimentos de reticulação.

Em 2003 **AGUILA (2003)** estudou o desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades ópticas e mecânicas controladas, partindo da utilização de dos mesmos modelos de predição de propriedades por contribuição de grupos. O sistema polimérico se baseou em monômeros de estireno e polietileno glicol dimetacrilatos, com a incorporação de monômeros de reticulação derivados de acrílicos e monômeros metacrilatos derivados do etileno glicol.

Partiu-se de um conjunto restrito de grupos de contribuição que dá ao sistema compatibilidade entre a resistência ao impacto e resistência térmica, além de alto índice de refração e alta dureza. Tais propriedades são necessárias para que estes materiais sejam usados na fabricação de lentes oftálmicas. Primeiramente foi realizado o cálculo teórico das propriedades dos polímeros através de predições das propriedades. Posteriormente, realizou-se a determinação destas propriedades experimentalmente, manufacturando assim lentes oftálmicas através da polimerização fotoquímica, aliando sua simplicidade, baixo custo de operação e fácil controle dos tempos de cura em relação aos processos de termocura, tradicionalmente utilizados pela indústria. No material obtido foi avaliado índice de refração, temperatura de transição vítrea, resistência ao impacto e Dureza da superfície Shore D.

LEON (2002) desenvolveu e aperfeiçoou o método de cura, combinando polimerização térmica com a iniciada por irradiação de luz ultravioleta, apoiando-se na determinação das principais constantes cinéticas dos sistemas de monômero-iniciador e caracterizando os materiais obtidos quanto a suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas.

O estudo permitiu reduzir o tempo de cura do CR39, realizando-se a polimerização térmica, tanto quando fotopolimerizada por luz UV. As lentes obtidas nestas condições têm propriedades ópticas, mecânicas e térmicas adequadas, que permitem seu uso como lentes oftálmicas.

No trabalho de **LUCENTE (2005)** sobre a confecção das lentes, foram estudados os seguintes monômeros e oligômeros: Metil metacrilato de metila (MAM), 1,6-Hexanediol diacrilato (HDDMA acrilato uretano alifático tetrafuncional (Ebecryl 284) e diacrilato epóxi bisfenol-A (Ebecryl 3700) e o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Darocur 1173).

O tempo de fotocura da mistura dura entre 4 a 7 minutos, de acordo com a espessura do molde. As lentes obtidas foram caracterizadas por medidas de dureza Shore D, transmitância nas regiões visível, UVA e UVB, índice de refração e análises térmicas para determinação da temperatura de transição vítrea.

As lentes foram recobertas por uma resina multifuncional através do método de deposição por spin-coating e curada por UV. A caracterização dessa camada foi realizada por testes de dureza superficial utilizando graduações de grafites, além de um planejamento experimental para observar as variáveis do processo de spin-coating que mais interferem na formação do recobrimento. As lentes produzidas apresentam ótimas qualidades ópticas e mecânicas, e também apresentam grande potencial para ser aplicada e produzir lentes em escala industrial.

2.2 Trabalhos apresentados por LECAMP

LECAMP^a (1999) estudou a cinética da polimerização fotoiniciada de oligômeros di-metacrilatos usando um fotocalorímetro isotérmico. O fotoiniciador utilizado foi o 2,2-dimetil-2-hidroxiacetofenona (Darocur 1173). Dois modelos foram aplicados: o primeiro foi um modelo autocatalítico e o segundo método foi o mecanístico, que pode descrever a reação de fotopolimerização de forma satisfatória.

Em outro artigo, **LECAMP^b (1999)** estudou a presença de radicais aprisionados após a irradiação de oligômeros metacrilatos. A reação de pós-polimerização foi caracterizada por DPC e DMA. Utilizou-se o fotoiniciador Darocur 1173, utilizando-se um fotocalorímetro em modo isotérmico, que mostrou claramente a reação de pós-polimerização sob atmosfera de N₂, medindo-se T_g do material curado, e constatando-se uma reação térmica de pós-cura, após a primeira exposição ao UV. **LECAMP (1999)** estudou o efeito da densidade de reticulação sobre as propriedades do material curado.

LECAMP (2001) determinou a influência de diferentes parâmetros sobre os materiais foto-curados, tais como: conversão e distribuição do perfil de temperatura durante a fotopolimerização. Esses parâmetros foram simulados numericamente, usando a equação global de transporte de calor aplicada a um

sistema de uma dimensão. Para a descrição verdadeira das condições dos experimentos cinéticos, foram determinados parâmetros tais como a conversão, a taxa de reação, o espectro de irradiação da lâmpada de mercúrio, e a absorvância dos monômeros dimetacrilatos. Neste estudo foi focalizada a influência do comprimento de onda da irradiação na cura. Certamente, os elevados valores do coeficiente espectral da absorvância causam uma grande diminuição na intensidade de luz na profundidade de cura do material e da ligação, os quais, por sua vez, provocam uma queda brusca na conversão.

2.3-Lentes

As lentes são tipos de dispositivos de amplo espectro de utilização, com o objetivo principal de desviar os raios de luz. Sua forma e seu índice de refração determinarão o comportamento desta, que em geral, é apenas determinado por seu formato já que o seu índice de refração, na grande maioria é maior do que o índice de refração do ar em que a lente geralmente está imersa.

É um meio de cristal ou sintético, transparente e limitado por superfícies curvas.

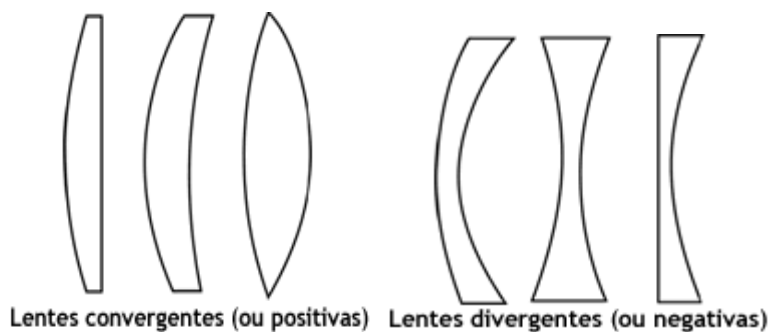


Figura 1-Tipos de lentes Fonte: Rigor laboratório ótico Rigor (2009).

2.3.1- Lentes Convergentes

Quando a luz passa por meio de uma lente convergente, a luz é refratada em direção aos eixos. Isso nos leva a quatro casos possíveis, a seguir:

- Se o raio de luz está na direção paralela ao eixo, então a lente redireciona a luz para um único ponto, conhecido como foco.
- Se a luz vem de um objeto que está longe do foco da lente, então a luz ainda é refratada em um ponto e uma imagem real do objeto é formada nesse ponto.
- Se a luz vem de um objeto que está entre o foco e a lente, então não há luz refratada em um ponto. Parte da lente que recebe a luz que está divergindo tão rapidamente que não existe tempo de focar a luz. No entanto a luz continua sendo divergida, mas em uma taxa menor. A luz divergente parece ter origem num ponto atrás da lente (do ponto de vista do observador). Uma imagem virtual é formada nesse ponto, apesar dessa imagem não poder ser projetada numa tela.
- Se a luz vem de um objeto localizado no foco da lente, então a luz não diverge nem converge e a imagem é formada numa linha paralela a lente.

2.3.2- Lentes Divergentes

São lentes (**FIGURA1**) mais finas no centro do que nas bordas, sua curva convexa (base externa) é menos acentuada do que a curva côncava (base interna).

Em contraste com as lentes convergentes as lentes divergentes sempre refratam a luz para longe dos eixos.

Elas sempre formam imagens virtuais na parte de trás da lente.

2.3.3- Lentes Cristais (Terminologia Comercial)

As lentes de cristal (minerais) são menos resistentes e mais pesadas do que as poliméricas. Esse tipo de lente tem grande utilização para usuários que estão freqüentemente expostos em regiões com vento e areia e que trabalham na construção civil, entre outros, pois arranham com menos facilidade do que os demais materiais.

Os primeiros materiais utilizados como meio óptico para fabricação de lentes, foi o vidro e que podem ser comparados ao vidro utilizados em janelas com transparência adequada, porém por causa de muitas impurezas, os tornam em um tom azulado.

O vidro passa por um processo de purificação, surgindo assim o cristal óptico conhecido como vidro Crown, um cristal mais transparente e incolor com o índice de refração definido e controlado de 1,52.

A família dos cristais conta hoje com cinco tipos de materiais e de índice de refração em uso comercial, que variam de 1,52 a 1,90. O vidro Crown é o cristal mais utilizado para uso oftálmico.

2.3.4-Orgânica Comum

As lentes de resina orgânica (poliméricas) apresentam índices de refração entre 1,49 a 1,53, com maior resistência ao impacto do que as lentes minerais, porém arranham com mais facilidade, sendo necessário maior cuidado no seu manuseio.

2.3.5- Lentes de Policarbonato

O policarbonato é um dos materiais mais leves utilizados para a fabricação de lentes oftálmicas.

O policarbonato é um plástico que possui estabilidade dimensional, possuindo também alta resistência ao impacto, mesmo sob grandes variações de temperatura. Comparado ao vidro comum, é aproximadamente 300 vezes mais resistente.

Isso o torna ideal para confecção de escudos de proteção, janelas e óculos (sejam eles de proteção ou de uso comum, com grau), além de outros usos na indústria e em objetos do nosso dia-a-dia que requeiram alta durabilidade.

Devido a essas características de resistência, somadas ao fato deste plástico ter um índice de refração maior que o vidro comum, as lentes de policarbonato podem ser acabadas com centros bem finos, tornando-as mais leves e dando-lhes

melhor estética. Porém apresenta baixo número de Abbe, o que leva a formação de franjas coloridas indesejáveis, também conhecidas como aberração cromática.

2.3.6-Lentes Styliis

As lentes Styliis são lentes de alto índice com maior resistência do que as de resina orgânica, permitindo inclusive montagem em armações aparafusadas. Suas principais características são: espessura reduzida, leveza e transparência. Têm ultraproteção contra os raios UV (400nm).

2.3.7- Lentes Trivex

As lentes do tipo Trivex são tão resistentes quanto as de policarbonato, porém com um número Abbe muito mais alto (43), anulando assim a aberração cromática e os efeitos prismáticos. Também possuem ultraproteção UV e são lentes relativamente finas, pois possuem índice de refração de 1.53.

2.4-Polimerização Linear Versus Polimerização Reticulada

A polimerização linear é o processo utilizado na obtenção de polímeros lineares. É uma polimerização onde são produzidas cadeias que contém unidades repetidas de átomos arranjados linearmente.

Do ponto de vista fundamental, a polimerização via radical livre reticulada não difere da cinética clássica da polimerização linear de compostos monovinílicos e que envolvem as etapas cinéticas de iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação e ao mesmo tempo formando reticulações.

Neste caso, também transferência de cadeia e a terminação podem ocorrer por meio de inúmeros mecanismos **DUSEK (1998)**.

Assim, a cinética da formação da rede polimérica mostra aspectos especiais de acordo com a participação de monômeros multi-insaturados (funcionalidade efetiva maior que dois).

2.4.1-Polimerização via Radical Livre

A polimerização em cadeia de monômeros insaturados apresenta destacada importância tecnológica e comercial.

As reações de polimerização em cadeia podem ocorrer em meio homogêneo, apresentando apenas uma só fase (polimerização em solução ou em massa) ou em meio heterogêneo, apresentando duas ou mais fases (polimerização em suspensão ou em emulsão).

A fotopolimerização é iniciada por meio de uma espécie reativa R^* , na forma de um radical livre (**Figura 2**).

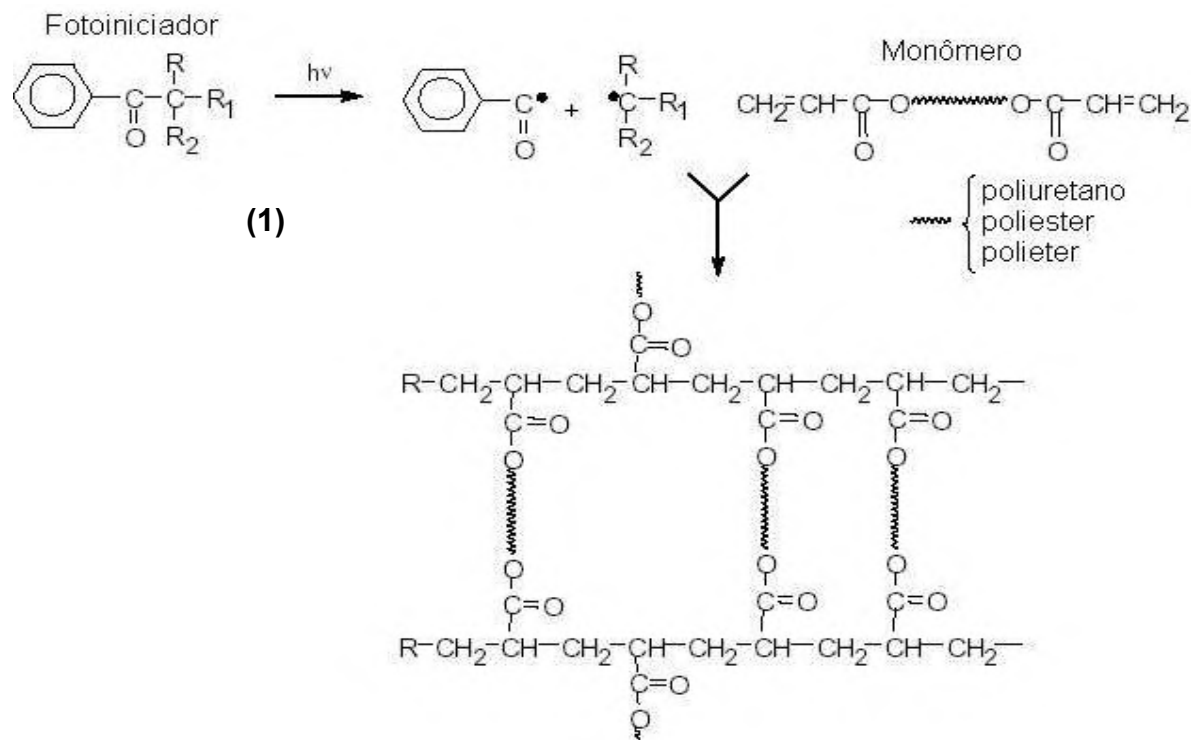


Figura 2-Polimerização via radical livre de um monômero diacrilato.

A espécie reativa, na realidade, poderia tanto ser um radical livre, como um cátion (Polimerização Catiônica) ou ânion (Polimerização Aniônica).

O radical livre é a espécie iniciadora mais utilizada em função da sua reatividade, mostrando ótimos resultados com a maioria dos monômeros insaturados ao contrário dos cátions e ânions, em relação aos quais os

monômeros são muito mais seletivos. Os radicais são igualmente insensíveis quanto à natureza de inúmeros solventes, incluindo a água.

A espécie R^* reage com a molécula do monômero formando um novo centro de radical, cátion ou ânion. O processo é repetido com muitas outras moléculas do monômero, para que o centro reativo continue se propagando.

Na polimerização em cadeia, já no início da reação que independente da conversão, são formadas moléculas poliméricas, sendo estas já de alto peso molecular.

O peso molecular do polímero fica relativamente inalterado durante uma parte da polimerização, embora a porcentagem total de conversão de monômero para o polímero aumente com o tempo de reação.

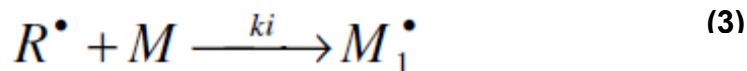
A polimerização em cadeia iniciada por radical livre é uma reação consistindo da seqüência de quatro etapas: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia.

A etapa de iniciação envolve duas reações. A primeira é a produção de radicais livres. Um mecanismo muito utilizado é a dissociação homolítica de uma espécie iniciadora ou catalisadora I , para produzir um par de radicais R^* .



A constante k_D é a velocidade específica da dissociação catalítica **(Reação 2)**.

A segunda parte da iniciação envolve a adição deste radical com a primeira molécula de monômero, produzindo a espécie iniciadora da cadeia M_1 :



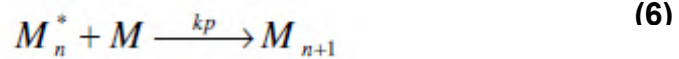
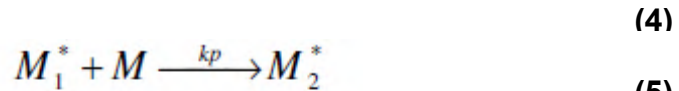
M representa uma molécula de monômero e k_i é a taxa constante para a etapa de iniciação **(reação 3)**.

O radical R^* é o radical iniciador (Primário).

A etapa de propagação consiste no crescimento de M_1 através de sucessivas adições de moléculas de monômeros.

Cada adição cria um novo radical, o qual tem a mesma identidade do anterior, diferenciando-se apenas pelo seu tamanho.

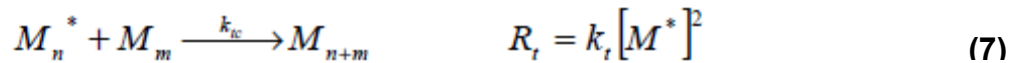
Podemos representar esta adição através da seqüência de reações:



Então k_p é a velocidade específica para propagação **(4,5 e 6)**.

A terminação, com aniquilação do centro reativo ocorre por reação bimolecular entre os radicais.

Dois radicais reagem com cada outro por combinação (coupling), mostrada na **reação 7** ou, mais raramente, por desproporcionamento, mostrada na **reação 8**.



Onde k_t é a constante de terminação.

A velocidade de polimerização, considerando algumas suposições e hipóteses do estado estacionário, é dada por:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Para estimar o valor de R_i , temos que conhecer o tipo de iniciação do sistema, e depois, calcular R_p .

A tecnologia UV, dada a versatilidade de formulação resulta em

- Obtenção de ampla faixa de propriedades;
- Desenvolvimento de equipamentos de cura;
- Economia de energia e limpa apresentou notável desenvolvimento

desde a década de 70.

A alta taxa do processo de polimerização e reticulação é uma das principais vantagens da cura por luz (UV) e que conduz a materiais altamente reticulados, muitas vezes em poucos segundos. Sabe-se que as reações de

polimerização reticulada apresentam comportamentos particulares, tais como a autoaceleração entre outros.

As amostras curadas por UV geralmente caracterizam-se pela existência de radicais livres aprisionados pela matriz polimérica.

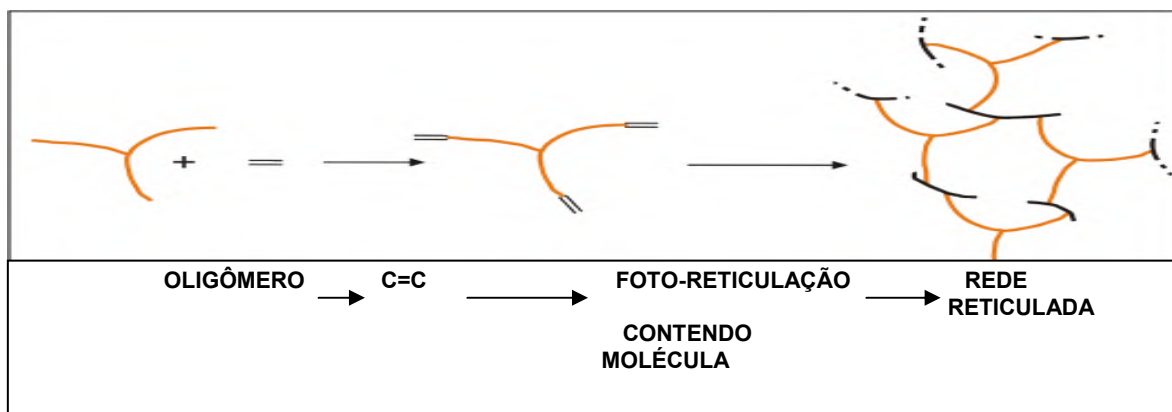
Em consequência do rápido e quase instantâneo estabelecimento da reticulação e da vitrificação da rede durante a fotopolimerização, a difusividade das espécies reativas é altamente reduzida.

Muitos radicais reagem, ficando aprisionados e que ainda estão ativos “vivos” no reticulado, o que leva a possibilidade de uma “pós cura”, isto é, a cura após a exposição a luz UV, sem exposição posterior à irradiação polimerizam, mesmo no escuro.

Os radicais aprisionados permanecem ativos para reagir com os grupos funcionais insaturados e são mais tarde, responsáveis pela existência de uma reação de pós-polimerização (pós-cura), que depende da Tg do material curado e da temperatura a que é exposto. Verifica-se que os radicais ficam aprisionados especialmente quando a temperatura da reação é baixa **KILAMBI (2007)**.

No caso dos metacrilatos, sem a presença de oxigênio, e a temperatura ambiente, foi demonstrado que os tempos de vida destes radicais livres podem alcançar dias ou meses, dependendo da densidade de reticulação e da temperatura de armazenamento. Sendo observadas estas reações de pós cura em amostras insaturadas fotopolimerizadas em resinas de poliéster armazenadas por vários dias, no escuro.

A reação pode ser acelerada por um aquecimento brando **LECAMP (1999)**.



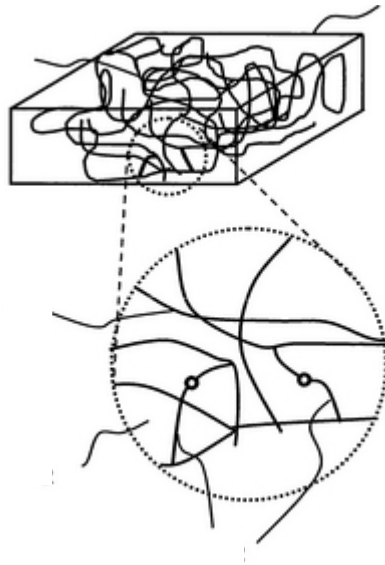


Figura 3-Formação de redes reticuladas Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001)..

A **Figura 3**, ilustra a formação de reticulação de um sistema multifuncional (funcionalidade média efetiva maior que 2), na polimerização via radical livre. A principal diferença entre a polimerização linear e a polimerização reticulada é a presença de ligações cruzadas (reticulações) formando uma rede tridimensional, enquanto que na polimerização linear, fica restrita a monômeros monofuncionais (uma insaturação por molécula), e, obviamente, não apresentando as reações de entrecruzamentos **TARA (2003)**.



Figura 4-produção de reticulações Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).

As moléculas monoméricas são as primeiras a serem adicionadas pela cadeia polimérica que contém ligações duplas pendentes remanescentes (aquelas que não reagiram ainda), dada sua mobilidade na matriz polimérica.

A propagação da cadeia pela adição de uma insaturação pode ser obtida por três caminhos: (a) intramolecular, (b) intermolecular e (c) ataque do radical pela dupla ligação pendente **STANSBURY (2001)**.

O caminho b (**Figura 4**) indica a reação de ciclização (reticulação intramolecular), e o caminho c ilustra o reticulamento intermolecular.

A reatividade dos grupos das duplas ligações pendentes da mesma cadeia é inicialmente aumentada pela alta concentração de radicais que circundam as vizinhanças. Isto resulta em uma extensa ciclização e a formação de estruturas compactas de microgel. Estas moléculas compactas são internamente reticuladas e são formadas no início da polimerização **ANDRZEJEWSKA (2001)**.

A reação de macrogelificação é então, promovida pela interligação de partículas de microgel.

A formação de microgéis implica em heterogeneidades presentes da rede polimérica, resultando na diminuição da resistência mecânica, já nos primeiros estágios de fotopolimerização, quando comparada a redes homogêneas.

Uma ligação entre as conexões que não apresentem uma flexibilidade compatível, entre duas instaurações, irá impedir a reticulação intramolecular. A ciclização também é dificultada quando a cadeia que as une é muito extensa.

Fatores topológicos e a vitrificação fazem com que a conversão final das duplas ligações fique abaixo de 100%.

A formação da rede afeta significativamente o processo de terminação. No caso de uma cadeia polimérica longa, formam-se emaranhados, e a difusão do centro de massa é fortemente suprimida. Os radicais poliméricos ainda assim se aproximam um do outro pela difusão segmental.

Assim, o controle das reações por difusão torna-se dominante, incluindo o mecanismo de terminação em sistemas, mesmo com baixa conversão **KHUDYAKOV (1999)**.

Uma característica importante da formação da rede, já mencionado, é o aprisionamento dos radicais em uma espécie de armadilha polimérica. Como a

mobilidade do sistema é diminuída e a maioria dos radicais é impedida severamente de se locomover, a partir do ponto de gelificação, os radicais tendem a começar a ser circundados pela cadeia polimérica, tornando-se inacessíveis e o espaço necessário para a mobilidade da cadeia polimérica é severamente reduzido **BELLOBONO (1990)**.

Os radicais podem ser classificados dentro de três populações: (i) radicais livres que não são anexados a cadeia polimérica, (ii) radicais que são anexados a cadeia polimérica perto da região de reticulação, espacialmente restritos, mas ainda continuando imóveis e, (iii) radicais aprisionados por polímeros desativados ou “mortos” vizinhos, e que não estão disponíveis para reagirem nas partes altamente reticuladas da rede.

. Assim podemos considerar dois tipos de reação de terminação:

A terminação bimolecular kt^b



A terminação bimolecular com a constante kt^b é uma reação de primeira ordem (terminação monomolecular), (**equação 10**) envolvendo somente um radical (**equação 11**).



Com a constante de terminação mono-molecular Kt^m **TIMPLE (2000)**.

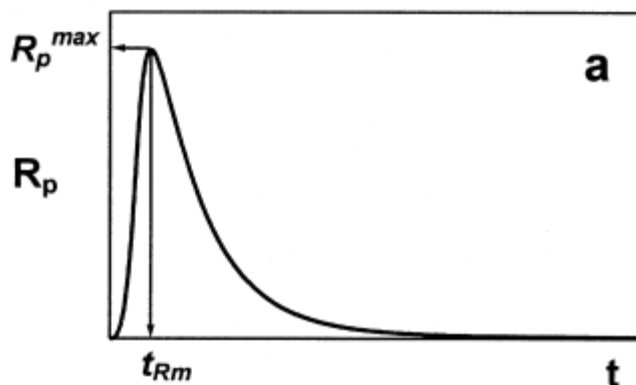


Figura 5-Taxa de polimerização em função do tempo de irradiação Fonte: **ANDRZEJEWSKA (2001)**.

A **Figura 5** mostra a taxa de polimerização (R_p) em função do tempo de irradiação. Para monômeros dimetacrilatos, a taxa da polimerização alcança seu valor máximo (R_p) entre 20 e 40% de conversão, caindo dramaticamente em seguida.

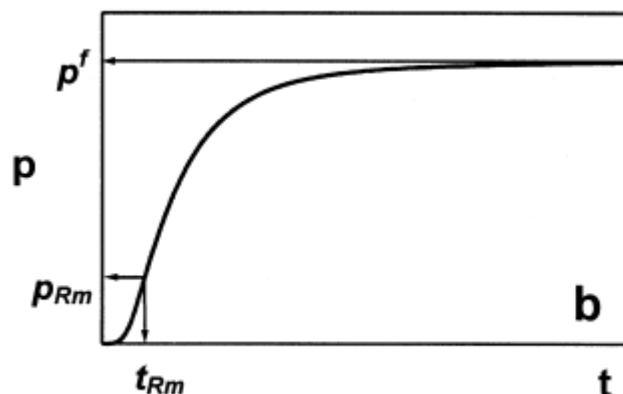


Figura 6-Conversão das duplas ligações em função do tempo Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).

Ao se observar a **Figura 6**, nota-se a conversão do sistema em função do tempo e o máximo da curva $R_p=f(t)$, que corresponde a um ponto de inflexão onde $p = p^f(t)$ **KLOOSTOBER (1970)**.

Na **Figura 7**, observa-se que a taxa de polimerização está em função da conversão do sistema. A diminuição da taxa de polimerização (R_p) resulta de fatores como: diminuição na concentração do monômero; dificuldade na difusão do monômero no meio reticulado; mobilidade reduzida de todas as espécies; e redução da eficiência do fotoiniciador no meio viscoso por recombinação (efeito de gaiola).

O ponto de gel, que é o ponto onde os microgéis se juntam para formar uma só macromolécula, pode ocorrer em baixas conversões, próximas a 2 % **ANDRZEJEWSKA (2001)**.

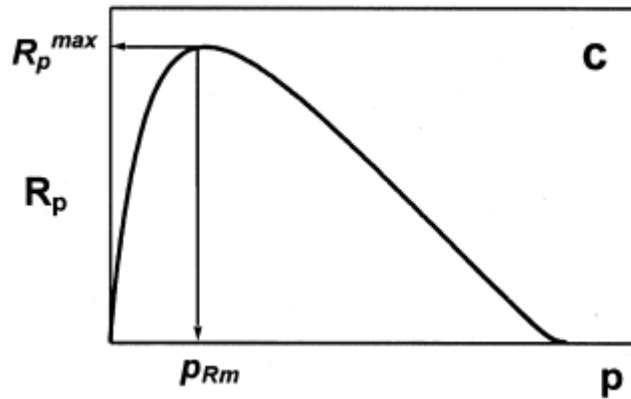


Figura 7-Taxa de polimerização em função da conversão das duplas ligações Fonte: ANDRZEJEWSKA (2001).

2.4.2-Iniciação Fotoquímica (Monômero Puro)

Polimerizações podem, também, ser iniciadas por meios fotoquímicos.

Os radicais podem ser produzidos por meio da exposição à irradiação ultravioleta de um monômero puro ou de um monômero contendo um catalisador ou fotoiniciador. Como geralmente os monômeros têm baixo coeficiente de extinção molar é necessário adicionar à formulação um sistema fotoiniciador que absorva luz e produza as espécies reativas, radicais ou íons, que iniciem a polimerização RODRIGUES, (2003).

2.4.3- Dissociação Fotolítica do Iniciador

O método fotoquímico permite o uso de uma grande variedade de compostos que iniciam a polimerização (fotoiniciadores).

A taxa de iniciação neste caso será dada pela **equação (12)**:

$$R_i = 2\phi\epsilon I_0 [I] \quad (12)$$

Onde R_i é a taxa de iniciação
 ϵ =coeficiente de extinção molar
 ϕ = Rendimento quântico
 I_0 =: é a intensidade de luz incidente
 I =Concentração do iniciador

A taxa de polimerização expressa pela **equação (13)**:

$$R_p = K_p[M] \left\{ \frac{[\phi I_0 (1 - e^{-\epsilon[M]b})]}{k_t} \right\}^{1/2} \quad (13)$$

Onde k_p = Constante de propagação;

$[M]$ = Concentração de monômero;

k_t = Constante de terminação

ϕ = Rendimento quântico;

I = Intensidade de luz incidente;

I_0 = Intensidade de luz incidente

ϵ = Coeficiente de extinção molar;

b = Caminho da luz percorrida;

2.5-Fotoiniciadores

O fotoiniciador em uma formulação para cura UV é um dos principais componentes, pois é o fotoiniciador o responsável pela reação fotoquímica e, conseqüente, polimerização do sistema reacional. A escolha adequada do fotoiniciador é um fator determinante do sucesso da aplicação **OLDRING (1998)**.

O fotoiniciador geralmente é uma molécula orgânica, sozinha ou acompanhada, que absorve luz formando espécies reativas. As principais características dos fotoiniciadores são:

- Alto coeficiente de extinção molar (ϵ) na faixa de ativação que depende da fonte utilizada;
- Alta geração de espécies reativas (rendimento quântico);
- Ser solúvel;
- Baixa degradação;
- Baixa toxicidade;
- Inodoro.

Os fotoiniciadores que geram os radicais livres apresentam uma classificação baseada no tipo do seu mecanismo de ação pelos quais os radicais

são formados, podendo ser do tipo I e do tipo II. Fotoiniciadores do tipo I são aqueles que, ao se fragmentarem pela exposição à luz, geram radicais livres (fotofragmentação). Para os fotoiniciadores do tipo II, após a absorção de luz, as moléculas em estado excitado interagem com uma segunda molécula doadora de elétrons para que os radicais sejam formados. Neste caso, a espécie que absorve a luz é chamada de fotoiniciador e a doadora de elétrons de co-iniciador.

Geralmente, a reação ocorre em estado excitado mais baixo (depende do cruzamento entre os sistemas, da configuração do estado triplete e de sua energia correspondente). Os co-iniciadores devem ter as seguintes características: alto poder de oxidação ou redução, alta reatividade na adição de radicais a dupla ligação, não absorver radiação no mesmo comprimento de onda da radiação do fotoiniciador e nem reagir entre eles **REISER (1989)**.

Os fotoiniciadores foram gentilmente cedidos pela Ciba Speciality Chemical.

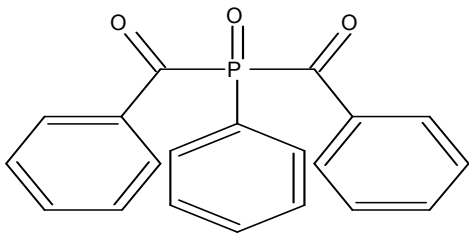


Figura 8-Estrutura molecular Irgacure 819.
Fonte: Ciba (2009).

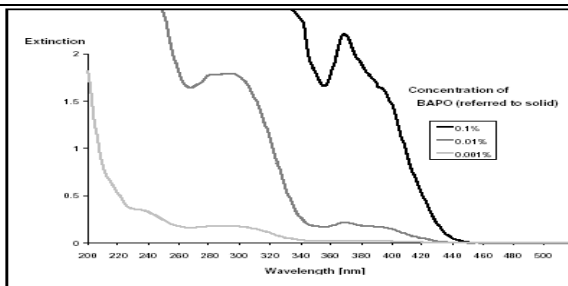


Figura 9-Espectro de absorção Irgacure 819.
Fonte: Ciba (2009).

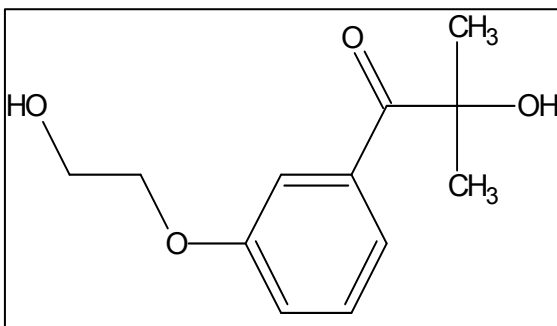


Figura 10-Estrutura molecular Irgacure 2959.
Fonte: Ciba (2009).

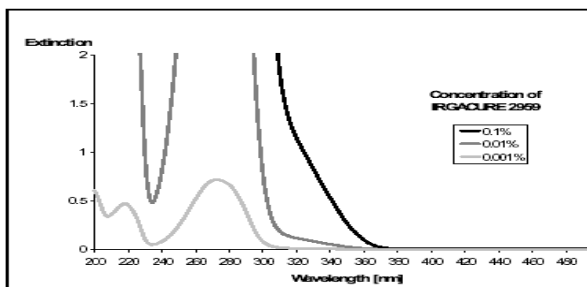


Figura 11-Espectro de absorção Irgacure 2959
Fonte: Ciba (2009).

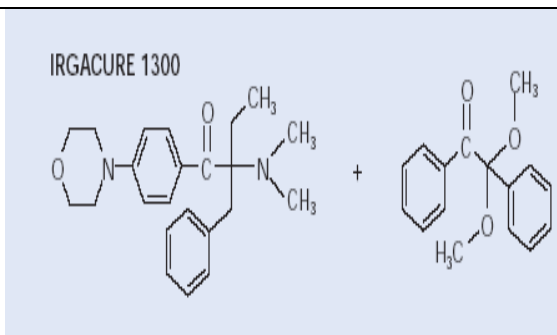


Figura 12-Estrutura molecular Irgacure 1300.
Fonte: Ciba (2009).

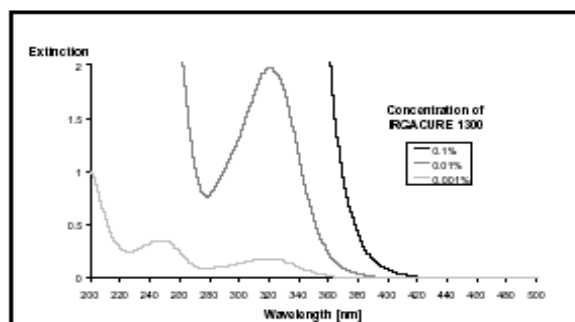


Figura 13-Espectro de absorção Irgacure 1300
Fonte: Ciba (2009).

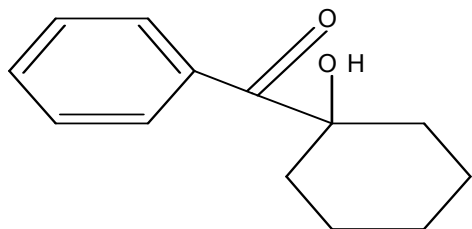


Figura 14-Estrutura molecular Irgacure 184. Fonte: Ciba (2009).

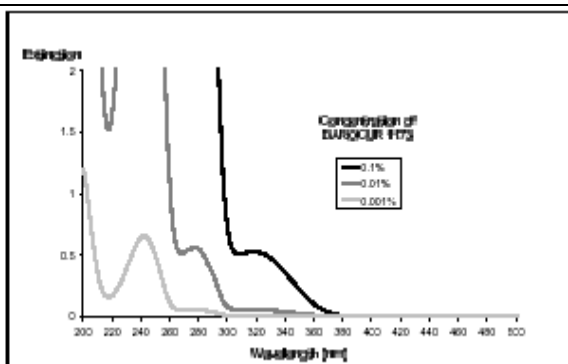


Figura 15-espectro de absorção do Irgacure 184 Fonte: Ciba (2009).

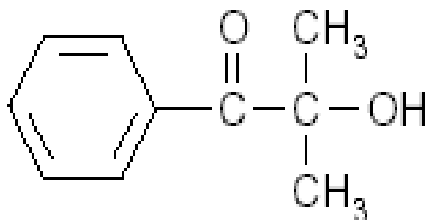


Figura 16-Estrutura molecular Darocur 1173. Fonte: Ciba (2009).

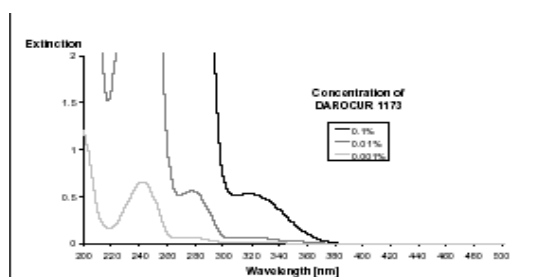


Figura 17-Espectro de absorção Darocur 1173. Fonte: Ciba (2009).

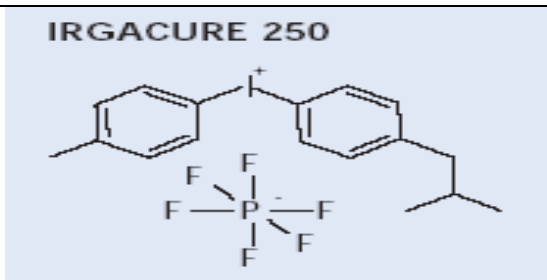


Figura 18-Estrutura molecular do Irgacure 250. Fonte: Ciba (2009).

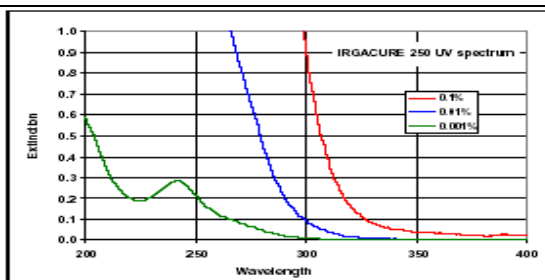


Figura 19-Espectro de absorção do Irgacure 250 Fonte: Ciba (2009).

De acordo com o boletim técnico do fabricante, nota-se que o coeficiente de extinção molar dos fotoiniciadores (ϵ), resulta na seguinte observação: Os maiores estão em ordem crescente do coeficiente, Darocur 1300, Irgacure 184, Irgacure 1300, Irgacure 1300, Irgacure 2959 e Irgacure 250.

Tabela 1- Características dos fotoiniciadores. Fonte: Ciba (2009).

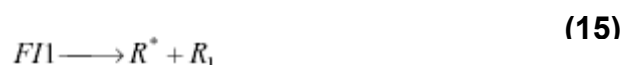
FOTOINICIADOR	APARÊNCIA	PICO DE ABSORÇÃO UV-VIS (nm)
Irgacure 184	Pó branco	250-332 nm
Irgacure 2959	Pó branco	276 nm
Darocur 1173	Líquido amarelo claro	245-323 nm
Irgacure 1300	Líquido amarelo claro	251-323 nm
Irgacure 819	Líquido amarelo claro	295-370 nm
Irgacure 250	Líquido amarelo escuro	242 nm

Os sistemas de fotoiniciadores foram formulados a base de 3% p/p, seguindo os boletins técnicos do fornecedor (**Tabela 1**).

2.5.1- Mecanismos de Fotoiniciação

Os fotoiniciadores Tipo I são muito pouco ou não são afetados pelo oxigênio. No entanto, o Tipo II é afetado e necessitam de co-iniciadores, como as aminas sinérgicas. Misturas de fotoiniciadores Tipo I mais Tipo II com aminas sinérgicas são comumente usados para evitar o ataque do oxigênio. **OLDRING (1991)**.

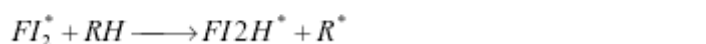
Homólise da ligação na própria molécula do fotoiniciador é chamada de Homólise intramolecular. Define-se como sendo aquela em que apenas uma molécula do iniciador está envolvida no processo (unimolecular FI1), sendo característico em cetonas, acrílicas e alquídicas (**equações 14 e 15**).



No caso de FI1, a ligação deve ter uma energia suficientemente baixa comparada com a energia do estado excitado, mas suficientemente alta para ter estabilidade térmica adequada ao processo. A abstração de um hidrogênio de um doador é denominada Homólise intermolecular. Neste caso, duas moléculas estão

envolvidas no processo (bimolecular FI2), sendo característico das cetonas di-arílicas derivadas de aminas terciárias.

Os fotoiniciadores do tipo FI1 são menos susceptíveis ao aumento da viscosidade do meio reacional especificamente nas reações que envolvem apenas uma molécula. Porém, são mais eficientes que os fotoiniciadores do tipo FI2, nos quais duas moléculas estão envolvidas sendo uma delas um doador de hidrogênio (**Equações 16 e 17**).



Os fotoiniciadores tipo FI3 permitem a um composto denominado de co-iniciador fotoestável a formação de um complexo de transferência de carga, permitindo a homólise. Existem iniciadores e monômeros incapazes de sofrer fotoiniciação sob determinadas condições de radiação e precisam do auxílio de outras substâncias para atingir o estado de excitação. Estas são conhecidas como fotosensibilizadores. Neste caso, FI3 é excitado e transfere sua energia ao iniciador HCL

As acetofenonas substituídas por halogênios foram um dos primeiros sistemas de iniciadores descritos. A irradiação dissocia a ligação carbono-halogênio e o radical formado pode iniciar a polimerização ao abstrair um átomo de hidrogênio para formar um segundo radical que inicie a polimerização **BAMFORD (1989)**.

2.5.2-Polimerização no Escuro

Na polimerização induzida pela luz, uma parcela da polimerização pode evoluir durante a ausência de luz (período de escuro). A intensidade de luz UV e a reatividade química governam o avanço da polimerização. A indução pela luz UV do sistema objetiva o fato da absorção de fótons e a produção de radicais livres, que irão iniciar o processo da reação e uma vez iniciadas, o processo continuará

até que a extinção dos centros ativos seja atingida (etapas de iniciação, propagação e terminação). Isto é chamado também de reação em cadeia.

A teoria cinética da polimerização radicalar prediz um aumento da conversão das ligações duplas com o aumento da intensidade de luz em doses constantes de exposição à luz e distribuição espectral homogênea. A conversão no período de escuro é atribuída à redução na cinética de terminação, ou seja, da constante de terminação k_t , devido à presença de interações intermoleculares como pontes de hidrogênio e restrições da mobilidade de uma pequena parcela do reticulamento (presença de radicais gerados no período de exposição que então reagem), aumentando as restrições de mobilidade do sistema, aumentando o tempo de vida dos radicais e a parcela da conversão no período de escuro **(KILAMBI 2007)**.

2.5.3-Inibição Por Oxigênio

O conhecimento do efeito do oxigênio sobre a fotopolimerização é de grande importância, pois o oxigênio diminui a eficiência da polimerização.

Nas reações de polimerização onde as propriedades de superfície são importantes, a ação do oxigênio deve ser especialmente evitada, principalmente na interface ar-amostra, onde ocorrem as maiores concentrações de oxigênio e, portanto, a redução da taxa global de polimerização pode apresentar regiões de heterogeneidade, trazendo formação de tensões diferenciais internas junto à superfície da amostra.

O oxigênio do ar pode reagir com o fotoiniciador em seu estado excitado, trazendo-o para seu estado não excitado e, desta maneira, reduz temporariamente a formação de radicais livres.

O radical formado pela quebra do fotoiniciador pode reagir com O_2 formando um radical peróxido, de baixa eficiência como iniciador de polimerização. Pode ainda reagir com o radical livre da cadeia em crescimento, reduzindo a eficiência da etapa de propagação.

O contato com oxigênio deve ser evitado ou minimizado utilizando mecanismos que possam fazer com que o oxigênio não influa no sistema,

utilizando gás inerte (Argônio ou Nitrogênio). Outra forma de se obter é fazer uma seleção dos fotoiniciadores com bandas de absorção em duas regiões distintas da zona espectral, atuando em faixas de absorção diferentes, uma maior e outra menor. **TROCHMANN (2000)**.

2.6-Monômeros e Oligômeros

Os oligômeros (**FIGURA 20**) são matérias-primas de peso molecular entre 400 e 4000, geralmente com duas ou mais insaturações.

A escolha do oligômero é um ponto crítico na formulação de sistemas poliméricos e pode ser selecionado conforme a sua aplicação ou o seu desempenho requerido.

O oligômero é a componente chave, desta forma, a sua escolha tem um importante impacto no desempenho final do sistema, permitindo uma ampla faixa de propriedades, como:

- Adesão;
- Resistência química;
- Resistência ao risco;
- Resistência à abrasão;
- Não amarelamento;
- Reatividade;

A combinação adequada das propriedades mencionadas acima é desejada, analisando as características que se quer do material obtido. Além disso, o custo é um critério de seleção importante.

Como a composição química dos oligômeros geralmente não é revelada pelos fornecedores da matéria prima, por questões de confidencialidade faz se necessário a seleção com base em critérios, como:

- A família química do oligômero (se poliéster, acrilato, metacrilato);
- A funcionalidade;
- O peso molecular;

2.6.1-Exemplos de Oligômeros

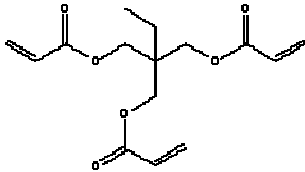
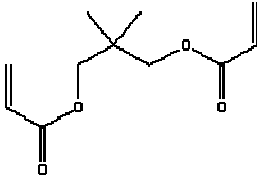
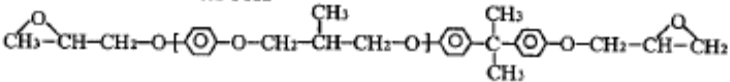
<p>Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA)</p>	
<p>Neopentilglicol diacrilado (NPGDA)</p>	
<p>Oligômero de Epóxi-Bisfenol A</p>	<p style="text-align: center;">BPA EPOXY</p> 

Figura 20-Exemplos de oligômeros Fonte: PRIAM do Brazil (2009).

2.6.2-Acrilatos

Na química dos acrilatos existem diversas famílias de monômeros e oligômeros. Cada um destes tem suas próprias vantagens e desvantagens.

As famílias principais de oligômeros são:

- Epóxi acrilato;
- Uretano acrilato;
- Poliéster acrilato;
- Poliéter-amino modificado acrilato.

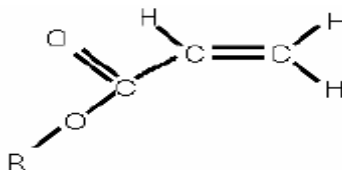


Figura 21-Monômero de acrilato. Fonte: PRIAM do Brazil (2009).

O agrupamento acrilato (**Figura 21**) possui alta reatividade e versatilidade devido ao grupo ácido carboxílico (-COOH) ligado à dupla ligação carbono-carbono.

2.6.3-Metacrilatos

Os metacrilatos são agrupamentos de moléculas relacionadas com o ácido metacrílico (**Figura 22**). O metacrilato de metila é o monômero mais importante dessa família e o processo mais utilizado industrialmente na sua produção é o aquecimento de acetocianidrina com ácido sulfúrico, que produz sulfato de metacrilamida. A reação do sulfato com água e metanol produz o metacrilato de metila.

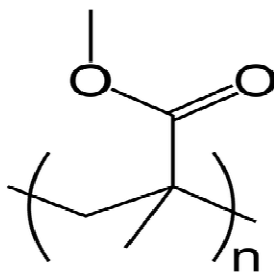


Figura 22-Molécula do metil metacrilato. Fonte: Acrilcoina (2009).

2.6.4-Ebecryl 3700

O Ebecryl® 3700 é um oligômero epóxi de éster diacrilato de bisfenol A. Apresenta baixo odor e excepcional resposta a cura UV. Os materiais curados com esta resina por meio da luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB) apresentam alta dureza na superfície, brilho, resistência química, e resistência ao impacto, podendo ser aplicado em vários tipos de recobrimento. Apresenta alta viscosidade (a 60° C, 1800-2800 cP), porém um aumento de temperatura ou o uso de monômeros diluentes de baixa funcionalidade tornam este oligômero de fácil manuseio. A funcionalidade deste oligômero teoricamente é 2.

2.6.5- Ebecryl 5129

Ebecryl 5129 é um oligômero acrilato uretano alifático com hexa-funcionalidade aumentando assim a resposta de cura da resina quando da exposição à luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB).

Filmes de resina formados pelo Ebecryl® 5129 curados exibem alta dureza, baixo índice de amarelo, resistência ao risco e abrasão, combinados com um grau de flexibilidade não encontrado em outros acrilatos similares com alta funcionalidade. As propriedades desse produto curado por UV também dependem da seleção de outros componentes na formulação, como os diluentes, aditivos e fotoiniciadores. É indicado para utilização em ampla faixa de recobrimentos.

2.6.6-Hexanediol Metacrilato

Os dióis apresentam alta reatividade com compostos orgânicos, e contém cadeias de carbono geralmente lineares e alifáticas. O 1,6-Hexanediol é um diol linear contendo dois grupos hidroxila em posições, nas extremidades da molécula. O seu campo de aplicação principal é a fabricação de poliuretanos (**Figura 23**).

É usado igualmente no refino de gasolina e na fabricação de produtos farmacêuticos. Os dióis se submetem a reações importantes chamadas de substituição nucleofílica em que um doador de elétrons substitui um grupo livre, geralmente bases conjugadas de ácidos fortes, como um substituto covalente. Uma reação importante do diol é a condensação. Os éteres são formados pela condensação de dois dióis que, quando aquecidos com ácido sulfúrico, acontece a desidratação.

Os ésteres podem ser usados como solventes. Os dióis são intermediários na produção de compostos, como fármacos, produtos veterinários, plastificantes, surfactantes, lubrificantes, inseticidas e detergentes..

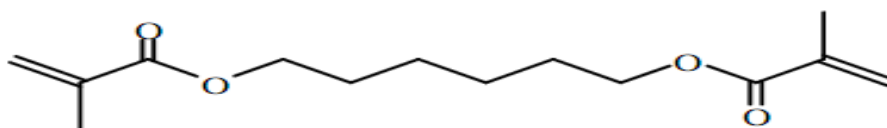


Figura 23-Molécula 1,6 Hexanediol metacrilato Fonte: PRIAM do Brazil (2009).

2.7-Fontes de Irradiação

Para que ocorra a síntese fotoquímica é necessário:

- Alta intensidade da fonte de emissão na banda de trabalho;
- Estabilidade da emissão de irradiação;
- Tempo de vida prolongado da fonte emissora de luz;
- Facilidade de operação;
- Equipamentos auxiliares (sistema de exaustão, sistema de refrigeração);

As lâmpadas de vapor de mercúrio possuem em seu espectro altas doses de radiação ultravioleta. Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, o vapor de mercúrio é ionizado, gerando radiações de vários comprimentos de onda. Para selecionar a lâmpada a ser utilizada devem ser considerados os seguintes aspectos:

- Freqüência da emissão de irradiação em função da faixa de absorção do fotoiniciador;
- Intensidade da irradiação em função do tempo de exposição da amostra;
- Geometria do molde **AGUILA (2003)**.

2.7.1-Radiação Eletromagnética

As ondas de radiação eletromagnética são uma junção de campo magnético com campo elétrico que podem se propagar no vácuo, transportando energia.

A luz é um exemplo de radiação eletromagnética. Esse conceito foi primeiramente estudado por James Clerk Maxwell e depois afirmado por Heinrich Hertz. Maxwell foi um físico e matemático escocês que ficou conhecido por dar forma final à teoria do eletromagnetismo, teoria essa que une o magnetismo, a eletricidade e a óptica. Dessa teoria surgem as equações de Maxwell, assim chamadas em sua homenagem e porque ele foi o primeiro a descrevê-las, juntando a lei de Ampère, a lei de Gauss e a Lei da indução de Faraday.

A radiação eletromagnética varia conforme a freqüência da onda. A luz visível aos olhos humanos é uma radiação eletromagnética, assim como os raios X. A única diferença entre essas duas formas de radiação está na faixa de freqüência que o olho humano consegue visualizar, ou seja, os raios X têm faixa de

freqüência que fica fora do alcance da visão humana. As ondas do forno de microondas também são ondas eletromagnéticas.

O campo magnético e elétrico obedece ao princípio da superposição. Os vetores campo magnético e campo elétrico se cruzam e criam o fenômeno da reflexão e refração. A luz é uma onda eletromagnética e, em um meio não linear como um cristal, por exemplo, pode sofrer interferências e causar o efeito Faraday, no qual a onda pode ser dividida em duas partes com velocidades diferentes.

Na refração, uma onda ao passar de um meio para outro, com densidade diferente, tem a sua velocidade e direção alterada.

Uma fonte de radiação, como o Sol, por exemplo, pode emitir luz dentro de um espectro variável.

A luz solar ao ser decomposta por um prisma que possibilita a visualização de espectros de várias cores, como no arco-íris.

2.7.2- Radiação Ultravioleta

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm.

O Comitê Internacional da Iluminação recomenda a classificação em UV-A (315-400 nm), UV-B (315-280) e UV-C (100-280 nm), referindo-se a primeira faixa como ultravioleta próximo e a última como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo se deve aos baixos comprimentos de onda, pois, removendo o O₂ atmosférico, sua radiação é inferior a 200 nm.

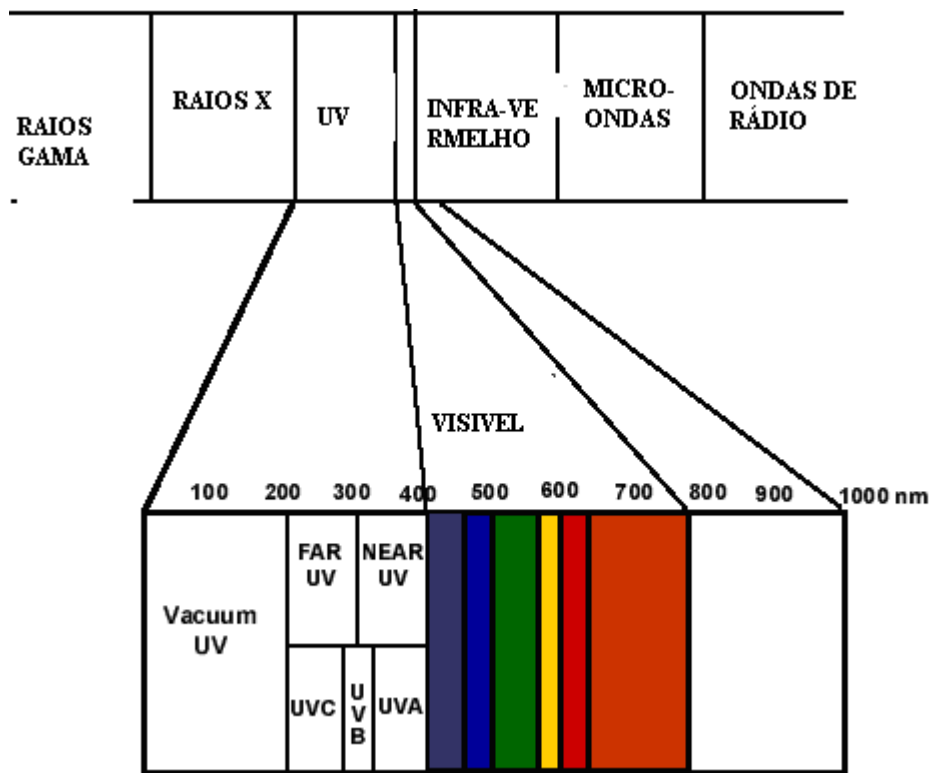


Figura 24-Espectro eletromagnético Fonte: HALLIDAY (1996).

Espectro eletromagnético entre raios gama e ondas de rádio (Figura 24).

2.8-Interação da luz com as resinas

A absorção de luz pelo fotoiniciador requer uma emissão em linha com a fonte de radiação, se sobrepondo a banda de emissão do fotoiniciador. Neste evento, o fotoiniciador é levado a um estado eletronicamente excitado pela promoção de um elétron a um orbital de maior energia. Espécies em estado excitado eletronicamente devem ser caracterizadas pela natureza de seu orbital.

O tempo de vida do fotoiniciador é curto, em torno de 10^{-6} s. O fotoiniciador é quebrado mediante vários processos em cadeia, incluindo decaimento para o estado anterior (com emissão de luz e calor), além de outros, como extinção do estado excitado do monômero ou outro agente químico resultando em espécies ativas que iniciam a propagação (radicais livres, cátions ou ânions) **PAPPAS (1992)**.

A radiação ultravioleta (UV) é uma pequena porção da radiação total recebida do Sol, e nos anos 70 se tornou tópicos de crescente preocupação,

quando se observou a diminuição da camada de ozônio. Ela atua em estruturas atômicas, dissociando moléculas (ela rompe algumas cadeias de carbono, muitas delas essenciais à vida) e assim afetando muito os seres vivos e alguns materiais (plásticos e polímeros). O ozônio é o seu principal filtro. A radiação UV é definida como toda a radiação com comprimento de onda menor que 400 nm ($\lambda < 400 \text{ nm}$, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Sua principal fonte é o Sol (a porção UV é menos de 10% do total de sua energia).

As alterações estruturais durante o processo de cura dos grupamentos acrilatos e metacrilatos multifuncionais determinam as propriedades finais dos materiais obtidos **NZIHOU (1999)**.

A polimerização de resinas termofixas envolve a transformação de oligômeros diluídos com monômeros líquidos em um sólido, como o resultado de reações químicas entre os grupos funcionais ativos presentes no sistema, que desenvolve progressivamente e rapidamente uma rede polimérica densa **MAFFEZZOLI (1998)**. Nessas condições a reação se torna logo no início controlado por difusão, sendo que a terminação é diminuída pela redução da mobilidade molecular **VOGEL (2002)**.

2.8.1-Lei de Lambert-Beer

A intensidade da radiação transmitida decresce exponencialmente com a espessura.

A lei de *Beer* estuda a variação da absorção de um feixe de luz, em função da variação da espessura da camada absorvente, pois quer se varie a concentração, quer se varie a espessura da solução, ao ser atravessado pela luz, varia o número de partículas que interagem com a radiação **OHLWEILER (1976)**.

De acordo com a lei de *Beer* (também conhecida como Lei de *Lambert-Beer*), a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e a o caminho óptico b do meio absorvente, como expresso pela equação (18):

$$A = -\log P/P_0 = -\log T = \epsilon bc \quad (18)$$

P_0 = radiação incidente
 P = radiação transmitida
 T = transmitância
 ϵ = absorptividade molar

ϵ é conhecida como absorptividade molar, também conhecida como coeficiente de extinção molar que é a capacidade que um mol de substância em absorver luz a um dado comprimento de onda, ou em outras palavras, o quanto fortemente uma substância absorve radiação a uma determinada frequência desta.

2.8.2-Lâmpadas de média pressão de mercúrio

O corpo da lâmpada é feito de um tubo transparente de quartzo de vários diâmetros e espessuras da parede. Este tipo de material tem propriedades importantes e absolutamente vitais para o funcionamento eficiente de um sistema ultravioleta (UV). Permite uma transparência de 90% à luz ultravioleta. A temperatura da superfície de uma lâmpada ultravioleta sob condições de funcionamento normais se encontra entre 600°C e 800°C. O quartzo é capaz de resistir a estas temperaturas, pois tem um coeficiente de expansão muito baixo e uma temperatura de fusão alta

Os eletrodos, a partir dos quais o arco de alta tensão se sustenta, são feitos de uma barra de tungstênio enrolada com arame do mesmo material. O tungstênio é necessário para resistir temperaturas do arco interno superiores a 3000°C. Os eletrodos devem ser cuidadosamente concebidos, para assim assegurar um funcionamento eficaz, confiável e uma longa vida útil da lâmpada.

Existem vários tipos de lâmpadas adequadas para gerar comprimentos de onda e intensidades adequados para a fotopolimerização. As principais são as lâmpadas de arco de mercúrio de alta pressão, lâmpadas sem eletrodos e as lâmpadas de arco de mercúrio de média pressão. A lâmpada mais usada é a lâmpada de arco de mercúrio de média pressão. Esta lâmpada pode ser arrefecida por ar ou água e pode ser fabricada em um grande número de tamanhos. Não é raro encontrar lâmpadas de dois metros de comprimento e a vida útil das lâmpadas pode chegar a mais de 1000 horas.

2.8.3-Espectro de Emissão da lâmpada de mercúrio

Medidas de absorção que são baseadas na radiação ultravioleta encontram vasta aplicação na identificação e determinação de uma maioria de espécies inorgânicas e orgânicas. Os métodos de absorção molecular talvez sejam os mais amplamente usados dentre todas as técnicas de análises quantitativas em laboratórios químicos e clínicos em todo o mundo.

Na (**Figura 25**) é mostrado o espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio de média pressão (unidade do sistema internacional de intensidade luminosa é candela).

Para que ocorra a síntese fotoquímica é necessário:

- Alta intensidade da fonte de emissão na banda de trabalho;
- Estabilidade da emissão de irradiação;
- Tempo de vida prolongado da fonte emissora de luz;
- Facilidade de operação;
- Equipamentos auxiliares (sistema de exaustão, sistema de refrigeração).

As lâmpadas de vapor de mercúrio possuem em seu espectro altas doses de radiação ultravioleta. Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, o vapor de mercúrio é ionizado, gerando radiações de vários comprimentos de onda.

Para selecionar a lâmpada a ser utilizada, devem ser considerados os seguintes aspectos:

- Freqüência da emissão de irradiação em função da faixa de absorção do fotoiniciador (**Figura 25**);
- Intensidade da irradiação em função do tempo de exposição da amostra;
- Geometria do molde **AGUILA (2003)**.

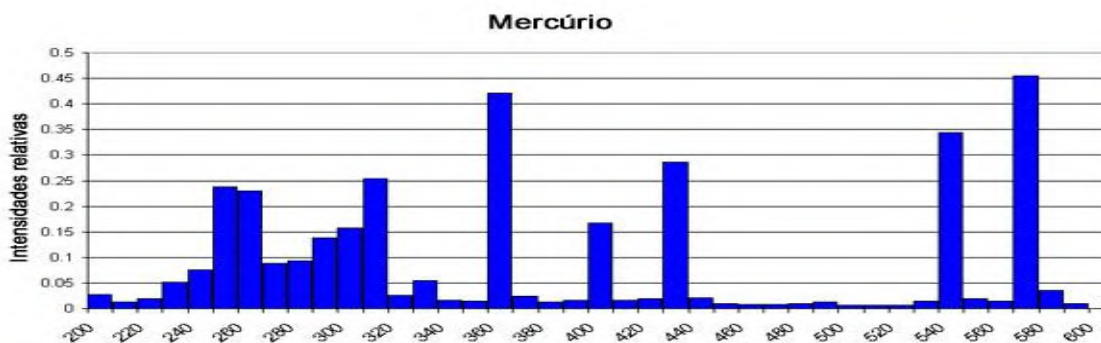


Figura 25-Espectro de emissão de uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio
 Fonte: OSRAM (2009).

2.9-Fotoquímica

O conhecimento básico da fotoquímica e das reações químicas envolvidas no processo de fotopolimerização de uma formulação para a cura em UV, bem como as suas variáveis são importantes para o entendimento de como os fotoiniciadores atuam e de que maneira devemos escolher o melhor sistema de fotoiniciadores para uma formulação em desenvolvimento.

A fotoquímica envolve a absorção de radiação e as subseqüentes reações das espécies excitadas. Fundamentalmente a fotoquímica estuda a interação de átomos e moléculas excitadas produzidos pela absorção de luz. O campo da fotoquímica sempre foi muito mais amplo do que o mero estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental (o estado da matéria não excitado eletronicamente).

2.10-Análises Térmicas

A atual definição para análises térmicas foi proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) e, subseqüentemente, aceita tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas na qual uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou temperatura sob atmosfera específica. A abrangência desta definição é que garante que o engenheiro, em algum momento de sua carreira, é um termo-analista. Entretanto, esta abrangência confere às análises térmicas certas conotações que podem levar a interpretações errôneas. Restringir a análise térmica a uma análise química ou de composição seria, por sua vez, limitá-la demasiadamente. Desta forma, a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de processos como a catálise e corrosão, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica, amolecimento, diagramas de fase e transformações.

2.10.1-Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (DPC)

A Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (DPC) é uma importante e poderosa ferramenta analítica na caracterização de materiais poliméricos fotocuráveis nos mecanismos de fotopolimerização **ABADIE (1991)**.

O sistema que envolve a polimerização via radicais livres quando estes são expostos a luz UV-VIS, resulta em uma reação altamente exotérmica e pode ser estudada por técnicas de análises térmicas.

O fotocalorímetro é um calorímetro (DSC) comercial modificado, sendo a ele acoplada uma unidade de irradiação com uma lâmpada de mercúrio ou xenônio.

No fotocalorímetro a luz é focalizada sob uma célula de medida do calorímetro (DSC) onde estão a amostra e a referência, passando por um espelho intermediário com um ângulo de 45° e depois por lentes que focalizam os raios e filtros que impedem a chegada de irradiação infravermelha à amostra, a qual provocaria um aumento de temperatura indesejado. O tempo de exposição à radiação é controlado pelo obturador comandado por computador.

Após iniciada a reação é possível a obtenção de um gráfico exotérmico e a partir do estudo destes gráficos podem ser obtidos parâmetros importantes da fotopolimerização.

No caso do nosso estudo o parâmetro estudado foi a entalpia e conversão gerada (ΔH em J/g) que corresponde á integral da curva do fluxo de calor pelo tempo de conversão.

2.10.2-Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O DMA (Análise dinâmico-mecânica) é uma técnica termo-analítica que mede o módulo da dissipação de energia dos materiais e, como eles, se deformam sob força (tensão) periódica **SMITH (1998)**.

Os materiais poliméricos os quais são viscoelásticos por natureza e que estão sujeitos aos efeitos do tempo e da temperatura, cujas propriedades mecânicas podem ser analisadas por esta técnica.

A técnica do DMA pode ser usada para analisar materiais em diferentes formas.

Encontram-se aplicações em pesquisa e desenvolvimento de materiais e a estruturação destes materiais em controle de qualidade para a simulação de processos e no aperfeiçoamento e na verificação e resolução de problemas.

Engenheiros que trabalham com novos materiais necessitam entender suas propriedades e devem estar habilitados para predizer o seu desempenho e o tempo de vida dos materiais em usos específicos. A análise de DMA foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea, além disso, o DMA permite uma rápida comparação das propriedades entre os materiais não similares ou dois materiais similares processados diferentemente **SHIQIANG (2007)**.

2.11-Propriedades Térmicas

2.11.1-Temperatura de transição vítrea (Tg)

A transição vítrea (Tg) é uma importante propriedade térmica que pode ser utilizada na caracterização de plásticos e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A Tg é a propriedade do material onde podemos obter a

temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural.

A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítreo.

Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia em relação à outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da Transição Vítreo. Trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afetam variáveis termodinâmicas secundárias.

Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação (**Figura 26**).

Na temperatura de transição vítreo, em um resfriamento um material passa de um líquido super-resfriado ou um estado “borrachoso” para um estado sólido.

A T_g também ocorre no sentido inverso, no aquecimento. No estado líquido, as moléculas podem se mover umas em relação às outras, ocorrendo os chamados rearranjos cooperativos. No estado vítreo, estes rearranjos estão “congelados”.

Dois tipos de transições vítreas podem ser observados.

- Vitrificação: se a temperatura é diminuída, os rearranjos cooperativos se congelam e é observada a transição do líquido para o estado sólido.
- Transição Vítreo Dinâmica: esta T_g é observada quando a frequência de medição corresponde aproximadamente à frequência característica dos rearranjos cooperativos. Em outras palavras, se um material é analisado a uma alta frequência, como por exemplo, tensão mecânica, ele se torna rígido, pois os rearranjos cooperativos não podem seguir a frequência medida. Se a tensão é aplicada mais lentamente (a baixas frequências), o material se torna macio na mesma temperatura. Geralmente, a temperatura de T_g Dinâmica é maior que a de vitrificação.

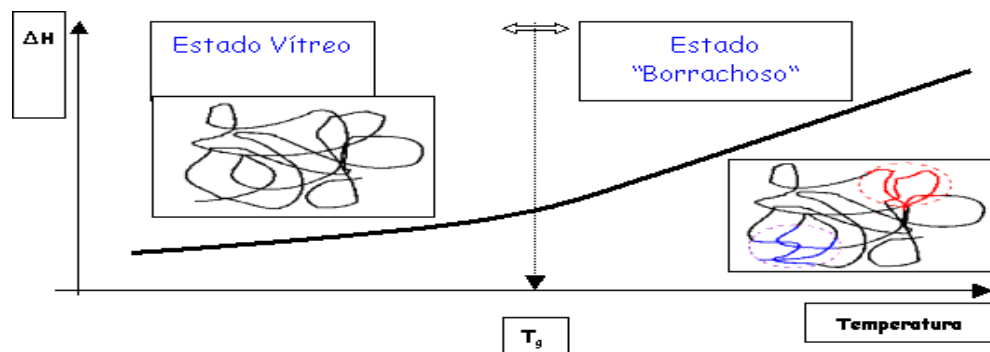


Figura 26-Temperatura de transição vítrea (T_g) (Fonte: Micronal (2009)).

2.11.2-Temperatura de Amolecimento (TA)

A temperatura de amolecimento é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento desaparecem as regiões cristalinas com fusão dos cristalitos poliméricos (m do inglês “melt”). Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). A transição só ocorre na fase cristalina, então só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando-se variáveis primárias.

A resistência ao calor é fundamental durante o processo de pós-polimerização, onde se eleva a temperatura dos materiais na qual pode ser utilizado como material rígido. O conhecimento da resistência ao calor das lentes é fundamental durante os processos de pós-processamento, na qual ocorre um aumento da temperatura superficial para modificar a superfície dos materiais ou durante operações de polimento ou corte **CANEVAROLLO (2002)**.

Os poliuretanos padrões podem resistir a temperaturas contínuas de até 100° C, enquanto compostos especiais podem ser formulados para resistir a até 145°C. O ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) possui grande resistência ao calor.

2.11.3-Entalpia

A entalpia pode ser definida pela função de estado (**equação 39**):

$$H = U + PV \quad (19)$$

Onde U é a energia interna do sistema e PV é o produto da pressão pelo volume. Atualmente é a forma mais usada para expressar o conteúdo calorífico de uma substância química.

A variação de entalpia (ΔH) é representada por uma proporção com um número fixo de moles.

Quanto ao sinal do ΔH , existem dois tipos de reação:

Reações exotérmicas: $\Delta H < 0$, há liberação de calor.

Reações endotérmicas: $\Delta H > 0$, há uma absorção de calor.

Em condições correntes, as reações químicas ocorrem em sistemas abertos, à pressão atmosférica (constante). Químicos e bioquímicos se interessam pelas trocas de energia que acompanham as reações químicas e utiliza a entalpia como medida específica da transferência de calor para condições de pressão constante. Não sendo possível medir valores absolutos de entalpia, mede-se a variação de entalpia ΔH **equação (39)**.

$$\Delta R_{\text{reação}} = \sum H_{\text{(produtos)}} - \sum H_{\text{(reagentes)}} \quad (20)$$

Numa reação endotérmica a entalpia dos reagentes é inferior a dos produtos ($\Delta H > 0$). Em uma reação exotérmica a energia dos produtos é menor que a dos reagentes.

Quanto maior for a cadeia, maior número de ligações C=C terá a molécula, e por isso maior o número de ligações rompidas (duplas) e formadas (simples). O octeno tem maior cadeia que o hepteno e, conseqüentemente, maior massa molar e maior entalpia (**equação 20 e 21**)

$$\Delta H_{\text{reação}} = \text{calor liberado na formação das ligações presentes nos produtos} - \text{calor absorvido na quebra das ligações presentes nos reagentes} \quad (21)$$

2.12-Propriedades Mecânicas

2.12.1-Dureza Shore D

Na ciência dos materiais, dureza é a propriedade característica de um material sólido, que expressa sua resistência às deformações permanentes e está diretamente relacionada com a força de ligação dos átomos. A determinação da dureza Shore se baseia na medida da penetração de um indentador quando este é forçado sobre a amostra.

O indentador deve ter dureza maior que o material a ser testado. A dureza é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material.

Após climatização em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, a amostra é colocada em uma superfície plana e dura. O durômetro é pressionado contra a amostra, sendo que o equipamento deve ficar num ângulo reto em relação à superfície da amostra.

Os valores obtidos são derivados de uma escala. Shore A e Shore D são as escalas mais comuns, sendo que existem também as escalas B, C, DO, O e OO. As escalas A e D, que possuem indentador em forma de agulha, são usadas para materiais de maior dureza, sendo a D para os mais duros. As escalas DO, O e OO usam indentador de ponta esférica e são usadas para materiais de menor dureza. Para PEAD e PP a escala usualmente utilizada é a D.

O durômetro que foi utilizado para analisar a dureza das lentes obtidas foi o durômetro modelo Microtest 720-SB de propriedade da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Os corpos de prova são geralmente obtidos por moldagem por compressão ou por corte da peça com espessura mínima de 6 mm.

2.12.2-Resistência ao Impacto Izod

O ensaio Izod é realizado em pêndulo de impacto, semelhante ao pêndulo do teste Charpy, entretanto, a fixação e posição do corpo de prova são específicas do teste.

No ensaio Izod, o corpo de prova é fixado por um par de garras na posição vertical. Quando o pêndulo da máquina de teste Izod é liberado, ele oscila na direção descendente e atinge o corpo de prova na posição vertical do braço. O corpo de prova é quebrado. O braço do pêndulo continua seu movimento, com redução de momento devido à energia absorvida pelo corpo de prova no instante do impacto. Uma escala graduada fornece a leitura da energia gasta na fratura do corpo de prova.

Os corpos de prova devem ter seção quadrada com 10 mm de lado e comprimento de 75 mm.

Para obtenção de um resultado representativo normalmente é recomendado tomar a média de resultados de três testes.

2.13-Propriedades Ópticas

2.13.1-Índice de Refração

O índice de refração (n) absoluto é uma medida da refringência de um meio material. Pode-se dizer que quanto mais refringente for o meio, menor será a velocidade da luz nele. Pode-se também usar o índice de refração absoluto para se comparar a velocidade da luz no vácuo ($c = 300.000 \text{ km/s}$) com a velocidade na luz em qualquer outro meio material. Ele nos diz quantas vezes à velocidade da luz no vácuo é maior que a velocidade da luz em outro meio. Se, por exemplo, o índice de refração de certo material for $n = 1,50$, podemos concluir que a velocidade da luz no vácuo é 1,5 vezes maior que a velocidade da luz neste material. Logo, quanto maior for o índice de refração de uma substância, maior será sua refringência, ou seja, mais dificuldades a luz encontrará para atravessar seu interior. Por isso sua velocidade irá diminuir.

Pode-se calcular o índice de refração através da **equação 22**

$$n = \frac{c}{V} \quad (22)$$

Onde n =índice de refração;

C é a velocidade da luz no vácuo;

V =Velocidade da luz no meio

Existem duas leis que governam a refração da luz:

1ª Lei: Como no caso da reflexão, aqui também o raio incidente, a reta normal e o raio refratado deverão estar contidos sempre no mesmo plano.

2ª Lei: Existe uma relação entre os ângulos de incidência e de refração de um raio de luz. Esta relação é representada pela Lei de Snell-Descartes.

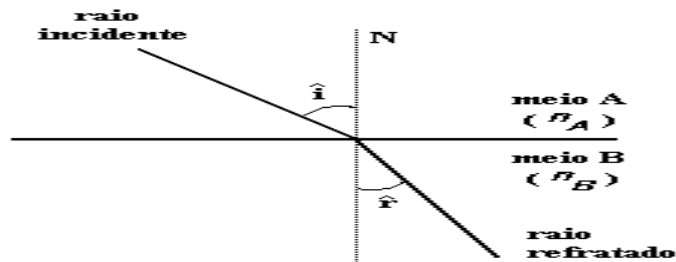


Figura 27-Representação de um raio refratado Fonte: Zeiss (2009).

2.13.2-Número de Abbe

O índice conhecido como Número ou Valor Abbe tem como função básica, definir a qualidade óptica de uma lente oftálmica.

As lentes de vidro ou plásticos que apresentam um número de Abbe entre 25 e 60 às vezes são livres de dispersões coloridas e visualmente incomodas. Valores do número de Abbe acima de 40 são desejados. O princípio do Número Abbe é o seguinte: toda vez que a luz atravessa uma superfície uma lente, por exemplo, ela sofre uma dispersão. E dependendo dessa quantidade de dispersão (presença de franjas coloridas indesejáveis), a lente oftálmica pode ser classificada com maior ou menor qualidade ótica. O número de Abbe é o índice que mede esse nível de dispersão cromática. Quanto maior o número de Abbe, menor a dispersão cromática da luz ao atravessar a lente oftálmica.

2.13.3-Cálculo da Dispersão Cromática

No refratômetro de Abbe, depois de medido o índice n_D e com o número do tambor z , é possível determinar a dispersão média $n_F - n_C$ e o número de Abbe v .

Para isso é necessário o uso da **Tabela 3**, que fornece os valores de **A**, **B** e σ para depois calcular através da equação $n_F - n_C = A + B \sigma$.

Observar que na **tabela 3**, cada calor corresponde a um bloco de prismas do refratômetro.

Exemplo: Um vidro possui um índice n_D de 1,65, o número z observado é 19,40, logo os fatores da tabela são: **A** = 0,02405 **B** = 0,01524 e $\sigma = 0,527$. Os valores de A e B foram interpolados e o de z por ser menor do que 30 atribuem-se valor positivo (se fosse maior que 30 seria negativo): $n_F - n_C = A + B\sigma = 0,02405 + 0,01524 \times 0,527 = 0,03208$. Logo: $n = n_D - 1 / n_F - n_C \Rightarrow n = 0,6572 / 0,03208 = 20,5$.

Os valores de entrada que não forem exatos deverão ser interpolados. Assumir o valor de z positivo se ele for menor que 30 e negativo se maior (**Figura 28**).

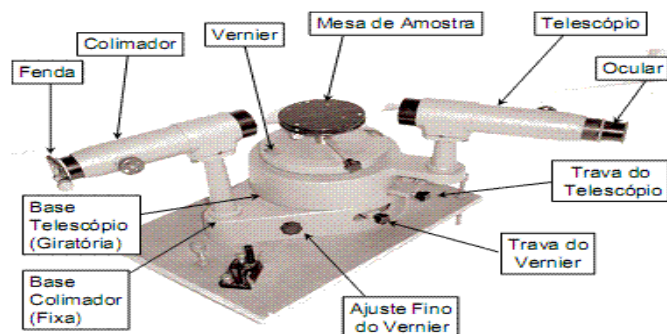


Figura 28-Visão geral do refratômetro Abbe Fonte: Laboratório do Instituto de Física da USP (2009).

Tabela 3-Valores de A, B.θpara o cálculo da dispersão Fonte: Laboratório do Instituto de Física da USP (2009).

n_D	A	Diff. $\ln 10^{-5}$	B	Diff. $\ln 10^{-5}$	z	σ	Diff. $\ln 10^{-3}$	z
1,30	0,02462	-5	0,03190	-14	0	1,000	1	60
1,31	0,02457	-6	0,03176	-15	1	0,999	4	59
1,32	0,02451	-5	0,03161	-17	2	0,995	7	58
1,33	0,02446	-5	0,03144	-18	3	0,988	10	57
1,34	0,02441	-5	0,03126	-20	4	0,978	12	56
1,35	0,02436	-4	0,03106	-21	5	0,966	15	55
1,36	0,02432	-4	0,03085	-23	6	0,951	17	54
1,37	0,02427	-4	0,03062	-25	7	0,934	20	53
1,38	0,02423	-4	0,03037	-26	8	0,914	23	52
1,39	0,02419	-4	0,03011	-27	9	0,891	26	51
1,40	0,02415	-3	0,02984	-29	10	0,866	27	50
1,41	0,02411	-4	0,02955	-29	11	0,839	30	49
1,42	0,02407	-3	0,02924	-33	12	0,809	32	48
1,43	0,02404	-3	0,02891	-34	13	0,777	34	47
1,44	0,02401	-3	0,02857	-36	14	0,743	35	46
1,45	0,02398	-3	0,02821	-38	15	0,707	38	45
1,46	0,02395	-3	0,02783	-40	16	0,669	40	44
1,47	0,02393	-2	0,02743	-42	17	0,629	41	43
1,48	0,02390	-2	0,02701	-43	18	0,588	43	42
1,49	0,02388	-1	0,02658	-46	19	0,545	45	41
1,50	0,02387	-2	0,02612	-47	20	0,500	46	40
1,51	0,02385	-1	0,02565	-50	21	0,454	47	39
1,52	0,02384	-1	0,02518	-52	22	0,407	49	38
1,53	0,02383	0	0,02463	-54	23	0,358	49	37
1,54	0,02383	-1	0,02409	-57	24	0,309	50	36
1,55	0,02382	+1	0,02352	-59	25	0,259	51	35
1,56	0,02383	+1	0,02293	-63	26	0,208	51	34
1,57	0,02383	0	0,02230	-64	27	0,156	52	33
1,58	0,02384	+1	0,02168	-68	28	0,104	52	32
1,59	0,02386	+2	0,02098	-72	29	0,052	52	31
1,60	0,02388	+2	0,02028	-74	30	0,000	52	30
1,61	0,02390	+4	0,01952	-79				
1,62	0,02394	+4	0,01873	-83				
1,63	0,02398	+5	0,01790	-88				
1,64	0,02403	+5	0,01702	-92				
1,65	0,02409	+6	0,01610	-99				
1,66	0,02416	+7	0,01511	-106				
1,67	0,02424	+8	0,01408	-113				
1,68	0,02434	+10	0,01292	-123				
1,69	0,02447	+13	0,01169	-136				
1,70	0,02462	+15	0,01033					

Konstanten:
 $\alpha = 62^\circ 56,2'$
 $2K = 177,6'$
 $N_D = 1,74086$
 $N_F - N_C = 0,02675$

Tabela 4- Características dos padrões. Cálculo do número de Abbe. Fonte: MILLS, (1981).

	PMMA	PS	PC	NAS
LINHA F (496 nm)	1,497	1,604	1,593	1,574
LINHA D (589 nm)	1,491	1,509	1,585	1,504
LINHA C (651 nm)	1,489	1,584	1,576	1,558
NÚMERO DE ABBE	57,2	30,8	34,0	35,0
DISPERSÃO D (nF-nC)/(no-1)	0,175	0,325	0,0297	0,0285

PMMA= Poli-Metil Metacrilato

PS= Poli-Estireno

PC=Poli-Carbonato

NAS= Copolímero de Estireno e Metil Metacrilato

A tabela 4 é mostrada os padrões para o cálculo do número de Abbe.

O número de Abbe é o índice que mede o nível de dispersão cromática. Quanto maior o número de Abbe, menor a dispersão cromática da luz ao atravessar a lente oftálmica. Isto está intimamente relacionado com o comprimento de onda da radiação incidente. Se n_1 e n_2 são índices de refração de um comprimento de onda médio, então o número de Abbe é definido como (**equação 23**):

$$v = \frac{n - 1}{n_1 - n_2} \quad (23)$$

Um índice de refração muito grande contribui na diminuição da espessura da lente, porém, aumenta a dispersão da cor. Quando o corpo de prova é irradiado com luz branca, pode-se observar a separação das cores.

Na medição do número de Abbe, ajusta-se a posição do prisma para que as imagens coloridas fiquem brancas novamente. O valor obtido no tambor é denominado Z. Com o índice de refração (n) e o valor Z é possível a determinação da dispersão média ($n_f - n_c$) com o auxílio de uma tabela (**Tabela 4**) obtemos os valores de A, B e v pelas **equações 24 e 25**.

$$n_f - n_c = A + B\sigma \quad (24)$$

O cálculo do número de Abbe da seguinte forma: (**51**).

$$v = \frac{n - 1}{n_f - n_c} = \frac{n - 1}{A + B\sigma} \quad (25)$$

2.13.4-Transmitância

A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse

limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV) **MATSUHARA (2004)**.

Transmitância é a fração da energia radiante que, penetrando uma camada de faces paralelas de um meio, consegue atravessá-la.

Compõe-se de raios de luz:

- UV ou ultravioleta que se mede entre os comprimentos de 300 e 380 nanômetros.
- Luz Visível, que apresenta comprimentos de onda de aproximadamente 380 a 780 nanômetros.
- Infravermelho medido nos comprimentos de onda entre 780 a aproximadamente 3000 nm. Nesta faixa, separamos as ondas curtas (780 a 2100 nm) e ondas largas (~2100 a 3000 nm).

A transmitância é determinada por:

$$T = \left(\frac{I_s}{I_o} \right) \nu \quad (26)$$

Em que I_s é a resposta do instrumento com a amostra; I_o a resposta do instrumento sem a amostra e ν a frequência.

Se a resposta do instrumento for a mesma com e sem amostra, o valor da transmitância será 1. Se a amostra absorver luz, menos energia chegará ao detector e o valor da transmitância será menor que 1. Se a amostra absorver totalmente, a transmitância será zero. A maioria dos sistemas multiplica a transmitância por 100, definindo a transmitância percentual expressa pela **equação 26**.

2.13.5-Índice de Amarelo

Existe uma propriedade muito importante que as lentes devem possuir (índice de amarelo). É necessário que as lentes apresentem essa característica que é inerente ao material em estudo, ou seja, que tenham um baixo ou nenhum

índice de amarelo (YI), que é a medida teórica do desvio da lente em relação a certo padrão estabelecido. Esta medida é está relacionado com o padrão do óxido de magnésio (cor branca) e determinado por espectroscopia (método de ampla precisão) como visualmente (método impreciso). A norma para determinação do índice de amarelo é a **ASTM E 308-95**.

Capítulo III

3-Materiais e Métodos

3.1-Monômeros e Oligômeros

Os monômeros e oligômeros utilizados em materiais ópticos apresentam funcionalidades que variam de 1 a 6 (se necessário), a fim de se obter um material duro porém com certa flexibilidade, transparência e de fácil processabilidade tanto na aplicação em geral como em dispositivos ópticos (lentes).

Todos os monômeros e oligômeros utilizados e sem prévia purificação foram cedidos pela UCB Chemicals.

3.1.1- Metil Metacrilato

O Metil metacrilato (MMA), também conhecido também como acrílico, é um plástico de engenharia, sendo suas principais características, suas inigualáveis propriedades ópticas e mecânicas como: alta transparência, resistência a agentes ambientais que aliado à sua excepcional dureza e brilho, fazem do MMA insubstituível em aplicações onde a escolha da matéria prima correta determinará o sucesso do produto final. Pode ser usado como monômero de diluição.

3.1.2- 1.6 Hexanediol metacrilato (HDDMA)

Este diol contém dois grupos hidróxi alocados nos terminais da sua molécula sendo assim, com essa configuração resulta em uma cura rápida e simultânea na reação da formação de numerosos produtos di-substituídos.

3.1.3-Ebecryl 3700

O Ebecryl® 3700 é uma resina epóxi de éster diacrilato de bisfenol A e apresenta baixo odor e excepcional resposta a cura UV. Os materiais curados por esta resina por meio da luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB) apresentam

alta dureza de sua superfície, brilho, resistência química e ao impacto. Podendo ser aplicado em recobrimentos em geral. Apresenta alta viscosidade (a 60°C, de 1800 a 2800 cP), porém um aumento da temperatura ou o uso de monômeros diluentes de baixa funcionalidade tornam esta resina de fácil manuseio. A funcionalidade teórica desta resina é dois.

3.1.4-Ebecryl 5129

Ebecryl 5129 é um acrilato uretano alifático com hexa-funcionalidade, aumentando assim a resposta de cura da resina quando da exposição à luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB). Filmes de resina formados pelo Ebecryl® 5129 curados exibem alta dureza, baixo índice de amarelo, resistência ao risco e a abrasão combinada com um grau de flexibilidade não encontrado em outros acrilatos similares com alta funcionalidade. As propriedades deste produto curado por UV também dependem da seleção de outros componentes na formulação, como os diluentes relativos, aditivos e fotoiniciadores este oligômero é indicado para utilização de recobrimentos em geral. Este oligômero pode ser utilizado como agente de reticulação.

3.2-Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pela Ciba Specialty Chemicals e foram os seguintes: Darocur 1173. Irgacure 184, Irgacure 250, Irgacure® 2959. Irgacure® 819 e Irgacure 1300.

Os fotoiniciadores aqui utilizados são do tipo I, ou seja, ao absolverem a luz, não se utilizam de co-iniciadores para iniciar a polimerização.

3.2.1- Darocur® 1173

A cura por UV está baseada na polimerização por fotoiniciação. Os fotoiniciadores absorvem a luz ultravioleta e convertem a energia na geração de

espécies reativas. Um dos fotoiniciadores mais utilizados é o 2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona ou comercialmente chamado de Darocur[®]1173 obtido da Ciba Speciality Chemical.

O Darocur[®] 1173 é eficiente com monômeros multifuncionais, pois apresenta um alto grau de conversão com o tempo, necessitando menor quantidade de energia para produzir uma maior quantidade de radicais altamente reativos e eficientes e, portanto inicia maior quantidade de monômeros em menor tempo. Este fotoiniciador apresenta excelente desempenho com lâmpadas de mercúrio de média pressão, porque absorve radiação no comprimento de onda de 365nm, que coincide com a faixa mais comum de trabalho para este tipo de lâmpada **TROCHMANN (2000) e LEÓN (2002)**.

Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostraram que, tanto para os monômeros e oligômeros estudados neste trabalho e em diversos outros, formulações preparadas com Ebecryl 3700 com HDDA (Hexanediol diacrilato), TMPTA-N (trimetilpropano) e PETA K (pentaeritritol triacrilato), o Darocur 1173 como o fotoiniciador apresenta o maior grau de cura com conversão máxima de até 90%, seguido do fotoiniciador Irgacure 184 com 70% e Irgacure 819 com 60% de conversão **AGUILA (2002)**.

3.2.2-Irgacure 184

O fotoiniciador da Ciba[®] O Irgacure[®] 184 é um fotoiniciador para a polimerização radicalar altamente eficiente apresentando baixo índice de amarelamento, e é usado para iniciar a polimerização química de pré-polímeros, acrilatos ou metacrilatos em combinação com monômeros vinílicos, mono ou multi-insaturados. Excelente para aplicações que necessitem de materiais incolores e de baixo odor.

3.2.3- Irgacure 250

Irgacure[®] 250 exibe em baixas concentrações apresenta um bom desempenho em recobrimientos altamente pigmentados. Um sistema pode ser usado em combinação com o Irgacure[®] 250.

3.2.4- Irgacure 819

O irgacure[®] 819 é um fotoiniciador versátil na polimerização radicalar de resinas insaturadas após a exposição à luz. Apresenta conversão intermediária quando utilizadas lâmpadas de média pressão de mercúrio, pois apresenta uma absorção de 265 nm, ou seja, uma banda intermediária quando comparado a outros fotoiniciadores com maiores conversões como o Darocur 1173 e o Irgacure 184.

3.2.5- Irgacure 1300

Irgacure[®] 1300 pode ser utilizado em testes sozinho ou acompanhado por um co-iniciador como o Irgacure[®] 184 para tintas curáveis por UV em aplicações em papel, metal ou plásticos.

3.2.6- Irgacure 2959

Irgacure[®] 2959 é um poderoso fotoiniciador de cor não amarelo para a polimerização radicalar na cura de sistema de cura em UV compreendendo sistemas insaturados (monômeros e pré-polímeros).

Apresenta baixo odor e é utilizado em sistemas baseados em acrilatos ou resinas de poliéster insaturadas. O grupo ativo hidróxi pode reagir com resinas insaturadas funcionalizadas.

3.3-Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados neste estudo foram os seguintes:

- Reator fotoquímico com lâmpada de baixa pressão de mercúrio de 400 Watts da marca Phillips;
- DSC modelo 910, fabricado pela TA Instruments, acoplada a uma unidade de irradiação, utilizando-se uma lâmpada de mercúrio de 200 Watts, de propriedade do CPqD da Telebrás;
- Analisador dinâmico-mecânico DMA 2980 da TA Instruments do Departamento de Tecnologia de polímeros da Unicamp;
- Durômetro Shore D Microtest 720-SB, do Departamento de Tecnologia de polímeros da Unicamp, segundo a norma **ASTM D2240-95**;
- Equipamento pendular para a medida da resistência ao impacto Izod do Departamento de Tecnologia de polímeros da Unicamp, sob a norma **ASTM D 256-05 a**;
- Refratômetro de Abbe de propriedade do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp.

3.3.1-Reator Fotoquímico

A fotopolimerização do sistema estudado foi realizada em um reator fotoquímico (**Figura 28**). E este deve seguir alguns critérios básicos, como:

- O reator fotoquímico deve impedir a saída da luz;
- Apresentar bom controle de temperatura da lâmpada;
- Controle das doses de radiação;
- Facilidade de manuseio e segurança pessoal.



Figura 29-Reator fotoquímico.

3.4-Obtenção das Lentes

No presente trabalho, para a confecção das lentes, foram estudados os seguintes monômeros e oligômeros: Metil metacrilato (MAM), 1,6-Hexanediol diacrilato (HDDMA), diacrilato uretano alifático tetrafuncional (Ebecryl 5129) e diacrilato epóxi bisfenol A (Ebecryl 3700) correspondendo a formulação (F) do sistema, em concentrações que variaram de 10 a 40 % em massa.

Para as análises mecânicas e ópticas, foram preparadas amostras em triplicata e adicionada a formulação (F), o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Darocure 1173), por causa do bom desempenho com lâmpadas de mercúrio absorvendo radiação no comprimento de onda de 365 nm de acordo com o boletim técnico do fornecedor (CIBA) e também por dados experimentais obtidos ao longo deste estudo e de outros, na análise e caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas das lentes.

A concentração estudada deste fotoiniciador foi de 3% (p/p).

No caso da análise de fotocalorimetria, foi estudada a formulação (F) já mencionada anteriormente e acionados seis fotoiniciadores no intuito de se avaliar as propriedades térmicas como: entalpia e conversão.

As formulações foram preparadas e injetadas em gaxetas de silicones entre moldes de vidro polido e colocadas para serem curadas em um reator fotoquímico (**Figura 29**).

O molde possui geometria plana e curva com espessura de 3 cm e após a obtenção das lentes, posteriormente procedeu-se ao corte dos corpos de prova, partindo-se para a caracterização das mesmas.

3.4.1- Caracterização dos Materiais Obtidos

Uma vez obtidas as lentes e conseqüentemente os corpos de prova, foram realizadas análises com os monômeros e oligômeros em estudo, no intuito de se caracterizar esses materiais, através da avaliação das propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, tais como listadas abaixo:

- Medidas de índice de refração (F1 R, F2 R e F3 R) + Darocur 1173, análises em triplicata;
- Número de Abbe (FAB 1 FAB 2 FAB 3) + Darocur 1173, análises em triplicata;

- Dureza Shore D (FD1 FD 2 FD 3+ Darocur 1173), análises em triplicata;
- Resistência ao impacto Izod (FIP 1 FIP 2 FIP 3) + Darocur 1173, análises em triplicata;
- Cinética e conversão por DPC (L1, L2, L 3, L 4, L5 e L 6), análises individuais contendo os fotoiniciadores (Darocur 1173, Irgacure 184, Irgacure 819, Irgacure 250, Irgacure 1300, Irgacure 2959) ;
- Transição vítrea (Tg) por DMA (Amostras F Tg 1, F Tg 2 e F Tg 3) + Darocur 1173;
- Temperatura de Amolecimento (TA) + Darocur 1173, por DSC, análise da formulação (F);

3.5-Fotocalorimetro Diferencial de Varredura (DPC)

Praticamente todos os processos de polimerização são exotérmicos de forma que o calor desprendido da amostra pode ser relacionado com a conversão do monômero em polímero.

Basicamente, a fotocalorimetria diferencial (DPC) que é o equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) equipado com uma unidade de irradiação que mede a velocidade de aquecimento observado da amostra, assim como o calor total produzido na reação química.

Esta técnica apresenta a vantagem de fornecer grande quantidade de informação utilizando pequenas quantidades de amostra.

O método fotocalorimétrico para o estudo da polimerização fotoiniciada foi introduzido há alguns anos e contribuiu para um avanço importante na técnica de fotocura de recobrimentos tradicionalmente difíceis de serem estudados em profundidade.

A curva exotérmica obtida no fotocalorímetro corresponde ao desprendimento de calor pelo tempo de irradiação $\frac{dH}{dt}$.

A área da curva exotérmica, A, corresponde ao calor total de polimerização da amostra (**equação 27**):

$$\Delta H_{\text{polim}} = A \quad (27)$$

Levando-se em conta que a quantidade de calor desprendido é proporcional ao número de moles de monômero polimerizado n , sendo H o calor desprendido no tempo t e n_0 o número total de moles iniciais de monômero e derivando em relação ao tempo, se obtêm **(equação 28)**:

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{A} \frac{dH}{dt} \quad (28)$$

E a equação da velocidade de polimerização, pode ser escrita como **(equação 29)**::

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad (29)$$

Considerando o número médio de moles sem reagir, n' e isolando o valor de n no tempo $t = n'$ obtém-se o valor de k **(equação 30)**

$$k = \frac{-(dH/dt)}{A-H} \quad (30)$$

Onde dH/dt (em J/g) é a ordenada da curva na fração de conversão H/A escolhida e $[A - H]$ (J/g) é o calor residual de polimerização do monômero sem reagir.

Assim, a partir da integração da curva, obtém-se a conversão total correspondente a área A ou em cada caso pode-se calcular as áreas parciais H , obtendo-se conversões parciais, nas unidades adequadas (levando-se em conta o

calor de polimerização da unidade monomérica e o peso da amostra cuja inclinação fornecerá a velocidade de polimerização (R_p) **RODRIGUES (2003)**.

Esta técnica, fotocalorimetria diferencial de varredura (DPC) é utilizada na fotopolimerização e fotoreticulamento de materiais sensíveis a incidência de luz. A natureza exotérmica dessas reações permite o estudo da cinética em tempo real medindo a consequente natureza térmica destes (**Figura 30**).



Figura 30-Fotocalorimetro Diferencial de Varredura. Fonte: Dp Union (2009).

3.6-Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA)

A análise dinâmico-mecânica é um método termo-analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material.

No caso deste trabalho lentes oftálmicas, quando estas são submetidas a forças dinâmicas, frequência e carga oscilante por meio de um programa controlado PELA temperatura.

Neste estudo foi utilizado o analisador dínamo-mecânico DMA 2980 da TA Instruments de propriedade do departamento de tecnologia de polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, sob a norma **ASTM D 1640**.

O comportamento de endurecimento e ou amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de reticulações em cadeias poliméricas podem ser caracterizadas por este método.

(Figura 31).

Com esta análise, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) do material.

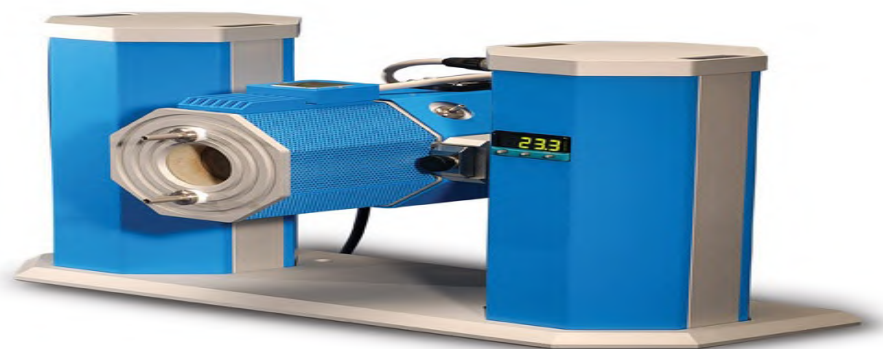


Figura 31-Analisador dinâmico-mecânico (DMA) Fonte: Dp Union (2009).

3.7-Índice de refração e Número de Abbe

O índice de refração e o número de Abbe configuram-se por serem testes não destrutivos e medidos em um refratômetro de Abbe segundo a norma **ASTM D542-95**.

O teste foi realizado no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

O método utilizado foi o que determina o ângulo crítico para uma reflexão total interna da luz de sódio para o comprimento de onda do espectro de absorção ($n = 589$ nm). Para evitar a difusão da luz na interface entre o corpo de prova e o prisma de medição do refratômetro, preenche-se a superfície com α -bromonaftaleno, cujo índice de refração é 1,65.

3.8-Aparelho para Medição da Resistência ao Impacto

O ensaio é realizado em um pêndulo de impacto, semelhante ao pêndulo do teste Charpy. Entretanto, a fixação e a posição do corpo de prova são específicas do teste.

No ensaio Izod, o corpo de prova é fixado por um par de garras na posição vertical. Quando o pêndulo da máquina de teste é liberado indo em direção descendente e atinge o corpo de prova na posição vertical do braço.

O corpo de prova é rompido. O braço do pêndulo continua seu movimento, com redução do momento devido à energia absorvida pelo corpo de prova no instante do impacto.

Uma escala graduada fornece a leitura da energia gasta no rompimento do corpo de prova (**Figura 32**).

Os corpos de prova devem ter seção quadrada com 10 mm de lado e comprimento de 75 mm.

Neste estudo foi utilizado o corpo de prova sem entalhe. Para o corpo de prova que necessite de entalhe, o entalhe é feito a 28 mm da extremidade e tem a forma de em V. No caso deste estudo, os corpos de prova não apresentaram entalhes.

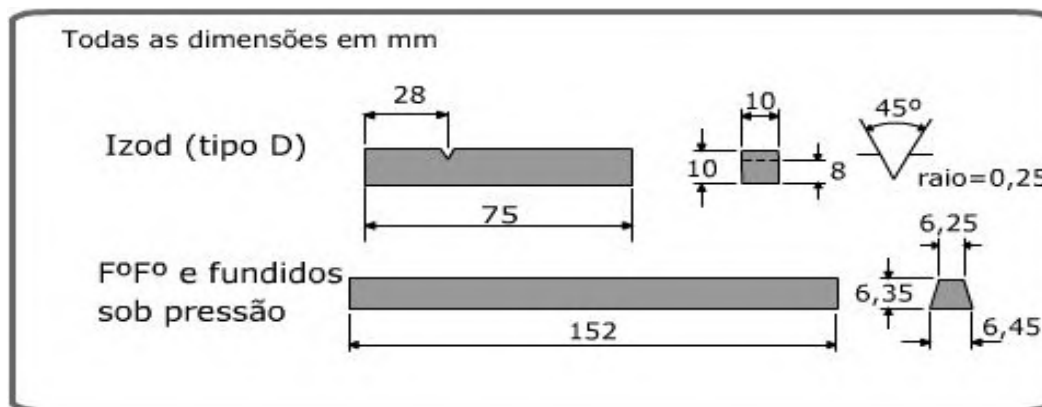


Figura 32-Representação dos corpos de prova resistência ao impacto. Fonte: Centro de Informação Metal-mecânico (2009).

O aparelho utilizado para obtenção da resistência ao impacto é mostrado na (**Figura 33**).

Resistência ao impacto de plásticos é medida em um aparelho de tipo pendular, fabricado pela Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA (EMIC) de propriedade do Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP).



Figura 33-Equipamento de Resistência ao Impacto

Para obtenção de um resultado representativo normalmente é recomendado tomar a média de resultados em triplicata.

Entalhes agudos, como os do corpo de prova Izod, são indicados para teste de materiais mais dúcteis ou quando se usam menores velocidades no teste. As duas condições favorecem a ruptura frágil. Para ferros fundidos e metais fundidos sob pressão o corpo de prova não necessita de entalhe (mesma Recomendação do teste Charpy).

As condições controladas de temperatura e umidade são ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$),

3.9-Dureza Shore D

A dureza foi medida em um durômetro modelo Microtest 720-SB segundo a norma **ASTM D2240-95**.

Os ensaios de dureza Shore D correspondem à dureza de plásticos duros baseada na penetração de um indentador em condições controladas de temperatura e umidade ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$, respectivamente).

3.10-Temperatura de Amolecimento (TA)

Com esta análise, determina-se a temperatura de amolecimento (TA) do material, ou seja, a maior temperatura no qual o polímero pode ser utilizado como material rígido.

A TA foi determinada em um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) 2980 da TA Instrument.

A análise foi realizada nas seguintes condições:

- Atmosfera inerte de nitrogênio;
- Temperatura de 100 °C;
- Rampa de aquecimento de 2° C/ minuto;

3.11-Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Com esta análise, determinou-se a temperatura de transição da amostra a ser utilizada como lente, ou seja, qual a temperatura onde se relaciona a passagem de um estado borrachoso para o estado vítreo.

A T_g foi determinada por meio de um Analisador Dinâmico-Mecânico DMA 2980 da TA Instrument.

As análises foram realizadas nas seguintes condições:

- Atmosfera de nitrogênio; frequência de 1 Hz;
- Temperatura de rampa de 5° C/ min;
- Força fixa com tensão variável.

As forças dinâmica e estática aplicadas foram de 1200 e 1400 mN, respectivamente.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada no início do modulo de armazenamento, que é o início da transição mecânica Tan delta.

As análises foram feitas segundo o procedimento:

- Etapa 1, denominada de F Tg 1- Amostra curada depois do tempo de escuro sem segunda irradiação (mantendo-se protegida de luz e calor e umidade na geladeira);

- Etapa 2, denominada de F Tg 2- Amostra depois de curada com a pós-cura (primeiro pico);

- Etapa 3, denominada de F Tg 3- Amostra com pós-cura (primeiro e segundo pico) e mantida a 80° C por meia hora.

Observação- A escolha do fotoiniciador Darocur 1173 foi motivada por estudos anteriores experimentais que mostrou na gama de foinicadores, ser o mais efetivo, levando em conta o tempo de cura e a alta conversão.

3.12- Entalpia e Conversão

As análises de entalpia e da conversão foram realizadas em um calorímetro DSC modelo 910, fabricado pela TA Instruments, acoplada a uma unidade de irradiação, utilizando-se uma lâmpada de mercúrio de 200 W de propriedade do CPqD da Telebrás, com rampa de aquecimento de 2°/min em uma temperatura de trabalho de 100°.

Com o estudo da curva exotérmica obtida no fotocalorímetro isotérmico, foi possível avaliar a evolução da entalpia parcial e total.

O método utilizado foi de **LECAMP (1999)**, da seguinte maneira:

- Uma primeira irradiação foi empregada para iniciar o processo de polimerização (ΔH_1);

- Então a fonte de luz foi desligada por um período de escuro durante a reação para a medição por diferença do ΔH_{escuro} esta entalpia não pode ser medida por ser desconhecida no seu período integral por conta da reação de pós-polimerização que decai rapidamente.

- Uma segunda irradiação foi aplicada por alguns minutos para completar a polimerização levando a uma entalpia de fotoreticulação (ΔH_2);

A entalpia total então é dada e calculada por: $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_{\text{escuro}} + \Delta H_2$.

A rampa de aquecimento foi de 2°C por minuto.

A entalpia teórica para a ligação dupla metacrilato é de $-13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e para a dupla ligação acrilato é de $-19,2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Capítulo IV

4-Resultados e Discussões

4.1-Resultados da Dureza

Os resultados apresentados dos valores de dureza Shore na escala D, permitiram que o comportamento viscoelástico fosse relacionado com o módulo elástico do material que será utilizado como lentes oftálmicas.

A partir dos valores de dureza pode-se relacionar a resistência que o material oferece à penetração de um indentador aplicado na superfície do material e relacionado com o estado de reticulação, conforme a presença dos grupos funcionais que a formam **LUCENTE (2005)**.

Analisando a **Figura 34** observa-se que as formulações F D1, F D2 e F D3 resultaram em valores de dureza relevantes para o uso como materiais ópticos, apresentando valores acima de 75 unidades Shore D para 7 minutos de cura UV.

A formulação F D1 apresentou um índice de dureza de 75,5 em média, a formulação F D2 apresentou um índice de dureza de 75,4 em média e a formulação F D3 de 75,7 em média e com desvio padrão de 0,5.

A F D3 apresentou um comportamento mais rígido devido à presença de insaturações para concentração de 3% de fotoiniciador (Darocur 1173).

Não se observou alterações na dureza do material com 7 minutos de cura.

A existência de insaturações promove uma cura rápida após a formação de reticulações. A densidade de reticulações se caracteriza por apresentar volumes livres intermoleculares entre as cadeias dando ao material maior flexibilidade e

causando uma diminuição no índice de dureza, o que explica os valores obtidos para F D1 e F D2.

Após o tempo de cura, a formulação F D3 apresentou um índice de dureza maior que as outras três, devido ao maior empacotamento (rigidez), aumentando assim a densidade de reticulação, de suas cadeias, ou seja, apresentando menores espaços intermoleculares entre as reticulações.

Ainda, F D3 com concentração de 3 % de Darocur 1173 apresentaram menores irregularidades na superfície da lente e uma cura heterogênea do material.

Pela **tabela 5**, observa-se que formulação FD 3 com dureza de 75,7 e desvio padrão de 0,05, configura-se em uma boa alternativa em conjunto com as demais propriedades.

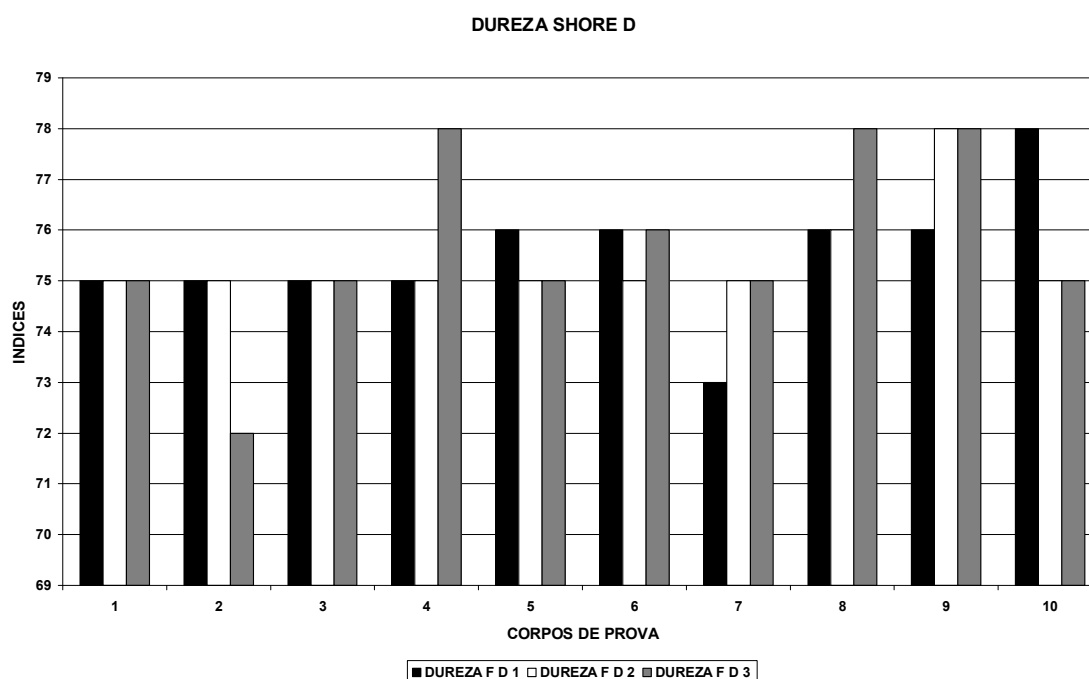


Figura 34-Valores da Dureza shore D.

Tabela 5-Valores do Índice de Dureza Shore D.

DUREZA SHORE D			
Corpos de Prova	F D1	F D2	F D3
1	75	75	75
2	75	75	72
3	75	75	75
4	75	75	78
5	76	75	75
6	76	75	76
7	73	75	75
8	76	76	78
9	76	78	78
10	78	75	75
MÉDIA	75,5	75,4	75,7
MÉDIA GERAL	75,5		
DESVIO PADRÃO	0,05		

4.2-Resultados da Resistência ao Impacto

Uma das principais vantagens que os materiais poliméricos apresentam é a sua resistência ao impacto oferecido em relação aos materiais clássicos utilizados como lentes oftálmicas, como o vidro. Pelo fato que o vidro pode causar danos aos olhos dos usuários, quando em uso, ao se fragmentar pode oferecer riscos **LEON (2002)**.

Para a medição desta propriedade foi utilizado o método Izod sem a utilização de cunha (Rasgo).

.Foram obtidos valores compatíveis **(Figura 35)** para utilização em materiais ópticos (lentes).

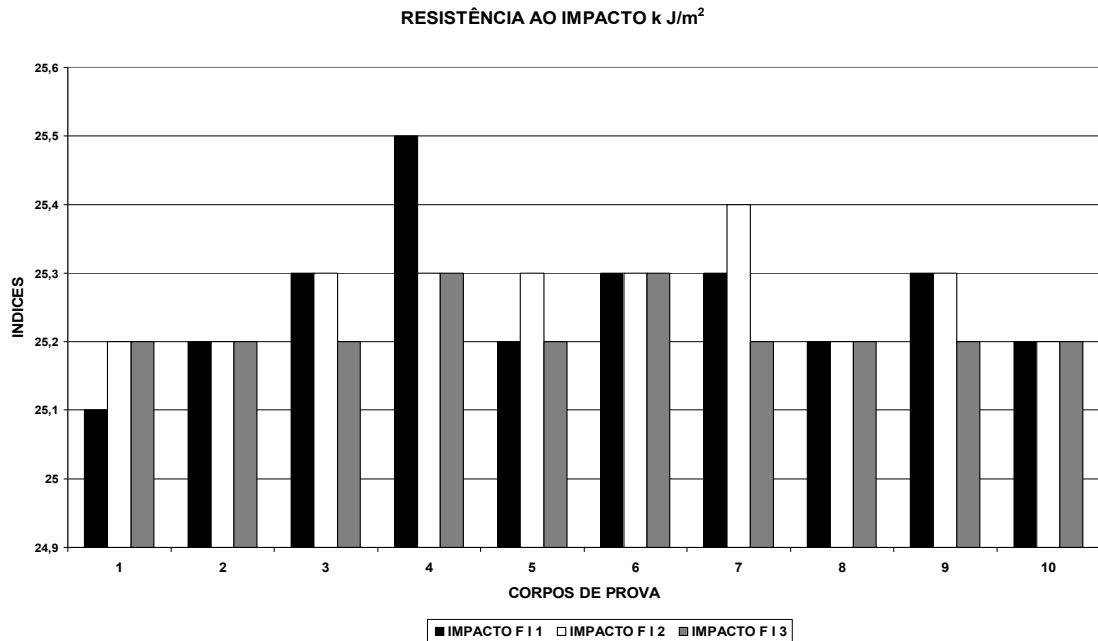


Figura 35-Resistência ao Impacto Izod.

Os valores obtidos da Resistência ao impacto (**tabela 6**), obtido apresentaram médias iguais para as três amostras.

Configura-se em uma boa alternativa as formulações FI 1, FI 2 e FI 3 com valores de resistência ao impacto de 25,2 kJ de 75,7 kJ/ m² e desvio padrão de 0,07.

Tabela 6- Valores da Resistência Izod.

Corpos de Prova	Resistência ao Impacto		
	F I1	F I2	F I3
1	25,1	25,2	25,2
2	25,2	25,2	25,2
3	25,3	25,3	25,2
4	25,5	25,3	25,3
5	25,2	25,3	25,2
6	25,3	25,3	25,3
7	25,3	25,4	25,2
8	25,2	25,2	25,2
9	25,3	25,3	25,2
10	25,2	25,2	25,2
MÉDIA	25,2	25,2	25,22
MÉDIA GERAL	25,2		
DESVIO PADRÃO	0,07		

4.3-Resultados do Índice de Refração

Existe uma relação direta entre o índice de refração, a espessura e o peso da lente.

As lentes que utilizam materiais minerais (vidro ou cristal óptico), quanto maior o índice de refração, mais espessa e mais pesada ficará a lente.

No caso de materiais poliméricos, quanto maior o índice de refração, mais fina e leve ficará a lente. **LABORATÓRIO ÓTICO, (2006).**

Os valores ideais para utilização em materiais ópticos devem estar acima de 1,50. **LEON (2002).**

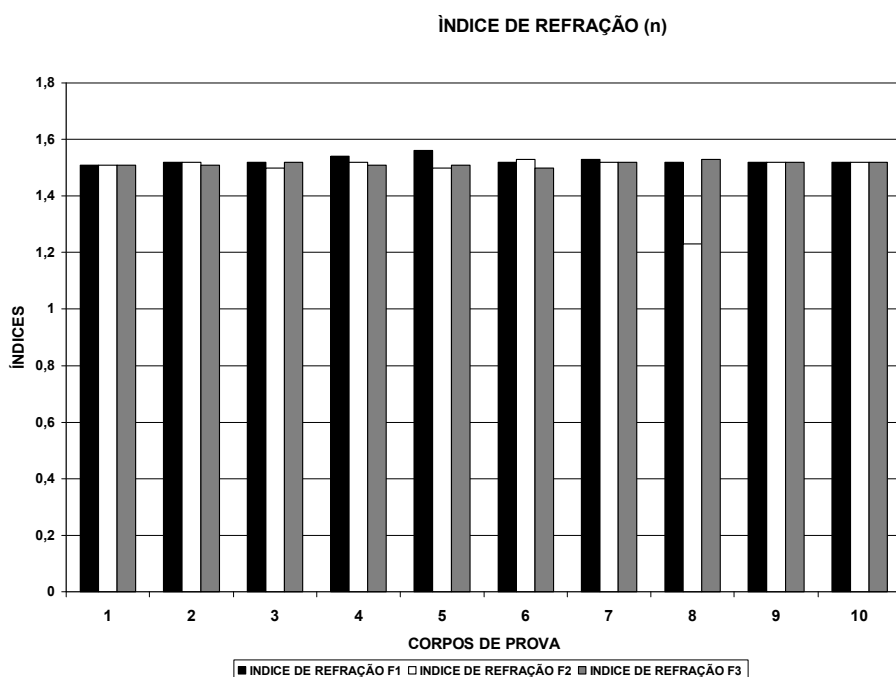


Figura 36-Valores do Índice de Refração.

No trabalho de **Lucente (2005)**, foram obtidos valores do índice de refração entre 152 a 153.

Os valores das amostras do índice de refração para este estudo estão listados na **tabela 7**, apresentados médias iguais a 1,52 com desvio padrão de 0,05, o que configuram em uma boa alternativa as formulações F 1 , F 2 e F3, visto que as três amostras apresentaram o mesmo valor médio.

Tabela 7-Valores do Índice de Refração.

Corpos de Prova	INDICE DE REFRAÇÃO		
	F1	F2	F3
1	1,52	1,52	1,52
2	1,52	1,52	1,52
3	1,52	1,5	1,52
4	1,52	1,52	1,52
5	1,52	1,5	1,52
6	1,52	1,53	1,52
7	1,53	1,52	1,52
8	1,52	1,23	1,53
9	1,52	1,52	1,52
10	1,52	1,52	1,52
MÉDIA	1,52	1,52	1,52
MÉDIA GERAL	1,52	1,52	1,52
DESVIO PADRÃO	0,05		

4.4-Resultados do Número de Abbe

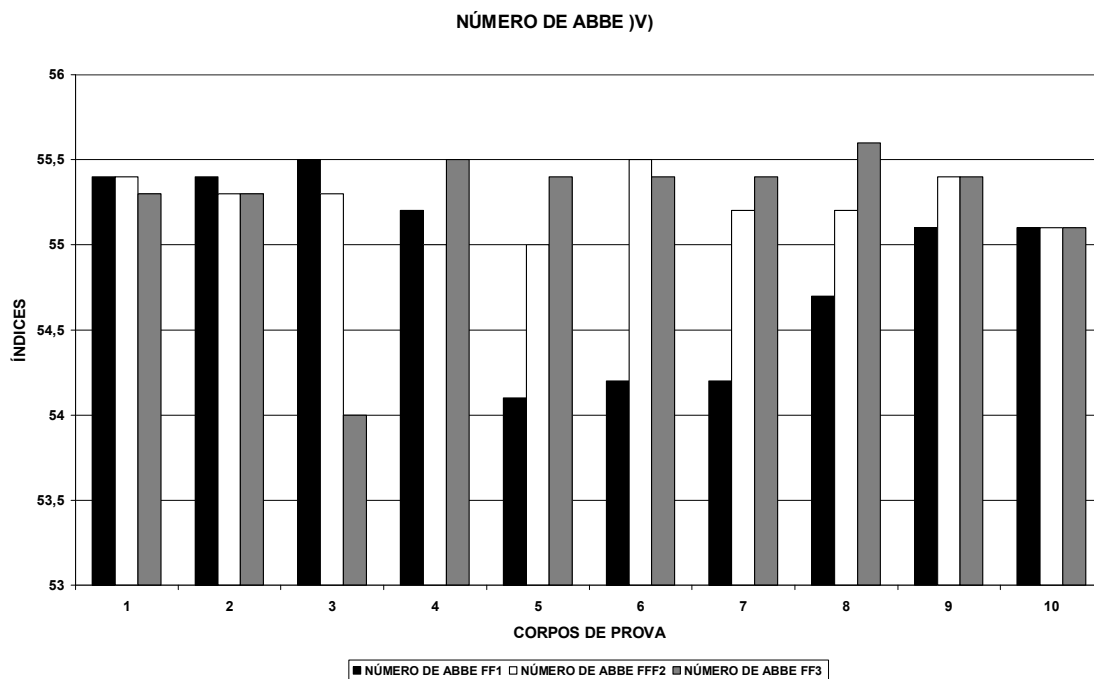


Figura 37-Valores do Número de Abbe.

O número de abbe é uma medida da dispersão cromática de materiais ópticos **LEON, 2002**.

O valor ideal do número de Abbe (**tabela 8**) para se evitar esses efeitos prismáticos deve estar acima de 40, valor necessário para se evitar a separação das cores.

Para valores de dureza acima de 75 unidades. O número de Abbe deve estar acima de 50.

Os valores obtidos foram FAB 1 de 54,8, FAB 2 de 55,2 e FAB 3 de 55,2 em média.

Tabela 8-Valores do Número de Abbe.

Corpos de Prova	NÚMERO DE ABBE		
	FAB 1	FAB 2	FAB 3
1	55,4	55,4	55,3
2	55,4	55,3	55,3
3	55,5	55,3	54
4	55,2	55	55,5
5	54,1	55	55,4
6	54,2	55,5	55,4
7	54,2	55,2	55,4
8	54,7	55,2	55,6
9	55,1	55,4	55,4
10	55,1	55,1	55,1
MÉDIA	54,8	55,2	55,2
MÉDIA GERAL	55,1		
DESVIO PADRÃO	0,4		

No trabalho de **LEON (2002)**, para as lentes com índice de dureza maiores que 75 unidades foram obtidas número de Abbe acima de 50 unidades.

Neste estudo (**tabela 8**) foram obtidos valores de valores médios de 55,1 com desvio padrão de 0,4.

Para o número de Abbe, configura-se em um boa alternativa as formulações FAB 2 e FAB 3 com valores de 55,2.

4.5-Resultados da Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (DPC)

A fotopolimerização de sistemas multifuncionais resulta em redes altamente reticuladas e em um fenômeno particular chamado de autoaceleração,

bem como, por causa da conversão incompleta dos grupos funcionais e da reatividade desigual dos grupos pendentes.

A alta taxa de polimerização gerada resultando em um grande efeito exotérmico podendo alterar as propriedades finais do material obtido, no caso da formulação utilizada como resinas para o uso em lentes oftálmicas **LECAMP (1999)**.

O conhecimento da evolução do calor gerado durante a polimerização é importante ao se estudar os efeitos que a entalpia causa nos materiais e também ao quantificá-la, pode servir de alternativa quando da escolha do perfil do sistema fotoiniciador, escolhendo assim o melhor que se adaptem as necessidades da formulação.

A taxa de polimerização radicalar que envolve sistemas altamente viscosos alcança seu valor máximo entre 10 e 40% de conversão.

A diminuição da taxa de polimerização (R_p) pode ser ocasionada pelos seguintes fatores: diminuição da concentração do monômero, dificuldades na difusão do monômero com o meio reticulado, mobilidade reduzida das duplas ligações pendentes que não reagiram e eficiência da diminuição da dissociação do fotoiniciador em meio viscoso (efeito de gaiola).

As análises de fotocalorimetria (DPC) mostram que as formulações apresentam dois picos entálpicos:

- Um primeiro pico expressa a evolução da polimerização em função do tempo
 - Um segundo pico, que resulta de efeitos da difusão do sistema
- ANDRZEJEWSKA (2001)**.

É na etapa de iniciação que a maioria dos radicais livres são formados e que vão crescer dando origem à formação das moléculas de polímero. Portanto, é uma etapa muito importante do processo, pois será determinante na quantidade de radicais livres gerados e conseqüentemente das moléculas que formarão as cadeias poliméricas, refletindo no peso molecular médio do polímero.

Pelo valor do coeficiente de extinção molar (ϵ) do fotoiniciador, é possível avaliar o rendimento quântico (ω) e conseqüentemente, a quantidade de radicais livres que o fotoiniciador poderá gerar para cada formulação. Quanto menor o

comprimento de onda, maior será a energia transferida para o agente iniciador (fotoiniciador).

Neste processo é necessário ajustar o comprimento de onda de trabalho da fonte de irradiação com o comprimento de onda do fotoiniciador, para que o processo seja produtivo, isto é gerando uma maior quantidade de radicais livres **PAPPAS (2002)**.

O Darocur® 1173 apresenta o maior coeficiente de extinção entre os seis fotoiniciadores estudados e em consequência o seu rendimento quântico será maior, também refletindo na entalpia e na conversão do sistema.

Quanto maior a taxa de iniciação, maior a quantidade de radicais livres presentes no meio reacional o que significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômeros.

Existindo uma grande quantidade de radicais competindo pelos monômeros, então as moléculas de monômeros disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e, conseqüentemente, o peso molecular do polímero será menor.

Os fatores que influenciam a taxa de iniciação são: concentração de fotoiniciador, intensidade de radiação e temperatura.

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero resultando no aumento do comprimento da cadeia do radical livre.

A taxa de propagação será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero. A reação de propagação consiste na reação de um monômero com um radical livre e, portanto, dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

A fotocalorimetria diferencial de varredura (DPC) é utilizada na fotopolimerização e fotoreticulação de materiais sensíveis a luz. A natureza exotérmica dessas reações permite o estudo da cinética em tempo real medindo a consequente natureza térmica do sistema.

Quando se consegue descobrir qual a natureza e os perfis térmicos do sistema, de forma que o calor desprendido pode ser relacionado com a conversão da formação de monômero em polímero.

Esta técnica apresenta a vantagem de fornecer grande quantidade de informação, utilizando uma quantidade muito pequena de amostra.

Quando o sistema reacional gera uma grande variação de entalpia, pode-se ter dificuldade no controle da taxa de reação resultando em heterogeneidades, o que pode acarretar em problemas nas propriedades finais do material (lentes) obtido, como aparecimento de trincas e rachaduras.

Em outras palavras, o controle da evolução de calor da massa reacional pode ser aperfeiçoado obtendo materiais finais sem imperfeições.

O estudo da entalpia foi realizado estudando-se as misturas reacionais, utilizando-se o Fotocalorímetro diferencial de varredura (DPC) na presença de cada fotoiniciador, de forma individual.

Neste estudo a temperatura estudada foi de 100 °C, com o intuito de se quantificar o efeito da temperatura na evolução do calor e do desempenho dos fotoiniciadores em relação à entalpia e conseqüentemente a conversão do sistema **BRESLOW (1965)**.

Os fotoiniciadores sofrem homólise gerando radicais livres por decomposição fotoquímica. Esta etapa é composta por duas reações: geração do radical primário e em seguida a reação deste radical com uma molécula do monômero resultando na formação da cadeia polimérica composta de uma unidade monomérica.

A velocidade de decomposição do fotoiniciador apresenta uma cinética de primeira ordem. Ou seja, todos os radicais gerados são utilizados para formar o primeiro radical gerado por reação com um oligômero ou monômero, entretanto apenas parte dos radicais é aproveitada. Como no caso aqui estudado, a fotopolimerização de monômeros e oligômeros não é um processo linear quando comparado a outros sistemas por conta da presença de radicais “aprisionados” no sistema (efeito Gaiola), devido ao aumento da viscosidade do meio.

Assim quanto maior é a resistência que o meio oferece para difusão dos radicais formados, maior a probabilidade de que eles se combinem ou participem de reações paralelas que não resultem em propagação. As várias espécies moleculares, em meio à reticulação, tendem a formar uma célula que inibe a difusão de radicais para fora dela. Como resultado, apenas uma parcela dos radicais gerados conseguem escapar para iniciar novas cadeias com velocidade que dependem do seu coeficiente de difusão.

O efeito gel, ou autoaceleração, estudado na polimerização linear, está relacionado ao aumento da viscosidade do meio reacional quando a conversão do monômero atinge entre 10 a 40%. Já na polimerização reticulada, o efeito gel acontece já no início da polimerização, próximo a 2% de conversão. A mobilidade das cadeias em propagação é altamente reduzida pela viscosidade ou densidade de reticulação, de forma que a terminação cai drasticamente, resultando em uma autoaceleração da polimerização.

As análises de fotocalorimetria diferencial de varredura (DPC) foram utilizadas para se analisar a entalpia e conversão das formulações para cada fotoiniciador utilizado e denominadas como L 1, L 2, L 3, L 4, L 5 e L 6 e a formulação constituída de Metil Metacrilato (MAM), 1,6 hehanodiol metacrilato (HDDMA), Ebecryl 3700 e Ebecryl 5129 e de forma individual os fotoiniciadores Irgacure 1300, Irgacure 819, Irgacure 2989, Irgacure 250, Irgacure 184 e Darocur 1173, respectivamente.

4.5.1-Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 1

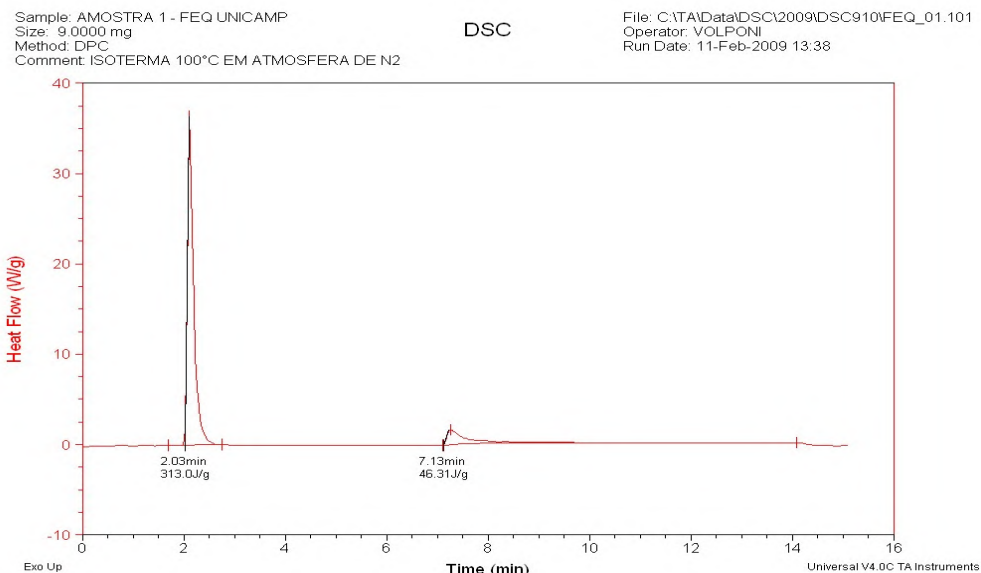


Figura 38-Termograma L 1 (Irgacure 1300)

Analisando o gráfico da **Figura 38**, a lente de formulação L 1, que contém o fotoiniciador Irgacure 1300, apresenta um alto primeiro pico (valor de 313 J/g).

Este primeiro pico mostra que a taxa de polimerização é alta (R_p máximo). No início da polimerização ocorre um aumento da viscosidade onde a reação passa a ser controlada por difusão.

A rede polimérica aprisiona os radicais, limitando a reação por dificuldades difusionais.

Em seguida, processos de difusão ocorrem com avanço do tempo, permitindo novas colisões entre radicais e instaurações, resultando no segundo pico entálpico de 46,3 J/g em 7,1 minutos.

4.5.2- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 2

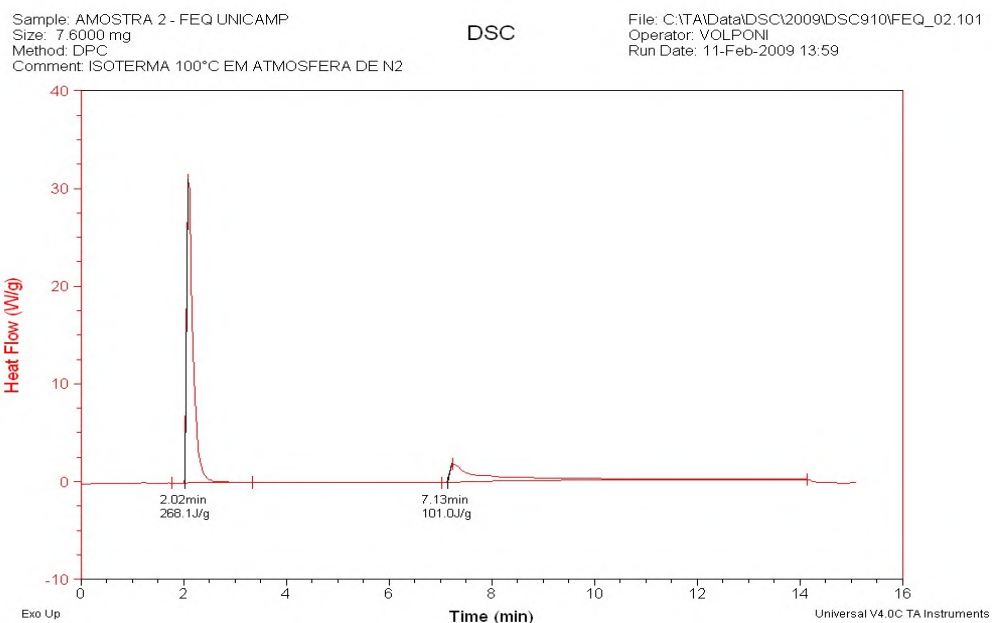


Figura 39-L 2 (Irgacure 2959).

A formulação L 2 que apresenta o Irgacure 2959 como fotoiniciador (**Figura 39**) apresenta um dos mais baixos coeficientes de extinção molar entre todos os fotoiniciadores usados.

Neste estudo, devido a sua faixa de absorção ser única (absorve comprimentos de onda de 276 nm).

O primeiro pico corresponde a um R_p máximo de 268,1 J/g e um segundo pico de 7,1 J/g devido aos efeitos de difusão.

4.5.3- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 3

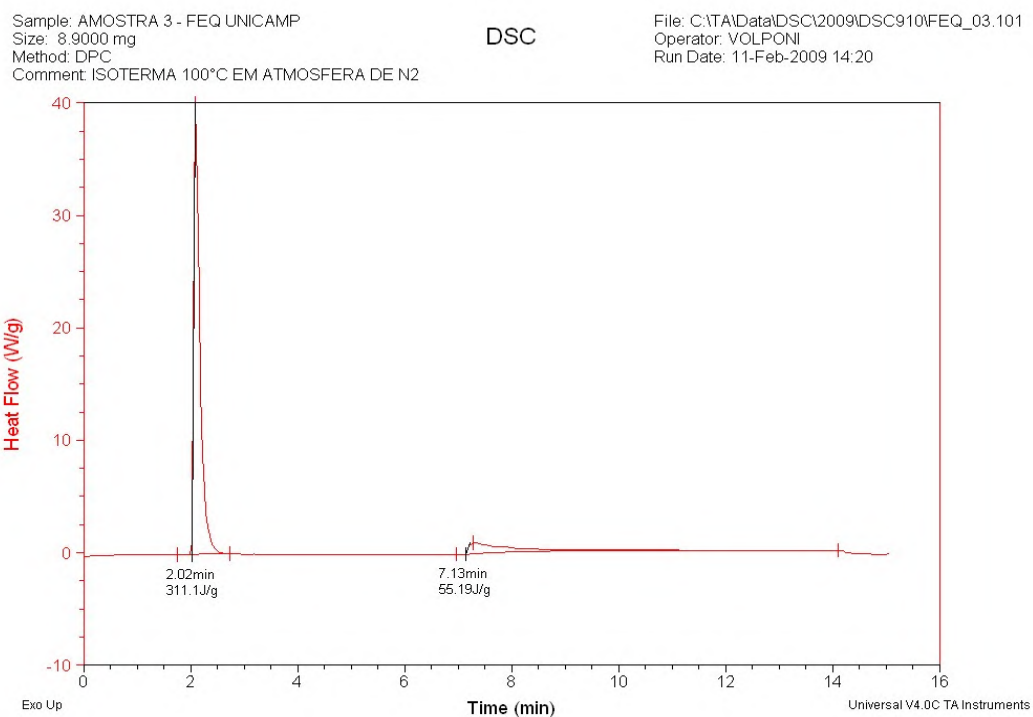


Figura 40-L3 (Irgacure 819).

Na formulação L 3 que corresponde ao fotoiniciador Irgacure 819, na **Figura 40** mostra um primeiro pico, correspondente a 311,1 J/g calor devido à taxa de polimerização R_p máxima e um segundo pico de 55,1 J/g devido ao efeito da difusão.

4.5.4- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 4

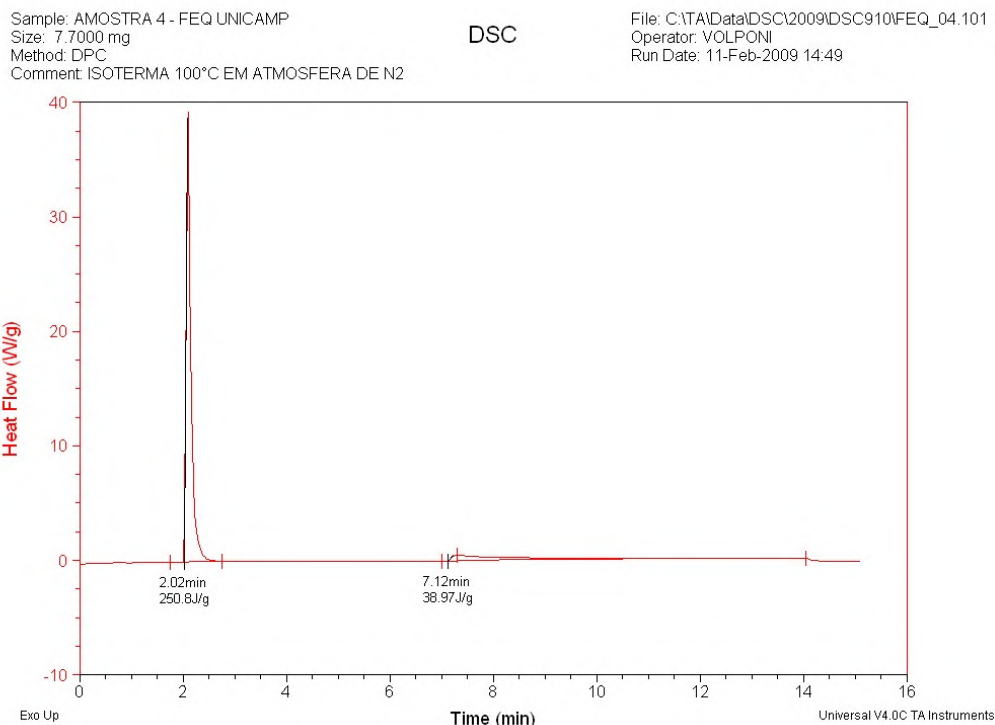


Figura 41- L 4 (Irgacure 250).

A **Figura 41** mostra a lente de formulação I 4, que corresponde ao Irgacure 250 é o fotoiniciador com menor coeficiente de extinção molar entre todos usados neste estudo, devido a sua faixa de absorção (comprimento de onda de 242 nm). Apresenta uma entalpia do primeiro pico de 250,8 J/g correspondente ao R_p máximo e representando.

Por volta de 2,0 minutos. Por volta de 7,1 minutos, por causa dos efeitos da difusão, na mesma curva é mostrado o segundo pico exotérmico de 38,9 J/g, por volta de 7,1 minutos.

4.5.5- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 5

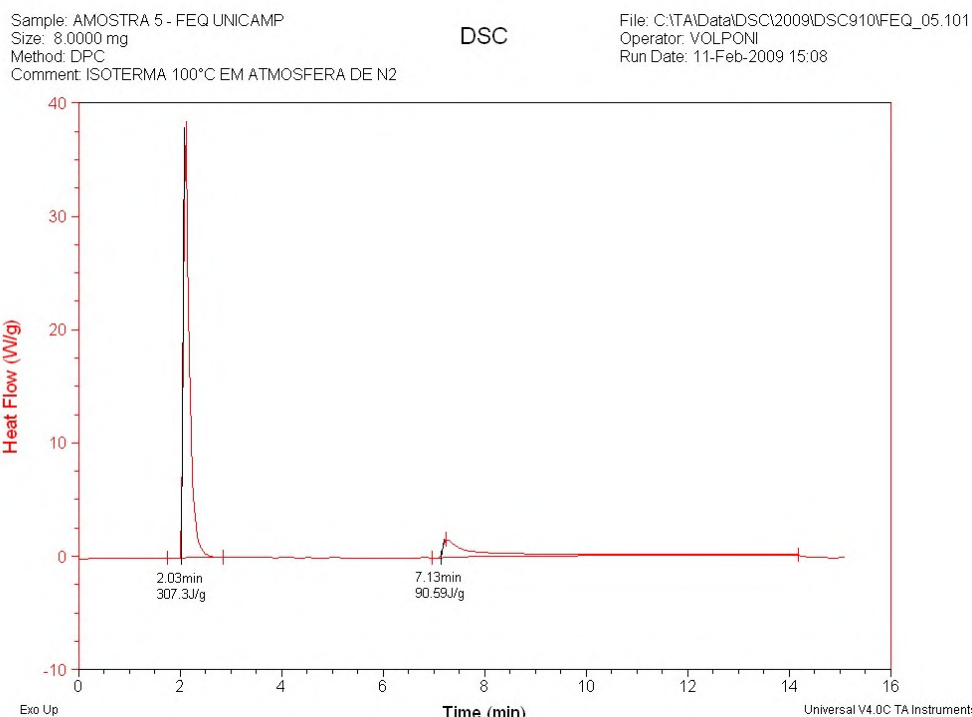


Figura 42- L 5 (Darocur 1173).

A análise de DPC para a formulação I 5 correspondendo ao fotoiniciador Darocur 1173, mostra um primeiro pico 307 J/g em 2,03 minutos e um segundo pico de 90,5 J/g em 7,1 minutos, relacionado aos efeitos da difusão (**Figura 42**).

4.5.6- Fotocalorimetria Diferencial de Varredura L 6

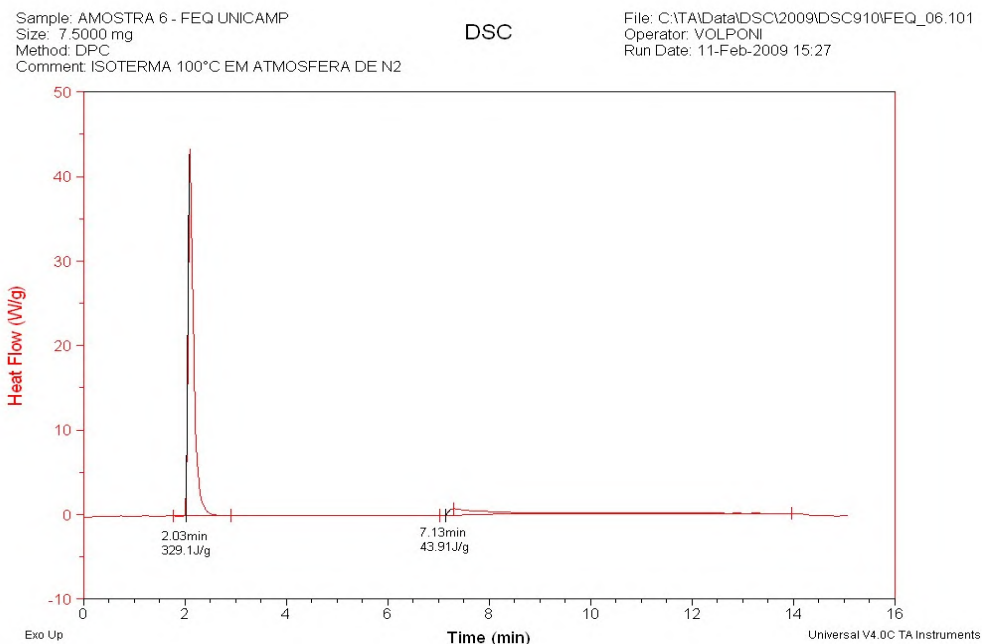


Figura 43-L 6 (Irgacure 184).

A **figura 43**, mostra a formulação L 6 que corresponde ao fotoiniciador Irgacure 184, que exibe um alto coeficiente de extinção molar resultando uma entalpia do primeiro pico exotérmico (329 J/g) correspondente ao R_p máximo ocorrendo em cerca de 2,0 minutos. Um segundo pico acontece por volta de 7,1 minutos com uma entalpia de 43,9 J/g,

4.6-Entalpia de polimerização total

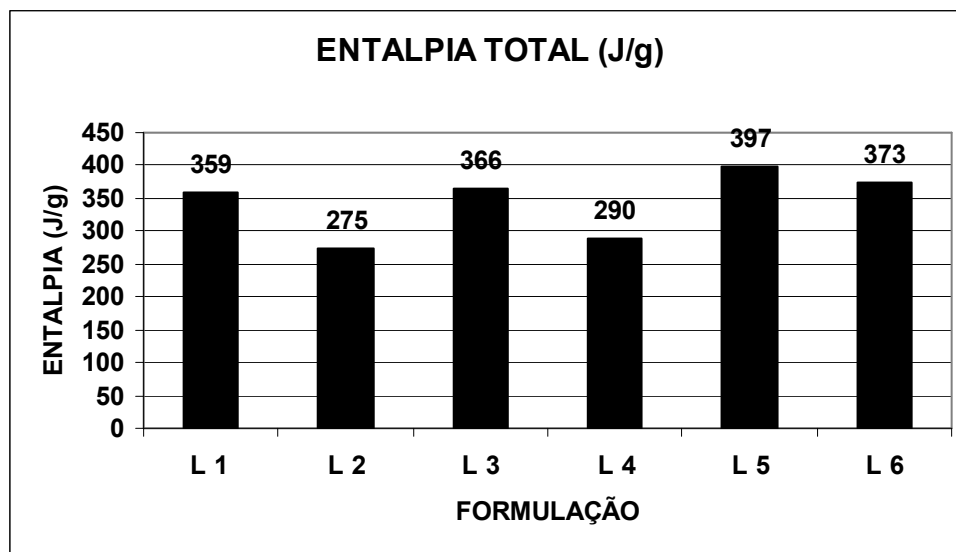


Figura 44-Entalpia total desenvolvida no processo de Fotopolimerização.

A **Figura 44** mostra o gráfico da entalpia da polimerização total, dada pela soma dos dois picos entálpicos obtidos por meio do DPC.

As maiores entalpias obtidas foram as formulações L 5 e L 6, respectivamente 397 para o Darocur 1173 e 373 J/g para o Irgacure 184, que são os fotoiniciadores que mais geraram radicais livres, que apresentam os maiores coeficientes de extinção molar, segundo os espectros de emissão de cada um.

4.6.1-Entalpia de polimerização do primeiro pico

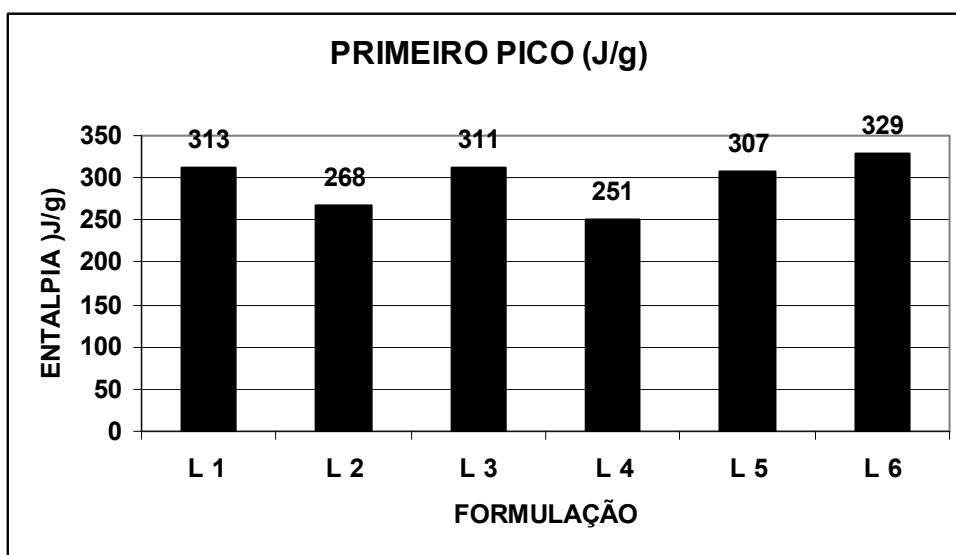


Figura 45-Entalpia do Primeiro Pico.

A **Figura 45** mostra a entalpia do primeiro pico do processo de polimerização.

As maiores entalpias observadas no primeiro pico foram das formulações obtidas para as a L 6, de 329 J/g. Isto se deve a alta geração de radicais pelo fotoiniciador. Irgacure 184.

4.6.2-Entalpia de Polimerização Segundo Pico

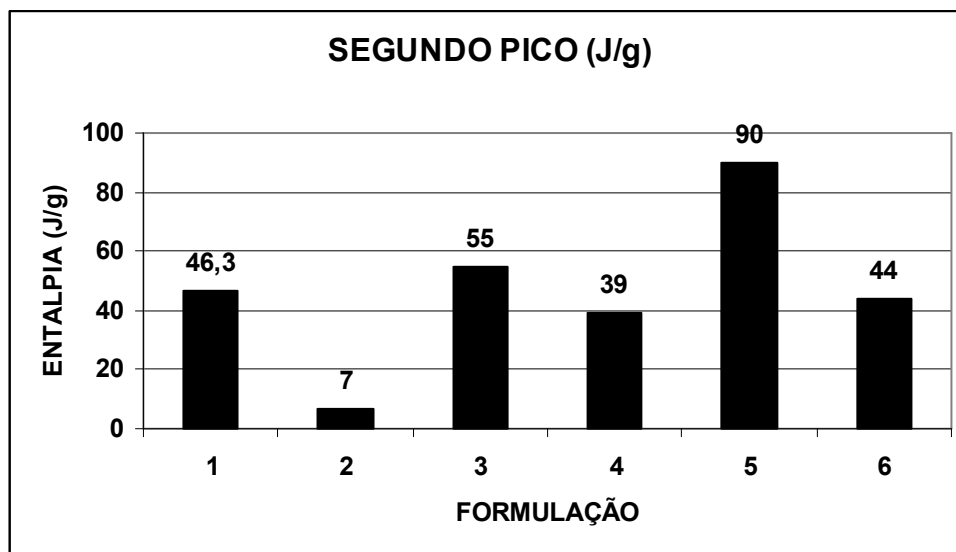


Figura 46-Entalpia do segundo Pico.

Na Figura 46, vemos que as maiores entalpias foram obtidas para o segundo pico que são relacionados ao efeito da difusão, foram as formulações das L 5 (90 J/g).

Estudos mais rigorosos devem ser conduzidos para investigar esta complexa interação de entalpia do primeiro pico e de segundo pico.

4.7-Conversão

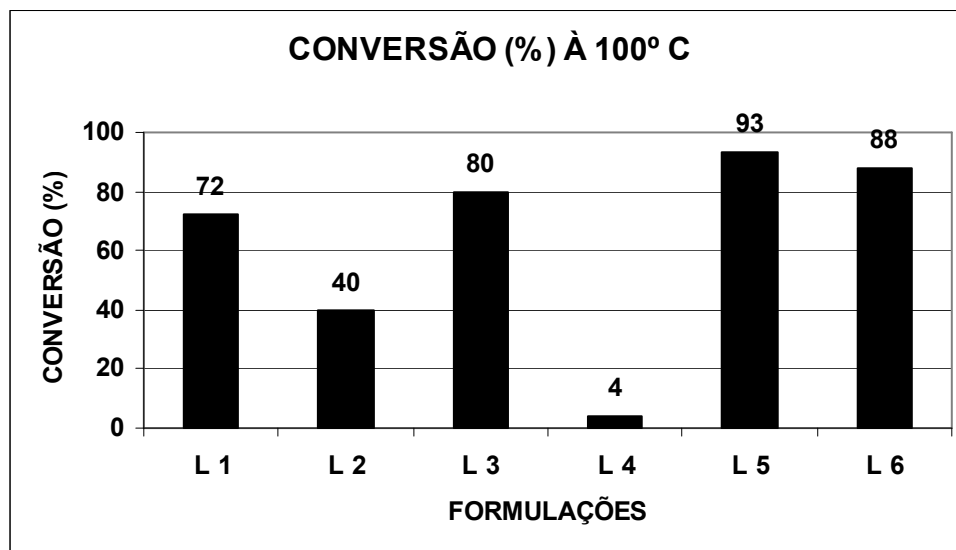


Figura 47-Valores da conversão (%) do sistema.

Tabela 9-Valores da conversão (%) á 100°C.

Fotoiniciador	Conversão (%) a temperatura 100 °C	Tempo (s)
L 1	72	125
L 2	40	126
L 3	81	125
L 4	4	126
L 5	93	124
L 6	88	124

A conversão de um sistema polimérico depende de fatores, como, faixa de absorção da luz pelo fotoiniciador, espectro de emissão da fonte de radiação, temperatura, reatividade das insaturações, e da taxa de intensidade de irradiação.

Na **tabela 9** são apresentados os valores da conversão do sistema á 100° C com o tempo médio de 125 s. Para a formulação L 6 que compreende o fotoiniciador Irgacure 184, foi obtido o valor de conversão de 88 %.

Para a formulação F5 compreendendo o fotoiniciador Darocur 1173 foi obtido uma conversão de 93 %, para a formulação L3 que compreende o fotoiniciador Irgacure 819 um valor de 81 %, e para a formulação L 1 que compreende o fotoiniciador Irgacure 1300 foi obtido uma conversão de 72 % de conversão do sistema.

Estes fotoiniciadores apresentam um maior coeficiente de extinção molar, o que fica evidenciado quando se analisa os espectros de absorção dos mesmos. Esta explicação também vale para aqueles fotoiniciadores que apresentam apenas uma banda de absorção, no caso das formulações L 2 e L 4 compreendendo os fotoiniciadores Irgacure 250 obtendo-se 4 % e Irgacure 2959 obtendo-se 40.

Relacionando-se os valores da entalpia e da conversão obtidas, os valores obtidos para L 5 e L 6.

Apresentam alta conversão e se configuram em uma boa alternativa para a utilização em lentes oftálmicas. Os valores encontrados para a conversão deste estudo foram encontrados em outros estudos **LEON (2002)**.

4.8-Resultados da Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Foram analisadas as amostras que compõe a formulação constituída pelos seguintes monômeros e oligômeros selecionados para este estudo: Metil metacrilato (MAM), 1,6 Hehanodiol Metacrilato (HDDMA), Ebecryl 3700 e Ebecryl 5129 de modo a determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), determinando assim a transição dos dois picos observados na Fotocalorimetria (DPC) com o objetivo de avaliar o grau de cura.

São apresentadas as curvas que compreendem o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (" E'' ") e o tan delta (E''/E') das amostras **PAIVA (2006)**.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma propriedade muito importante na caracterização de materiais poliméricos. A T_g é a propriedade do material em que se pode obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado "maleável", sem ocorrência de uma mudança estrutural.

A T_g será maior à medida que aumentam as forças intermoleculares secundárias e também a rigidez da cadeia polimérica.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) permite a obtenção de vários parâmetros, sendo um deles a relação entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, denominado tan delta ($\tan \delta$), cujo valor máximo é atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g).

As curvas das análises de DMA (**Figuras 48, 49 e 50**) investigam o comportamento viscoelástico característico dos polímeros, e das espécies presentes no sistema.

Uma fração do material flui (deforma permanentemente) com um estímulo mecânico e a outra parte do material resiste à deformação.

O DMA mede quanto o material resiste à deformação (E' módulo de armazenamento) e quanto o material se dispersa na forma de calor (E'' módulo de perda). O tan delta ($\tan \delta$ é a razão matemática E''/E' , ou seja, tan delta é conhecido como "coeficiente de deformabilidade do material", ou seja, a tendência que um material tem ao se deformar ou resistir à deformação em uma determinada temperatura.

A análise de DMA gera três sinais para o material em estudo, E' , E'' e tan delta. O primeiro trata da resistência a deformação e esta resistência é simultânea a aplicação do estímulo mecânico (não está defasada no tempo em relação ao esforço, portanto podemos dizer que está em fase).

O segundo sinal trata da tendência que o material tem ao se deformar, esta deformação é lenta e dizemos que está fora de fase em relação do estímulo mecânico, ou seja, atrasada, Portanto observamos os fenômenos de E' acontecerem antecipadamente aos fenômenos de E'' .

Como a transição de delta (tan delta) é a relação matemática entre E' e E'' ($\tan \delta = E''/E'$) fica evidente que o terceiro sinal não estará em fase nem com E' e nem com E'' .

Primeiro fato: As amostras possuem exatamente a mesma formulação, mas não foram polimerizados da mesma maneira.

Segundo fato: O sistema apresenta diferentes graus de cura influenciando o valor da T_g . Diferentes graus de cura podem ser o suficiente para afirmar que de fato dos valores das T_g s serem distintos servindo de evidência disto.

Os valores da Tg das etapas segundo o Tan delta das três amostras são muito parecidos (em torno de 0,45), o que indica um comportamento mecânico muito parecido em se tratando de amostras de mesma formulação.

Observa-se que o valor máximo (o valor de tan delta no pico) para cada um das três amostras do material não é o mesmo, a primeira etapa (F Tg 1) ocorre em torno de 83,6 °C (**Figura 48**), do segundo (F Tg 2) em torno de 90,7 °C (**Figura 49**) e do terceiro (F Tg 3) em torno de 63,1 °C (**Figura 50**)

Pode-se afirmar que a cura da primeira irradiação foi incompleta. Seria necessária uma dose extra de irradiação capaz de finalizar o processo de cura. Lembrando que os processos de cura envolvem reações cruzadas (reticulações) gerando cadeias poliméricas reticuladas - quanto maior for à cura, maior será a densidade de reticulações.

As ligações cruzadas aumentam a dureza e a rigidez de um polímero e diminuem o seu alongamento. Ou seja, quanto maior a densidade de reticulações, maior será rigidez do material polimérico, menor será a mobilidade de suas cadeias e, mais alto será o valor da temperatura da transição vítrea (Tg).

A Tg da terceira etapa sofreu o mesmo processo de cura que a primeira etapa; era de se imaginar que a Tg dessa amostra fosse, no mínimo, igual à do primeiro material.

Era de se esperar que ele tivesse pelo menos o mesmo valor de Tg que da segunda etapa. Entretanto, após a terceira etapa o material apresentou o menor valor de Tg das três amostras.

A terceira etapa foi submetida por 30 minutos a uma temperatura 80 °C. É comum que temperaturas elevadas sejam usadas para terminar o processo de cura em materiais que não tenham tido uma cura completa em um primeiro processo de cura, mesmo que a cura inicialmente seja fotoiniciada. Muitas vezes, temperatura elevada pode ser um fator que auxilia a cura ou na pós-cura dos polímeros. A amostra sofreu cura e pós-cura, a temperatura uma excessiva (estes 30 minutos a 80 °C) pode ter agido de maneira contrária ao esperado.

O excesso de temperatura após um material atingir sua cura total ou máxima pode causar degradação do polímero e a ruptura das ligações cruzadas, diminuindo o tamanho das cadeias poliméricas, o grau de reticulação do material e a diminuição de propriedades mecânicas como dureza e rigidez, aumenta a

mobilidade das cadeias e diminuindo o valor da temperatura de Tg do material **MURAYAMA (1990)**.

Em geral, polímeros saturados apresentam uma baixa estabilidade térmica, sendo que muitos estão susceptíveis à degradação térmica.

O início do processo de degradação térmica é detectado pela redução na massa molecular, provocada pela cisão das ligações da cadeia principal do polímero ou perda de grupos laterais, gerando a formação de radicais livres causando uma instabilidade na macromolécula. Como consequência, a instabilidade gerada, causa a fragmentação do polímero e subsequente perda de massa, sob a forma de produtos voláteis. A redução na massa molecular do polímero, provocada pela degradação térmica, por menor que seja seus efeitos, acarretará em uma alteração no desempenho mecânico do polímero. Assim, o estudo do processo de degradação térmica de polímeros tem permitindo avaliar o limite de sua estabilidade térmica, bem como, determinar a influência e uso de estabilizantes térmicos apropriados para minimizar os efeitos degradativos durante o processamento ou mesmo durante o uso **SOUZA (2000)**.

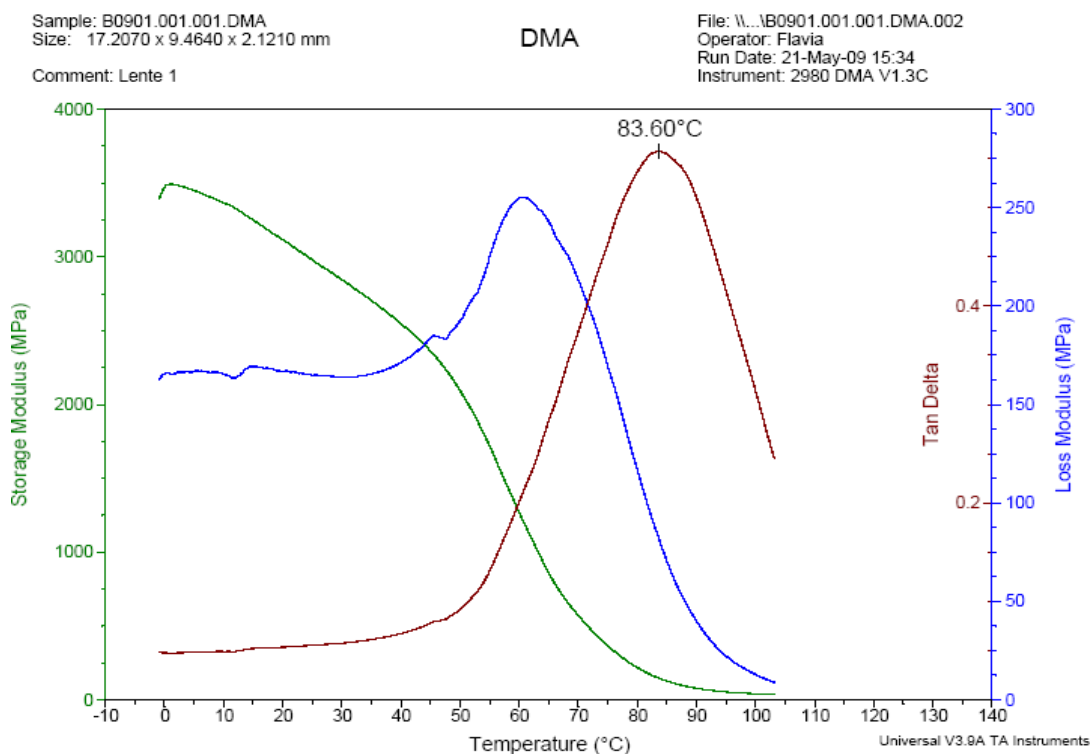


Figura 48-Temperatura de transição vítrea (F Tg 1) etapa 1, amostra curada após o tempo de escuro, sem segunda irradiação mantida protegida da luz, calor e umidade na geladeira.

Na **Figura 48** é mostrada a Tg no valor de 83,6° C, da amostra curada após o tempo de escuro, sem segunda irradiação que foi mantida protegida da luz, calor e umidade na geladeira, mostrando uma cura incompleta.

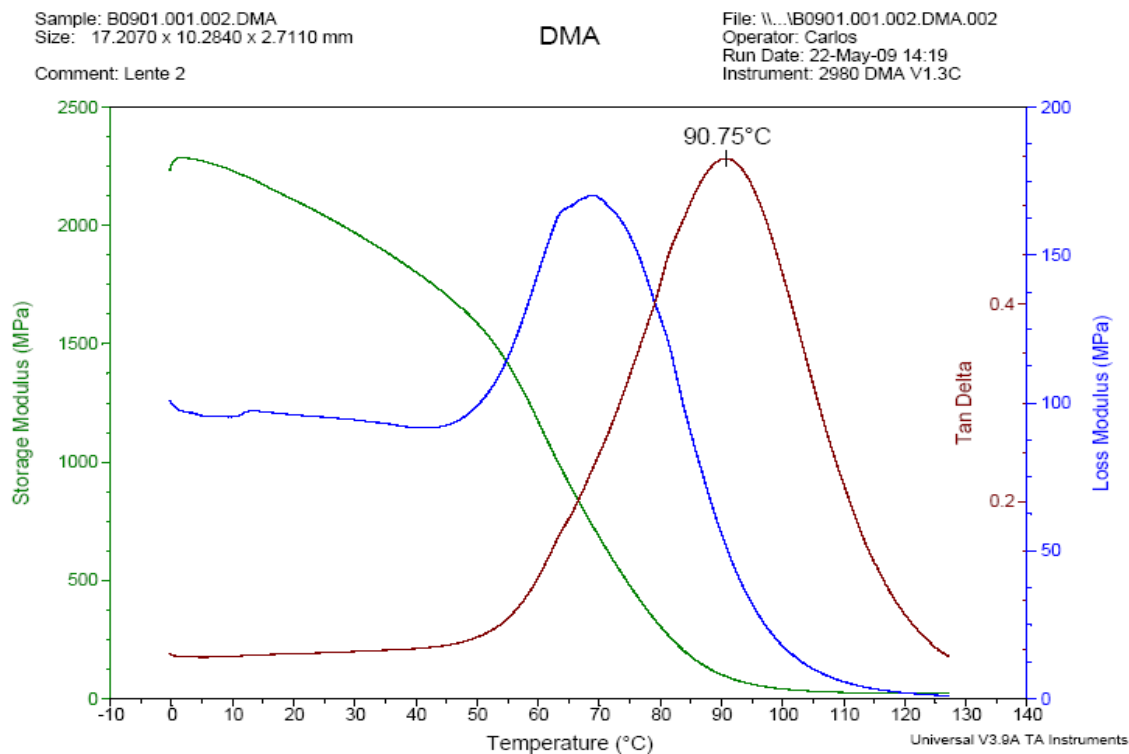


Figura 49-Temperatura de transição vítrea (F Tg 2), O segunda etapa, a amostra depois de curada com pós cura.

A **Figura 49** mostra a Tg no valor de 90,75°C da amostra depois de com a pós cura.

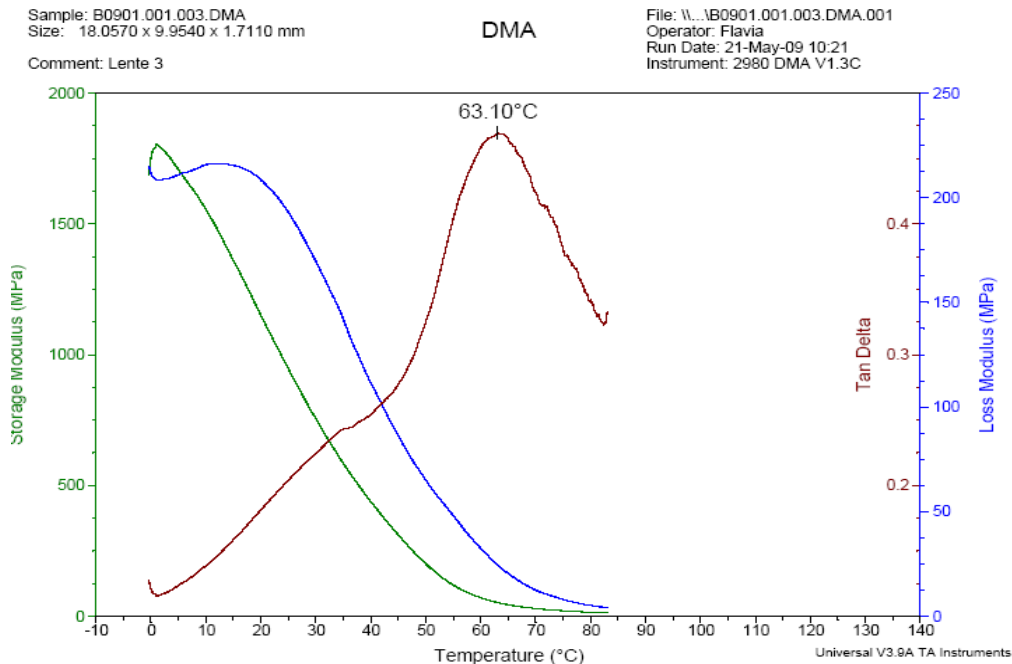


Figura 50-Temperatura de transição vítrea (F Tg 3), amostra curada mantida a 80° C por meia hora.

A **Figura 50** – mostra a mostra curada foi mantida a mantida a 80 C por meia hora.

4.9-Resultados da Temperatura de Amolecimento (TA)

Para a determinação da temperatura de amolecimento (TA), a formulação contendo: Metil metacrilato (MAM). 1,6 Hexanediol metacrilato (HDDMA). Ebecryl 3700 e Ebecryl 5129 na presença de Darocur 1173 como fotoiniciador de melhor desempenho quanto à conversão, utilizando a calorimetria diferencial de varredura (DSC) com rampa de aquecimento de 2° C /minuto em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). A temperatura de estudo foi de 100 ° C, segundo a norma ASTM D3418 - 08

A determinação da temperatura de amolecimento (TA) é de fundamental importância ao se caracterizar materiais poliméricos.

Através do conhecimento do valor da TA, sabe-se mais sobre as condições de pós-processamento, como operações de corte e de tratamentos superficiais, onde é necessário o aquecimento das mesmas, sem provocar modificações das suas características.

A temperatura de amolecimento é a referência dos efeitos das mudanças na estrutura polimérica provocadas pelo aquecimento e avaliando o desempenho das lentes. Para se explicar este desempenho pode-se avaliar os seguintes fatos: concentração de insaturações e a dureza (rigidez). **LUCENTE (2005)**.

Para o sistema estudado para a obtenção de lentes, que apresentam dureza maior ou igual a 75 unidades, as lentes mantiveram comportamento rígido, resistindo a temperaturas maiores que 215 °C, no trabalho de **LEON (2002)**, obteve uma temperatura de amolecimento que variou de 200° c a 300 ° C na polimerização do CR 39. **(Figura 51)**.

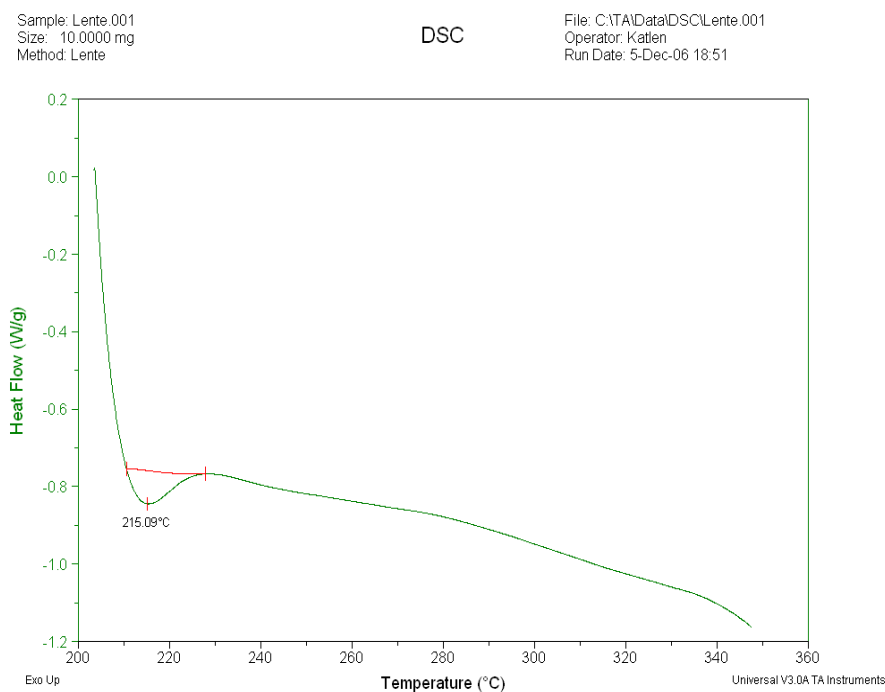


Figura 51-Temperatura de Amolecimento da amostra F (TA).

Capítulo V

5-Conclusões

As lentes obtidas a partir das formulações estudadas apresentam cura rápida e eficiente no período de 7 minutos de irradiação UV, o que resulta em um dos objetivos deste trabalho, ou seja, a diminuição do período de cura, podendo ser submetidas a um ciclo de pós-cura resultando no aumento da conversão e da densidade das reticulações.

As análises de dureza Shore das amostras que serão utilizadas como lentes, apresentaram índice de dureza acima de 75 Shore D, e desvio padrão de 1,30. A amostra de maior dureza apresentou uma dureza de 75,7 unidades, suficiente para aplicação em lente oftálmica. Configura-se em uma boa alternativa a formulação FD 3 com dureza de 75,7.

A análise da resistência ao impacto das lentes mostrou que a amostra que servirá como lente número FI 2, apresentou a maior resistência ao impacto de 25,27 kJ/ m² com um desvio padrão de 0,07.

Configura-se em uma boa alternativa a formulação FI 1, FI 2 e FI 3 com resistência ao impacto de 25,2 kJ de 75,7 kJ/ m² e desvio padrão de 0,07.

Os índices de refração e o número de Abbe obtidos neste trabalho variaram entre 1,48 a 1,52 para um desvio padrão de 0,02 e de 54,59 a 55,30, respectivamente para um desvio padrão de 0,48 são bons valores para a fabricação de lentes mais leves e de espessura fina, mesmo para lentes que necessitem de altas dioptrias.

Para o número de Abbe, configura-se em um boa alternativa as formulações FAB 2 e FAB 3 com valores de 55,2.

Os valores obtidos foram FAB 1 de 54,8, FAB 2 de 55,2 e FAB 3 de 55,2 em média.

Os valores das amostras do índice de refração apresentam médias iguais de 1,52 e desvio padrão de 0,05, o que configuram em uma boa alternativa as formulações F 1 , F 2 e F3.

As lentes obtidas aqui neste estudo apresentaram alta transparência e podem proteger os olhos contra os efeitos danosos da radiação ultravioleta, pois

possivelmente, a possível existência de fotoiniciadores residuais, mesmo em meio vítreo são os agentes responsáveis pela absorção da irradiação UV.

A temperatura de transição vítrea foi estudada para avaliar a transição do material de acordo com as três etapas de irradiação, todas indicando que houve uma cura incompleta do material. As três Tgs do material foram às seguintes: 83,60°C, 90,75°C e 63,10° C. O que demonstra uma cura incompleta do sistema.

A formulação estudada apresentou temperatura de amolecimento (TA) de resistência ao calor maior que 215 °C. O principal fator avaliado (TA) e que explica o fato da formulação apresentar uma alta temperatura de amolecimento, deve-se ao fato do maior o grau de cura (maior a quantidade de reticulações), resultando em uma maior dureza e maior resistência a impactos.

O estudo da formulação por fotocalorimetria diferencial de varredura (DPC) foi também utilizada na avaliação da entalpia e conversão, com a avaliação individual dos fotoiniciadores.

Para a formulação F 5 compreendendo o fotoiniciador Darocur 1173 foi obtido uma conversão de 93 %

Vemos que as maiores entalpias foram obtidas para o segundo pico que são relacionados ao efeito da difusão, foram as formulações das L 5 (90 J/g).

Estes resultados nos levam a concluir que dada a complexidade do processo de reticulação, onde à medida que o processo de reticulação progride o meio reacional sofre fortes modificações, restringindo a mobilidade das espécies reativas, assim sendo um esforço contínuo precisa ser feito para incrementar o conhecimento sobre os fenômenos envolvidos.

Não está no escopo deste trabalho esta tarefa, desafiadora e necessária. Contudo, os sistemas utilizados, reagentes, oligômeros, monômeros e fotoiniciadores, nos levaram a obtenção de lentes oftálmicas com propriedades desejadas, e de grande potencial para suprir deficientes visuais para pessoas de baixo poder aquisitivo e pessoas em geral, com lentes que podem ser fabricadas em poucos minutos, nas mais distantes e pobres regiões do Brasil.

Igualmente vemos que, do ponto de vista tecnológico, a pós cura deve ser estudada com o objetivo de melhorar e controlar as características dos materiais curados. Por meio da metodologia empregada neste estudo, as

propriedades estudadas foram coerentes e adequadas para uso como lentes oftálmicas, por apresentar excelentes propriedades ópticas, térmicas e mecânicas.

6-Propostas para trabalhos futuros

- Estudo de novas formulações visando à produção de lentes oftálmicas, caracterizando em relação às propriedades térmicas, mecânicas e ópticas;
- Estudo cinético com diversos fotoiniciadores e diferentes formulações com análise das taxas de conversão desses fotoiniciadores e tempo de fotocura;
- Utilização de um radiômetro para o estudo das formulações em relação à radiação incidente e absorvida;
- Estudo de outras técnicas de fotoquímica como fotodilatometria e fotoacústica;
- Utilizar métodos que possam utilizar simulação para determinar as propriedades dos materiais a se obter;
- Estudo mais aprofundado sobre o índice de amarelo;
- Estudo de monômeros e oligômeros que permitam o estudo integrado a sistemas de fotoiniciadores quantificando o efeito da entalpia envolvida;
- Melhoria do sistema de injeção da formulação; bem cômoda fonte de irradiação

7-Referências

- ACRILCOINA.** Disponível em. www.acrilcoina.com/Acrilico/acrilico.htm Acesso em 21 de OUTUBRO de 2009.
- AGUILA J. Z.; BITTENCOURT E.** Desenvolvimento de sistemas fotocuráveis a partir da utilização de modelos de predição por contribuição de grupos. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ALLEN, N. S. & RABEK, J. F.** - “New Trends in the Photochemistry of Polymers”, Elsevier Applied Science Publishers, London, (1985).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL,** ASTM D 1003, Philadelphia Standard Test Method for Index for Reflection of Transparent Organic Plastics, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL.** ASTM D 1640, Philadelphia Standards Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL.** ASTM D 2240- 95 Dureza Escala Shore “D”, 1993.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL** D256-05a Standard Test Methods for Determining the IZOD Pendulum Impact Resistance of Plastics
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL.** ASTM D3418 - 08 Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.2008.
- BAMFORD, V. H.** Chemical Kinetics, Elsevier Publications, New York, 1976.
- BILLMEYER F. W,** Textbook of polymer science, New York: Wiley-Interscience, 2^a.ed., 1971
- BELLOBONO, I. R.; OLIVA, C.; MORELLI, R.; SELLI, E.; PONTI, A.** Thermal decay of trapped radicals produced during the photopolymerization of diacrylate. J.Chemical. Society., Faraday Trans, n.86, p. 3273 - 3277, Junho 1990
- BENSON, S. W.; NORTH, A. M.** A simple dilatometric method of determining the rate constants of chain reactions. J.Chemical. Society, v. 81, pp. 1339-1345, 1959.
- BOWMAN, C. J.** Copolymerization and dark polymerization studies for Photopolymerization of novel acrylic monomers Polymer 48 (2007) 2014e2021
- CANEVAROLO V. S.** Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, Artliber, São Paulo, 2004.
- CASTANHO A. et al.** Por que a cura UV e EB? Progressos e desafios na virada do milênio. In: Congresso Internacional de Tintas, 6., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABRAFATI, 1999. p. 307-316.
- CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL-MECÂNICO.** Disponível em <http://www.cimm.com.br/>. Acesso em 25/10/2009.
- DUFOUR. P. et al.** Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for coatings, inks & paints – Markets and Curing Equipment, Vol.1, 306, SITA, London, 1991
- CHIU, W.Y; CARRAT, G. M.; SOONG, D. S.** A computer model for the gel effect

in free-radical polymerization. *Macromolecules*, v. 16, pp 348-357, 1983.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle 03.04.1997 Darocure 1173, p 1-4 Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle 03.04.1997 Darocure 1173, p 1-4 Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle Edition: 4.9.2001, Irgacure 184, p 1-3. Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle Edition: 20.3.2002, Irgacure 819, p 1-3. Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle Edition: 28.07.99, Irgacure 1300, p 1

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle Edition: 31.03.2003, Irgacure 250, p 1-3. Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Aditive imaging and Coating Additives Product Catalog, BU-ICA Basle Edition: 4.9.2001, Irgacure 2959, p 1-3. Disponível em www.ciba.com/pf/docMDMS.asp?itemnumber. Acesso em 25/10/2009.

CHIU W. Y.; GARRAT G. M. & SOONG D. S. - *Macromolecules*, **16**, p.348 (1983)

CRIVELLO, J. V; BRATSLAVSKY, S. A. Study of the Cationic Photopolymerization of multifunctional Propenyl Ether Monomers *Journal of Macromolecular Science, Part A, Volume 31, Issue 12, December 1994, pages 1927-1941.*

DDIETLIKER, R. K. *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks, and Paints"*, v.3, SITA Technology Ltd., London, 1991.

DRISCOLL, V. *Handbook of Optics*; McGraw Hill Inc.; New York (1978)

DP UNION. DISPONIVEL EM <http://www.dpunion.com.br/> Acesso em 25/10/2009.

DUSEK, K. Network formation involving polyfunctional polymer chains.in: septoRFT, editor, *polymers networks: Principals of their formation, structures and properties*:London:Blackie academic and professional.1998.p.64-92.

FEUTZFELDT, A. Quantity of Remaining Double Bonds of Diacetyl-containing Resins, *J. Dent Res.*, vol. 73, No. 2, pp. 511-515 (1994).

FOUASSIER, J.-P., *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring – Fundamentals and Applications*, Hanser-Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1995

FRANCO, C. M., pesquisa experimental sobre a polimerização via radical livre com iniciadores mono e difuncionais (F848p) Liliane Ferrareso Lona (orientador) Mestrado Faculdade de Engenharia Química 2006

HOECKER H.; SAEKI K.; - *Makromol. Chem.* 148, 107. (1971)

HONG W.; LEE Y. T.; GONG H., Thermal analysis of layer formation in a stepless rapid prototyping process, *Applied Thermal Engineering* v.24, 255–268, 2004.

INSTITUTO DE FISICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Disponível em <http://plato.if.usp.br/~fge0327n/notasdeaula/exp1refracao.pdf/> acesso em 25/10/2009.

KREVELEN, D.W. "Properties of Polymers – their correlation with chemical structures, their numerical estimation and prediction from additive group

contributions", Elsevier, Amsterdam (1990)

KLOOSTERBOER, J. G. BRESSERS, H. J. L. Evidence for two gel effects during the bulk polymerization of ethyl acrylate from DSC, Rayleigh and brilliant scattering. *Polymer Bulletin*. Pag. 205-210. Vol. 2, Número 3, 1980.

KHUDYAKOV, I., LEGG, V. B. PURVIS .M, PURVIS, OVERTON ,B. J. Kinetics of Photopolymerization of Acrylates with Functionality of 1-6. *Ind. Eng. Chem.* 1999, 38, 3353-3359

LECAMP, P. LEBAUDY, B. YOUSSEF, C. BUNEL *Polymer*, Volume 42, Issue 21, October 2001, pp. 8541-8547

LECAMP^a L.; YOUSSEF B.; BUNEL C.; LEBAUDY P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer Part 3. Postpolymerization study, *Polymer* 40, 6313-6320, 1999.

LECAMP^b L.; YOUSSEF B.; BUNEL C.; LEBAUDY P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity, *Polymer* vol. 38, n^o25, pp. 6089-6096.

LEON R. H., BITTENCOURT E., Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas poliméricos para utilização na indústria de dispositivos ópticos. 2002. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

LUCENTE, F.; BITTENCOURT E. Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para produção e recobrimento de lentes oftálmicas F881e. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MAFFEZZOLI, A.; TERZI, R. Effect of irradiation intensity on the isothermal photopolymerization kinetics of acrylic resins for stereo lithography. *Journal Thermochemica Acta*, p. 111-121, 1998.

MARTEN, F. L. "Vinyl alcohol polymers", in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges (eds.), John-Wiley, New York (1985).

MATSUDA T.; FUNAE Y.; YOSHIDA M.; YAMAMOTO T.; TAKAYA T., Optical Material Having High Refractive Index, Low Specific Gravity and Excellent Impact Resistance Prepared by unsaturated nitrile-polyfunctional methacrylate styrenic monomer copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, 2247-2255, 1997.

MATSUHARA M., MACHADO G. R. L., FERNANDES C. L., Espectrofotometria de lentes oftálmicas orgânicas de visão simples submetidas à radiação ultravioleta A, ultravioleta B e luz visível, *Arq. Brasileira de Oftalmologia*, 571-574, 2004.

MEDITEC Disponível em http://www.medtecnica.com.br/suportes_shore.html. Acesso em: 29 Outubro 2009.

MICRONAL "Boletim de Aplicação" Disponível em WWW.micronal.com.br. Acesso em: 29 Outubro 2009.

MILLS, N. J. *Encyclopedia of Polymers*, vol 10, cap. "Optical properties", p.494+540, 1981.

MURAYAMA, T. - "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1982).

NIESEL L.E., LANDEL R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Second Edition, New York, Marcel Dekker, Inc, 1994.

NEVES, A. D.; DISCACCIATI, J. A. C.; ORÉFICE, R. L.; JANSEN, W. C.

Correlação entre grau de conversão, micro-dureza e conteúdo inorgânico em compósitos. Pesquisa Odontológica Brasileira, São Paulo, vol.16, n.4, p. 349-354, 2002.

NZIHOU, A.; SHARROCK, P.; RICARD, A. Reaction kinetics and heat transfer studies in thermoset resins. Chemical Engineering Journal, n.72, p. 53-61,

OLDRING, D. R.; HOLMAN P. R. UV& EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings & Technology – 1988

OSRAM, Luz, lâmpadas, Reatores, sistemas de iluminação, Disponível em <http://br.osram.info/empresa/> Acesso em: 25 out 2009.

PAIVA J. M. F. et al. - Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 1, p. 79-87, 2006

PAPPAS, S. P., UV-Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corp., Stamford, 1978.

PRIAM BRAZIL. Disponível em. www.priambrazil.com Acesso em 29 de outubro de 2009.

POGUE. R. T. Determination of the effects of cure conditions on the photopolymerization of liquid crystalline monomers using differential photocalorimeter, Thermochimica Acta, vol 339, pp.21 –27. (1998).

RABEK J.F. - "Photochemistry and Photophysics", v.4, CRC Press, Inc., USA, (1991).

REISER, A.; Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists; J. Wiley & Sons: New York 1989.

RESNICK H. E. R. Física, Vol. 3, Livros Técnicos e Científicos, 1981.

RODRIGUES M.; NEUMANN M. Fotopolimerização: Princípios e Métodos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n° 14, 276-286, 2003

SCHOTTNER G., ROSE K., POSSET U., Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses – State of the Art, Current Developments and Perspectives, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 27, 71-79, 2003.

SOLOMONS T. W. G.; FRYHLE, G. B. Química Orgânica - Vol. 1e 2, Editora LTC, 7ª. Edição.

SOUZA (2000). Estudo da cinética de degradação térmica de misturas de acetato propionato de celulose com polihidroxialcanoatos, 17º Cbecimat, Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

SPEHLING, L.H. Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley Sons, 2006.

STANSBURY, J. W.; DICKENS, S. H. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. Polymer, v.42, p.6363-6369, 2001.

SHIQIANG D, MENG H, LIN Y. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. Polymer Testing. Vol 26, P.803-813 Setembro 2007,

SMITH, W. F. - "Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais", Ed. McGraw-Hill, Portugal (1998).

TARA M. LOVESTREAD, ALLISON K. O'BRIEN, CHRISTOPHER N. BOWMAN(Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 159 (2003) 135–143

TIMPLE H. J.; JOKUSCH, S.; KJOMER K.; Radiation Curing in Polymer Science and Technology ; Fouassier, J. P (2000).

TROCHMANN J. L. L.; BITTENCOURT E. Uso de modelos de predição para índice de refração, temperatura de transição vítrea, comprimento e densidade de reticulação em copolímeros fotocuráveis. 2000. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000

TULIG. T,J. TIRREL,M., Molecular theory of the Trommsdorff effect, *Macromolecules*, 1981, 14 (5), pp 1501–1511

TIMOTHY F. S, WAYNE D. COOK, JOHN S. F.Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer*, v.43, p. 5839-5845, 2002.

UNILASER, Espectrofotômetro fotoacústico Disponível em.<http://www.unilasers.com.br/espectometro/espectometro.htm>. Acesso em 25/10/2009.

VOGEL, A. Química Analítica Qualitativa. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981.

ZEISS. Disponível em. www.zeiss.com. Acesso em 21 de outubro de 2009.