



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS FOTOCURÁVEIS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE MODELOS DE PREDIÇÃO POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

Autora: Zaida Jova Aguila

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

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

UNIDADE	82
Nº CHAMADA	5829d
V	EX
TOMBO BCI	55747
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	17/09/03
Nº CPD	

CM00189072-5

bibid 300915

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

J829d

Jova Aguila, Zaida

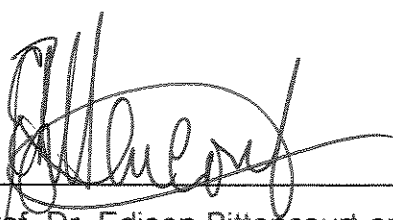
Desenvolvimento de sistemas fotocuráveis a partir da utilização de modelos de predição por contribuição de grupos / Zaida Jova Aguila. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Edison Bittencourt.

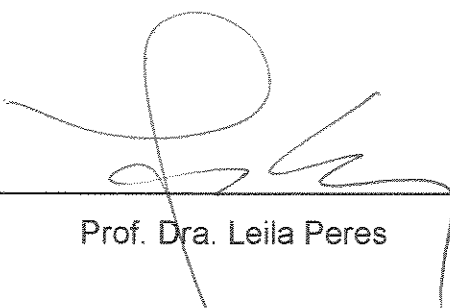
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Cura. 2. Radiação ultravioleta. 3. Cinética química.
I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.


Tese de Doutorado defendida e aprovada em 29 de maio de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt-orientador



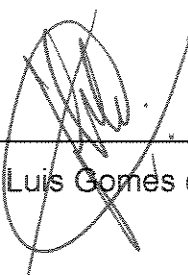
Prof. Dra. Leila Peres



Prof. Dra. Vicelma Luis Cardoso



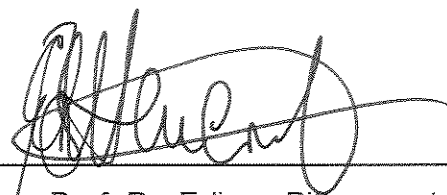
Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani



Prof. Dr. José Luis Gomes da Silva

20030174

Esta versão corresponde a redação final da tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Zaida Jova Aguila e aprovada pela Comissão Julgadora em 29/05/2003.



Prof. Dr. Edison Bittencourt
orientador

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador *Prof. Dr. Edison Bittencourt* pela orientação neste trabalho e pelo apoio que ofereceu na reunificação da minha família.

Aos meus filhos *Sandra e Daniel* e a meu esposo *Vicente* pelo carinho, amor e companhia em horas alegres e difíceis.

Ao *CNPq* pela bolsa de estudo concedida.

À *Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP*, especialmente ao *Departamento de Tecnologia de Polímeros* por ter me aceito na sua pós graduação.

Ao Governo da *República Federativa do Brasil* e ao *povo brasileiro* por dar-me a oportunidade de reunificar a minha família neste acolhedor país.

À *meus pais e irmãos*, pela atenção e carinho que me dispensaram

A minha amiga *Ângela Mari dos S. Costella*, pela ajuda, companhia e carinho, dedicada a mim e a meus filhos.

Ao *Harold* pelo estímulo, consideração e ajuda, essenciais na realização deste trabalho.

Aos professores do *DTP/FEQ/UNICAMP*, pela clareza que transmitiram-me seus conhecimentos.

Ao meu amigo *Rodolfo e sua família* que fizeram minha vida muito mais amena longe do meu país.

A amiga *Célia Diniz e sua família* pela ajuda, solidariedade e carinho.

A *Tereza, Disney, Eunir e Adriano* sempre dispostos a ajudar-me

Aos amigos do departamento, *Andrea, Noeli, Élvio, Fábio, Clara, Pablo, Yony, Adriana*, pela companhia e apoio ao longo de todos estes anos.

Ao Msc. Eng. *José Luis Trochmann* que me cedeu como via de consulta seu valioso trabalho de mestrado.

Aos *Drs. membros da banca examinadora* agradeço a presença e participação.

Zaida Jova Aguilá
Campinas, Abril/2003

ÍNDICE

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 Objetivos.....	4
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Materiais com propriedades ópticas.....	5
2.2 Cura por Radiação.....	11
2.3 Fotoiniciação.....	16
2.4 Monômeros.....	24
2.5 Copolimerização em cadeias.....	27
2.6 Propriedades mecânicas e térmicas.....	33
2.7 Propriedades ópticas.....	35
2.8 Predição de propriedades.....	37
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Considerações realizadas.....	53
3.2 Métodos.....	56
3.3 Cálculo das propriedades teóricas.....	61
3.4 Comprovação prática dos resultados teóricos.....	63
3.4.1 Caracterização do material obtido.....	70
3.5 Equipamento Utilizado.....	73
4 -RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1 Resultados dos cálculos teóricos das propriedades por contribuição de grupos.....	75
4.1.1-Cálculo teórico do índice de refração por contribuição de grupos.....	75
4.1.2 Cálculo da temperatura de transição vítrea (Tg) por contribuição de grupos.....	79
4.2 Resultados dos ensaios experimentais.....	83
4.2.1-Resultado das análises para a escolha do fotoiniciador.....	83
4.3.-Resultados de Dureza, Resistência ao Impacto, Índice de Refração e Temperatura de Amolecimento.....	91

4.4 Análises comparativo entre os resultados das predições e os resultados experimentais.....	100
4.5 Comparação do estudo realizado com os resultados de outros modelos usados no cálculo de propriedades.....	108
5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	110
6 -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Representação esquemática da foto-polimerização.....	12
Figura 2. 2. Estruturas químicas de: 1-Cloroacetofenona, e p-fenoxi-1,1-dicloroacetofenona.....	21
Figura.2.3. Estruturas químicas de compostos carbonil aromático.....	21
Figura 2.4. Estruturas químicas de 1-benzoilciclohexanol, 1- benzoil dimetilol.....	22
Figura 2.5. Estrutura química do etilenglicoldiacrilato.....	25
Figura 2.6. Estrutura química de: acrilatos e metacrilatos.....	26
Figura 2.7-Exemplo da estrutura da unidade repetitiva do poliestireno.....	44
Figura 3.1 Representação da metade do molde de polimerização.....	67
Figura 3.2 Preenchimento dos moldes.....	68
Figura 3.3. Esquema do reator fotoquímico.....	69
Figura 3.4. Fotografia do reator fotoquímico utilizado.....	69
Figura 4.1 Comportamento teórico do índice de refração.....	79
Figura 4.2 Comportamento teórico da temperatura de transição vítrea.....	83
Figura 4.3 Fotograma da cura dos fotoiniciadores.....	85
Figura 4.4 Reações de fotofragmentação dos fotoiniciadores.....	89
Figura 4.5. Resultados do índice de refração obtidos experimentalmente.....	96
Figura 4.6 Resultados práticos da temperatura de amolecimento.....	99
Figura 4.7. Resultados experimentais temperatura de amolecimento para diferentes misturas poliméricas com diferentes tamanhos de cadeias.....	101
Figura 4.8 Resultados teóricos do comportamento da Tg para diferentes misturas com diferentes tamanhos de cadeias.....	102
Figura 4.9 Resultados experimentais da temperatura de amolecimento para diferentes misturas poliméricas com diferentes funcionalidades do monômero.....	103
Figura 4.10. Resultados teóricos do comportamento da Tg para diferentes misturas com diferentes pontos de reticulação.....	104
Figura 4.11. Resultados experimentais de índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferentes tamanhos de cadeias.....	105
Figura 4.12. Resultados teóricos do índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferentes tamanhos de cadeias.....	106

Figura 4.13. Resultados experimentais de índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente funcionalidade do monômero.....	107
Figura 4.14 Resultados teóricos do índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente funcionalidade do monômero.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores de contribuição de grupos Yg.....	46
Tabela 2.2. Valores da contribuição de refração molar Rv.....	48
Tabela 3.1. Reatividades Relativas para pares de monômeros comuns.....	55
Tabela 3.2. Nome e estrutura química dos monômeros utilizados.....	59
Tabela 3.3. Propriedades físicas dos monômeros utilizados.....	60
Tabela 3.4. Exemplo de grupos de contribuição Rv para cada monômero.....	62
Tabela 3.5. Exemplo de grupos de contribuição Yg para cada monômero.....	62
Tabela 3.6 Nomes comerciais e estruturas químicas dos iniciadores utilizados.....	64
Tabela 3.7. Propriedades físicas dos fotoiniciadores empregados.....	65
Tabela 4.1. Resultados teórico do índice de refração para cada monômero.....	77
Tabela 4.2. Resultados teóricos do índice de refração para o polímero.....	78
Tabela 4.3. Resultados da Tg para cada monômero.....	81
Tabela 4.4. Resultados da Tg para o polímero.....	82
Tabela 4.5. Resultados obtidos do gráfico de fluxo de calor "versus" tempo.....	87
Tabela 4.6 Resultados das variáveis cinéticas para os fotoiniciadores.....	87
Tabela 4.7. Resultados de dureza para diferentes composições do monômero.....	92

NOMENCLATURA

Latinas

cvelocidade da luz em um material

c_0velocidade da luz no vácuo

Ddispersão

I_aIntensidade da luz absorvida

I_ointensidade da luz incidente

Kconstante de velocidade

\lnlogaritmo natural

Mordem de reação

níndice de refração

R_pvelocidade de propagação

R_ivelocidade de iniciação

R_tvelocidade de terminação

Ttemperatura

T_gtemperatura de transição vítrea

T_mtemperatura de fusão

Trtrasmittância

Ffração molar do monômero no polímero

ffração molar do monômero na alimentação

rreatividade relativa

Y_gContribuição molar da temperatura de transição vítrea

R_vContribuição molar do índice de refração

Gregas

α	grau de conversão
λ	comprimento de onda
ν	número de Abbe
ρ	densidade
σ_0	tensão
ε_0	deformação

Abreviaturas

B/D.....	Borchard e Daniels
CR39.....	Dietileno glicol bid carbonato de alila
Darocure1173..	2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1ona
DTUL.....	Temperatura de deflexão sobre a carga
Irgacure 184.....	1-hidroxi ciclohexilfenilcetona
MMA.....	metil metacrilato
MA.....	metil acrilato
ti.....	tempo de indução
tpm.....	tempo no pico máximo
Vicure 55.....	metil fenil glioxilato

Siglas

ASTM.....	American Society for Testing and Materials
ABNT.....	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DMA.....	Análise Dinâmico- Mecânico
DPC.....	Fotocalorimetria Diferencial
DSC.....	Calorimetria Diferencial de Varredura
UV.....	Ultravioleta

RESUMO

Apresenta-se no presente trabalho, o estudo do desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades ópticas e mecânicas controláveis a partir da utilização de modelos de predição de propriedades por contribuição de grupos. O referido estudo é realizado em sistemas poliméricos multicomponentes a partir de uma mistura base de monômeros de estireno e polietilenoglicoldimetacrilatos com a incorporação de monômeros de reticulação derivados do acrílico e monômeros metacrilatos derivados do etileno glicol. Partiu-se de um conjunto restrito de grupos de contribuição que aporta ao sistema compatibilidade entre a resistência ao impacto e resistência térmica, além de alto índice de refração e 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 o cálculo destas propriedades experimentalmente, confeccionando assim, lentes oftálmicas através da polimerização fotoquímica dado a sua simplicidade, baixo custo de operação e otimizando dos tempos de cura, em relação aos processos de termocura, tradicionalmente utilizados pela indústria. O material obtido foi caracterizado através da avaliação das propriedades ópticas e mecânicas, tais como medidas de índice de refração, temperatura de transição vítrea, resistência ao impacto e determinação de Dureza superficial Shore D. De forma geral, existe grande compatibilidade entre os resultados teórico e os obtidos experimentalmente, no caso do índice de refração o desvio entre os dados experimentais e os teóricos estão dentro dos erros experimentais da medida, e os resultados de temperatura de transição vítrea apresentaram-se adequados como medida da resistência ao calor. Em todos os casos, as lentes mostram resultados de dureza iguais ou superiores as lentes comerciais. Para a escolha do fotoiniciador mais indicado aos sistemas propostos considerou-se os resultados de um estudo cinético realizados para cada caso.

Palavras chaves: predição de propriedades, contribuição de grupos, copolimerização, cura por UV.

ABSTRACT

A study about the development of polymeric material with controllable optic and mechanical properties using models of prediction of polymers properties for groups contribution, is presented in this work. The study it was carried out in multicomponent polymeric systems using a mixture of styrene monomer and polyethyleneglycoldimethacrylates with the addition of the monomer derived from acrylics and methacrylates obtained from the ethylene glycol. These monomers can be polymerized by cross linked or network polymers. A restricted set of groups of contribution were initially used in order to ensure compatibility between impact resistance, thermal resistance, high refractive index and hardness. Those properties are important in lenses production. First the theoretical calculation of polymers was carried through with the use of properties prediction and later the calculation of these properties experimentally by photo cure with ultraviolet radiation. The material was characterized through the evaluation of the optic and mechanical properties, glass transition temperature, refractive index, impact resistance and superficial hardness determination. A method for final properties assessment for this type of system is presented keeping in mind the reactivity ratios of monomers. A comparison between theoretical and experimental data is also presented. Exists great compatibility between the results theoretical and the gotten ones experimentally, in all the cases equal or superior. This study considers the kinetic of co-polymerisation by free radical of multifunctional monomer and its relation with the final properties of the obtained material. More over it was done a kinetic study for the choice of the photo-initiator to begin for the considered systems.

Words keys: prediction of properties, contribution of groups, copolymerization, cure for UV.

CAPÍTULO I

1.- INTRODUÇÃO

No meio técnico científico, tem-se demonstrado atualmente um interesse crescente na utilização de materiais poliméricos fotocuráveis para a produção de sistemas ópticos com propriedades controláveis.

A utilização de materiais poliméricos está aumentando consideravelmente em todas as esferas da vida cotidiana. Em 1999, 79% das lentes oftálmicas fabricadas foram feitas de materiais poliméricos e no ano 2000 este valor alcançou 82%. Embrapol(2000).

Os sistemas ópticos mais utilizados eram de cristais de vidro, que possuem alta massa específica associada a altos índices de refração (maior de 1,5), baixa flexibilidade e altos custos.

Os materiais poliméricos oferecem vantagem sobre o vidro devido ao menor custo de manufatura dada à precisão durante a moldagem por injeção produzindo lentes livres de pós-processamentos. A maioria destes polímeros apresentam, em relação ao vidro, maior resistência ao impacto e menor massa específica, características que conferem às lentes poliméricas maior proteção e conforto.

Atualmente os sistemas poliméricos mais usados são a partir de Dietilenoglicol Biscarbonato de Alila (CR 39) que possui como desvantagem baixo índice de refração, os obtidos a partir de Policarbonatos que apresentam dificuldades nos pós- processamento devido sua baixa temperatura de transição vítrea, e os derivados acrílicos que possuem baixa resistência ao impacto, aproximadamente 0,5 joule/m² segundo reportado na pesquisa realizada por LEON(2002).

Na fabricação de lentes oftálmicas precisa-se de sistemas poliméricos com compatibilidade entre a resistência ao impacto, resistência térmica, além de alto índice de refração.

Não existe um monômero que aporte ao material todas estas propriedades, sendo necessário a união de vários monômeros para a obtenção de um sistema compatível com as propriedades físicas desejadas. Existe dificuldade nos testes laboratoriais para chegar a obtenção da composição ótima do polímero que garantisse uma boa qualidade das lentes oftálmicas, o que implica em grandes quantidades de matéria prima a serem utilizadas assim como longos períodos de tempo na realização dos testes.

O estudo visa a determinação das propriedades de sistemas multicomponentes através do cálculo das propriedades físicas de forma teórica utilizando modelos de predição de propriedades por contribuição de grupos, e sua comparação com os resultados práticos obtidos para os mesmos. Para isto considerou-se o polímero como alternado a partir dos valores da reatividade relativa dos monômeros. Foram selecionados grupos de contribuição mais prováveis com reatividade relativas compatíveis com o estireno, que apresenta alto índice de refração e possuem boas propriedades mecânicas como dureza, rigidez, resistência ao impacto, resistência térmica, etc. considerando um conjunto restrito de monômeros estudados por TROCHMANN (2000).

A partir destes modelos tem-se melhor identificação dos grupos de contribuição que compõem o copolímero com as propriedades desejadas reduzindo o universo de possibilidades de produção de copolímeros e aumentando, desta forma, as chances de acertos nas etapas experimentais do desenvolvimento.

Realizou-se a comprovação prática dos resultados teóricos, para o qual foram fabricadas lentes através do processo de cura por radiação ultravioleta.

Pesquisas recentes tem sido desenvolvidas no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, sob a orientação do Professor Edison Bittencourt sobre o estudo de reações de polimerização iniciadas por calor, (cura térmica), cura por radiação UV e processos mistos calor/UV. TROCHMANN, (2000), LEON, (2002).

A maioria dos homopolímeros e copolímeros utilizados em dispositivos ópticos são curados por termo-iniciação e conseqüentemente enfrentam longos períodos de polimerização. Neste trabalho obteve-se copolímeros reticulados por fotoiniciação, levando em consideração as vantagens que este método de cura traz: redução considerável dos tempos de processamento, aumento da produtividade e redução de custos de produção, pela economia de energia com redução do tempo dos ciclos de processamento.

Através de tais pesquisas, verificou-se que a predição de propriedades físicas como o índice de refração e a temperatura de transição vítrea, módulo de cisalhamento, são de extrema importância, no sentido de permitir escolher estruturas químicas e grupos funcionais, que pudessem conferir ao polímero índice de refração adequado a aplicações ópticas assim como equilibrar a resistência ao impacto com a resistência ao calor, requerida no pós-processamento de dispositivos ópticos poliméricos.

1.2.-OBJETIVOS

1.Desenvolver metodologia para o cálculo de propriedades físicas controláveis em sistemas poliméricos com de dois monômeros a partir da utilização de modelos de predição de propriedades por contribuição de grupos.

2.A partir dos monômeros utilizados, estudar a influência nas propriedades ópticas - mecânicas, de parâmetros como:

Concentrações relativas dos diferentes componentes (monômeros);
Efeito da funcionalidade do monômero

3.Comparação entre os resultados obtidos teoricamente e de forma experimental como critério de avaliação da viabilidade do método, na estimativa do resultado prático das lentes a serem produzidas.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Materiais com Propriedades Ópticas

Os materiais poliméricos têm ampla utilização no campo dos dispositivos com boas propriedades ópticas. Materiais inorgânicos utilizados convencionalmente como o vidro têm sido substituídos gradualmente por resinas sintéticas transparentes devido a sua baixa massa específica, que aumenta consideravelmente a comodidade para o uso, e à diminuição do risco de quebra que oferece maior segurança, por apresentarem maior resistência ao impacto e quebra em pedaços grandes, o que constitui menor risco aos olhos.

Hoje em dia o mercado procura materiais com qualidade óptica que satisfaçam as exigências dos consumidores e que possuam facilidades de processamento. Os materiais com boas propriedades ópticas apresentam alto índice de refração. A partir de uma resina com alto índice de refração pode-se obter uma lente muito mais fina que a de vidro e manter-se a mesma distância focal com muito menor massa. As resinas de dietilenoglicol 2(allyl carbonato), poli(metacrilato de metila) e policarbonatos são as mais utilizadas na fabricação de lentes oftálmicas. As duas primeiras apesar de apresentarem um índice de refração relativamente baixo (na faixa de 1,49 -1,50), quando são transformadas em lentes sob o processo de cura apresentam um índice de refração maior quando comparados com as lentes de origem inorgânica. As resinas de policarbonatos têm um índice de refração maior, susceptíveis a birrefringência e por conseguinte criam defeitos na homogeneidade óptica. MATSUDA et.al, (1991)

Devido ao fato das resinas de polimetilmetacrilato e de policarbonatos serem termoplásticas não reticuladas, as mesmas sofrem fusão no processamento

(cortes, polimentos, etc), diminuindo o seu potencial de uso. Como meio de solucionar este fato, antigamente utilizava-se o etilenoglicoldimetacrilato como agente de reticulação que provoca diminuição na resistência ao impacto no material obtido. MATSUDA et.al, (1991).

De forma geral as propriedades requeridas para um polímero apresentar boas propriedades ópticas são:

- Alto índice de refração;
- Alta transmissão da luz;
- Baixo peso específico;
- Alta transparência;
- Boa resistência ao impacto;
- Boa resistência à abrasão;
- Excelente estabilidade dimensional pós cura;
- Boa estabilidade por exposição da luz;
- Boa resistência ao calor;

As técnicas de elaboração industrial destes materiais são bastante detalhadas e demoradas. Não existe um bom controle do processo e os custos de produção são elevados. No processo é utilizado monômero líquido, um iniciador térmico e uma fonte de calor para efetuar a cura térmica. Estes processos de cura por calor requerem um tempo de 72 horas por meio de procedimento de cura convencional e consegue-se uma redução de até 14 horas quando é utilizado um aumento da taxa de aquecimento. A baixa transferência de calor por estes materiais, ainda que o processo de cura ocorra sem agitação, traz como resultado uma baixa troca de calor tornando o material susceptível ao aparecimento de bolhas, trincas e irregularidades indesejáveis.

Para evitar estas características indesejáveis, têm sido desenvolvidas resinas fotocuráveis que diminuem consideravelmente os tempos de cura e conseqüentemente o tempo de processo industrial.

2.1.1.-Polimerização Via Radical.

A polimerização via radical é iniciada por meio de uma espécie ativa R^* produzida mediante um composto denominado iniciador.

A espécie reativa, que pode ser um radical livre, cátion ou ânion, se adiciona à um monômero abrindo a ligação π para formar um novo radical segundo seja o caso. O processo se repete tantas vezes conforme mais moléculas vão sendo adicionadas e o centro ativo continua propagando-se. O crescimento do polímero termina quando ocorre a destruição dos centros ativos ou a manipulação das condições da reação.

A polimerização via radical pode ser iniciada mediante diferentes tipos de iniciadores, os quais são obtidos por decomposição térmica, redução do radical com metais, ou via fotoquímica. PAPAS (1992).

A polimerização fotoquímica ocorre quando os radicais são produzidos mediante o uso da luz ultravioleta (UV) ou de elétrons obtendo-se um produto linearmente polimerizado ou ramificado, o que é possível de se obter com o uso de monômeros tri o tetrafuncionais ou com mais de uma dupla ligação na mesma molécula. Este processo é conhecido como cura por radiação. ODIAN, (1991).

2.1.2.-Cinética de Polimerização Via Radical.

A reação de polimerização via radical é uma seqüência de três passos: iniciação, propagação e terminação. ODIAN, (1991) e PAPPAS, (1992)

No caso da cura por radiação UV a reação ocorre rapidamente com altos graus de conversão de polímeros reticulados, muito além da região de gel, a taxa de reação passa a ser controlada por difusão e portanto, independe do tamanho do centro ativo em propagação. (ODIAN, 1991).

A equação da taxa de desaparecimento de monômeros, que é sinônimo da taxa de polimerização, é dada por:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Por esta equação conclui-se que ao dobrar o valor da taxa de iniciação, a taxa de polimerização não dobra e sim é multiplicada por um fator $2^{1/2}$. Este comportamento é uma consequência da terminação bi-molecular entre os radicais.

2.1.4.-Gelificação e Vitrificação

A polimerização de monômeros multifuncionais é um processo complexo, o qual exhibe comportamentos anômalos com respeito à cinética de reação, como a auto-aceleração e a terminação controlada por difusão GILLHAM, (1979) e KIM, (1998)

Como as concentrações de monômero e de iniciador diminuem durante a polimerização, espera-se um decréscimo da taxa de reação. Entretanto, não é isso o que se observa para diversos sistemas poliméricos, que apresentam comportamento totalmente oposto. Esse comportamento é chamado de efeito gel.

O efeito gel é causado pela diminuição da constante da taxa de terminação com o aumento da conversão. À medida que a polimerização

prossegue, a viscosidade do meio aumenta e a terminação torna-se mais lenta. Embora a propagação seja também afetada, o efeito é bem menor, já que k_p é menor que k_t por um fator de 10^4 a 10^5 . A terminação envolve a reação de duas moléculas grandes, enquanto que a propagação envolve a reação entre uma molécula grande (centro ativo em propagação) e um monômero. Como a taxa de polimerização é proporcional à razão $k_p/k_t^{1/2}$, reduzindo-se o valor de k_t haverá um aumento na taxa de conversão.

A gelificação pode ser considerada do ponto de vista químico como o ponto onde a rede se estende em toda a massa do material, isto ocorre geralmente num grau de reticulação constante para a maioria dos materiais termoestáveis. Fisicamente ocorre quando obtém-se um material sólido e sua viscosidade tende ao infinito.

A gelificação química geralmente é alcançada antes da física. Uma vez que o material está gelificado o processo não pode ter reversão.

A massa molecular do polímero pode afetar o ponto no qual a auto-aceleração ocorre e também a extensão em que ocorre. Devido à menor viscosidade do meio reacional, polímeros de baixa massa molecular, apresentam um efeito gel mais modesto.

Da mesma maneira, a redução da viscosidade em decorrência de altas temperaturas retarda o efeito gel ou diminui a intensidade da auto-aceleração. Efeitos similares são observados na presença de solventes de menor viscosidade que a do meio reacional.

Vitrificação é o processo no qual o material passa ao estado vítreo e contrariamente a gelificação este processo pode ser revertido com o aumento da temperatura LAROUSE, (1968).

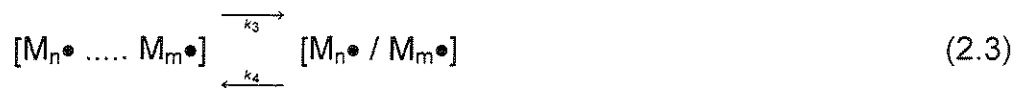
2.1.5.-Terminação controlada por difusão

O início do efeito gel é freqüentemente descrito como o ponto no qual a etapa de terminação passa a ser controlada por difusão. A terminação pode ser descrita por três etapas:

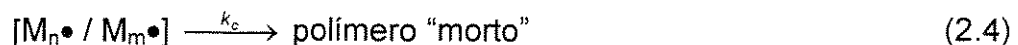
1 - Difusão translacional de dois centros ativos em crescimento até que se aproximem:



2 – Rearranjo de duas cadeias de modo que as extremidades onde se localizam os centros ativos se aproximem o suficiente para permitir a reação química, a qual ocorre por difusão de segmentos das cadeias pelo movimento de partes da cadeia e não dela toda:



3 - Reação entre as duas extremidades:



Para os casos usuais, nos quais a reação (2.4) é muito mais rápida; assumindo estado estacionário para as concentrações das espécies $[M_n\bullet \dots M_m\bullet]$ e $[M_n\bullet / M_m\bullet]$, obtém-se:

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M \bullet]^2}{k_2 + k_3} \quad (2.5)$$

Dois casos limites podem ser considerados. Para o caso em que de difusão translacional é a etapa controladora ($k_3 \gg k_2$), tem-se:

$$R_t = k_1 [M \bullet]^2 \quad (2.6)$$

No caso da etapa controladora ser a de difusão dos segmentos ($k_2 \gg k_3$):

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M \bullet]^2}{k_2} \quad (2.7)$$

Assim, a determinação experimental de k_t corresponde à determinação de k_1 , no caso da difusão translacional .BILLMEYER, (1970)

2.2.-Cura por Radiação

A cura é um processo onde ocorre a polimerização e reticulação de grupos funcionais de oligômeros e monômeros que geralmente se encontram no estado líquido transformando-se numa rede de polímeros reticulados de grande peso molecular que geralmente, transforma-se num material sólido.

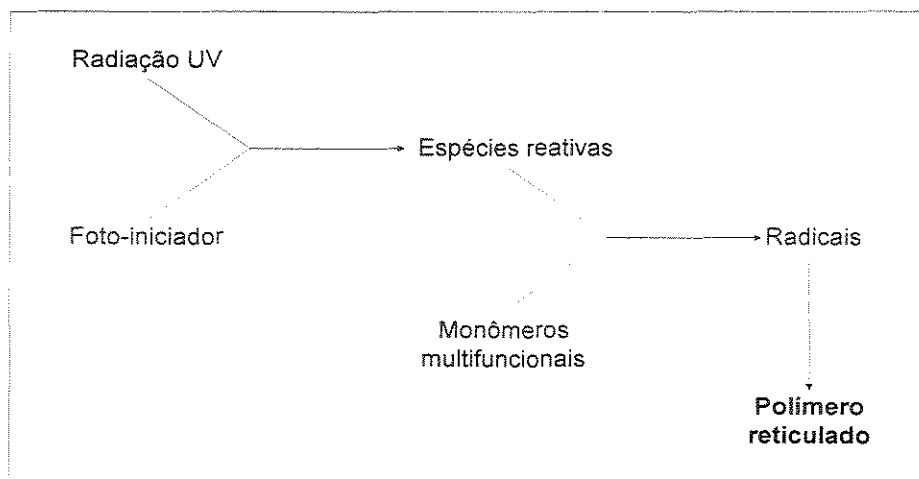


Figura 1.1. Representação esquemática da foto-polimerização (DECKER, 1996).

Nos polímeros reticulados, as ligações tridimensionais são formadas através de toda a massa reacional. Para este tipo de material, a funcionalidade dos agentes de reticulação e o grau de reticulação são de grande importância GILLHAM, (1979).

A funcionalidade define as características microestruturais do material obtido. A densidade de reticulação é dependente da funcionalidade de reticulação, definindo a viscoelasticidade e propriedades mecânicas do material. Na medida que o material aumenta a densidade de reticulação, aumenta o seu grau de cura.

Um monômero é considerado como agente de reticulação quando a sua funcionalidade é maior que dois. A funcionalidade de reticulação refere-se ao número de ligações que a molécula pode fazer com outras moléculas. Uma maior reticulação origina uma maior estabilidade dimensional, grande resistência mecânica e alta temperatura de transição vítrea (T_g). DIAL, (1995)

A distância entre os pontos de reticulação na cadeia polimérica define a densidade de reticulação, conseqüentemente a flexibilidade da cadeia.

A cura é uma reação exotérmica embora requeira energia para iniciar o processo. Esta energia é administrada mediante calor ou luz. A indução por luz é realizada por meio de fótons (curado por UV) ou por elétrons (curado UB).

Na cura por radiação, um reagente com baixa viscosidade polimeriza pela exposição sob grande energia de radiação tais como radiação ultra violeta (UV) ou por feixe de elétrons.

A cura por radiação é uma técnica econômica e apresenta grande vantagens tais como:

Vantagens:

- Baixa geração de calor;
- Boa relação custo benefício;
- Baixo consumo de energia;
- Pouco investimento;
- Permite altas taxas de reação;
- Possibilidade de uso de pré-misturas;
- Rápida formação de rede polimérica;
- Facilidade de manuseio da matéria prima;
- Rápida velocidade de curado.

Tudo isto unido ao baixo investimento e a baixa emissão de compostos orgânicos tornam o processo mais ecologicamente viável.

Embora existem desvantagens no uso da radiação UV tais como:

- Restrito uso industrial;
- Limitação no uso de estabilizadores UV que interferem na cura;
- Pigmentos e recheios que afetam o desenvolvimento correto da cura.

A cura por UV requer um fotoiniciador a ser incluído na formulação inicial a partir do qual começa a reação de polimerização. Requer-se que os fotoiniciadores absorvam luz na faixa ultravioleta-visível, geralmente entre 250-550nm e convertem esta energia na forma de intermediários reativos como radicais livres.

O sistema com feixe de elétrons representa 10% em relação aos custos de investimentos envolvidos nos processos que o utilizam. Embora sem levar em consideração a utilização do fotoiniciador as matérias primas usadas em ambos processos de cura são as mesmas.

2.2.1.-Fontes de Radiação.

Para que ocorra a síntese fotoquímica é necessário:

- Alta intensidade de emissão na banda de trabalho;
- Estabilidade da emissão;
- Tempo de vida prolongado;
- Facilidade de operação;
- Mínimos equipamentos auxiliares.

As lâmpadas de vapor de mercúrio possuem em seu espectro altas doses de radiação ultravioleta (UV). Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos e o vapor de mercúrio, este é ionizado, gerando radiações de vários comprimentos de onda. PHILIPS LIGHTING, (1993).

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

As lâmpadas podem ser classificadas conforme a pressão em baixa, média e alta pressão de mercúrio.

Lâmpadas de baixa pressão 10^{-3} - 10 mm Hg;

Lâmpadas de meia pressão 10 - 10^3 mm Hg

Lâmpadas de alta pressão 10^3 - 8×10^4 mm Hg

A dosagem da radiação pode ser controlada através de dispositivos obturadores do feixe de luz expondo a amostra à períodos claros e escuros, utilizando filtros com densidade óptica variada, e alternando a espessura ou a concentração da substância colocada entre a fonte e a amostra.

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

- Frequência da emissão em função da absorção do fotoiniciador;
- Intensidade da irradiação em função do tempo de exposição da amostra;
- Geometria do molde.

A cura por UV pode ser estudada por técnicas analíticas tais como fotocalorimetria, espectroscopia IR.

2.2.2.-Reator Fotoquímico e moldes de polimerização.

A fotocura é realizada dentro de um reator fotoquímico. O desenho deste deve seguir quatro critérios básicos:

1. O material deve impedir a saída da luz;

2. Geometria como função da mistura reacional com bom controle de temperatura da lâmpada;
3. Controle das doses de radiação subministradas pela fonte;
4. Facilidade de manuseio e segurança pessoal.

O processo de mistura e o processo *"in situ"* deve ocorrer num ambiente sem variações de temperatura, condição relevante devido à mudanças constantes na intensidade do fluxo fotônico transmitido no meio que ocorre por consequência da variação da densidade óptica do material com o avanço da polimerização. PAPPAS, (1992).

2.2.3.-Iniciadores Orgânicos para Polimerização com Radicais Livres.

Os radicais podem ser produzidos por uma variedade de métodos térmicos e fotoquímicos. Vários iniciadores podem ser usados para provocar a polimerização.

A maioria dos iniciadores térmicos e por redução com catalisadores podem ser também utilizados na fotoiniciação, embora nem todos possam servir devido a não absorção de luz no comprimento de onda utilizado. A iniciação fotoquímica permite a utilização maior de iniciadores devido a maior seletividade da ruptura homolítica ao contrário dos termoiniciadores nos quais a ruptura ocorre em temperaturas muitas elevadas formando uma diversidade de radicais por ruptura aleatória das ligações.

2.3 Fotoiniciação

O fotoiniciador é dissociado sob a ação da radiação UV gerando radicais livres.

Os sistemas fotoiniciadores geram os radicais livres que iniciam a polimerização dos monômeros. Qualquer composto ou grupo destes que

produzam radicais livres pelo efeito da luz e seja compatível com os demais constituintes que formarão o fotopolímero é denominado de um sistema de fotoiniciador. A obtenção de radicais livres por fotogeração ocorre de diferentes maneiras. Os fotoiniciadores são uns dos constituintes de maior importância nas formulações. A reação de polimerização só pode ser iniciada quando as moléculas do fotoiniciador são excitadas e dissociadas sob ação da radiação UV.

A taxa de iniciação fotoquímica é dada por:

$$R_i = 2 \Phi I_a \quad (2.8)$$

na qual I_a é a intensidade de luz absorvida e Φ é o rendimento para a produção de radicais, chamado também de rendimento quântico. A intensidade de luz absorvida é dada por:

$$I_a = \varepsilon I_o [I] \quad (2.9)$$

na qual ε é a absorvidade molar (coeficiente de extinção) do iniciador para o comprimento de onda particular da radiação absorvida, I_o é a intensidade de luz incidente e $[I]$ é a concentração do iniciador.

Substituindo as equações (2.9) em (2.8), obtém-se a equação da taxa de polimerização:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi \varepsilon I_o [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

A utilização da equação (2.10) assume que a intensidade de luz incidente não varia significativamente ao longo da espessura do reator. Isso é válido quando a absorção é bastante baixa ou quando são empregados reatores de espessura bem pequena. Para os casos em que se considera a variação da intensidade ao

longo da espessura do reator, pode-se utilizar a lei de Lambert-Beer para se obter I_a .

$$I = I_o \exp(-\varepsilon[I]b) \quad (2.11)$$

na qual I é a intensidade de luz incidente em a distância b dentro do reator. A intensidade de luz absorvida pelo sistema é dada por:

$$I_a = I_o[1 - \exp(-\varepsilon[I]L)] \quad (2.12)$$

na qual L é a espessura do reator. A taxa de polimerização pode ser expressa então:

$$R_p = k_p[M] \left\{ \frac{\phi I_o[1 - \exp(-\varepsilon[I]L)]}{k_t} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

O uso da equação (2.13) pode ser evitado com a medida direta da intensidade de luz absorvida por um sistema particular. Essa medida é possível com a utilização de actinômetros.

Um sistema fotoiniciador eficiente deve ter um alto coeficiente de absorção molar na faixa de absorção a ser utilizado para uma grande produção de radicais livres. Além de apresentar estabilidade na escuridão, nas condições de manuseio, ser inodoro, de baixa toxicidade e de baixo custo.

Mecanismos de fotoiniciação

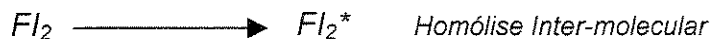
a) Homólise da ligação na própria molécula do fotoiniciador chamada de homólise intra-molecular são aquela em que apenas uma molécula do iniciador está envolvida no processo, (unimolecular FI_1) sendo característico em cetonas, acrílicas e alquídicas.

No caso de FI_1 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.



b) Abstração de um hidrogênio de um doador é denominado homólise inter-molecular, neste caso, duas moléculas estão envolvidas no processo, (bimolecular FI_2), é característico das cetonas di-arílicas derivadas de aminas terciárias.

Os fotoiniciadores do tipo FI_1 são menos susceptíveis ao aumento da viscosidade do meio reacional especificamente nas reações que envolve-se apenas uma molécula. Porém são mais eficiente do que os fotoiniciadores do tipo FI_2 nos quais duas moléculas estão envolvidas sendo uma delas um doador de hidrogênio.



c) Os fotoiniciadores tipo FI_3 permitem a um composto denominado de co-iniciador fotoestável a formação de um complexo de transferência de carga permitindo a homólise.

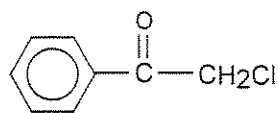
Existem iniciadores e monômeros incapazes de sofrer fotoiniciação sob determinadas condições de radiação e precisam do auxílio de outras substâncias para atingir o estado de excitação. Estas são conhecidas como fotosensibilizadores.



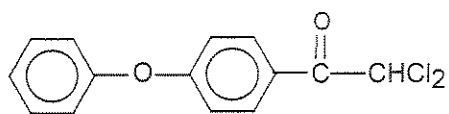
Neste caso FI_3 é excitado e transfere sua energia ao iniciador HC.

As acetofenonas substituídas por halogênios foram uns 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 TROCHMANN, (2000), ODIAN (1991).

A 1-cloroacetofenona e p-fenoxi-1,1-dicloroacetofenona são representativos desta classe de fotoiniciadores. A Figura 2.2, representa a suas respectivas estruturas. ODIAN, (1991)



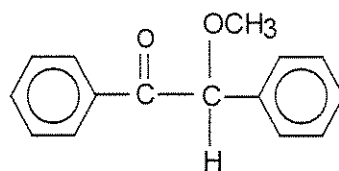
(a)



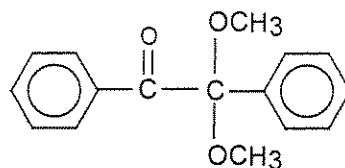
(b)

Figura 2.2 Estruturas químicas de: (a) 1-Cloroacetofenona, e (b) p-fenoxi-1,1-dicloroacetofenona.

Os compostos carbonil aromáticos são amplamente utilizados como fotoiniciadores. Éter metil benzóico, dietoxi acetofenona e bencildimetil cetil, mostrados na Figura 2.3, são representativos desta classe de fotoiniciadores



(a)



(b)

Figura 2.3. Estruturas químicas de: (a) éter metil benzóico, (b) bencildimetilcetil

A irradiação de cada uns destes materiais produz um radical benzoil que pode iniciar a polimerização ou abstrair um hidrogênio de um substrato apropriado para produzir um segundo radical que inicie a polimerização. O 1-benzoilciclohexanol e seu dimetil análogo têm sido descritos como iniciadores eficientes e são mostrados a seguir.

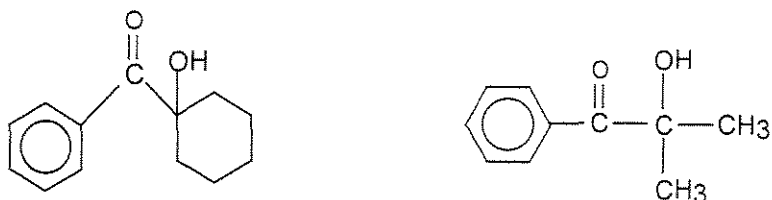


Figura 2.4. Estruturas químicas de: (a) 1-benzoilciclohexanol, (b) 1-benzoil dimetilol.

2.3.1.-Relação entre concentração de fotoiniciador, espessura da amostra e intensidade da luz.

A absorção da intensidade da luz pelo fotoiniciador (FI), requer que a intensidade da radiação do feixe de luz incidente seja absorvida por FI. Isto ocasiona que FI seja levado a um estado excitado através do pulo de um elétron a um orbital de maior energia. Desta forma:



O tempo de vida de FI^* é muito curto, geralmente menor que 10^{-6} s. Durante este tempo, podem ocorrer diferentes reações como inibição por oxigênio ou outra impureza, voltando a radical.

A velocidade de iniciação pode ser expressa como a velocidade de formação de FI^* que corresponde com a quantidade de fótons por unidade de tempo e volume, e pode se expressar da seguinte forma:

$$R_i = I_a * F * f \quad (2.15)$$

Sendo f a eficiência do fotoiniciador

I_a^* corresponde a densidade da luz absorvida pelo fotoiniciador e está diretamente relacionada com a intensidade da luz incidente (I_o), o número de fótons incidentes no sistema por unidade de área e tempo e a absorbância (A) do fotoiniciador, mostrado na equação 2.16.

$$I_a = I_o (1 - 10^{-A}) / d \quad (2.16)$$

A absorbância é proporcional à concentração do fotoiniciador (c) e à espessura do filme (d^*) como se mostra na equação 2.17.

$$A = \varepsilon^* d^* c \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

sendo: ε a absorvidade molar do fotoiniciador.

A velocidade do fotoiniciador deve ser grande para uma eficiente utilização da luz, e uniforme através de todo o sistema. Uma reticulação não uniforme produz tensões internas, resultando defeitos adversos na adesão ao substrato e nas propriedades mecânicas.

Um fator importante é a inibição por oxigênio. Quando a cura é realizada num meio que contém oxigênio, a fração do iniciador ativado que produz os radicais pode ser reduzida pelo O_2 presentes e os radicais livres já formados podem reagir para formar RO_2^* . Estes últimos são geralmente iniciadores

ineficientes diminuindo a eficiência da iniciação (f) além do que a reação de crescimento dos radicais com O_2 produz radicais peróxidos, que reduzem a eficiência da propagação.

É necessário uma alta intensidade da luz absorvida para suprir a concentração do iniciador que foi diminuída pela presença de oxigênio, assim como a redução dos radicais já iniciados quando se produz a difusão do oxigênio na superfície. Tudo isto, tem sido reduzido com a utilização de fotoiniciadores com bandas de absorção em duas regiões espectrais diferentes correspondente a bandas de emissão de fontes de luz, uma com alta absorção e alta absortividade molar e a outra com baixa absorção e baixa absortividade molar. A primeira aumenta a cura ao longo de toda a espessura e a outra, cria uma alta intensidade de luz na superfície para inibir ação do oxigênio.

O problema da inibição por oxigênio pode ser resolvido curando o material em atmosfera inerte, ou por meio da utilização de um filme que cubra a mistura (transparente a luz) comumente usado nas indústrias de fotocura. Uma solução muito aceita na indústria atual é cobrir a superfície com uma fina capa de água, pois a concentração de O_2 na água é menor do que no ar.

2.4.-Monômeros

Os monômeros são geralmente compostos insaturados que sofrem polimerização mediante iniciação por radicais livres. Muitos destes monômeros usados na fotopolimerização são utilizados como agentes de reticulação e diluentes reativos para o recobrimento curáveis por radiação. Nesta reação são formadas redes de polímeros altamente reticuladas e ocorre o aumento da viscosidade até chegar a composição final.

Os monômeros de acrilatos e metacrilatos são freqüentemente usados devido às suas grandes reatividade, baixas velocidades de terminação e baixo

custo. Os monômeros de acrilato têm maiores reatividades que os de metacrilatos devido ao fato do grupo metil como substituinte o que dificulta a entrada do radical à dupla ligação, embora os metacrilatos tenham preferência de aplicação devido a sua menor toxicidade.

Os acrilatos e metacrilatos multifuncionais de baixo peso molecular são geralmente os mais usados embora outros monômeros de alto peso molecular são freqüentemente utilizados. Estes monômeros são preparados por esterificação de polioles, produz redes altamente reticuladas, rígidas, insolúveis e quimicamente resistentes. Os monômeros usados tipicamente são acrilatos e metacrilatos ésteres de etilenglicol, e seus oligômeros de baixo peso molecular. ODIAN, (1991).

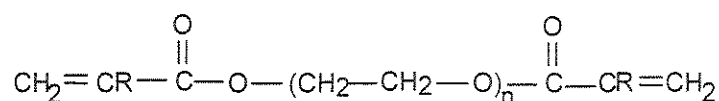


Figura 2.5. Estrutura química do etilenglicoldiacrilato

Na Figura 5, quando:

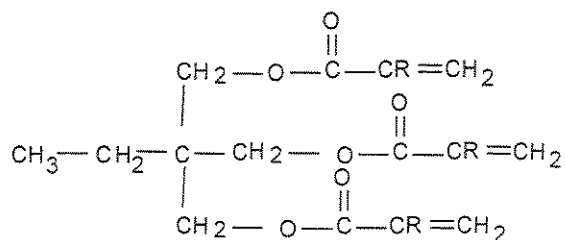
R = H e n = 1 a estrutura corresponde ao etilenglicoldiacrilato

R = CH₃ o composto é um metacrilato.

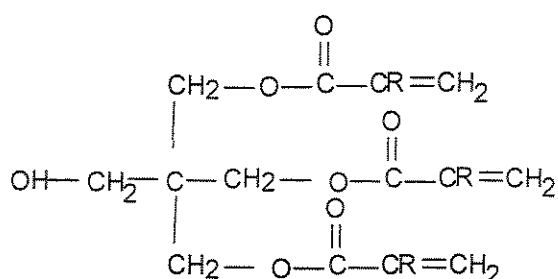
Os di, tri e tetra acrilatos são amplamente usados e correspondem a valores de n = 2, 3 e 4.

Em decorrência da multifuncionalidade e do baixo peso molecular dos monômeros um grande número de reticulações são produzidos a partir de uma pequena quantidade de monômeros. Esses monômeros apresentam baixa volatilidade, assim eles não evaporam durante a manufatura do polímero. TROCHMANN, (2000). Os acrilatos e ésteres de metacrilatos de trimetilol propano e pentaeritritol são usados quando se requer um maior grau de reticulação.

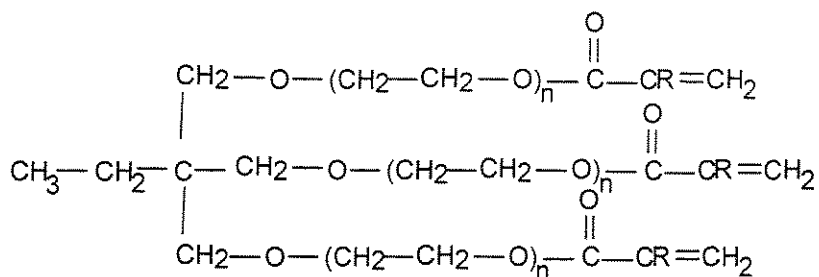
Ésteres de trimetilol propano toxilado, e os monômeros derivados do diglicidil éter de bisfenol A são materiais desenvolvidos para aplicações fotopoliméricas.



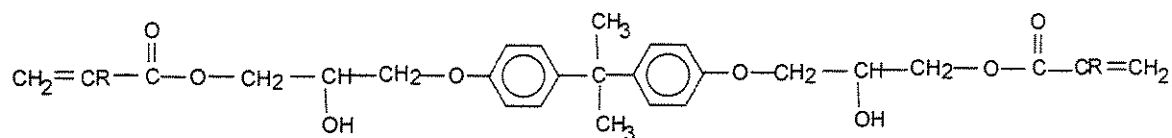
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.6. Estrutura química de: (a) acrilatos (R=H) e metacrilatos (R= CH₃), ésteres de trimetilol propano, (b) pentaeritritol, (c) ésteres de trimetilol propano etoxilado e (d) diglicidil éter de bisfenol ^a

Devido a grande quantidade de reticulações os fotopolímeros contendo monômeros multifuncionais podem ser frágeis. Para produzir polímeros com maior flexibilidade deve-se misturar monômeros mono e multifuncionais.

2.5.-Copolimerização em Cadeias

As moléculas poliméricas podem ser divididas em vários tipos. As cadeias lineares estão divididas em homopolímeros ou cadeias constituídas por um só tipo de unidade repetitiva e heteropolímeros formados por mais de um tipo de unidade estrutural na sua cadeia.

Para se obter um material que apresente características compatíveis quanto à resistência ao impacto e a resistência ao calor, se realiza copolimerizações selecionando os agentes de reticulação adequados que constituam uma rede altamente reticulada e com certa flexibilidade interna. Isto é muito importante do ponto de vista tecnológico, pois aumenta a possibilidade de se obter um produto com propriedades específicas.

A copolimerização permite a síntese de um número ilimitado de produtos por variação na natureza e quantidades relativas das duas unidades de monômeros no copolímero produzido. ODIAN, (1992),BICERANO(1996).

2.5.1 Composição do copolímero

Monômeros diferentes têm tendências diferentes à sofrer copolimerização. Staudinger e Sschneiders em 1939 estudaram a tendência relativa a copolimerizações de monômeros, muitos mais reativos em copolimerizações do que indicados por suas velocidades de homopolimerização, outros são menos reativos.

Os copolímeros podem ser alternados, aleatórios enxertados e em bloco.

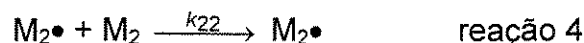
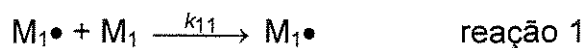
Os copolímeros alternados podem ser considerados como homopolímeros com uma unidade estrutural composta, os monômeros entram na cadeia de forma alternada e equimolar.

Os aleatórios são obtidos mediante dois ou mais monômeros que se encontram aleatoriamente dentro de um reator.

Os polímeros enxertados se obtém em duas etapas, na primeira se prepara um homopolímero e na segunda etapa um ou dois monômeros são enxertados a este polímero originando ramificações laterais.

Os copolímeros em bloco os monômeros entram na cadeia com longas seqüências de um dos monômeros seguida de longas seqüências do outro monômero.

Considerando o caso geral de uma copolimerização de dois monômeros M_1 e M_2 , é assumido que a reatividade das espécies de propagação é dependente somente da unidade do monômero do final da cadeia, quatro reações de propagação são possíveis. Os monômeros M_1 e M_2 podem ser acrescentados na propagação da cadeia com final em M_1 ou M_2 , ou seja,



Onde k_{11} é a constante de velocidade para uma propagação de cadeia com final em M_1 somado ao monômero M_1 , k_{12} para uma propagação de cadeia com final em M_1 somado ao monômero M_2 , e assim em diante. A propagação de centro ativo pela adição dos mesmos monômeros (ex. reações 1 e 4) é

freqüentemente denominada de reação de homopropagação ou auto-propagação, a propagação de centro ativo pela adição de outro monômero (ex. reações 2 e 3) é denominada de reação de co-propagação.

O monômero M_1 desaparece pelas reações 2 e 4 enquanto M_2 desaparece pelas reações 3 e 5. A velocidade de desaparecimento dos dois monômeros, é dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (2.18)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (2.19)$$

Dividindo a equação (2.18) pela (2.19) obtêm-se a razão das velocidades para que os monômeros completem o copolímero, a composição do copolímero será:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (2.20)$$

Para eliminar os termos de concentração em M_1^* e M_2^* da equação (2.20), assume-se uma concentração em estado constante para cada uma das espécies ativas. Para que as concentrações de M_1^* e M_2^* permanecerem constantes, suas velocidades de conversão devem ser iguais. Ou seja, as velocidades das equações (2) e (3) devem ser iguais,

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (2.21)$$

Dividindo as equações 2.20 e 2.21 obtemos os parâmetros r_1 e r_2 que são definidos por:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.22)$$

obtendo finalmente:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1^*](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (2.23)$$

A equação (2.23) é conhecida como a equação de copolimerização ou a equação de composição do copolímero. Embora esta derivação envolva o uso da suposição de estado estacionário,. Os estudos de Melville, Noble e Watson, 1947 e Goldfinger e Kane, 1948 que aparecem no ODIAN (1991), mostraram que algumas expressões podem ser obtidas por um método estatístico sem recorrer a uma suposição de estado estacionário. A composição do copolímero, $d[M_1]/d[M_2]$ é uma razão molar de duas unidades de monômeros no copolímero. O termo $d[M_1]/d[M_2]$ expresso pela equação (2.23) é representado pelas concentrações dos dois monômeros na alimentação, $[M_1]$ e $[M_2]$, e dos parâmetros r_1 e r_2 . Os parâmetros r_1 e r_2 são conhecidos como reatividades relativas dos monômeros, definida como a relação entre as constantes da taxa de reação de um monômero com outro da mesma espécie e a constante da taxa de reação com a outra espécie.

O valor de r_1 está entre 0 e 1 de forma que:

Se $r_1 > 1$ significa que M_1^* prefere reagir com M_1 , ao invés de com M_2

Se $r_1 < 1$ significa que M_1^* prefere reagir com M_2 ,

Se $r_1 = 1$ significa que não é capaz de formar um homopolímero

A composição do copolímero depende da reatividade do monômero com relação ao centro ativo em crescimento e é independente da composição

precedente na cadeia, ou seja, vai depender somente da unidade monomérica presente na extremidade ativa da cadeia em propagação e da tendência de cada monômero a copolimerizar.

A equação de copolimerização pode também ser expressa em termos de fração molar no lugar de concentrações. Se f_1 e f_2 são as frações molares dos monômeros M_1 e M_2 na alimentação e F_1 e F_2 as frações molares de M_1 e M_2 no copolímero, então:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.24)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (2.25)$$

Combinando as três últimas equações obtém-se:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.26)$$

Esta equação dá a composição do copolímero como uma fração molar de monômero M_1 no copolímero e é freqüentemente mais usado.

Os valores de r_1 e r_2 variam dependendo do tipo de copolimerização, seja radicalar, catiônica ou aniônica. BILLMEYER (1970).

2.5.2 Tipos de comportamento em copolimerização.

Dependendo do valor de reatividade relativa do monômero são observados diferentes tipos de comportamento de copolimerização. A partir da reatividade relativa do monômero pode-se ter uma idéia do tipo de copolímero resultante.

Caso 1: $r_1 r_2 = 1$

Conhecida como polimerização ideal. Neste caso as duas espécies em crescimento M_1^* e M_2^* apresentam a mesma tendência em reagir com os monômeros M_1 e M_2

Sob estas condições:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.27)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{f_1(r_1 - 1) + 1} \quad (2.28)$$

Caso 2: $r_1 = r_2$

É um caso particular de copolimerização ideal, os monômeros tem reatividades relativas iguais a 1, e a composição do copolímero será dada por:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2.29)$$

Assim a composição do copolímero é igual à composição da alimentação de comonômeros, que se adicionam à cadeia de forma aleatória.

Caso 3: $r_1 = r_2 = 0$

Os dois monômeros entram no copolímero de forma alternada em quantidades equimolares, independentemente da composição de alimentação, ou seja, cada espécie em crescimento adiciona somente a outra espécie de monômero, M_1^* só adiciona M_2 e M_2^* só adiciona M_1 .

A equação da copolimerização fica reduzida a:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \text{ ou } F_1 = F_2 = 0,5$$

(2.30) BIBLIOTECA DE
SEÇÃO CIRCULAR

O copolímero tem uma estrutura alternada independente da composição do comonomero alimentado.

Caso 4: $r_1 = r_2 = \infty$

O radical M_1^* pode só reagir com M_1 e M_2^* somente pode reagir com M_2 . O polímero formado será a mistura do homopolímero 1 e o homopolímero 2.

Caso 5: $r_1 = r_2 = 1$

Neste caso os monômeros tem reatividade relativas iguais a 1, e a composição do copolímero é igual à composição da alimentação de comonomeros, que se adicionam à cadeia de forma aleatória. ROSE (1970)

2.6.-Propriedades Mecânicas e Térmicas.

2.6.1.-Dureza

A dureza superficial é a propriedade dos corpos de não deixar-se penetrar ou riscar. Esta propriedade é medida seguindo os procedimentos da norma ASTM D2240-95. As medidas de dureza são baseadas na penetração de um tipo especial de indutor em condições controladas de temperatura (25 °C) e umidade (50%). A dureza vai depender do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material. Os valores de dureza (shore D) (ASTM2240-95) desejáveis para aplicações em lentes oftálmicas são maiores que 75 unidades. Para valores de dureza muito elevados obtém um material quebradiço, afetando outras propriedades como a resistência ao impacto.

2.6.2.-Resistência ao impacto.

É uma medida da resistência ou capacidade do material de absorver a energia de impacto. Vai depender da geometria do corpo de prova e do tipo de ensaio empregado. Segundo a norma ASTM D 256-93 ^a

Existem dois tipos de métodos diferentes de medir a resistência ao impacto, o tipo Izod e o Charpy. Eles diferem no tipo do equipamento que se refere ao modo de segurar e quebrar as amostras. No método Izod, a amostra é presa de forma vertical em um único ponto e quebrada por um golpe do pendulo. No tipo Charpy a amostra é segurada por dois pontos ao mesmo tempo em forma horizontal e quebrada por um único golpe do pendulo no ponto médio entre os suportes que a seguram.

2.6.3.-Resistência ao calor.

É uma propriedade importante a considerar na etapa de pós-processamento onde ocorre um aumento da temperatura superficial devido a operações mecânicas como polimento ou corte.

As propriedades ópticas dos materiais descrevem às interações destes materiais com a luz. Deve-se determinar a maior temperatura na qual o polímero pode ser utilizado como um material rígido. Para polímeros cristalinos uma boa aproximação é a temperatura de fusão (T_m) e para sólidos amorfos estará próxima a temperatura de Transição Vítrea (T_g).

A temperatura de transição vítrea (T_g) caracteriza a temperatura na qual materiais amorfos ou semicristalinos sofrem mudanças bruscas nas suas propriedades provocadas por amolecimento da parte amorfa e aumento do volume

livre, podendo ser usada como uma indicação da temperatura máxima permitida no aquecimento das lentes durante o pós processamento. Temperaturas superiores a T_g provocam modificações na estrutura do material e conseqüentemente nas propriedades. ROSE (1970).

A T_g pode ser determinada através das medidas da variação do volume específico, densidade ou qualquer outra propriedade que este relacionada com a expansão térmica do material. Utilizando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) [ASTM 1356-91] é possível determinar variações na capacidade específica de troca de calor.

Outro método para determinar T_g é utilizando um equipamento de Análise Dinâmico Mecânico (DMA). Isto pode ser feito por três tipos de testes baseados na localização da Temperatura de Deflexão Sobre a Carga (DTUL) o que significa a temperatura mais alta na qual o polímero pode ser utilizado como material rígido.

2.7 Propriedades Ópticas.

Os polímeros apresentam muitas propriedades ópticas importantes como índice de refração, reflexão, absorção, transparência, brilho, opacidade, birrefringência, etc. As propriedades ópticas dos polímeros devem ser consideradas como ferramentas de avaliação para sua futura aplicação. Exemplo destas aplicações pode ser encontradas em recobrimento de discos compactos. No caso das embalagens as propriedades ópticas do material devem permitir um aspecto atrativo para o consumidor. BICERANO,(1996).

2.7.1 Índice de refração

O índice de refração de um material isotrópico é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo com relação a velocidade da luz no meio estudado.

$$n = c_0 / c$$

sendo: c_0 é a velocidade da luz no vácuo ($c_0 = 3 \times 10^8$ m/s) e c é a velocidade da luz através do material.

A primeira lei básica da refração óptica foi formulada por Snell em 1618 e paralelamente por Descartes em 1637 relacionando o ângulo da luz incidente com o ângulo da luz refratada como segue: VAN KREVELEN (1997).

$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} \quad (2.31)$$

n é índice de refração

i ângulo da luz incidente

r ângulo da luz refratada

O índice de refração geralmente é medido com refratômetro de Abbe segundo a norma ASTM D542-95. O método determina o ângulo crítico para uma reflexão total interna da luz de sódio para o comprimento de onda do espectro de absorção ($\lambda = 589$ nm).

O número de Abbe é uma medida da dispersão cromática decorrente da dependência do índice de refração dos materiais com o comprimento de onda da radiação incidente.

$$V = \frac{n_{\lambda_v} - 1}{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}} \quad (2.32)$$

Sendo:

V é o número de Abbe;

n_{λ_1} e n_{λ_2} são os índices de refração aos comprimentos de onda λ_1 e λ_2 ;

n_{λ_v} índice de refração para comprimento de onda médio.

Um índice de refração alto contribui diretamente na diminuição da espessura das lentes, mais também provoca aumento na dispersão da cor.

2.8 Predição de Propriedades

As moléculas dos polímeros estão constituídas por unidades repetitivas formadas por estruturas lineares, ramificadas e reticuladas. Assim a molécula pode ser considerada como a soma de grupos estruturais. VAN KREVELEN,(1997). Uma cadeia formada por grupos bivalentes que podem ser deslocados por grupos trivalentes ou tetravalentes que geram uma molécula complexa. Às vezes é melhor considerar um grupo como a estrutura completa, ex. um ácido carboxílico (-COOH) e não como a união de um éster e um álcool. Isto é uma ferramenta muito útil para prever as propriedades de um material polimerizado.

Os métodos de predição de propriedades partem do princípio que as moléculas poliméricas podem ser divididas.

2.8.1 Tipos de Propriedades Molares

Do ponto de vista molar, as propriedades de um polímero podem ser divididas em três categorias. BICERANO, (1996).

Propriedades coligativas: São as propriedades que apresentam o mesmo valor por moles do material das substâncias, independentes da sua constituição. Ou seja sua única dependência é com o número de moles. Esta propriedade se encontra em gases e soluções ideais por exemplo à propriedade osmótica.

Propriedades Aditivas: O valor de uma determinada propriedade de uma substância vai ser igual ao valor da soma dos valores dos átomos que a constituem. O único exemplo de propriedade estritamente aditiva é a massa molar e por aproximação outros valores como refração molar, volume molar, capacidade calórica.

Propriedades Constitutivas: São determinadas pela constituição das moléculas sem levar em consideração a aditividade ou coligatividade. São consideradas as impressões digitais das substâncias, por exemplo a absorção seletiva da luz e absorção de ressonância magnética.

2.8.1.1.-Propriedades Aditivas

O uso do princípio de aditividade tem se convertido numa ferramenta muito poderosa para o estudo das propriedades de um material polimérico. Este princípio, visa a sua teoria, que um grande número de propriedades podem ser expressas por moles de substâncias e pode ser calculado pela soma da cada átomo grupos ou ligações que a constituem, assim :

$$F = \sum_i n_i f_i \quad (2.33)$$

onde :

F : propriedade molar

n_i : número de componentes contribuintes do tipo

f_i : contribuição do componente i

Devido à estrutura seqüencial dos materiais poliméricos são ideais para a aplicação deste princípio. A predição dessas propriedades tem se destacado como uma ferramenta muito usada para a predição de propriedades de sistemas poliméricos a serem usados em diferentes aplicações tecnológicas.

A aplicação de um polímero geralmente depende da relação entre as propriedades desejadas e as propriedades complementares, podendo melhorar uma com a redução do desempenho das outras, como por exemplo:

a. Polímeros com baixo coeficiente de expansão térmica são desejáveis para aplicações na eletrônica, os quais são geralmente frágeis, o que constitui uma propriedade indesejável.

O reconhecimento de tais inter-relações entre as propriedades apresenta duas vantagens:

b. Redução do número de variáveis independentes a considerar, assim como a quantidade de esforços e equipamentos requeridos no desenvolvimento de novos polímeros ou de novos processos.

c. Pré-estabelecimento das propriedades do material a partir da finalidade do seu uso.

As mudanças nas propriedades de um polímero podem ser classificadas de duas formas:

- 1) Propriedades do material relacionado com a natureza do polímero;
- 2) Propriedades específicas às decorrentes da forma, tamanho e moldagem, assim como as características do processo empregado na preparação destes materiais (processo de fabricação). Por exemplo: a densidade, vai variar de acordo com o tipo de preparação do material em dependência do uso posterior.

Em alguns procedimentos pode ser observado que as propriedades dos polímeros são significativamente afetadas pelas condições de preparação. Em outras circunstâncias, as influências ocorrem em consequência dos métodos usados para testá-los. Esforços significativos estão sendo realizados para

comparar as propriedades dos polímeros fabricados e/ou preparados sob as mesmas condições em nível de teste.

As propriedades dos materiais poliméricos podem ser aproximadamente divididas em dois grupos gerais.

1. Propriedades Fundamentais tais como volume de Van der Waals, energia coesiva, capacidade calorífica, refração molar e polarização molar dielétrica. As quais são diretamente relacionadas com fatores físicos como:

- Os materiais são formados pela união de átomos com certa forma, tamanho e estrutura eletrônica;
- Estes átomos estão condicionados as leis da mecânica quântica;
- O tamanho e a estrutura eletrônica e as interações entre os átomos determina a sua distribuição espacial;
- As interações interatômicas e a distribuição espacial determinam a quantidade e a forma de absorção de energia térmica;

2. Propriedades Derivadas: São mais complexas que as propriedades fundamentais e podem ser expressas em termos das combinações de cada uma delas tais como, temperatura de transição vítrea, densidade, solubilidade e módulos.

A separação das propriedades poliméricas em fundamentais e derivadas facilita o desenvolvimento de novos esquemas computacionais. As propriedades fundamentais podem ser calculadas com razoável exatidão e as propriedades derivadas podem ser expressas em termos dessas propriedades fundamentais reduzindo o número de correlações independentes.

Correlações direitas podem ser desenvolvidas independentemente a partir das propriedades derivadas providenciando mais de um método alternativo para a predição destas propriedades.

2.8.2.-Métodos para expressar aditividade mediante grupos estruturais

Método de contribuição atômica.

Quando a aditividade é perfeita a grandeza pode ser calculada pela contribuição dos átomos que está composta. Este é o sistema mais simples de aditividade embora tenha validade restrita, devido à contribuições diferentes dos mesmos átomos dependendo da sua natureza.

Método de contribuição de ligações.

Está associado com a contribuição de ligações levando em consideração as diferenças entre os diversos tipos de ligações carbono-carbono, carbono-oxigênio, etc.

Método de contribuição de grupos.

É comumente usado para a predição de propriedades de polímeros a partir de sua estrutura molecular. Esta é uma técnica simples de correlação amplamente usada na predição de propriedades poliméricas.

As técnicas de contribuição de grupos apresentam uma grande tradição de sucessos na predição de propriedades tanto de moléculas ordinárias como de macromoléculas (polímeros). Estas, técnicas são classificadas em **quantitative structure-activity relationships (QSAR)** usado para prever a reatividade química e biológica de moléculas em medicina e agricultura. Além disso, podemos encontrar o uso extensivo do **QSPR quantitative structure-property relationship** desenvolvido para prever propriedades físicas e químicas em polímeros

Van Krevelen, (1992), publicou sobre técnicas de contribuição de grupos com o uso de QSPR grande volume de resultados experimentais e tabelas. A informação contida neste livro foi de importância essencial na realização deste trabalho.

A estrutura de um polímero pode ser considerada como pequenos fragmentos após a ruptura. Por exemplo: grupos, os quais apresentam uma contribuição para uma determinada propriedade.

As propriedades são expressas como a soma das contribuições de cada fragmento que constitui a estrutura. O valor dos grupos de contribuição são estimados por ajuste dos valores observados das propriedades de interesse. Estas propriedades são expressas como regressão em termos de afinidade destes grupos de contribuição, que por sua vez, servem como dados experimentais sobre outros polímeros que contem o mesmo tipo de fragmentos ou estrutura.

Embora seja de muita utilização as técnicas de grupos de contribuição são essencialmente empíricas.

2.8.3.-Predição da Temperatura de Transição Vítrea a Partir dos Grupos de Contribuição.

A temperatura de transição é extremamente sensível com respeito à estrutura que conforma o material. Isto é devido aos efeitos estéricos e às interações moleculares. Nos grupos estruturais se distinguem dois tipos principais:

- Grupos estruturais não funcionais: São os blocos constituintes do esqueleto principal da cadeia polimérica.
- Grupos estruturais funcionais: originados das relações de condensação dos grupos funcionais dos monômeros. BICERANO ,(1996)

Muitos autores têm proposto correlações entre a estrutura química e a temperatura de transição vítrea dos polímeros. Os métodos são geralmente baseados na premissa que a T_g está relacionada aos grupos estruturais da unidade repetitiva, e a contribuição de cada uns destes grupos é aditiva.

No caso de aditividade ideal, a contribuição de um grupo é independente da natureza dos grupos vizinhos. Este caso é raramente encontrado na realidade, e sua aditividade pode ser aproximada mediante a escolha apropriada de grupos estruturais.

A forma geral para a correlação da T_g pode ser representada pela seguinte equação:

$$T_g = \frac{\sum_i s_i T_{gi}}{\sum_i s_i} \quad (2.34)$$

sendo T_{gi} é a contribuição do grupo estrutural i a T_g , e s_i é um fator de proporção atribuído a cada grupo estrutural. A obtenção deste fator é muito difícil e muitos autores diferem do seu significado.

Van Krevelen define a Função de Temperatura de Transição Molar como:

$$Y_g = \sum_i Y_{gi} = T_g * M \quad (2.35)$$

sendo: M é o peso molecular

substituindo ambas equações anteriores, tem se que:

$$T_g = \frac{Y_g}{M} = \frac{\sum_i Y_{gi}}{M} \quad (2.36)$$

O valor de Y_g tem sido encontrado para uma grande gama de unidades estruturais e não são independentes dos outros grupos presentes na unidade repetitiva.

Quando o polímero apresenta uma unidade repetitiva que pode ser dividida em dois grupos o valor da propriedade molar por contribuição de grupo pode ser dado pela seguinte equação:

$$(Propriedade\ aditiva) \approx \sum (\text{grupos de contribuição "aditivos"}) + \sum (\text{términos estruturais "constitutivos"})$$

Calculo da temperatura de transição vítrea T_g como um exemplo de aplicação da técnica de contribuição de grupos:

A Figura 2.7, mostra a estrutura de unidades repetitivas do poliestireno. Como pode observar-se, este polímero pode ser dividido em dois grupos para o cálculo da temperatura de transição vítrea T_g .

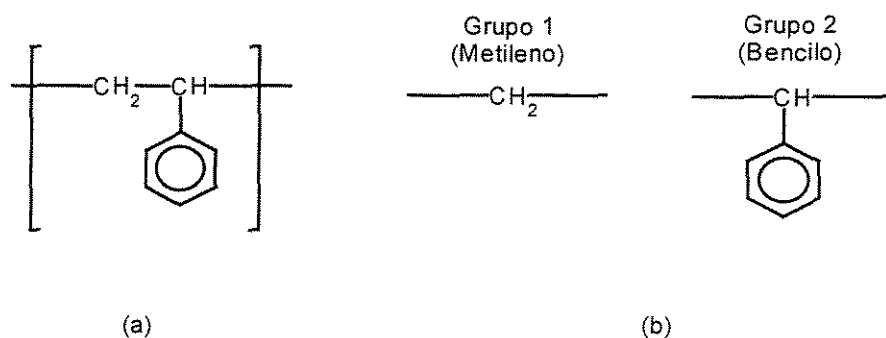


Figura 2.7-Exemplo da estrutura da unidade repetitiva do poliestireno. a) Molécula complexa, b) grupos estruturais. Bicerano, (1996).

- (a) Mostra a unidade repetitiva do poliestireno
- (b) Ruptura formal ou divisão da estrutura em dois grupos

Cada grupo faz uma contribuição ao peso molecular M da unidade repetitiva para função molar de transição vítrea Y_g . M e Y_g são a soma dessas contribuições.

$$M = m_1 + m_2 = 14.03 + 90.12 = 104.15 \text{ gr/moles}$$

$$Y_g = Y_{g1} + Y_{g2} = 2700 + 35000 = 37700 \text{ K gr/moles}$$

T_g é expressa como quociente de Y_g .

Valores de Y_g VAN KREVELEN, (1992) BICERANO, (1996).

$T_g \approx Y_g / M = 362 \text{ K}$ este valor está com boa concordância com os valores calculados experimentalmente de 373 K BICERANO, (1996).

Este método apresenta limitações inerentes. Uma das mais importantes a ser considerada é a necessidade de ter um corpo de prova que permita o cálculo de dados confiáveis dos valores das propriedades da contribuição das moléculas e fragmentos que constituem o polímero. Se um polímero apresenta uma unidade estrutural cuja contribuição aditiva dos grupos, para certas propriedades não pode ser estimada, o valor destas propriedades não pode ser predito VAN KREVELEMN, (1992).

Na tabela 2.1 São apresentados os valores de Y_g reportados na bibliografia Van Kreveelen 1997.

Tabela 2.1. Valores de contribuição de grupos Yg.

Grupo	Ygi	M (gr)
-CH ₂ -	2,7	14
-CH(CH ₃)-	8	28
-CH(fenil)-	36,1	90
-CH(OH)-	13	30
-O-	4	16
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	9	28
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	12,5	44

2.8.4.-Predição do Índice de Refração a Partir dos Grupos de Contribuição Aditivos.

O índice de refração é geralmente estimado em termos de refração molar BICERANO, (1996), VAN KREVELEN, (1992). Varias definições de refração molar estão reportadas na literatura relacionando o índice de refração com a estrutura química.

Refração molar segundo Lorentz - Lorentz (1880)

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (2.37)$$

Refração molar segundo Gladstone - Dale (1858)

$$R_{GD} = (n - 1) \frac{M}{\rho} \quad (2.38)$$

Refração molar segundo Voguel (1948-1950)

$$R_v = nM \quad (2.39)$$

Refração molar segundo Looyenga (1965)

$$R_L = (n^{2/3} - 1) \frac{M}{\rho} \quad (2.40)$$

Sendo:

η é o índice de refração

M é o peso molecular da unidade repetitiva

ρ é a massa específica.

O índice de refração é adimensional, os valores de R_{LL} e R_{GD} tem as mesmas unidades do volume molar (cm^3/mol).

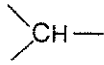

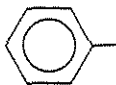

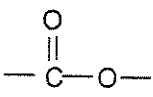
1.- O valor de η é aumentado com o aumento intrínseco da energia refrativa do material a qual é quantificada por sua refração molar R.

2.- O valor de η é incrementado com o incremento da quantidade de material por unidade de volume (densidade) o qual é quantificado pelo decrescimento do volume molar. Um exemplo; se dois polímeros apresentam

idênticos valores de refração molar (R), o polímero que tem menor volume apresentará um grande número de obstáculos por unidade de longitude do feixe de luz e portanto apresentará maior índice de refração (n).

A Tabela 2.2 apresentam-se a contribuição de grupos a refração molar para um comprimento de onda de 589nm segundo Van Kreveelen

Tabela 2.2. Valores da contribuição de refração molar Rv

Grupo	Ri(Lorent-Lorentz)	Ri(Voguel)
-CH ₃	5,644	17,66
-CH ₂ -	4,649	7,831
 CH—	3,616	23,49
	2,580	26,37
	25,51	123,51
-O-	1,641	23,18
-OH	2,551	24,08
	4,533	43,03
	7,212	64,26

2.9 Relação teórica entre os parâmetros elásticos e a velocidade de propagação de ondas sonoras nos materiais.

Os módulos de elasticidade e compressão, estão relacionados com as diferentes velocidades do som, esta a sua vez está relacionada com funções aditivas molares “função molar da velocidade da onda elástica”, porem a parte elástica das propriedades mecânicas pode ser predita por meio do método de aditividade de grupos de contribuição. BICERANO, (1996).

Hatmann e Lee aumentaram as quantidades de cálculos de propriedades para polímeros reticulados a serem realizados usando a função molar da velocidade do som U_R conhecida como função molar de Rao, a partir do qual acharam uma alternativa de cálculo ao módulo de cisalhamento por contribuição aditiva desta função molar. O Van Krevelen (1992), na sua última edição oferece valores de contribuição de grupos com uma propriedade aditiva denominada função molar de Hatmann U_H que apresenta as mesmas unidades que U_R

$$U_H \approx 0.8017U_R \quad (2.41)$$

Assim fazendo uso dos grupos de contribuição aditiva destas funções molares podemos calcular os módulos.

$$G(T) \approx \rho(T) \left[\frac{U_H}{V(T)} \right]^6 \quad (2.42)$$

$$K(T) \approx \rho(T) \left[\frac{U_R}{V(T)} \right]^6 \quad (2.43)$$

2.9.1 Módulo de Cisalhamento de um Polímero Reticulado em Função da Concentração e Comprimento de Cadeias.

A medida do módulo de cisalhamento de sistemas isotrópicos pode dar importantes informações sobre a fração de reticulação existente numa determinada rede e sobre o comprimento de esta reticulação. Controlando a fração de um determinado agente de reticulação pela sua reatividade relativa e sua fração de alimentação, é possível controlar-se o módulo de cisalhamento de este polímero. Para copolímeros reticulados a identificação da unidade repetitiva pode ser feita medindo-se os valores do módulo de cisalhamento e correlacionando estes valores com a eficiência de reticulação e o número médio de ligações por cadeia, levando em consideração a reatividade relativa dos comonômeros.

Identificando os monômeros de partida com conhecimentos prévios das propriedades físicas desejadas, pode escolher-se os grupos estruturais que conformaram o polímero cujas propriedades são conhecidas, reduzindo assim o número de graus de liberdades do sistema o que simplifica a solução. Neste caso também há necessidade de identificação da unidade repetitiva, pelo que será necessário medir-se o módulo de cisalhamento.

Calculo de Tg a través do ensaio de DMA

Informações a respeito do comportamento viscoelástico de sistemas poliméricos, podem ser obtidas através da análise de DMA, desmembrando o módulo de elasticidade em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa.

As propriedades mecânicas mais importantes em polímeros (comportamento tensão-deformação, resistência, escoamento e tensão-relaxação) decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares e essas

relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas e da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

Polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos, que combinam algumas características de líquidos viscosos e sólidos elásticos. Os materiais elásticos submetidos a tensões mecânicas têm capacidade de dissipar energia. Quando os materiais poliméricos são submetidos a deformações, parte da energia aplicada ao sistema é armazenada como energia potencial e parte é dissipada.

Desta forma o módulo de elasticidade para um sistema viscoelástico é composto por duas componentes que são o módulo de armazenamento E' , parte real do módulo, (componente elástico).

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (2.44)$$

Já o módulo de perda, ou amortecimento, E'' parte imaginária do módulo (componente viscoso) de fase:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.45)$$

Definiu-se amortecimento ou atrito interno como a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) e energia potencial máxima armazenada por ciclo (portanto totalmente recuperável). Esse termo também é conhecido como tangente de perda, $\tan \delta$, e segundo a definição acima pode ser obtido através da relação entre os módulos de perda e de armazenamento:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{energia de perda / energia de armazenamento.} \quad (2.46)$$

Os polímeros reticulados comportam-se de forma diferente aos não reticulados, pois dificilmente possuem comportamento de fluido.

O valor da temperatura de transição é diretamente dependente das características internas da fase em transição e/ou induzidas pela fase externa envolvente. Impedimento da movimentação molecular tende a deslocar a temperatura de transição para valores mais altos.

Transições térmicas são detectadas com grande precisão por técnicas de Análise Dinâmico Mecânico (DMA), sendo que as definições das temperaturas de transições são feitas através dos máximos valores nos picos de $\tan \delta$. O valor da $\tan \delta$ no pico ou a área abaixo dele são proporcionais à fração volumétrica da fase em transição permitindo a quantificação da morfologia, efeitos de tratamentos térmicos etc. em polímeros, composição de copolímeros, blendas poliméricas, etc.

A análise qualitativa (identificação) de um dado material pode ser feita pela observação da presença de picos na curva de $\tan \delta$. Através da comparação com dados da literatura muitas vezes é possível fazer-se a identificação dos componentes. A análise quantitativa (caracterização) leva em conta o valor da temperatura no pico da curva de $\tan \delta$.

CAPÍTULO III

3.- ETAPA EXPERIMENTAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

3.1.-Considerações realizadas

Visando realizar uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os teóricos, utilizou-se o modelo de predição de propriedades com o objetivo de otimizar um método através do qual possamos obter uma informação valiosa referente ao desempenho de um determinado material sem a necessidade de realização de testes experimentais. Com o uso da predição de propriedades podem ser feitas diferentes correlações para a obtenção de uma propriedade de interesse com baixos custos laboratoriais.

Os modelos de predição são amplamente aplicados na predição de propriedades de homopolímeros. VAN KREVELEN, (1992). Trochmann 2000, determinou a composição média do copolímero através do estudo da funcionalidade média dos pontos de reticulação elasticamente efetivo para séries St-DM. Estes estudos são baseados na teoria da elasticidade da borracha. A partir do conhecimento do módulo de cisalhamento e da resposta esforço deformação, pode ser encontrada a concentração de cadeias e a funcionalidade efetiva

A eficiência de um ponto de reticulação elasticamente efetivo é máxima quando todas as cadeias de agentes de reticulação, ligadas ao referido ponto, estão ligadas às outras cadeias que fazem parte da rede reticulada, sendo mínima quando todas as extremidades de cadeias ligadas ao ponto de reticulação estão soltas, existindo uma distribuição média. Esta unidade repetitiva média é função da reticulação e da composição do copolímero e afeta as propriedades finais do material. Variando-se a composição do monômero estireno(St) e dos monômeros

agentes de reticulação e medindo-se o módulo de cisalhamento podemos achar uma região onde o copolímero torna-se bruscamente mais rígido, o que permite encontrar o valor da funcionalidade média da rede reticulada.

É muito difícil obter todas as propriedades desejadas num material que deve compatibilizar a resistência ao impacto, resistência ao calor, dureza, além de apresentar alto índice de refração. Para se obter um polímero com estas características é necessário a união de vários monômeros que aportem ao polímero cada uma de estas propriedades. O estudo aqui apresentado contempla a mistura de três monômeros da série St /DMA que não estão associados a nenhum dos sistemas de polimerização estudados por não serem homopolímeros nem copolímeros.

Este estudo considera a cinética da copolimerização via radical livre de monômeros monofuncionais (St-MA) e multifuncionais (St-MMA) e a sua relação com as propriedades finais do material obtido.

A estrutura e as composições heterogêneas dos copolímeros têm influência determinante nas propriedades finais. Não é suficiente conhecer o número médio de grupos funcionais por molécula do polímero para obter um copolímero de uma funcionalidade específica. Além disso, as heterogeneidades não são facilmente medidas, e com a utilização das técnicas existentes só é possível obter a composição média do copolímero. MOAD, (1995).

A utilização do modelo de MAYO-LEWIS, (para o cálculo das reatividades relativas (Eq.1.34, Capítulo II) pode servir como parâmetro na compreensão do tipo de copolímero que está sendo produzido.

A Tabela 3.1, relaciona as reatividades relativas reportadas na literatura para os pares de polímeros St-MMA e St-MA. MOAD, (1995).

Tabela 3.1. Reatividades Relativas para pares de monômeros comuns*

Monômeros	St	MMA	MA
St	1	0,51	0,77
MMA	0,49	1	-
MA	0,12	-	1

* tomado do MOAD, (1995)

Como resultados dos valores das reatividades relativas dos monômeros que aparecem na Tabela 3.1, existe tendência à formação de copolímeros alternado (MOAD et.al 1995) Como a reatividade relativa do par St-MMA é menor que St-MA, o St terá preferência por MMA do que pelo MA.

Esta aproximação que indica a formação de um polímero preferencialmente alternado é confirmada pelos modelos que consideram complexos monoméricos entre alguns monômeros doadores e aceptores de elétrons entre os quais se encontram o par St—ésteres de acrilatos.

Segundo o que foi anteriormente exposto, conclui-se que as misturas de St/MMA , St/MA e St/MMA/MA apresentam tendência a formar copolímeros alternados.

3.2 Métodos

Primeiramente foi realizado o cálculo teórico das propriedades dos polímeros através do uso de predição das propriedades. Devido as limitações das teorias reportadas na literatura para o estudo do comportamento deste sistema em particular, foram realizadas as considerações seguintes:

- Considera-se que a composição molar relativa na fase líquida dos monômeros é igual à composição molar da unidade repetitiva no polímero;
- Considera-se, o polímero resultante como alternado; por apresentarem, os monômeros, valores próximos de reatividade relativa
- Utilizou-se o modelo apresentado por BICERANO (1996) onde o autor considera que o polímero alternado de unidade repetitiva A e B a suas propriedades podem ser preditas por tratamento do copolímero como homopolímero $(-A-B)_n$, de unidade repetitiva $(-A-B)$.
- Considera-se os resultados do trabalho de pesquisa de TROCHMANN (2000), onde o autor obteve um conjunto restrito de grupos de contribuição que satisfazem as propriedades requeridas para a fabricação de lentes oftálmicas.
 1. Segundo TROCHMANN, deve utilizar-se monômeros vinílicos fotocuráveis;
 2. Utilização de um monômero como agente de reticulação;
 3. O agente de reticulação deve conferir flexibilidade interna.

Tanto para homopolímeros como para copolímeros alternados de pequenas unidades repetitivas, o cálculo das propriedades pode ser feito a partir do conhecimento das propriedades da unidade repetitiva. Se um polímero foi ou será sintetizado por copolimerização de dois diferentes monômeros ou por simples homopolimerização, em ambos os casos é irrelevante qualquer tipo de cálculo que relacione estrutura e propriedades porque só deve ser considerado a estrutura da unidade repetitiva final. BICERANO, (1996).

Uma simples aditividade pode ser assumida para calcular as propriedades extensivas do copolímero alternado tais como energia coesiva e volume molar. Todas as propriedades extensivas podem então ser calculadas. O valor final de uma propriedade será o resultado da superposição dos valores individuais de cada monômero.

Este procedimento introduz um erro muito pequeno este erro é usualmente desprezível na sua totalidade e geralmente tende ser mais insignificante com o incremento da unidade repetitiva.

Para a predição de propriedades físicas como índice de refração e temperatura de amolecimento, foram escolhidos monômeros com grupos funcionais que, formando um polímero, pudessem apresentar propriedades de índice de refração adequados à aplicações ópticas e equilibrar a resistência ao impacto com a resistência ao calor.

Monômeros

Tomou-se como monômero base o monômero vinílico linear Estireno (St) por ser de baixo custo e alto índice de refração

Os monômeros de cadeia principal são derivados de estireno e acrilatos e metacrilatos

Monômero de reticulação (difuncionais) e tetacrilatos derivados do etileno glicol.

Os monômeros utilizados apresentam boas propriedades ópticas e foram utilizados em trabalhos anteriores MATSUDA,(1998), TROCHMANN(2000),. Todos os monômeros foram obtidos da Ciba, com exceção do estireno, que foi obtido da Akzo Nobel

Monômeros base:

Estireno (St)

Polietilenoglicol dimetacrilato (PEGDMA)

Esta mistura base garante alto índice de refração e flexibilidade interna na cadeia, por conseguinte resistência ao impacto.

Monómeros:

Etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA)

Dietilenoglicol dimetacrilato (DEGDMA)

Etilenoglicol metiléter acrilato (EGMEA)

Neopentilglicoldimetacrilato (NPGDMA)

1,3-butanediol dimetacrilato (1,3-BDDMA)

1,6-hexanodioldimetacrilato (1,6-HDDMA)

Pentaeritritol triacrilato (PETTA)

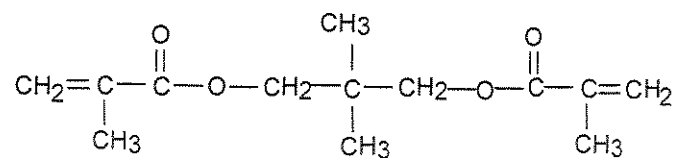
Na tabela 3.2, estão relacionadas, respectivamente, as estruturas químicas dos monômeros e a Tabela 3.3 apresenta os valores das propriedades físicas consideradas relevantes para este estudo.

Tabela 3.2.Nome e estrutura química dos monômeros utilizados.

Nome	siglas	Estrutura química
Estireno	St	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Polietilenoglicol dimetacrilato	PEGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Etilenoglicol dimetacrilato	EGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Dietilenoglicol dimetacrilato	DEGDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
1,3-Butanodiol dimetacrilato	1,3- BDDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
1,6- Hexanodiol dimetacrilato	1,6-HDDMA	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
Etilenoglicol metiléteracrilato	EGMEA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$

Neopentilglicol dimetacrilato

NPGDMA



Pentaeritritol triacrilato

PETTA

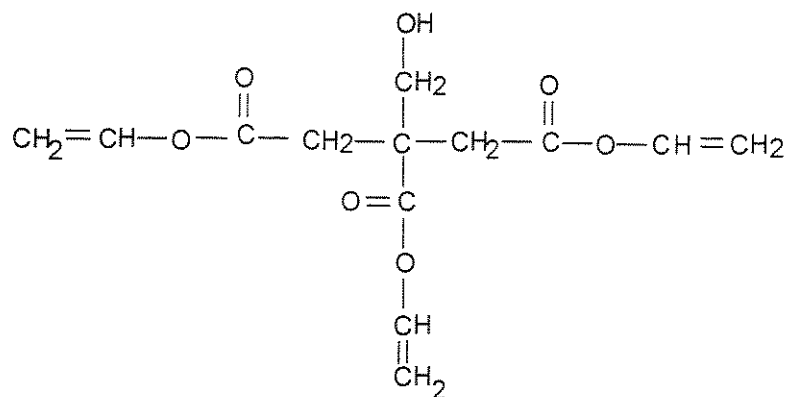


Tabela 3.3. Algumas propriedades físicas dos monômeros utilizados.

Nome	Temp. de ebulição (°C)	Índice de refração	Massa Específica (g/cm ³)	PM (g)
Estireno	-	1,5918	1,050	92
PEGDMA	-	1,4660	1,099	-
EGDMA	98-100	1,4540	1,051	202
DEGDMA	134	1,4580	1,082	242
1,3-BDDMA	290	1,4520	1,010	226
1,6-HDDMA	-	-	-	254
EGMEA	56	1,4270	1,012	130

* Catalog "Curing Agents for Thermoset Resins.

3.3.- Cálculo das Propriedades Teóricas

Uma vez escolhidos os monômeros realizou-se o cálculo teórico das propriedades. Foi realizada uma mistura a base de estireno (St) e Polietilénoglicol dimetacrilato (PEGDMA) com diferentes monômeros atendendo a sua funcionalidade e tamanho da cadeia, denominados na Tabela 3.5 como monômero X ou monômero de prova, em diferentes proporções, com o objetivo de avaliar as propriedades do material obtido em cada caso e realizar a escolha do monômero que apresentar melhor desempenho. Composição das misturas de St/PEGDMA/monômero x realizadas para a seleção do monômero.

A composição teóricas das misturas foi calculada através da seguinte fórmula.

$$\text{Mistura Polimérica} = 50\% \text{ St} + (50-X)\% \text{ PEGDMA} + X$$

O monômero X corresponde ao agente de reticulação foi empregado nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50%. Ver tabelas capítulo anexo (A1-A16).

Cálculo do índice de refração por contribuição de grupos através da equação de VOGEL, (1948-1954).

$$\eta = R_v/M \quad (3.1)$$

Sendo:

Rv a contribuição molar do índice de refração calculada pela equação de Vogel, segundo Van Krevelen (1992)

M o peso molecular do grupo de contribuição

A Tabela 3.4 apresenta um exemplo do tratamento teórico do índice de refração dado a cada monômero.

Tabela 3.4. Exemplo de grupos de contribuição Rv, para cada monômero

Monômeros	Grupos	Quantidades	Rv	M
1,6HDMA	CH2	8	20.64	14
	COO	2	64.20	46
	CH3	2	17.66	15
	C	1	26.37	12
EGMEA	CH2	3	20.64	14
	O	1	23.85	16
	COO	1	64.20	44
	CH	1	23.49	13
	CH3	1	20.64	15

Rv tomado do Van Krevelen, (1992)

O mesmo tratamento foi dado para o cálculo da temperatura de transição vítrea (Tg)

$$T_g = \sum Y_g / \sum M \quad (3.2)$$

A Tabela 3.5 apresenta um exemplo do tratamento teórico da Tg dado a cada monômero.

Tabela 3.5. Exemplo de grupos de contribuição Yg ,para cada monômero

Monômero	Grupos	Quantidades	Yg	M
PEGDMA	CH2	202	2.7	14
	O	99	4	16
	COO	2	12.5	44
	CCH3	2	8	27
Estrireno	CH2	1	2.7	14
	C(C6H5)	1	36.1	90

Yg tomado do Van Krevelen, (1992)

3.4.-Comprovação Prática dos Resultados Teóricos

Para realizar a comprovação prática dos resultados teóricos foi necessário:

Obtenção das lentes

Realização de testes para o cálculo das propriedades físicas

Comparação final dos resultados

Obtenção das lentes

Primeiramente foi necessário a escolha do fotoiniciador a ser utilizado na confecção das lentes, para o qual foi realizado um estudo cinético.

Foram usados os seguintes fotoiniciadores obtidos da Ciba Speciality Chemical

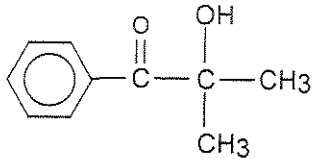
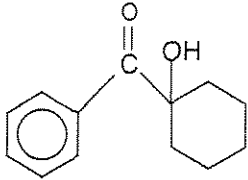
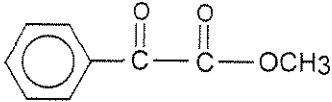
Vicure®55

Darocure®1173

Irgacure®184

Na Tabela 3.6 apresentam-se as estruturas químicas destes fotoiniciadores.

Tabela 3.6 Nomes comerciais e estruturas químicas dos iniciadores utilizados.

Nomes	Nome comercial	Estrutura química
*2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona-	Darocure® 1173	
*1-Hidrox iciclohexilfenilcetona	Irgacure 184®	
*Metil fenil glioxilato	Vicure 55®	

*Ciba Speciality Chemicals Additives, April, 1997

A tabela 3.7 mostra algumas propriedades físicas relevantes dos fotoiniciadores empregados.

Todos os fotoiniciadores mostrados na Tabela 3.7 absorvem radiações na faixa dos 300 nm com uma concentração de 0,1%, o que permite a sua utilização em recobrimentos fotocuráveis para papel, metal e plásticos.

As concentrações recomendadas pelos fornecedores para a cura de acrilatos e derivados alílicos variam entre 1 e 4% dependendo, fundamentalmente da espessura da peça a formar.

Tabela 3.7. Propriedades físicas dos fotoiniciadores empregados. AKZO NOBEL, CIBA,(1997)

Nome	Massa específica (g/cm ³)	PM (g/mol)	Temperatura de fusão	Temperatura de ebulição	Aparência física
Darocure®	1,08	4,2	4	80	Líquido amarelo
Irgacure®	-	4,3	45-49	225	Pó cristalino branco
Vicure®	1,16	164,2	-16	246-248	Líquido amarelo

Estudos anteriores, realizados pelos pesquisadores León (2002) e Trochmann (2000), recomendam o uso dos fotoiniciadores Darocure®1173, Irgacure®184 e Vicure®55 na fotocura de monômeros vinílicos para a fabricação de lentes oftálmicas. O Darocure®1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil propan1-ona) é rápido, versátil e muito eficiente com monômeros insaturados combinados com monômeros multifuncionais, Irgacure®184 (1-hidroxi ciclohexilfenilcetona) não produz amarelamento, é efetivo na fotopolimerização de monômeros quimicamente insaturados usados só ou em combinação com monômeros multifuncionais. O Vicure®55 apresenta alta velocidade de cura, é incolor e fácil de misturar. Tanto o Darocure®1173, como o Irgacure®184 apresentam excelente desempenho com lâmpadas de mercúrio devido a que absorvem radiação no comprimento de onda de 365nm, que coincide com a faixa mais comum de trabalho para este tipo de lâmpada. TROCHAMANN (2000), LEÓN, (2002).

Cálculo da quantidade em peso de fotoiniciador:

Foi empregada a seguinte expressão para calcular a quantidade de fotoiniciador a utilizar:

Gramas do fotoiniciador = $[(\% \text{ peso recomendado pelo fabricante}) \times (\text{gramas da mistura}) / 100]$

Estudo cinético:

Para realizar este estudo foi preparada uma mistura base de estireno (St) e polietilenoglicoldimetacrilato (PEGDMA) e 2% de Darocure 1173, Irgacure 184 e Vicure 55, como fotoiniciadores.

Utilizou-se um fotocalorímetro acoplado a um sistema de Análise Térmica DSC 2920 da TA Instrument que permite a irradiação das amostras com o monitoramento do fluxo de energia entre a amostra e a referência. Os testes foram realizados com 10-20 mg de amostra da resina reativas e irradiadas por uma fonte de xenônio de 200 watts de potência até concluída a cura da resina. O teste é realizado a temperatura constante em atmosfera de nitrogênio gasoso. Foram realizadas duas determinações para cada uma das misturas preparadas.

A partir do fotograma obtido determina-se a conversão (α), o tempo de indução da reação(t), correspondente ao tempo necessário para atingir 1% de conversão, a constante de velocidade polimerização (K), e a ordem da reação (m)

Cálculo da porcentagem em peso do monômero nas misturas.

Os monômeros foram utilizados na mesma concentração que na mistura teórica (em 50, 45, 40, 30, 20, 10 %).

Foi calculada baseada numa mistura de 16 gramas usando a seguinte expressão:

Gramas de monômero = $[(\text{gramas totais}) \times (\% \text{ do monômero na mistura})] /$

100

Exemplo de cálculo: mistura 50/40/10 de Estireno/PEGDMA/EGDMA.

Gramas de estireno = $[(16 \text{ g}) \times (50)] / 100 = 8 \text{ g}$ de estireno

Gramas de PEGDMA = $[(16 \text{ g}) \times (40)] / 100 = 6,4 \text{ g}$ de PEGDMA

Gramas de EGDMA = $[(16 \text{ g}) \times (10)] / 100 = 1,6 \text{ g}$ de EGDMA

Preparação das amostras (lentes)

A primeira etapa do processo de fabricação da lente é a mistura de uma pequena quantidade do fotoiniciador com o monômero líquido. A mistura é então armazenada a uma temperatura menor que a ambiente e depois filtrada antes de ser injetada na cavidade do molde esta etapa é ilustrada nas Figura 3.1 e 3.2

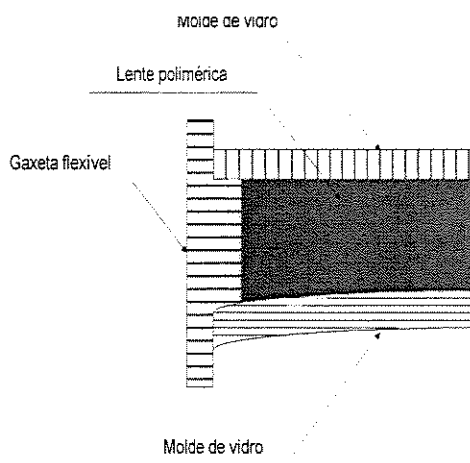


Figura 3.1 Metade da secção do molde de polimerização

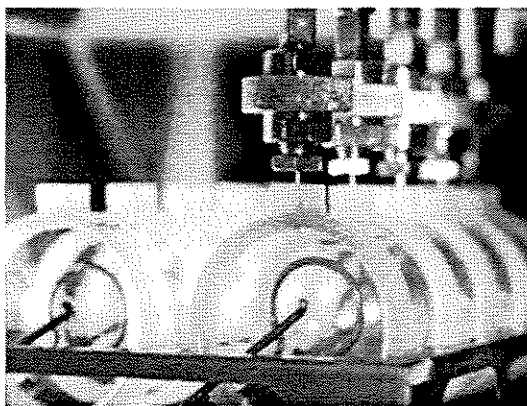


Figura 3.2 Preenchimento dos moldes pela mistura a ser polimerizada.
EMBRAPOL, (2000).

O molde é colocado em um reator fotoquímico. O reator é composto por correias de velocidades ajustáveis entre 2,8 e 12,8 m/s .que possibilita a entrada e saída da amostra na área de irradiação. A esteira suporta um porta-moldes no interior do qual são colocados verticalmente os corpos de prova de forma que a radiação seja uniforme em toda a amostra. Cada extremidade do reator tem um interruptor que inverte o sentido do movimento da esteira e permite a entrada e saída das amostras na área de radiação.

Esta área está composta por duas lâmpadas de mercúrio idênticas que irradiam ambas faces do corpo de prova. A velocidade das correias determina os intervalos de irradiação (claro e escuro), isto, somado a potência da lâmpada (400 watts) ajudam a controlar a quantidade de irradiação que recebem as amostras.

Num lado do reator fotoquímico está o extrator de ar que elimina o ar quente produzido pelas lâmpadas, segue um aparelho de refrigeração encarregado de manter a temperatura ao redor das amostras numa faixa de 15° C. Como é representado nas Figuras 3.3 e e.4.

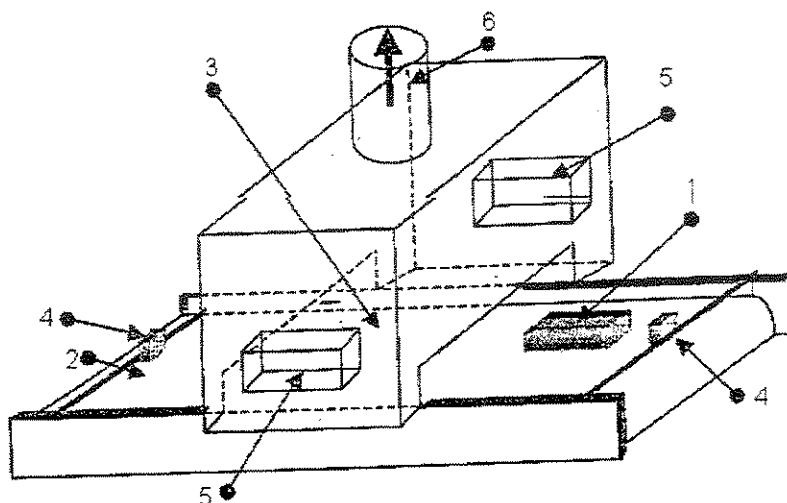


Figura 3.3. Esquema do reator fotoquímico: (1) porta-amostras (2) controle de velocidade (3) área de irradiação; (4) interruptores; (5) lâmpadas de mercúrio ; (6) entrada de ar condicionado.

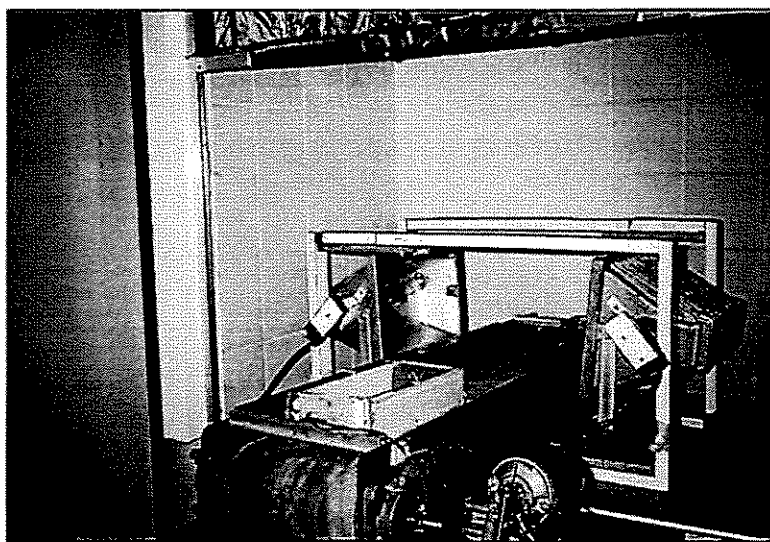


Figura 3.4. Fotografia do reactor fotoquímico utilizado

Os intervalos de exposição a luz UV foram fixados em 6 segundos determinados pela velocidade da esteira, neste caso 5 m/s,. Os tempos de cura foram definidos como o tempo que durou o processo de polimerização e não pelo tempo real de exposição à luz UV que é realmente menor devido aos intervalos de claro e escuro. Para isto levou-se em consideração os resultados da cura de copolímeros vinílicos realizada por TROCHMANN, 2000

Características do reator fotoquímico utilizado:

Intensidade da luz: 400 W

Velocidade da correia: 5 m/s

Tempo de cura: 3 horas

Temperatura do meio : 15 °C

Uma vez concluído o processo de cura, procedeu-se como segue:

Desmoldagens das lentes

Aquecimento na estufa a 126 °C por 30 minutos

Repouso das lentes à temperatura ambiente

Para cada mistura eram obtidas duas lentes de 40 mm de diâmetro e 2 mm de espessura

3.4.1 Caracterização do material obtido

Uma vez obtidas as lentes foi realizado a caracterização do material através da avaliação das propriedades óptica e mecânicas

Realização das medidas de índice de refração;

Cálculo da temperatura de amolecimento;

Resistência ao impacto;

Determinação da Dureza Superficial (Shore D).

Dureza:

A dureza foi medida em durômetro modelo Microtest 720-SB segundo a norma ASTM D2240-95. Realizaram-se ensaios de dureza Shore D correspondente a plásticos duros baseada na penetração de um identor em condições controladas de temperatura e umidade ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\%$).

Resistência ao impacto:

A resistência ao impacto foi medida em aparelho modelo AIC da EMIC, pelo método Izod utilizando um pêndulo de 0,5 J segundo a norma ASTM 256-93^a. A energia lida no parelho de impacto não corresponde diretamente à energia absorvida pelo corpo de prova ensaiado. As forças de resistência que atuam ao longo da trajetória do pêndulo realizam trabalho oposto à força gravitacional absorvendo parte da energia total disponível no pêndulo no início do ensaio. O ensaio foi realizado com três corpos de prova para cada mistura construídos segundo a norma os corpos de prova eram circulares de 20mm de diâmetro e 2mm de altura cortados em duas partes simétricas.

A resistência ao impacto real do corpo de prova ensaiado (I_s) expressada em J/m^2 foi determinda segundo a equação 3.3.

$$I_s = \frac{E_s - E_t}{T_s T_l} \quad (3.3)$$

Sendo:

E energia da amostra em joule segundo

T_s espessura da amostra em metros

T_l largura da amostra em metros.

Índice de refração:

O índice de refração foi medido num refratômetro de Abbe segundo a norma ASTM 542-95. Os corpos de prova apresentavam no mínimo uma das faces planas e uma aresta perpendicular a ela. Por ser um teste não destrutivo permite a utilização de corpos de provas obtidos pelos cortes realizados em outros ensaios. Para evitar a difusão da luz na interface entre o corpo e o prisma do refratômetro preenche-se a superfície com α -bromonaftaleno ($n = 1,6570$). As medidas de índice de refração foram realizadas utilizando a linha D do espectro de emissão de uma lâmpada de sódio com comprimento de onda $\lambda = 589,29 \text{ nm}$.

Resistência ao Calor

O conhecimento da resistência ao calor das lentes é fundamental após o processamento, onde eleva-se a temperatura por aquecimento para modificar a superfície das lentes ou durante operações de polimento ou corte. Porém é necessário determinar a temperatura de amolecimento (TA) do material. Esta temperatura é a mais alta na qual o polímero pode ser utilizado como material rígido. Para polímeros cristalinos uma boa aproximação seria a temperatura de fusão (T_m) e para sólidos amorfos estará próxima a temperatura de transição vítrea (T_g).

A temperatura de amolecimento (TA) foi determinada num Analisador Dinâmico Mecânico DMA 2980 da TA Instrument. Neste caso consideramos o valor de TA através dos máximos valores no pico de $\tan \delta$, obtido no ensaio de DMA. Este valor é proporcional a fração volumétrica da fase em transição. WENDLANDT, (1985). Transições térmicas são detectadas com grande precisão por esta técnica.

3.4.2.-Curvas de composição em função das propriedades.

Uma vez caracterizado o material foram feitas as curvas de composição em função das propriedades.

Avaliação do comportamento teórico e obtido experimentalmente enquanto a tamanho de cadeias e funcionalidade do monômero.

3.5.- EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Fonte de radiação ultravioleta: lâmpada Phillips de vapor de mercúrio de 400 e 1000 W, 320 – 390 nm.

- Moldes para os corpos de prova: Lâminas de vidro polido de índice de refração 3,75 com gaxetas de EVA cedidas pela empresa MacPrado Ind.e Com. Ltda.
- Câmara de irradiação: sistema refletor parabólico e sistema de correias de velocidades ajustáveis e movimentos periódicos. Este equipamento foi confeccionado pelo Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP
- Agitador magnético modelo NT 103, marca Nova Técnica
- Balança de precisão modelo HR 120, marca AND.
- Estufa elétrica de convecção natural de 30 a 120°C. Modelo 315 ST, marca Laboratórios FOMAT, Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química.

- Ar acondicionado de 7500 BTU, marca Elgin, modelo EPF7500 para refrigeração do ar da câmara de irradiação.
- Fotocalorímetro Diferencial de Varredura, DPC, marca Thermal Analysis Instruments.
- Durômetro, escala shore D modelo 7206-SB, marca Microteste.
- Refratômetro de Abbe com fonte de luz de sódio, marca Carl Zeiss Jenna, Laboratório de Óptica Linear, Instituto de Física Gleb Wataghin
- Instrumento de Medição de Resistência ao Impacto de Plástico, modelo AIC-1, ALC-3. Instrumento tipo pendular de fabricação da Equipamentos e Sistemas de Ensaios Ltda. Laboratório de Graduação do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 Resultados dos cálculos teóricos das propriedades por contribuição de grupos.

4.1.1-Cálculo teórico do índice de refração por contribuição de grupos.

Para ilustrar a obtenção do índice de refração através da equação proposta por VOGEL (1948-1954), apresenta-se a seguir um exemplo de cálculo teórico realizado para os monômeros em estudo:

$$\eta = \frac{R_v}{M} \quad (4.1)$$

Sendo:

R_v a contribuição do índice de refração segundo VOGEL. (tomados do Van Krevelen 1992.)

M é o peso molecular de cada grupo de contribuição.

Para efeitos de cálculo o monômero foi dividido nos grupos que o constituem, foram consideradas as quantidades de cada grupo e realizou-se o cálculo da contribuição a partir das contribuições individuais do índice de refração

R_v e do peso molecular M .

Exemplo de cálculo da contribuição de cada monômero, individual e no polímero.

Monômero	grupos	Quantidades	Rv	M	Q*Rv	Q*M	Q Rv	Σ M	n=Q Rv/Σ
PEGDMA	CH2	202	20,64	14	4169,28	2828	6746,89	4554	1,4815
	O	99	23,85	16	2361,15	1584			
	COO	2	64,2	44	128,4	88			
	CH3	2	17,66	15	35,32	30			
	C	2	26,37	12	52,74	24			
Estireno St	CH2	1	20,64	14	20,64	14	165,55	104	1,5918
	C6H5	1	123,51	77	123,51	77			
	CH	1	21,4	13	21,4	13			
EGDMA	CH2	4	20,64	14	82,56	56	299,02	198	1,5102
	COO	2	64,2	44	128,4	88			
	CH3	2	17,66	15	35,32	30			
	C	2	26,37	12	52,74	24			

	Con (m)	Con(Rv)	Moles	Con (Rv)	Con (m)
50 St	104	165,55	0,480769	79,59135	50
40 PEGDMA	4554	6746,89	0,008783	59,26122	40
10 EGMEA	130	194,1	0,076923	14,93077	10
				153,7833	100
					1,537833

50 St	104	165,55	0,480769	79,59135	50
30 PEGDMA	4554	6746,89	0,006588	44,44592	30
20 EGMEA	130	194,1	0,153846	29,86154	20
				153,8988	100
					1,538988

50 St	104	165,55	0,480769	79,59135	50
20 PEGDMA	4554	6746,89	0,004392	29,63061	20
30 EGMEA	130	194,1	0,230769	44,79231	30
				154,0143	100
					1,540143

A Tabela 4.1, apresenta os valores teóricos do índice de refração calculados para cada monômero a partir da contribuição R_V .

Tabela 4.1. Resultados teórico do índice de refração para cada monômero calculados por contribuição de grupos R_V , a partir da equação de Vogel.

Monômero	Peso Molecular (M)	Contribuição de Vogel (R_V)	Índice de refração (η)
St	104,0	165,55	1,5918
PEGDMA	4554,0	6746,89	1,4815
DEGDMA	226,0	364,15	1,5048
EGDMA	198,0	299,02	1,5102
1,3 BDDMAQ	199,0	343,05	1,5179
1,6 HDDMA	254,0	355,21	1,4678
NPGDMA	240,1	372,63	1,5526
PETTA	284,3	437,36	1,5400
EGMEA	130,0	194,10	1,4931

Rv: tomado do Van Krevelem (1992)

Na Tabela 4.2, são apresentados os resultados das predições para o índice de refração para as diferentes misturas estudadas.

Tabela 4.2. Resultados teóricos do índice de refração para o polímero calculados a partir da contribuição de cada monômero.

Misturas realizadas	Resultados do calculo do índice de refração (n) para cada composição da mistura					
	50:45:05	50:40:10	50:30:20	50:20:30	50:10:40	50:00:50
St/PEGDMA/DEGDMA	1,5378	1,5390	1,5413	1,5436	1,5460	1,5483
St/PEGDMA/EGDMA	1,5381	1,5395	1,5424	1,5453	1,5481	1,5510
St/PEGDMA/1,3BDDMA	1,5385	1,5403	1,5440	1,5476	1,5512	1,5549
St/PEDGMA/1,6HDDMA	1,5360	1,5353	1,5339	1,5326	1,5312	1,5298
St/PEGDMA/NPGDMA	1,5402	1,5438	1,5509	1,5580	1,5651	1,5722
St/PEGDMA/PETTA	1,5396	1,5425	1,5484	1,5542	1,5601	1,5659
St/PEGDMA/EGMEA	1,5373	1,5378	1,5390	1,5401	1,5413	1,5425

É interessante notar que a presença do monômero estireno na mistura polimérica garante a obtenção de um índice de refração elevado (superior a 1,50) em todas as misturas.

O índice de refração aumenta com o aumento da concentração do agente de reticulação na mistura polimérica, de forma geral os resultados são ótimos (maiores de 1,5) para fins ópticos.

O gráfico apresenta o comportamento teórico do índice de refração.

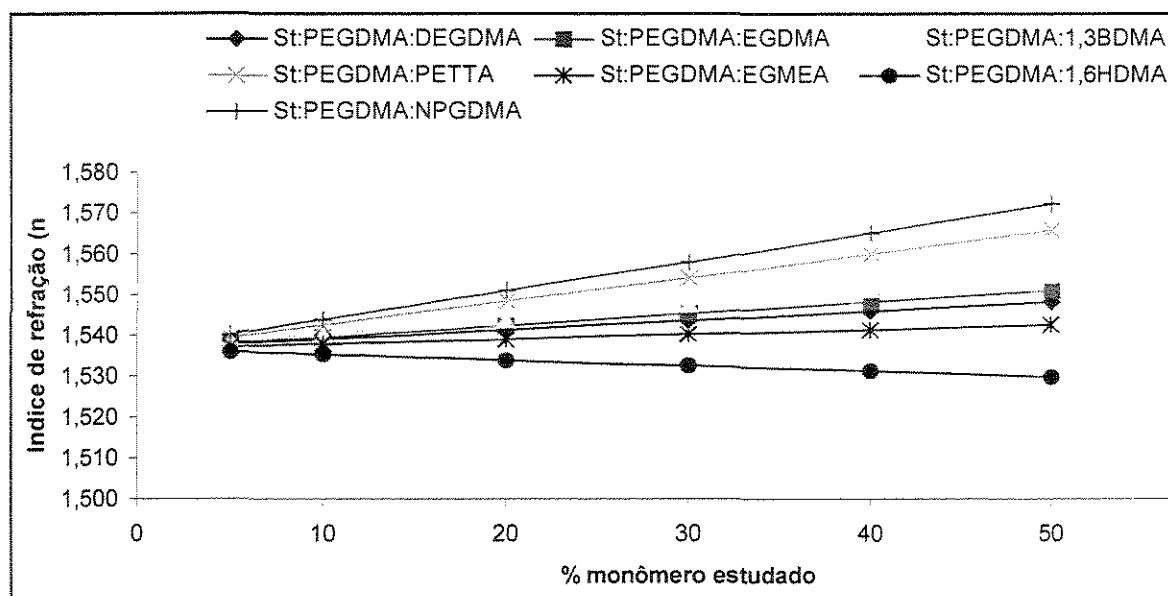


Figura 4.1 Comportamento teórico do índice de refração

Na Figura 4.1 nota-se que todos os monômeros com exceção do 1,6 HDMA, apresentam a tendência ao aumento do índice de refração com o aumento da concentração do monômero na mistura polimérica. No caso do 1,6 HDMA o aumento da concentração provoca uma ligeira diminuição deste parâmetro podendo ser utilizado a baixas concentrações. Isto é devido a baixa refração molar deste monômero.

4.1.2 Cálculo da temperatura de transição vítrea (T_g) por contribuição de grupos

A temperatura de transição vítrea T_g foi escolhida para o estudo associando-a a resistência ao calor. Este parâmetro é facilmente determinado por método termo-mecânico para a obtenção da temperatura de amolecimento (TA).

Para o cálculo de T_g , o monômero se secciona conforme explicado na Figura 7 do capítulo II, estes valores de contribuição denominados Y_g estão

relacionados na Tabela 2.1 do capítulo II. Segue-se a mesma metodologia aplicada ao cálculo do índice de refração através da seguinte equação:

$$Tg = \frac{\sum Ygi}{M} \quad (4.2).$$

Exemplo de cálculos teóricos da contribuição do monômero individual e no polímero

Monômero	grupos	Quantidades	Yg	M	Q*Yg	Q*M	QYg	ΣM	Tg=QYg
PEGDMA	CH2	202	2,7	14	545,4	2828	982,4	4554	
	O	99	4	16	396	1584			
	COO	2	12,5	44	25	88			
	CCH3	2	8	27	16	54			
Estireno St	CH2	1	2,7	14	2,7	14	38,8	104	
	C(C6H5)	1	36,1	90	36,1	90			
DEGDMA	CH2	6	2,7	14	16,2	84	57,2	226	
	COO	2	12,5	44	25	88			
	CCH3	2	8	27	16	54			
		Com(m)	Con(TA)	Moles	Cons(TA)	Cons(m)			
50 St		104	38,8	0,480769	18,65385	50			
40 PEGDMA		4554	982,4	0,008783	8,628898	40			
10 DEGDMA		226	57,2	0,044248	2,530973	10			
						29,81372	100		
						0,298137			
50 St		104	38,8	0,481	18,65	50			
30 PEGDMA		4554	982,4	0,007	6,47	30			
20 DEGDMA		226	57,2	0,088	5,06	20			
						30,19	100		
						0,3019			
50 St		104	38,8	0,480769	18,65385	50			
20 PEGDMA		4554	982,4	0,004392	4,314449	20			
30 DEGDMA		226	57,2	0,132743	7,59292	30			
						30,56122	100		
						0,305612			
50 St		104	38,8	0,480769	18,65385	50			
10 PEGDMA		4554	982,4	0,002196	2,157224	10			
40 DEGDM		226	57,2	0,176991	10,12389	40			
						30,93496	100		
						0,30935			

A temperatura de transição vítrea (T_g), foi escolhida como temperatura de referência para realizar a comparação entre os valores calculados por predição e os valores obtidos experimentalmente. Esta escolha baseia-se no fato de ser a T_g uma temperatura característica de cada polímero, na qual ocorrem mudanças na estrutura do material, provocada pelo aquecimento.

A Tabela 4.3, apresenta os valores teóricos de temperatura de transição vítrea calculados para cada monômero a partir da contribuição Y_g (K. kg/mol) .

Tabela 4.3. Resultados da T_g para cada monômero calculados por contribuição de grupos Y_g .

Monômero	Peso Molecular (M)	Contribuição de TA através de (Y_g)	Temperatura de amolecimento (TA)
	g/mol	K. g/mol	K
St	104,0	38,8	373,1
PEGDMA	4554,0	982,4	215,7
DEGDMA	226,0	57,2	253,1
EGDMA	198,0	51,8	261,6
1,3 BDDMA	199,0	51,8	260,3
1,6 HDDMA	254,0	62,6	246,5
NPGDMA	240,1	60,3	251,1
PETTA	416,3	122,3	294,3
EGMEA	130,0	30,0	230,8

Y_g tomado do Van Krevelem (1992)

A Tabela 4.4, mostra os resultados do cálculo teórico da temperatura de transição vítrea (K) para cada composição do polímero.

Tabela 4.4. Resultados da Tg para o polímero calculados a partir da contribuição de cada monômero.

Misturas realizadas	Resultados do calculo da temperaturas (K)para cada composição da mistura					
	50:45:05	50:40:10	50:30:20	50:20:30	50:10:40	50:00:50
St/PEGDMA/DEGDMA	296	298	302	306	309	313
St/PEGDMA/EGDMA	297	299	304	308	313	317
St/PEGDMA/1,3BDDMA	297	299	303	308	312	317
St/PEDGMA/1,6HDDMA	296	297	301	304	307	310
St/PEGDMA/NPGDMA	296	298	301	305	309	312
St/PEGDMA/PETTA	298	302	310	318	326	334
St/PEGDMA/EGMEA	295	296	297	299	300	302

A partir dos dados expostos na Tabela 4.4 pode-se observar o aumento da Tg com a concentração do agente de reticulação na cadeia.

A Figura 4.2 apresenta o comportamento teórico da temperatura de transição vítrea.

Observa-se que para todos os casos o aumento da concentração do monômero agente de reticulação, traz um aumento da temperatura de transição vítrea. Sendo maior com o aumento da funcionalidade do monômero. No caso do monômero monofuncional EGMEA o aumento da sua concentração na mistura polimérica não contribui ao aumento da resistência térmica do material.

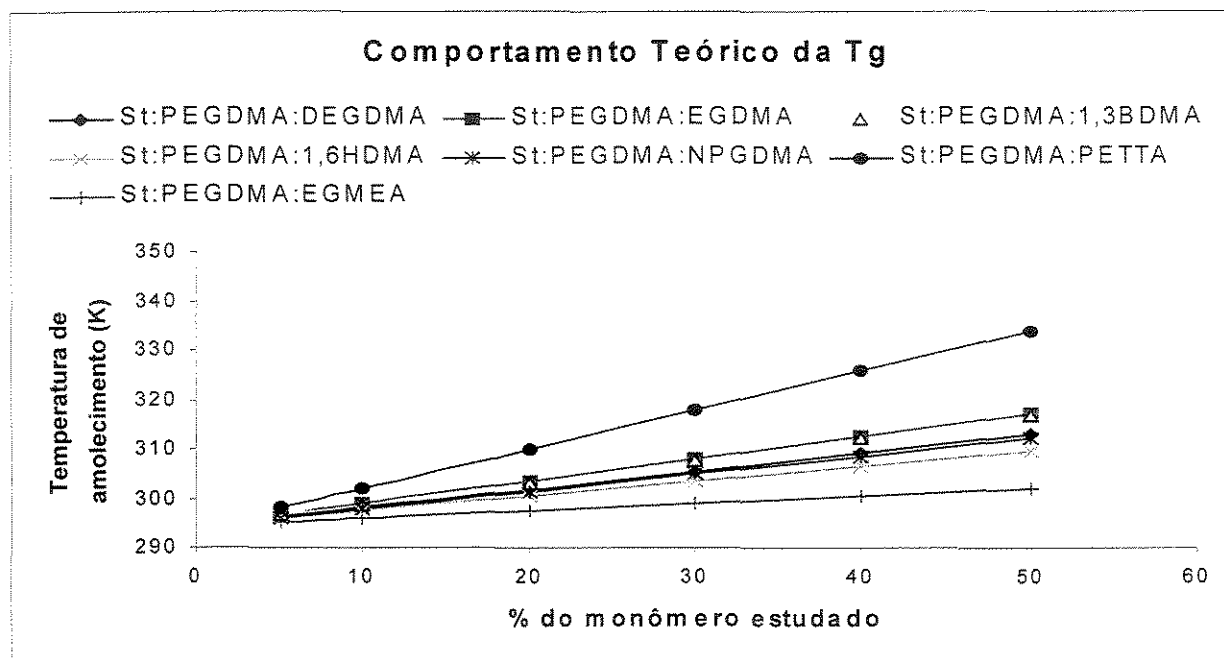


Figura 4.2 Comportamento teórico da temperatura de transição vítrea

Os resultados do cálculo teórico, de índice de refração e temperatura de transição vítrea, para os monômeros e os sistemas poliméricos aparecem relacionados nas Tabelas da A1- A16 no capítulo de anexos.

4.2 Resultados dos ensaios experimentais.

4.2.1-Resultado das análises para a escolha do fotoiniciador.

O estudo considera a cinética de polimerização via radical livre e foi direcionado a determinar para uma mesma concentração de fotoiniciador, o tempo mínimo no qual ocorre a maior conversão, consequentemente maior polimerização do material.

Foram estudados três fotoiniciadores, Darocure 1173, Irgacuru 184 e Vicure 55 cada um de forma individual numa proporção de 2%, com os monômeros de estireno e polietileno glicol dimetacrilato como mistura de prova.

Os três fotoiniciadores utilizados experimentalmente são sensíveis à irradiação com UV. Para selecionar o fotoiniciador foi realizado um estudo preliminar através da avaliação dos resultados do comportamento cinético de cada um.

Na cura por irradiação, a cinética da reação depende de fatores tais como:

- Funcionalidade do monômero;
- Natureza e concentração do fotoiniciador;
- Intensidade da luz incidente;
- Comprimento de onda da luz incidente;
- Temperatura ao redor da amostra;
- Presença de oxigênio;
- Espessura da amostra.

Estas condições são difíceis de serem reproduzidas de forma real nos testes de fotocalorimetria (DPC). Porém, os valores das constantes cinéticas obtidas ajudam na comparação da avaliação do desempenho de cada fotoiniciador.

Levando em consideração que a velocidade de fotoiniciação dependem da taxa de dissociação da ligação que produz fotofragmentação; e da reatividade dos radicais formados. PAPPAS, (1992).

Realizaremos o estudo cinético para avaliação do desempenho de cada fotoiniciador na mistura polimérica. Na medida que a taxa de dissociação da ligação é menor, tem se que, menor quantidade de energia é requerida para gerar os radicais.

A partir de um fotograma obtido por monitoramento da energia liberada pela amostra durante a reação em função do tempo, pode-se obter diretamente algumas variáveis tais como o tempo de indução da reação que corresponde ao tempo necessário para atingir 1% de conversão total, o tempo até a obtenção do pico máximo (tpm), que deve ser corrigido tirando do valor extraído do gráfico o tempo de indução (ti), o calor total desenvolvido pela cura (ΔHt) e a conversão total alcançada. Os valores das constantes cinéticas mais importantes (ordem da reação m e constante de reação K) foram calculadas segundo o método de Borchadt-Daniels.

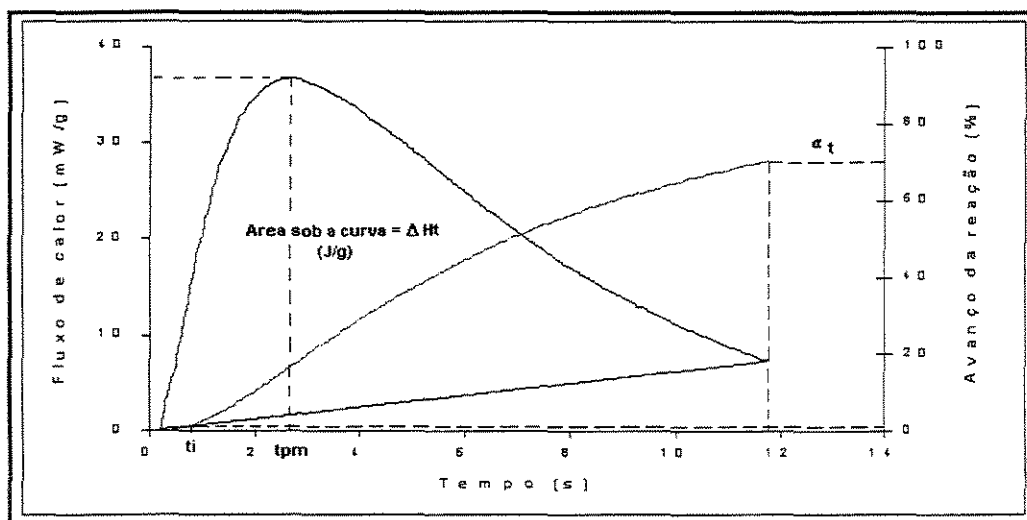


Figura 4.3 Representação de um fotograma utilizado para o estudo cinético dos fotoiniciadores.

Utilizou-se as Equações 4.3 e 4.4 a conversão (α) e a derivada da conversão no tempo ($d\alpha/dt$).

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_0} \quad (4.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha(t_2) - \alpha(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (4.4)$$

Partindo do logaritmo natural da equação da velocidade para uma reação iniciada por irradiação com luz UV (Equações 4.5 e 4.6) e através dos valores calculados de α , e de $d\alpha/dt$ determina-se o valor da constante da reação de polimerização K e a ordem m da reação aplicando-se regressão linear dos dados obtidos da equação 4.3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k[1 - \alpha]^m \quad (4.5)$$

$$\ln d\alpha / dt = \ln K + m \ln[1 - \alpha] \quad (4.6)$$

$$Y = A + Bx \quad (4.7)$$

fazendo-se a equivalência entre as equações 4.6 e 4.7, tem-se que:

$$Y = \ln d\alpha / dt \quad x = \ln[1 - \alpha] \quad (4.8)$$

Como resultado da aplicação da regressão linear obtém-se os valores das constantes de A e B. A partir destes valores, é possível calcular a constante de reação e a ordem da reação através da equação 4.9:

$$A = \ln K \quad B = m \quad (4.9)$$

A Tabela 4.5, relaciona os valores obtidos para a fotocura dos fotoiniciadores.

Tabela 4.5. Resultados obtidos diretamente do gráfico de fluxo de calor em função do tempo

Fotoiniciadores	Tempo Indução (s)	Tempo Pico Max. No gráfico (s)	Tempo Pico Máximo (s)	ΔH_t (J/g)	Conversão (%)
	t_i	t_{pm}			α
Darocure 1173 a	1,14	3,24	2,10	307,6	70,9
Darocure 1173 b	1,14	3,24	2,10	304,8	70,2
Irgacure 184 a	1,56	4,68	3,12	234,2	53,9
Irgacure 184 b	1,32	3,90	2,58	224,5	51,7
Vicure 55	21,0	45,0	24,0	88,57	20,4
Vicure 55	21,0	45,0	24,0	88,57	20,4

Quanto mais rápida é a reação, menor será o tempo necessário até atingir o pico máximo. Segundo os resultados da Tabela 4.5, com a utilização do fotoiniciador Darocure 1173 a velocidade de reação é maior porque o tempo em atingir o pico máximo da curva de fluxo de calor é menor.

Na Tabela 4.6, relacionam-se os valores das constantes cinéticas para a fotocura a partir das quais construíram-se as curvas de reações representadas na Figura 4.3.

Tabela 4.6 Valores das variáveis cinéticas para a cura dos monômeros St/PEGDMA com cada fotoiniciador

Fotoiniciadores	Ordem m	Δm	Constante de velocidade $K(10^3)$	$\Delta K (x10^3)$	R^2
Darocure 1173 a	1,340	0,017	0,1289	0,0006	0,978
Darocure 1173 b	1,105	0,017	0,1268	0,0006	0,976
Irgacure 184 a	1,409	0,04	0,0846	0,0005	0,938
Irgacure 184 b	1,040	0,04	0,0815	0,0004	0,868
Vicure 55	8,347	0,41	1,0023	0,0023	0,855

A Figura 4.4 representa a cura no tempo, de cada um dos fotoiniciadores, construída com ajuda das expressões de conversão e tempo.

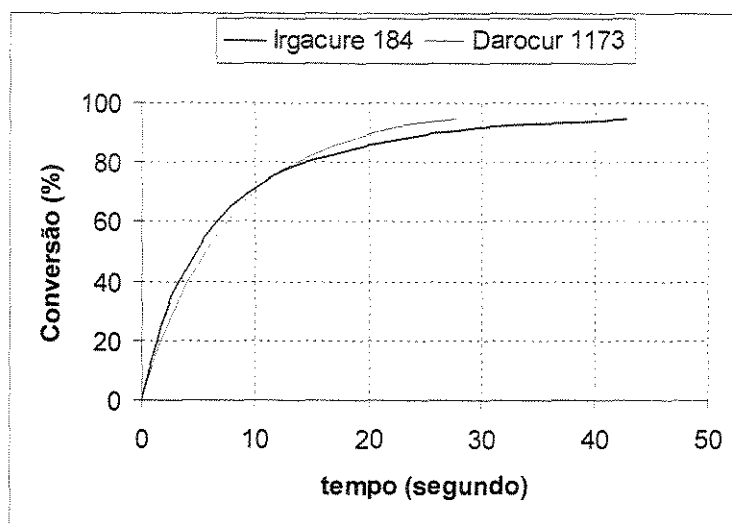


Figura 4.4. Conversão em função do tempo com diferentes fotoiniciadores.

Comparando os resultados da Figura 4.4 e da Tabela 4.5, pode-se observar que os fotoiniciadores Darocure 1173 e Irgacure 184 apresentam comportamentos semelhantes. O Darocure 1173 alcança maior conversão em menor tempo, fato que diminui o tempo de cura, sendo aproximadamente 25-30% maior que o valor da conversão alcançado pelo fotoiniciador Irgacure 184. No caso do fotoiniciador, Vicure 55, necessita-se de maior tempo de indução para alcançar uma conversão baixa.

No esquema da Figura 4.5 relacionam-se as características das reações de fotofragmentação do Darocure®1173, Irgacure®184 e Vicure®55. AKZO NOBEL, CIBA SPECIALTY, (1997).

Segundo o representado no esquema (Figura 4.5), os três iniciadores formam um radical benzoil idêntico que possui um grupo carbonil e um anel aromático que favorece a deslocamento do elétron livre por ressonância e produz um radical bastante estável. A diferença na taxa de dissociação e a reatividade

entre os três fotoiniciadores está definida pela estabilização do outro radical formado. Comparando-se este radical para os três fotoiniciadores observa-se que:

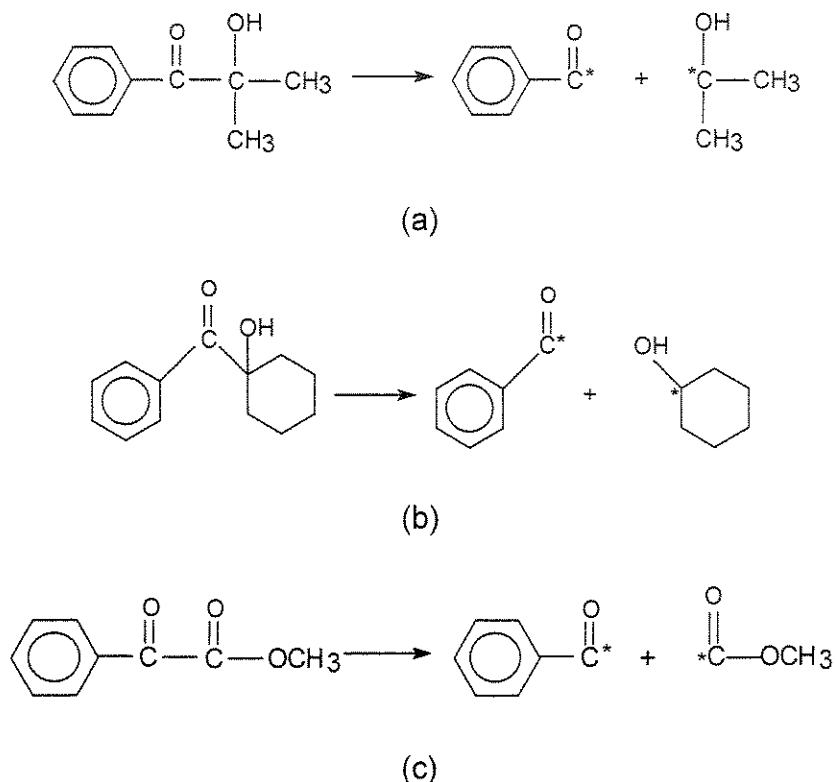


Figura 4.5 Esquematização das reações de fotofragmentação dos fotoiniciadores
 (a) Drocure 1173, (b) Irgacure 184, (c) Vicure 55.

Os radicais formados a partir do Darocure®1173, Irgacure®184, são mais estáveis pela presença dos substituintes.

À direita da reação de fotofragmentação correspondente ao Vicure®55 (ver Figura 4.5) está formado por um grupo carbonil e um grupo metoxi. Estes grupos aceitam elétrons propiciando a estabilização do radical, porém, uma fotofragmentação é mais lenta, ocasionando um maior requerimento energético para a formação de radicais. Uma vez superada a limitação energética e ocorrida a fotofragmentação o Vicure 55 deve ser muito reativo e apresentar alta

velocidade de cura. Porém, os resultados práticos foram muito distantes do previsto os radicais foram gerados muito lentamente em comparação com os outros fotoiniciadores empregados. O tempo de indução foi 200% maior e a conversão diminuiu num 50% com relação ao Darocure 1173 e Irgacure 184.

Um bom fotoiniciador será efetivo se com a menor quantidade de energia produz maior quantidade de radicais altamente reativos e eficientes, iniciando uma maior quantidade de monômeros em menor tempo e convertendo-os em espécies iniciadoras que levam adiante a polimerização. Na medida que se produz mais rapidamente radicais dentro do material, existirá maior quantidade de monômeros polimerizados e, conseqüentemente, reticulados. Fator que leva à diminuição da mobilidade das moléculas e ao aumento da rigidez do material.

Dependendo da natureza do radical formado, a adição à dupla ligação será mais ou menos rápida e, independentemente do radical, se adicionará preferencialmente ao carbono menos substituído da dupla ligação ALLEN, (1996). O iniciador mais eficiente é o Darocure®1173, que forma um radical benzoil e outro alquílico. O benzoil por ser um radical eletrofílico, adiciona-se ao carbono menos substituído da dupla ligação do monômero que apresenta o substituinte com maior tendência à doar elétrons. Neste caso, o metil metacrilato (MMA).MOAD, (1995). Conforme explicado anteriormente, os três fotoiniciadores produzem este radical e, como conseqüência, a diferença da efetividade vai estar em dependência do outro radical. Neste caso devemos considerar o impedimento estérico do radical ciclohexil que o torna menos efetivo. ALLEN, (1996).

O Darocure 1173 apresenta peso molecular 20% menor que o Irgacure 184, conseqüentemente sua concentração molar na mistura é menor, se considerar que a mistura foi elaborada com iguais concentrações em peso do fotoiniciador. Outro fato importante é que o Darocure®1173 está na forma líquida o que permite melhor incorporação na mistura embora, o Irgacure®184 apresenta-

se na forma de pó cristalino branco podendo possuir maior dificuldade na incorporação para formar a mistura.

4.3.-Resultados de Dureza, Resistência ao Impacto, Índice de Refração e Temperatura de Amolecimento. Realização das Curvas de Composição em Função Propriedades Estudadas.

Uma vez escolhido o fotoiniciador a utilizar, foram confeccionadas lentes a várias concentrações de monômeros visando obter informação sobre o desempenho de cada monômero com relação à uma determinada propriedade. Realizou-se um estudo comparativo das propriedades entre todas as misturas poliméricas ensaiadas.

Para este estudo, foram obtidas curvas de composição em função das propriedades estudadas. As misturas obtidas contêm concentração fixa do monômero de estireno ($St=50\%$) com variações da concentração do PEGDMA ($50-X\%$). Neste caso, a variável X refere-se à concentração do monômero em estudo, como segue:

$$50\% St = (50-X)\% PEGDMA = X \text{ monômero em estudo}$$

4.3.1 Resultados da Dureza

Os resultados da dureza dos materiais estudados permitem uma previsão do comportamento viscoelástico em função das propriedades que dependem do módulo elástico do material. A partir dos resultados dos valores de dureza pode-se relacionar a resistência que oferece o material à penetração de um indutor na

superfície do material reticulado de acordo aos grupos funcionais que a formam TOBITA, et.al. (1993).

Tabela 4.7. Resultados de dureza para diferentes composições do monômero

Misturas realizadas	Resultados da Dureza (Shore D) para cada composição da mistura					
	50:45:05	50:40:10	50:30:20	50:20:30	50:10:40	50:00:50
St/PEGDMA/DEGDMA	73	75	75	80	79	79
St/PEGDMA/EGDMA	-	76	78	81	81	83
St/PEGDMA/1,3BDDMA	73	74	77	77	80	81
St/PEGDMA/1,6HDDMA	73	74	75	76	78	78
St/PEGDMA/NPGDMA	72	73	73	75	77	77
St/PEGDMA/PETTA	-	76	77	80	82	81
St/PEGDMA/EGMEA	71	71	67	64	41	

Desvios padrões médios 1,3

Não existem variações significativas entre os resultados da dureza devido a grande semelhança entre as estruturas dos monômeros utilizados. Esses monômeros possuem grupos funcionais semelhantes e o comprimento de cadeias entre os grupos são muito próximas.

Os valores de dureza obtidos seguiram a tendência esperada. Embora os valores de dureza comercial devem ser maiores que 75, deve-se levar em consideração que os copolímeros estudados estão fortemente influenciados pela baixa dureza do PEGDMA (D=41) que está numa concentração de até 40% na mistura. Os maiores valores de dureza correspondem à misturas com monômeros pentaeritriol triacrilato (PETTA), monômero trifuncional que produz uma cadeia mais reticulada diminuindo, deste modo, a mobilidade na massa reacional.

Os menores valores de dureza são reportados nas misturas com o uso de monômero de etilenglicol metil éter acrilato (EGMEA), monômero monofuncional que não produz reticulação, aumentando a mobilidade e flexibilidade das cadeias. Como resultado a estrutura da cadeia entre os grupos funcionais determina os valores de dureza.

Discrepâncias entre os valores de dureza obtidos e esperados, como é o caso do monômero difuncional EGDMA, podem ser consequência da presença de impurezas no meio reacional que alteram as constantes de reatividade dos radicais do iniciador e os macroradicais formados. Estes fenômenos aumentam a heterogeneidade afetam as suas propriedades.

No caso das misturas com os monômeros 1,3 BDDMA, DEGDMA e, os valores de dureza são afetados por possíveis ciclizações primárias que diminuem a densidade de reticulação, assim como impurezas presentes no meio que alteram as constantes de reatividade dos radicais ODIAN, (1991).

Observa-se que a dureza aumenta com o incremento do agente de reticulação, este valor decresce no caso do PETTA e DEGMA ambos com 50%. Estes resultados estão dentro da faixa do erro experimental. Existem outros fatores que podem afetar os resultados da dureza, no caso do monômero DEGDMA o fenômeno pode ser atribuído a formação de ciclizações e, no caso do PETTA a trifuncionalidade do monômero, favorece a formação de microgel e "piscina" de monômeros sem reagir, dificultando a difusão dos centros ativos, e consequentemente, impedindo que seja alcançada maior reticulação segundo Odian 1992.

4.3.2 Resultados da resistência ao impacto

Uma das principais vantagens dos materiais poliméricos em relação ao vidro, material tradicionalmente usado, é a resistência à quebra o que proporciona maior segurança ao consumidor.

As resinas reticuladas de metacrilatos multifuncionais são sólidos rígidos caracterizados por serem frágeis e de baixa resistência ao impacto. MATSUDA et. al., (1998). Contrariamente a isto todas as misturas com exceção do PETTA e 1,6 HDDMA não quebraram a concentrações inferiores a 30% na mistura polimérica. Isto é devido ao grande percentagem de PEGDMA (40-45%), sendo o PEGDMA um material flexível que produz resinas que podem dobrar-se sem provocar a quebra do mesmo. A incorporação deste material nas misturas traz como resultado boa resistência ao impacto.

As misturas com concentrações de PEGDMA de ate 30% não romperam com a utilização do pêndulo de energia de 2,7 joules que é o recomendado para este tipo de materiais, segundo dados reportados na bibliografia.

Estas misturas necessitam de um pêndulo de maior energia para romper, isto significa que, o material apresenta maior resistência ao impacto que as lentes tradicionais.

Quando se aumenta a concentração dos monômeros (agentes de reticulação) no polímero, o material apresenta resistência ao impacto entre 2 e 2,5 joules, com exceção do monômero linear EGMEA que, por ser monofuncional, não reticula e sua contribuição na mistura polimérica aumenta a flexibilidade interna da cadeia.

A incorporação dos monômeros bifuncionais na mistura polimérica, resulta em menor utilização do monômero PEGDMA, tornando-a menos resistente ao impacto por ser os monômeros (agentes de reticulação) formadores da rede reticulada, e os polímeros apresentam na sua composição final 50% do monômero linear estireno (muito rígido e conseqüentemente quebradiço) contribuindo para a diminuição da resistência final do material.

A heterogeneidade do meio pode afetar o desempenho mecânico do material. A principal causa de formação de heterogeneidade na rede polimérica é a formação de microgeis, que são regiões de grande reticulação com mobilidade dos segmentos de cadeia muito restrita. Paralelamente a isto existe evidencia da existência de "piscinas" de monômeros não reativos dentro da rede. Esta heterogeneidade propicia um tempo de relaxação na mobilidade dos segmentos poliméricos. A distribuição de relaxação nas diferentes microregiões (microgeis e piscina de monômeros sem reagir) afetam o comportamento mecânico do material. KANNURPATTI et al (1997), (1998).

A formação destas duas regiões é favorecida com o aumento da funcionalidade como fica demonstrado no comportamento do PETTA. KANNURPATTI et al. (1998).

4.3.3 Resultados do índice de refração

Os resultados do índice de refração estão relacionados com o desempenho posterior das lentes obtidas. O índice de refração (n) é inversamente proporcional à espessura da lente, este parâmetro permite medir o avanço da reação de polimerização sendo proporcional ao grau de cura. Trochmann, (2001), na sua pesquisa, determinou o grau de conversão máximo do seu material através das medidas do índice de refração em função do tempo de irradiação

Outro fator comprovado experimentalmente está relacionado com o aumento no número de moléculas por unidade de volume, que leva a aumentar o valor do índice de refração.

Na Figura 4.6, mostra-se o comportamento do índice de refração experimental, calculado através do método de Vogel (1948-1950), com a variação das quantidades de monômeros utilizados.

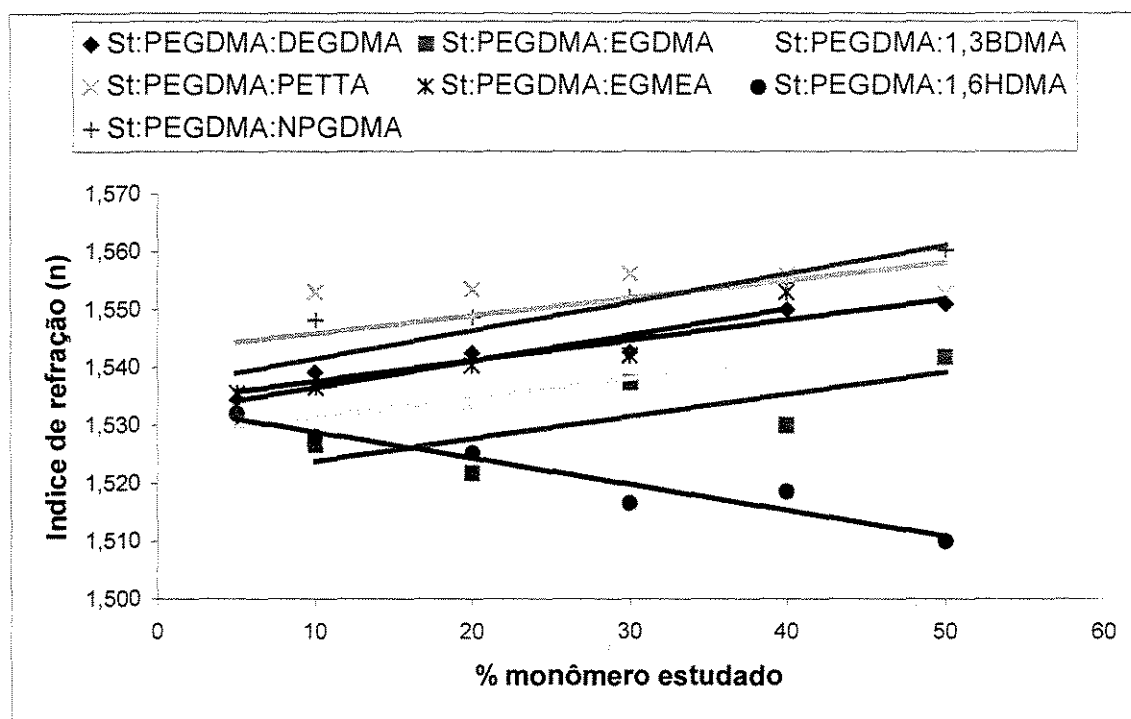


Figura 4.6. Resultados do índice de refração, obtidos experimentalmente, com aumento do agente de reticulação.

Conforme observado no gráfico da Fig.4.6, os maiores valores reportados de índice de refração correspondem às misturas contendo NPGDMA e PETTA. A monofuncionalidade do EGMEA faz com que se forme uma rede de menor

reticulação e maior comprimento de cadeias, além do grande volume livre que permite menor número de moléculas por unidade de volume.

Os resultados dos valores do índice de refração para cada polímero estudado vão depender da refratividade intrínseca de cada monômero presente na mistura, na medida que os monômeros agentes de reticulação aumentam sua concentração na rede polimérica os resultados do índice de refração são superiores como mostrado nos Anexos A1-A9. No caso do 1,6 HDDMA os resultados são completamente diferentes ao resto dos outros monômeros estudados, isto ocorre a causa da baixa refratividade molar deste monômero.

Com base nestas informações, podemos considerar que o índice de refração aumenta com o aumento da concentração molar de dimetacrilatos (DM) no copolímero, sendo maior quanto maior for o número de grupos etileno glicol do agente de reticulação.

Ao comparar os monômeros difuncionais de cadeia linear, nota-se que, o monômero com maior comprimento de cadeia produz menor densidade de reticulação, menor número de moléculas por unidade de volume e maior índice de refração. Nem sempre isto ocorre experimentalmente devido à presença de impurezas no meio reacional. A heterogeneidade afeta as leituras no refratômetro de Abbe.

A refratividade intrínseca de cada monômero vai influenciar diretamente nos resultados finais do índice de refração de cada mistura polimérica. O índice de refração de forma geral apresentaram resultados superiores a 1,50.

4.3.4 Resultados da resistência ao calor

Durante o pós processamento das lentes, realizam-se operações de corte e tratamentos superficiais onde é necessário o aquecimento das mesmas, sem provocar modificações das características. Tomou-se a temperatura de amolecimento (TA) como medida de referência da ocorrência de mudanças na estrutura provocadas por aquecimento, para avaliar o desempenho das lentes ao aumento da temperatura que pode ser interpretado como um parâmetro de resistência ao calor

A maioria das lentes apresentaram valores de TA na faixa de 340-350 K. É importante considerar que a determinação de TA é altamente dependente do método de análise empregado, embora os resultados obtidos não estejam muito distantes do valor mínimo requerido.

O valor de TA aumenta com o aumento da reticulação no copolímero, e diminui com o aumento da concentração molar de dimetacrilatos (DM) no copolímero, sendo maior tanto menor for o número de grupos etileno glicol do agente de reticulação.

A Figura 4.7, mostra o comportamento da temperatura de amolecimento para as composições estudadas.

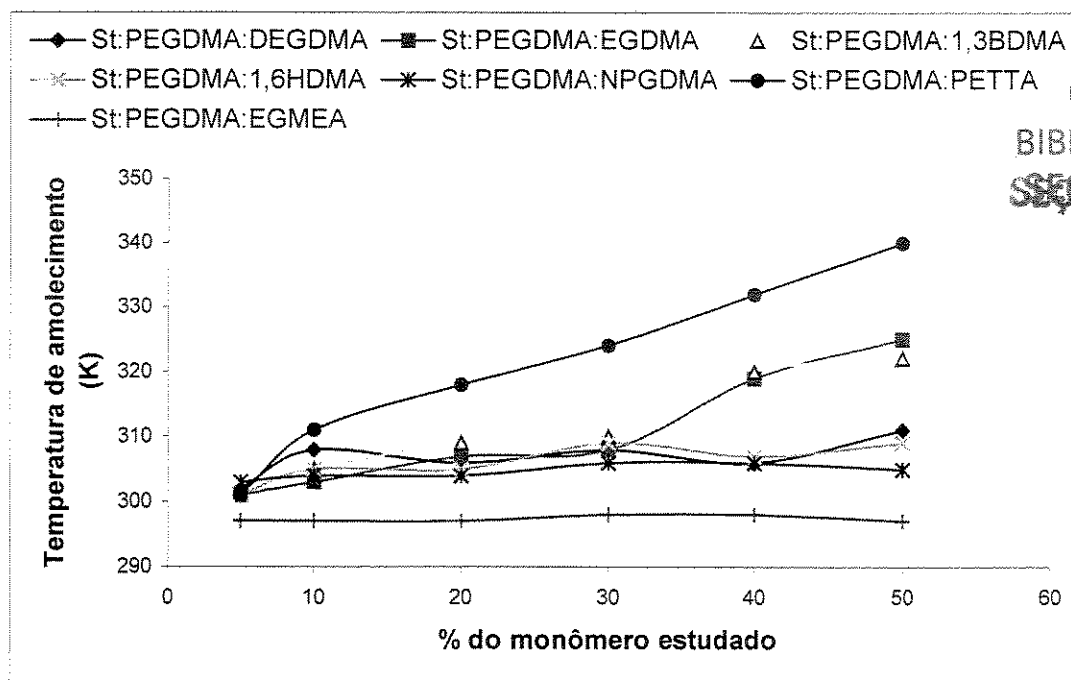


Figura 4.7 Resultados prático da temperatura de amolecimento com o aumento do agente de reticulação

Na medida que aumenta o percentual de agente de reticulação nas misturas, aumenta a temperatura de amolecimento. Para baixos percentuais de monômeros no polímero todos apresentaram comportamento similares, a partir de 20 % de monômero na mistura o valor da temperatura de amolecimento aumenta com a funcionalidade do monômero, como no caso do PEETA.

O monômero de EGMEA não apresenta variação no seu comportamento com o aumento da sua concentração no polímero. Este monômero não produz reticulação por ser monofuncional de cadeia curta. Outros monômeros como o EGDMA, NPGDMA e 1,6 HDDMA, não contribuem ao aumento da temperatura de amolecimento com o aumento da proporção na massa polimérica.

4.3.5 Compatibilidade entre a Resistência ao Impacto e Resistência ao Calor.

Estas duas grandezas são inversamente proporcionais. Na medida em que o grau de reticulação aumenta na matriz polimérica, aumenta a resistência o calor e diminui a resistência ao impacto por diminuição da mobilidade das cadeias (flexibilidade). A rigidez entre duas reticulações pode ser diminuída com a utilização de agentes de reticulação mono ou bi funcionais que conferem flexibilidade ao meio. TROCHMANN, (2000). Os derivados do etileno glicol conferem flexibilidade interna aos copolímeros que originam, devido a suas ligações (-C-O-), de modo que, dependendo do monômero que conforma o copolímero pode-se diminuir a rigidez sem grande comprometimento na redução da Tg.

4.4 Análises comparativo entre os resultados das predições e os resultados experimentais.

Realizou-se um estudo comparativo entre os resultados experimentais e os resultados preditos para o índice de refração e temperatura de transição vítrea das amostras, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade dos métodos de predição de propriedades. Esta avaliação foi feita levando em consideração o tamanho de cadeia e a funcionalidade dos monômeros

tamanho de cadeias;

funcionalidade dos monômeros.

A seguir, são apresentados gráficos comparativos do comportamento da Temperatura de Amolecimento (TA) para monômeros com diferentes tamanhos de cadeia.

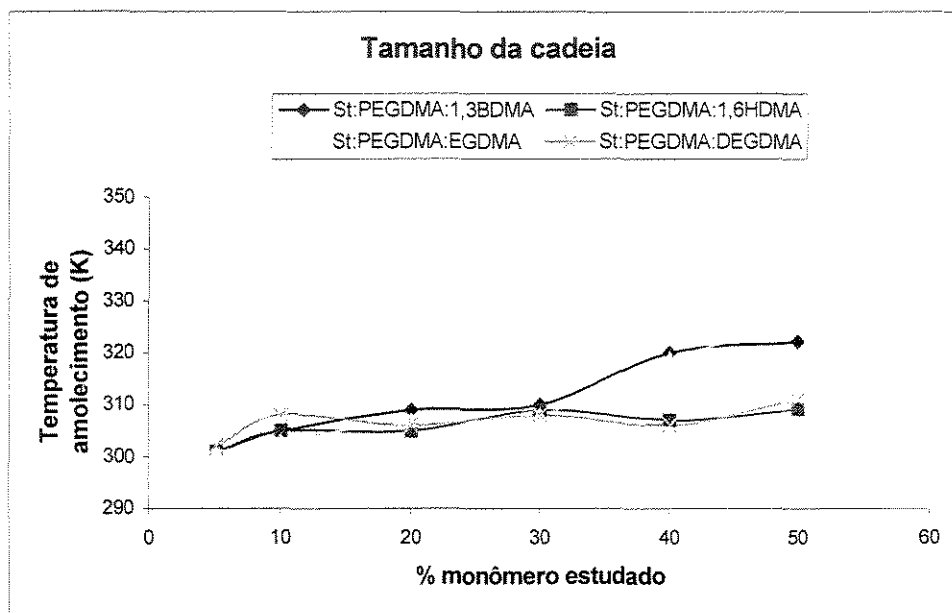


Figura 4.8. Resultados experimentais temperatura de amolecimento para diferentes misturas poliméricas com diferente tamanhos de cadeias

Todos os monômeros apresentaram um comportamento similar de temperatura até a proporção de 30% na mistura polimérica. A partir desta concentração existe um comportamento diferenciado dos monômeros 1,3 BDMA e EGDMA que apresentaram aumento nos valores da temperatura com relação a 1,6HDDMA e DEGDMA. Tanto o 1,3 BDMA e EGDMA são monômeros difuncionais de cadeias curtas, embora o 1,6 HDDMA apresenta cadeia longa o que dificulta a reticulação.

Na medida que aumenta a densidade de reticulação aumenta a resistência térmica do material, o que é obtido com a utilização de monômeros bifuncionais de cadeias curtas, favorecendo o aumento da densidade de reticulação.

A Figura 4.9, mostra o comportamento teórico para estes monômeros representados na Fig.4.8, de forma experimental

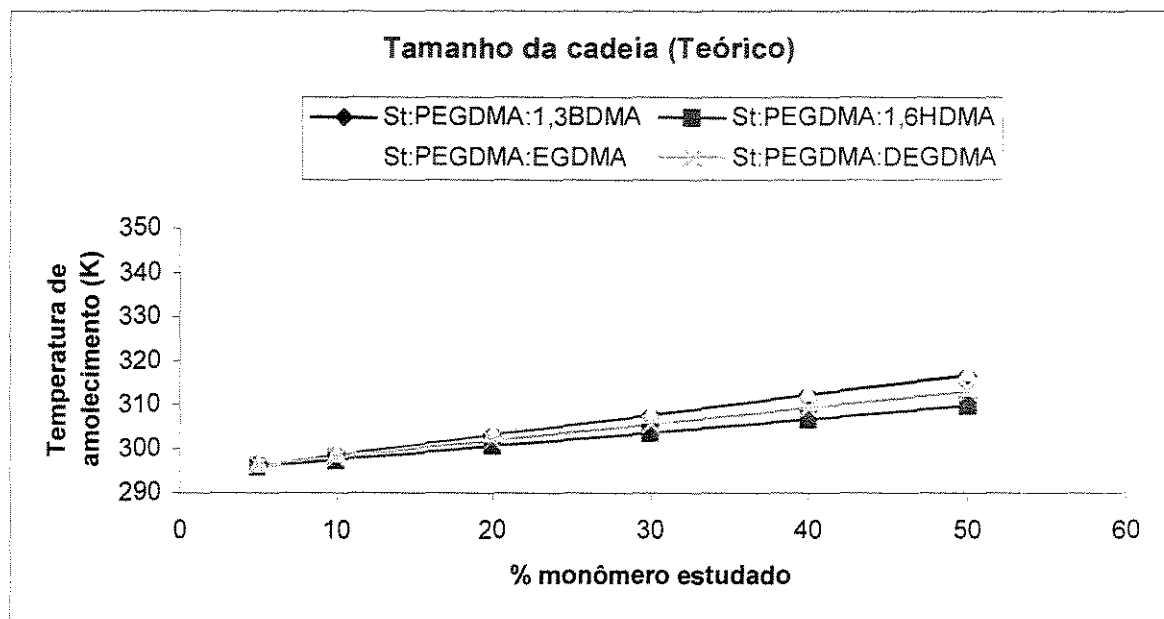


Figura 4.9 Resultados teóricos do comportamento da Tg para diferentes misturas com diferentes tamanhos de cadeias.

Do gráfico da Figura 4.9, conclui-se que o desempenho da temperatura de amolecimento calculada teoricamente apresenta a tendência ao aumento com o percentual de monômero na mistura polimérica. Embora o desempenho seja similar para todos os monômeros, observa-se um pequeno aumento nos valores referentes ao 1,3 BDMA e EGDMA.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, mostram que não existe diferença significativas entre o desempenho da temperatura para estes monômeros utilizados, tanto experimentalmente como no cálculo teórico. O calculo da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) pode ser utilizado como ferramenta valiosa na avaliação da Temperatura de Amolecimento (TA).

A Figura 4.10 mostra o comportamento experimental da Temperatura de Amolecimento (TA) para misturas poliméricas com diferentes pontos de reticulação.

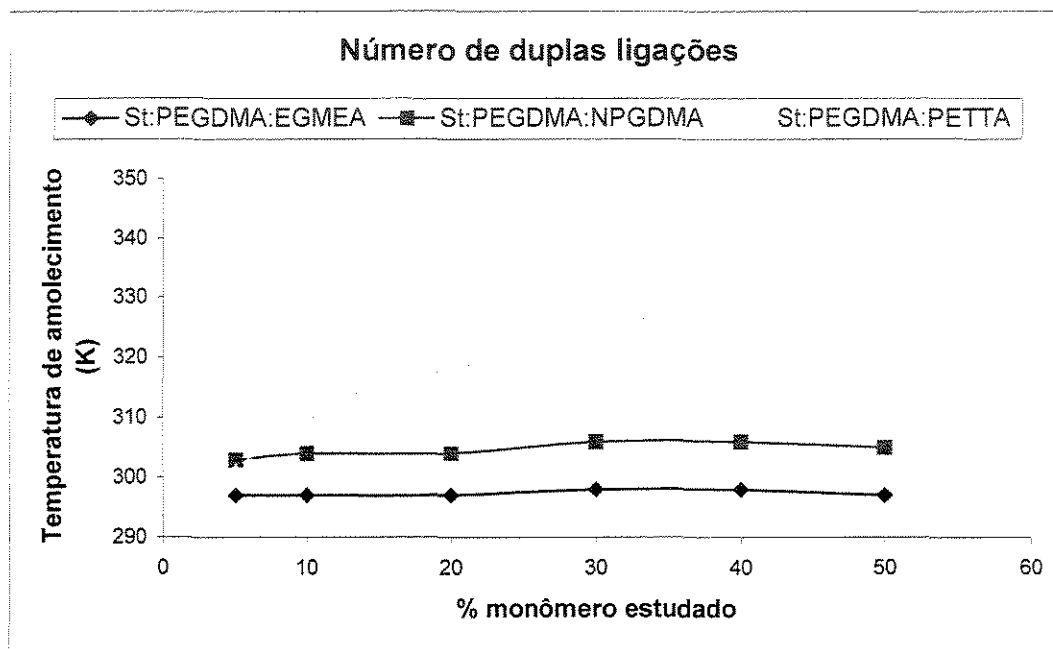


Figura 4.10 Resultados experimentais da temperatura de amolecimento para diferentes misturas poliméricas com diferente funcionalidades do monômero.

Tanto para monômeros mono ou di funcionais, o aumento da sua proporção na mistura polimérica não contribui para o aumento da temperatura de amolecimento. No caso do PETTA, monômero tri-funcional, existe aumento acentuado da Temperatura de Amolecimento com o aumento da concentração, isto é devido ao aumento da reticulação da massa polimérica e consequentemente menor mobilidade das cadeias e maior requerimento energético para provocar mudanças estruturais.

A Fig. 4.11, mostra a tendência do comportamento teórico da Temperatura de Transição Vítrea calculado por predição de propriedades para estas misturas poliméricas.

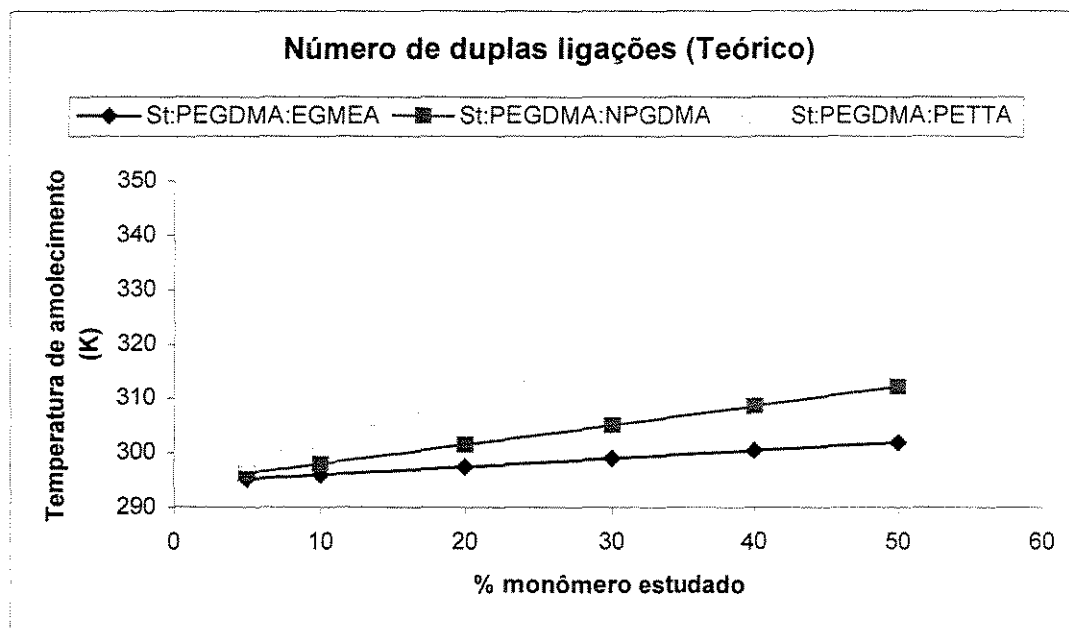


Figura 4.11. Resultados teóricos do comportamento da Tg para diferentes misturas com diferentes pontos de reticulação.

Do gráfico da Fig. 4.11, observa-se que o aumento da proporção de monômeros na mistura faz aumentar o valor da Tg. A baixas concentrações de monômeros, o grau de funcionalidade não afeta o comportamento da temperatura, a partir da concentração de 10% a Tg tende a aumentar na medida que aumenta o agente de reticulação e, será maior quanto maior for a concentração do monômero tri-funcional na mistura polimérica.

Para obter-se um bom desempenho na resistência térmica do material deve ser utilizado, misturas poliméricas de monômeros trifuncionais e bifuncionais de cadeias curtas que favorecem a reticulação.

O erro entre os valores medidos e os previstos para a temperatura de transição vítrea foram de $\pm 6\%$. Estes valores permitem concluir que o modelo de

predição por adição de grupos de contribuição para o cálculo deste parâmetro oferece resultados adequados.

A seguir mostram-se gráficos comparativos do comportamento do índice de refração.

Na Fig.4.12, apresenta-se a variação do índice de refração dos polímeros obtidos a partir de monômeros com diferentes tamanho de cadeias.

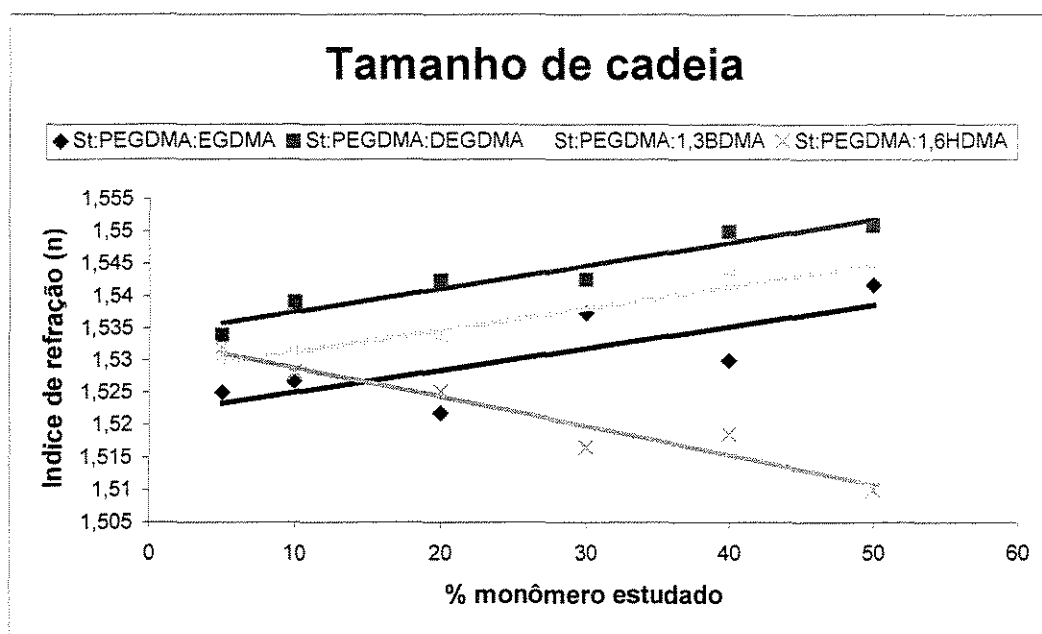


Figura 4.12. Resultados experimentais de índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente tamanho de cadeias.

Todas as misturas poliméricas apresentam índice de refração superior a 1,5. Tal valor é considerado adequado para fins ópticos, e dependendo das características finais do material a ser obtido pode-se escolher o percentual de monômeros a ser utilizado.

O tamanho de cadeia não afeta o desempenho do índice de refração, no caso de 1,6HDMA deve ser utilizado a baixas concentrações onde apresenta dureza adequada.

A Figura 4.13 mostra o comportamento teórico do índice de refração dos polímeros obtidos a partir de monômeros com diferentes tamanho de cadeias.

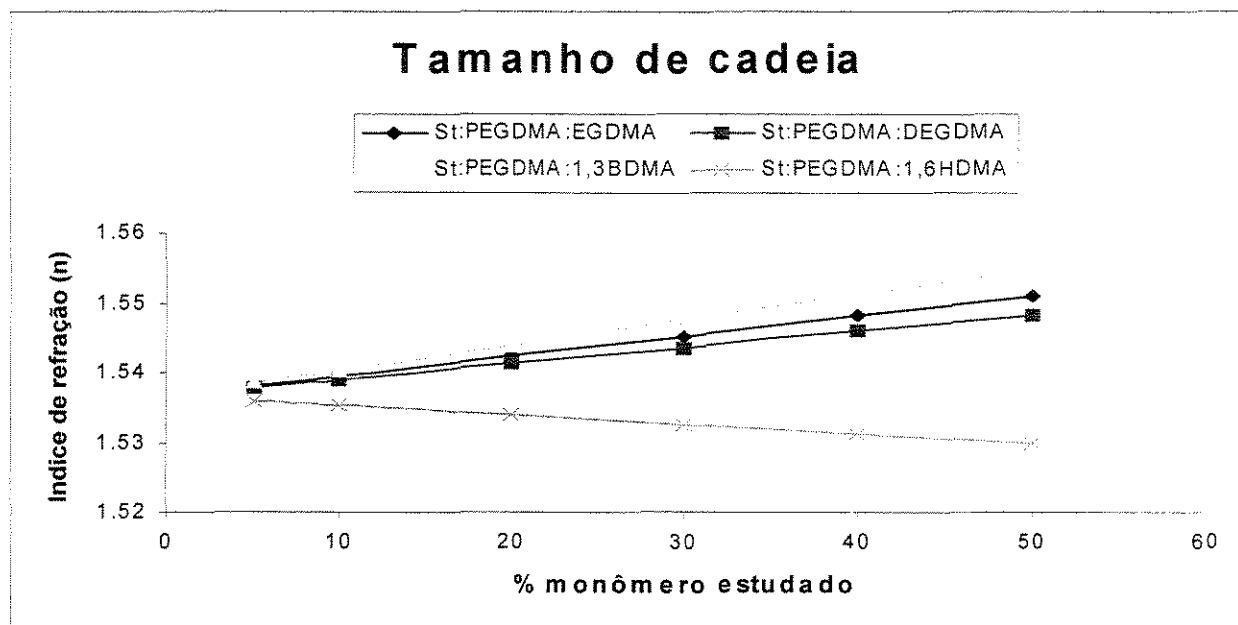


Figura 4.13. Resultados teóricos do índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente tamanho de cadeias.

Todos os monômeros a baixas concentrações (5%) apresentam excelente resultados de índice de refração, independente do tamanho da cadeia.

Em ambos os gráficos, observa-se a mesma tendência do comportamento dos monômeros. No caso do 1,6 HDMA o monômero deve ser utilizado a baixas concentrações dado a sua baixa refractividade intrínseca.

Os gráficos a seguir mostram a tendência do comportamento do índice de refração com relação a funcionalidade do monômero.

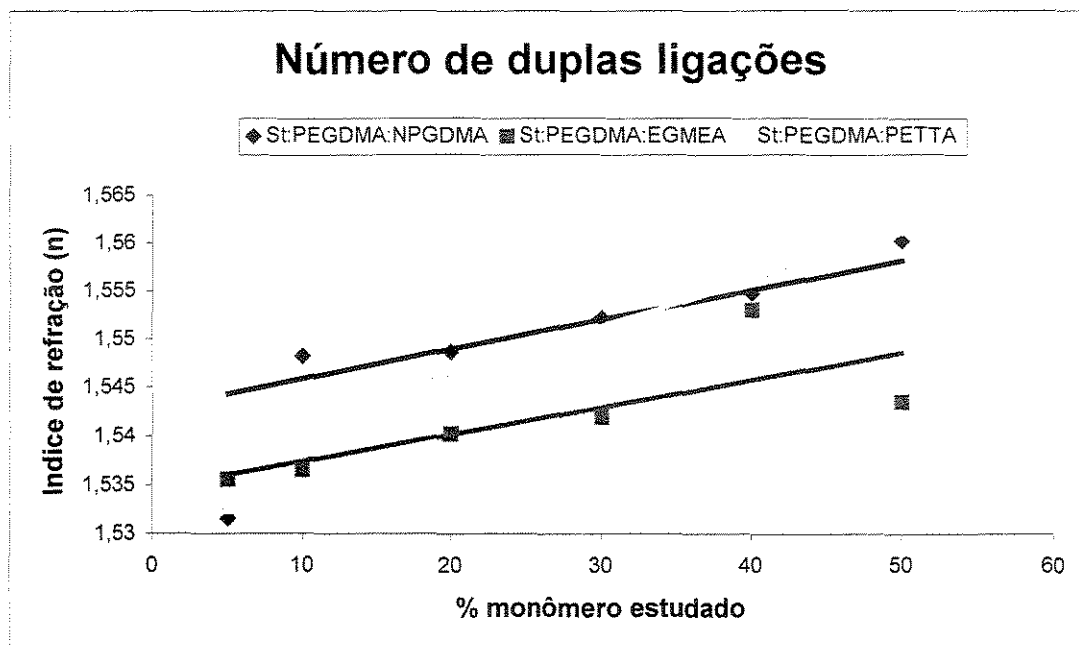


Figura 4.14. Resultados experimentais de índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente funcionalidade do monômero.

Em todos os casos existe uma tendência ao aumento do índice de refração com o aumento da concentração dos monômeros na mistura polimérica. Na medida em que a funcionalidade do monômero agente de reticulação aumenta, existe um aumento do índice de refração devido ao efeito de reticulação. No caso de monômeros com diferentes funcionalidade o índice de refração alcança valores superiores à 1,53 (Figura 4.14) a baixas proporções independente da funcionalidade do monômero. Este fato é atribuído à utilização de 50% de estireno nas misturas (η St = 1,5918).

A Figura 4.15 mostra o comportamento teórico do índice de refração.

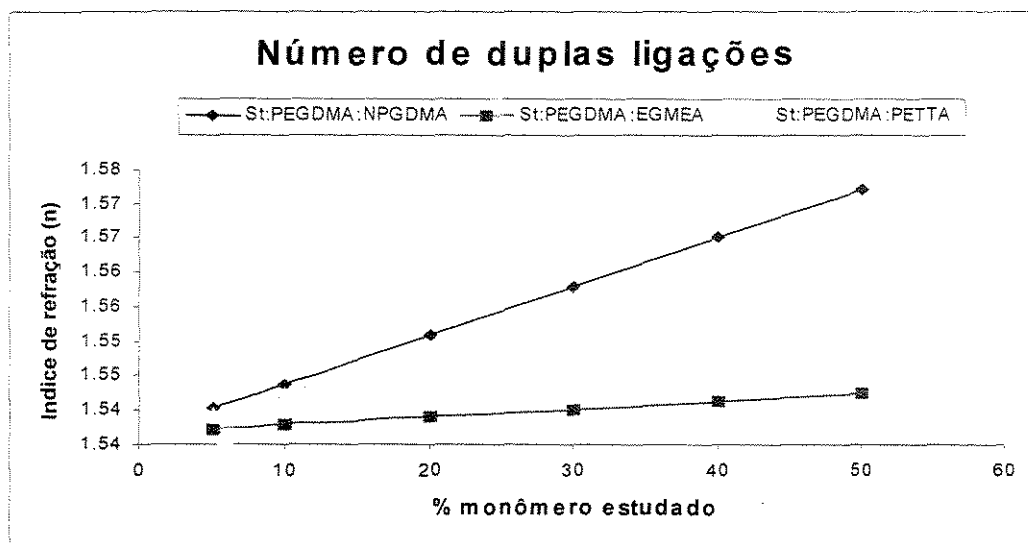


Figura 4.15p Resultados teóricos do índice de refração para diferentes misturas poliméricas com diferente pontos de reticulações

Não há diferença significativas entre os resultados experimentais e os teóricos, podendo-se obter lentes com o mínimo de análises experimentais a partir do conhecimento do comportamento teórico da mesma.

O erro entre os valores medidos e os previstos para o índice de refração foram da ordem de $\pm 0,014$, portanto dentro dos erros experimentais da medida. A metodologia de utilização de modelos teóricos de predição de propriedades para o cálculo do índice de refração apresenta-se adequado para este tipo de sistema.

4.5 Comparação do estudo realizado com os resultados de outros modelos usados no cálculo de propriedades.

Matsumoto (1985), utilizou o monômero benzoato de alila com alta densidade de cadeia e, obteve um polímero muito quebradiço com impossibilidade de ser medida a resistência ao impacto. Trochmann (2000), realizou misturas de

diferentes monômeros acrílicos como agentes de reticulação e o modelo de predição apresentou desvios muito grandes em relação ao valor experimental para composições molares maiores que 0,33. Conclui-se que a densidade de cadeia não é o único fator determinante na formação da reticulação, existem outros fatores que afetam as propriedades finais dos sistemas poliméricos multicomponentes.

Os fenômenos que se produzem na cinética de polimerização são de muita importância no desenvolvimento de materiais com características finais específicas.

A estrutura e as composições heterogêneas dos copolímeros têm influência nas propriedades finais. Não é suficiente conhecer o número médio de grupos funcionais por molécula do polímero para obter um copolímero de uma funcionalidade específica, a heterogeneidade dos sistemas não é um parâmetro facilmente mensurável. Existem restrições na mobilidade das cadeias na medida em que avança a polimerização e aumenta a reticulação. Quando isto ocorre, os movimentos dos radicais diminuem e as etapas de propagação e terminação são controladas pela difusão. Também existe a tendência a ocorrer ciclizações.

Todos estes fatores são determinantes nas propriedades finais do material. Porém, tudo o que afete o bom andamento da polimerização, modifica o desempenho da lente obtida.

CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para sistemas poliméricos multicomponentes permitem determinar a suas propriedades físicas com um mínimo de testes experimentais, diminuindo os custos de produção e pesquisa.

Existe grande compatibilidade entre os resultados experimentais e os calculados teoricamente por contribuição de grupos para os sistemas em estudo.

Partindo do conhecimento de uma propriedade física podem ser identificados os monômeros a utilizar.

A utilização de sistemas de poliméricos da serie St/PEGDMA como monômeros base com diferentes concentrações de derivados etileno glicol dimetacrilatos mono, di e tri funcionais, apresentam excelentes resultados de índice de refração e temperatura de amolecimento para ser utilizados na fabricação de lentes oftálmicas.

O cálculo da temperatura de transição vítrea apresentou-se adequada como aproximação da resistência ao calor. Embora não seja quantitativamente transportável a qualquer sistema de polimerização, serve como referencia qualitativa na avaliação das lentes estudadas.

A metodologia utilizada no estudo cinético dos fotoiniciadores serve para a avaliação de outros fotoiniciadores, convertendo-se numa ferramenta valiosa na escolha do tipo de fotoiniciador a utilizar dependendo das características da cura a ser realizada.

RECOMENDAÇÕES

Construir um software que permita a realização dos cálculos com objetivo de normalizar para cada grupo de contribuição um valor correspondente para uma determinada função de aditividade e vice-versa.

Dada a obtenção de lentes oftálmicas de boas qualidades, deve ser considerado o método de polimerização fotoquímica como via de otimização dos tempos de cura nos processos industriais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSO NOBEL, Product Informational Diacryl101-UC43618.05/1196, p1-2, Diacryl121-UC43635.05/0895, p1-2, 1996.

AKSO NOBEL. *Chemicals Product Information Catalog* Curing Agents for Thermoses Resins", High Purity Photoinitiator for UV Curable Systems. Vicure 55, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, Philadelphia *Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastic*, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 1053 a Philadelphia *Standard Test Method for Rubber Property - Stiffening at Low Temperature: Flexible Polymers and Coating Fabrics*, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 2240-95 *Dureza Escala Shore "D"*, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM E 473 Philadelphia *Standard Test Method for Thermal Analysis*, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM F659-92 *Resistência ao Impacto*, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 256 a Philadelphia *Standard Test Method for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastic*, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 1640
Philadelphia Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM 4065-95
Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastic, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 1003
Philadelphia Standard Test Method for Index of Reflection of Transparent Organic Plastics, ASTM D 542, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM. 2240-95
Philadelphia Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, 08.01, 1995.

ALLEN N. S., *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties" Jour. of Photochem. and Photobiol.A:Chemistry.*, vol. 100, pp. 101-107, 1996.

ARSU N., DAVIDSON R., AND HOLMAN R., *Factors affecting the photo yellowing witch occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates*, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, vol. 87, pp. 169-175, 1995.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Additive imaging and Coating Additives Product Catalog.BU-ICA Basle 03.04.1997 Darocure 1173, p 1-4.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. Additive imaging and Coating Additives Product Catalog.BU-ICA Basle 03.04.1997 Irgarocure 184, p1-3.

BICERANO J., *Prediction of Polymer Properties*, 1996.

BORCHARDT, H.J. AND DANIELS, F.J. *The application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics*. J. Am. Chem. Soc. 1957.

CHEMICALS C. S., *Additives Imaging and coating additives: Product catalog BU-ICA Basle* 03.04.1997.

DIAL, W.R., BISSINGER, W.E., STRAIN, F. *Polymerization Control in Casting Thermosetting Resin*; Ind. Eng. Chem. V 47, n 12, p 2447-2451, 1955.

EMBRAPOL, Disponível em www.embrapol.com.br. Acesso em jan. 2000.

GILLHAM J. K., *Formation and properties of network polymeric materials*" *Polymer Engineering & Science*, vol. 19, pp. 676-682, 1979.

GOODNER M. D. AND BOWMAN C. N., *Modeling Primary Radical Termination and Its Effects on Autoacceleration in Photopolymerization Kinetics*, *Macromol.*, vol. 32, pp. 6552-6559, 1999.

GRADIN H. P. P., SELDÉN R., *Comprehensive Polymer Science*, vol. 2. U.S.A: Booth Price-Pergamon Press.

HATMANN, B. LEE, G.F., *J. Appl. Phys.*, v51. P 5140-5144, 1980.

HATMANN, B. LEE, G.F., *J. Polymer Sci. , Polymers Phys. ed* 20, p 1269-1278, 1982.

KANNURPATTI A. R. J, ANSETH J. W., AND BOWMAN C. N., *A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer*

networks formed by photopolymerization of multifunctional methacrylates" *Polymer*, vol. 39, pp. 2507-2513, 1997.

KANNURPATTI A. R. AND BOWMAN C. N., *Structural Evolution of Dimethacrylate Networks Studied by Dielectric Spectroscopy"* *Macromol.*, vol. 31, pp. 3311-3316, 1998.

KIM H. D. AND KIM, T. W. *Preparation and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylate Monomers"* *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 67, pp. 2153-2162, 1998.

KINLOCH Y. R., *J. Fracture Behavior of Polymers*. New York- London: Applied Science Publisher, 1983.

LAROUSE C.T. *Pequeño Larouse de Ciencia y Técnica*. Habana 1968.

LEÓN H. R. *Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas poliméricos para utilização na indústria de dispositivos ópticos*. Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2002.

LOVELL. G. L, STANSBURY J. W., SYRPES D. C., AND BOWMAN C. N., *Effect of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate/methacrylate Copolymerization"* *Macromol.*, vol. 32, pp. 3913-3921, 1999.

MANUAL DE PRÁCTICAS DE FÍSICA I. *Ondas Mecánicas*. Habana 1985.

MATSUDA E., S. KISHIRO, AND T. KITAYAMA, *Radical polymerization of highly isotactic and syndiotactic poly(MMA) macromonomers"* *Polymer J.*, vol. 23, pp. 847, 1991.

MANUAL DE USO DEL REFRACTOMETRO DE ABBE,". Republica Democratica Alemana: Marca Carl Zeiss Jenna.

MATEO J. L., CALVO M., SERRANO J., AND BOSCH P., *Photoinitiated Polymerization of Di and Tetrafunctional Methacrylic Monomers in a SBS Matrix. Kinetic, Mechanism, and Structural Aspects"* *Macromol.*, vol. 32, pp. 5243-5250, 1999.

MATSUDA T., FUNAE, Y., YOSHIDA, M., YAMAMOTO, T., *Ophthalmic Lens Material Prepared by Unsaturated Nitrile-Polyfunctional Methacrylate-Styrenic Monomer Copolymerization"* *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 68, pp. 1227-1235, 1998.

MEI W. AND MCCORMICK A. V., *A Kinetic Model for Radical Trapping in Photopolymerization of Multifunctional Monomers*, *Macromol.*, vol. 33, pp. 9247-9254, 2000.

MOAD G. AND SOLOMON D. H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Oxford: Pergamon, 1995.

ODIAN G., *Principles of Polymerization*, Third ed. Wiley-Interscience, New York: 1991.

ROSE, S.L. *Fundamental principles of Polymeric Materials for Practicing Engineers* Barners Noble, New York 1970.

PAPPAS S. P., *Radiation Curing-Science and Technology.*: Plenum Press, New York 1992.

PHILIPS LIGHTING PRODUCT INFORMATION CATALOG, UV Mercury Vapor Discharge Lamp, 1993.

STEPHEN L. ROSE *Fundamental Principles of Polymers Materials for Practicing Engineers*, New York, 1971.

SANDLER, S. R. *Polymers Syntheses: A series of Monographs*, v 29-III cap. 8, 1995.

SCHIDNECHT, C. E. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2da ed., v. 4 "Diallyl and related Polymers", p 779-881, 1980

SMITH, L. T. *Modulus of Tightly Crosslinked Polymers related to Concentration and Length of Chain*. J. Polymer Sci. Symposium n 46, 1974.

TOBITA H., KIMURA K., FUJITA K., AND NOMURA M., *Crosslinking kinetics in emulsion copolymerization of MMA/ethylene glycol dimethacrylate* *Polymer*, vol. 34, pp. 2569, 1993.

TOBITA H., *Crosslinking Kinetics in Free Radical Polymerization*, *Polymer*, vol. 34, pp. 2569, 1993.

TREOLAR, L.R. *The Physics of Rubber Elasticity*, 3ed, Clarendon Press, 1975

TROCHMANN J.L., *Uso de Modelos de Predição Para Massa Específica, Índice de Refração, Temperatura de Transição, Módulo de Cisalhamento, Comprimento Densidade de Reticulação, Copolímeros Fotocuráveis*, in Faculdade de Engenharia Química. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2000.

VAN KREVELEN D. W., *Properties of Polymers*, 3rd edition ed. Amsterdam: Elsevier, 1992.

WENDLANDT, W. *Thermal Analysis*, v19, 3ed, cap I-VII, 1985.

ANEXOS

Gráficos comparativos dos valores teóricos e experimentais para cada uma das misturas realizadas.

Temperatura de Transição Vítrea e Temperatura de Amolecimento do material.

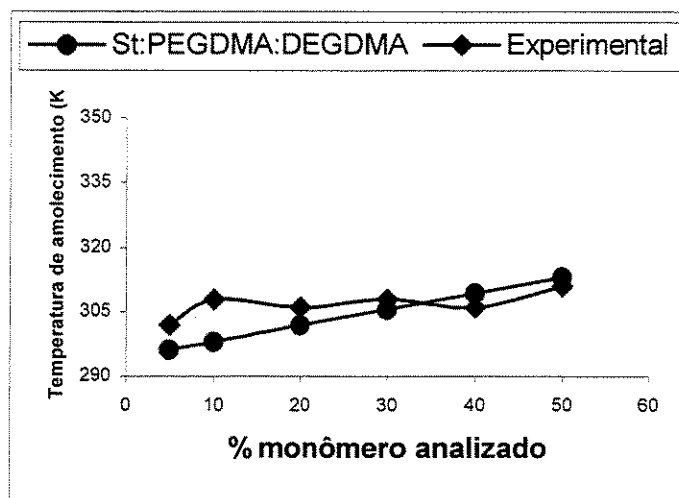


Figura A1. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/DEGDMA

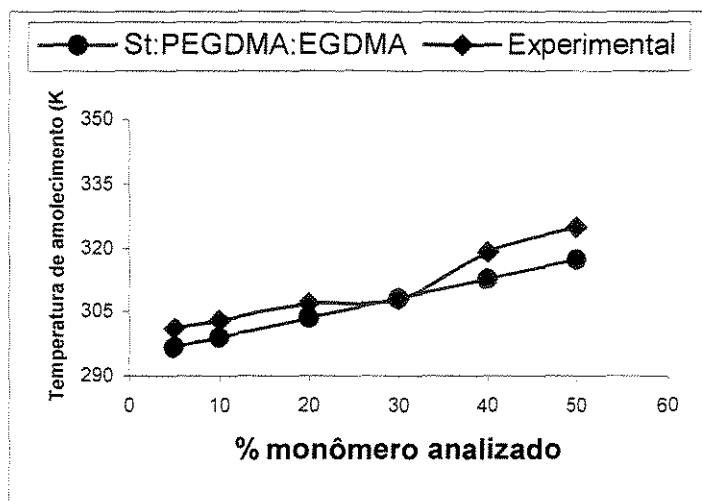


Figura A 2. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/EGDMA

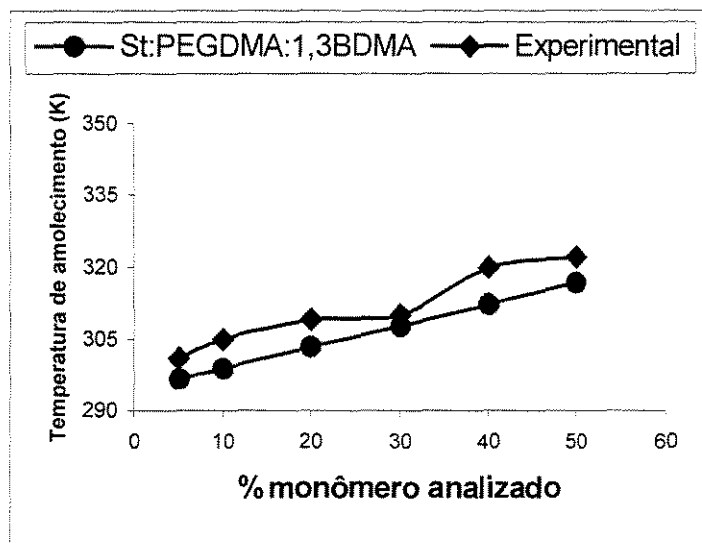


Figura A 3. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/1,3BDMA

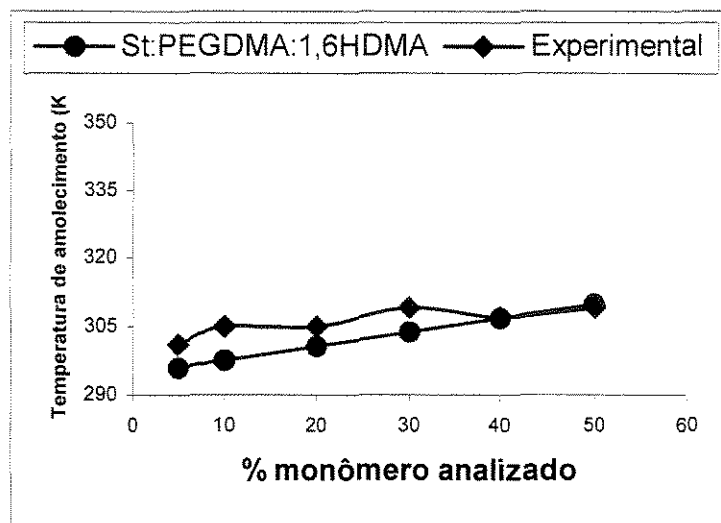


Figura A 4. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/1,6HDMA

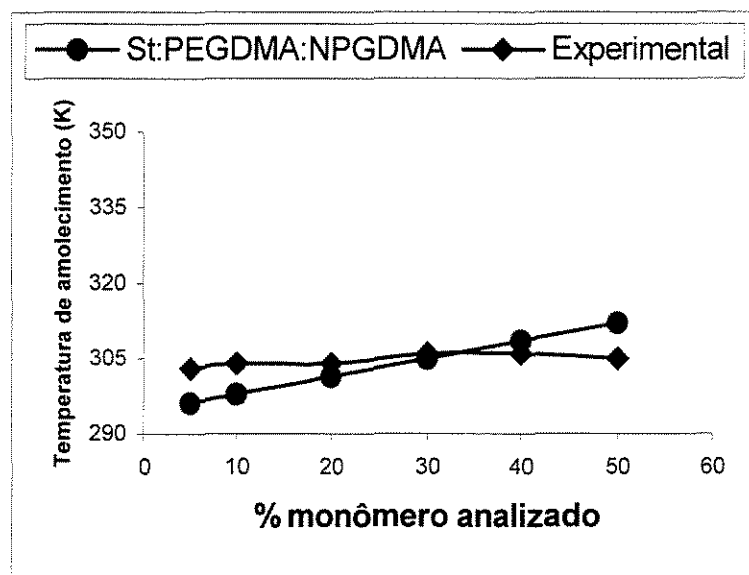


Figura A 5. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/NPGDMA

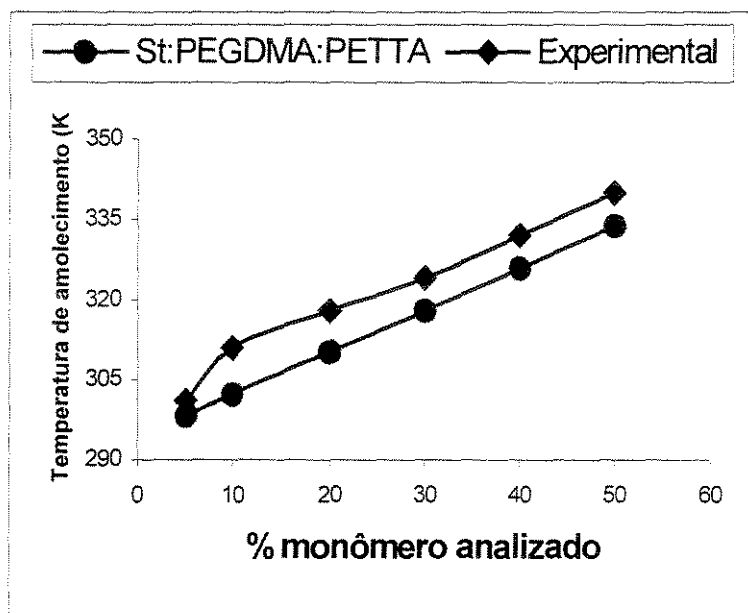


Figura A 6. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/PETTA

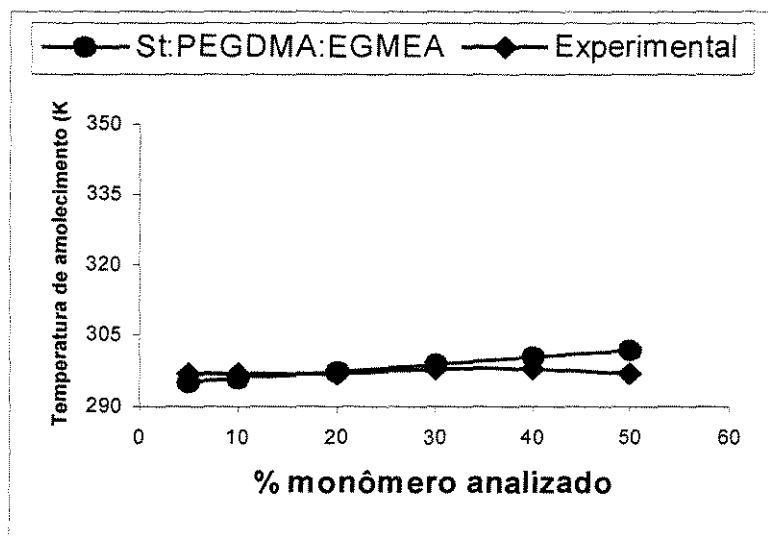


Figura A 7. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/EGMEA

Índice de refração:

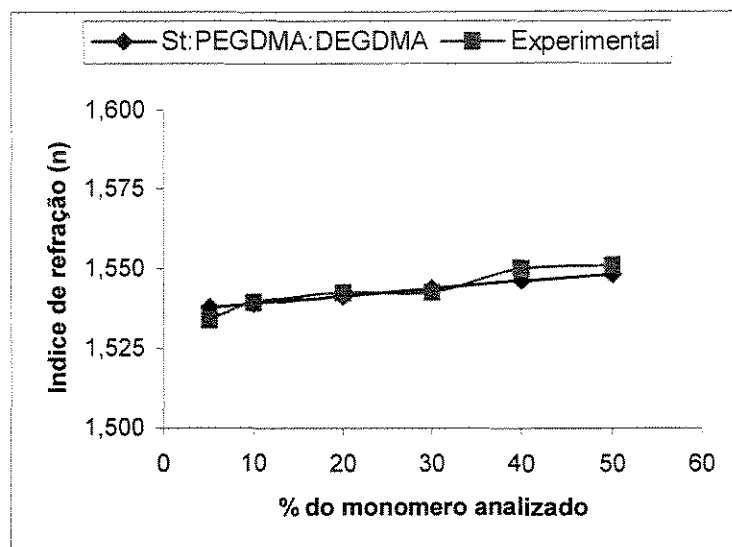


Figura A 8. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/DEGDMA

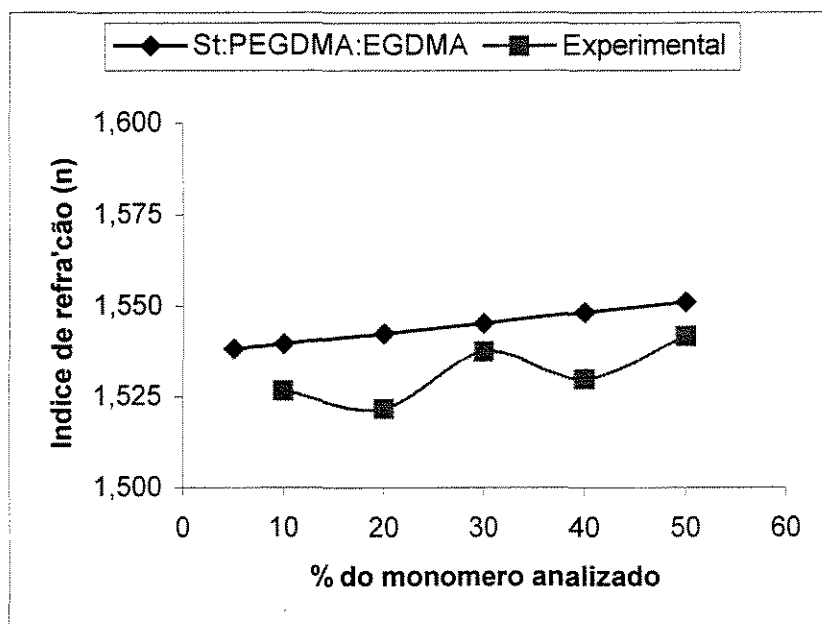


Figura A 9. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/EGDMA

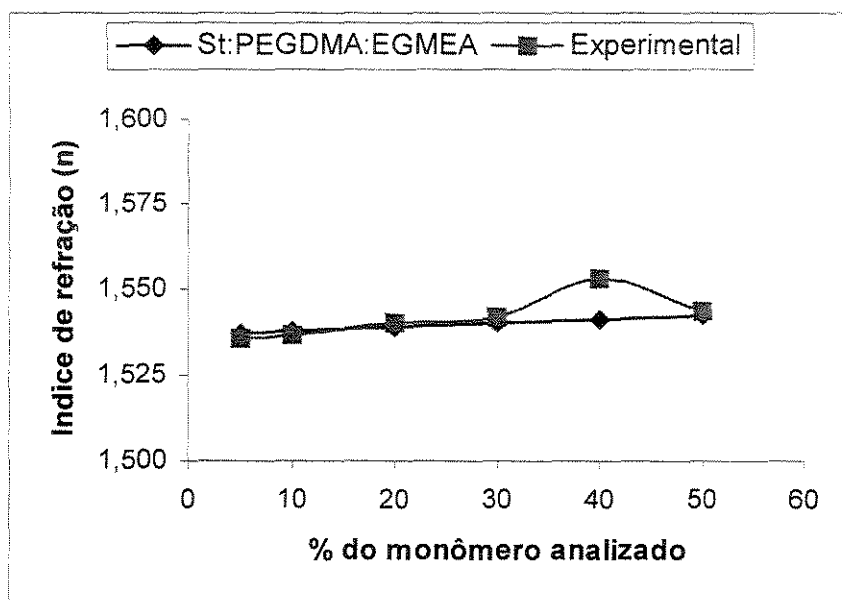


Figura A 10. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/EGMEA

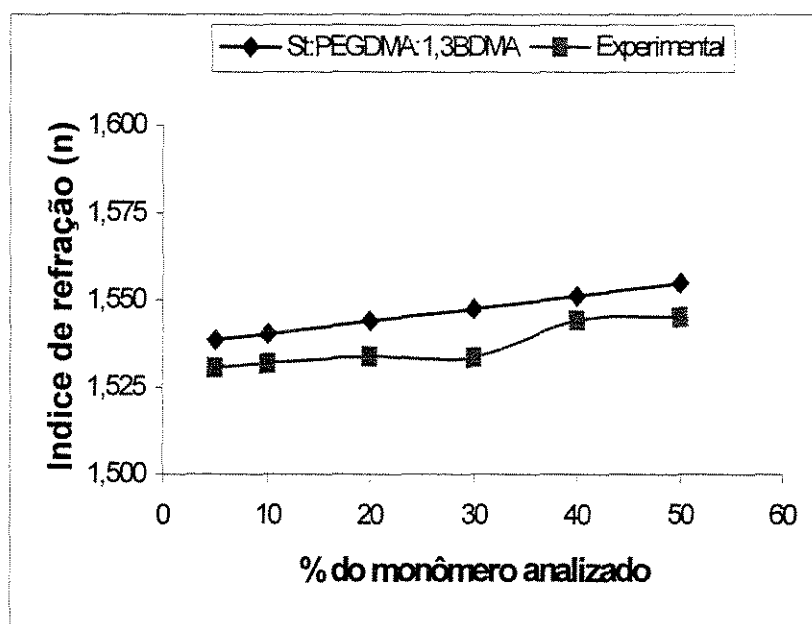


Figura A 11. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/1,3BDMA

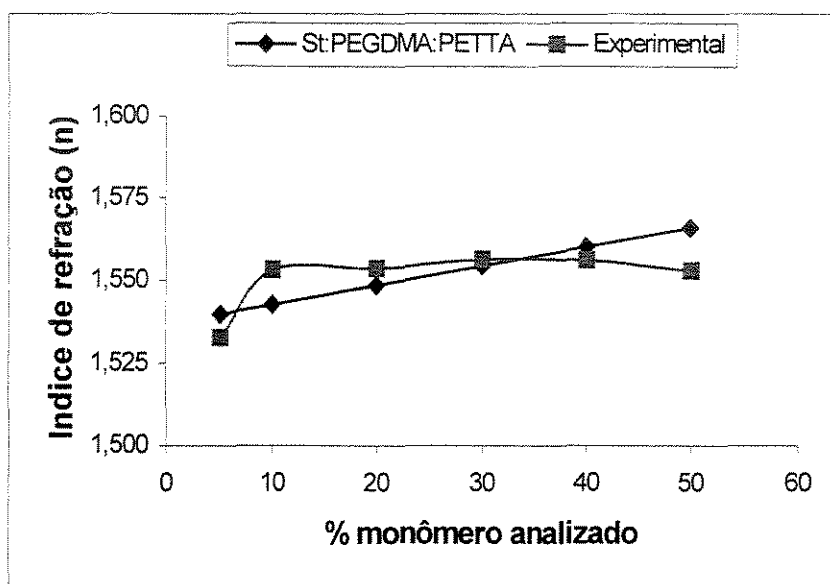


Figura A 12. Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/PETTA

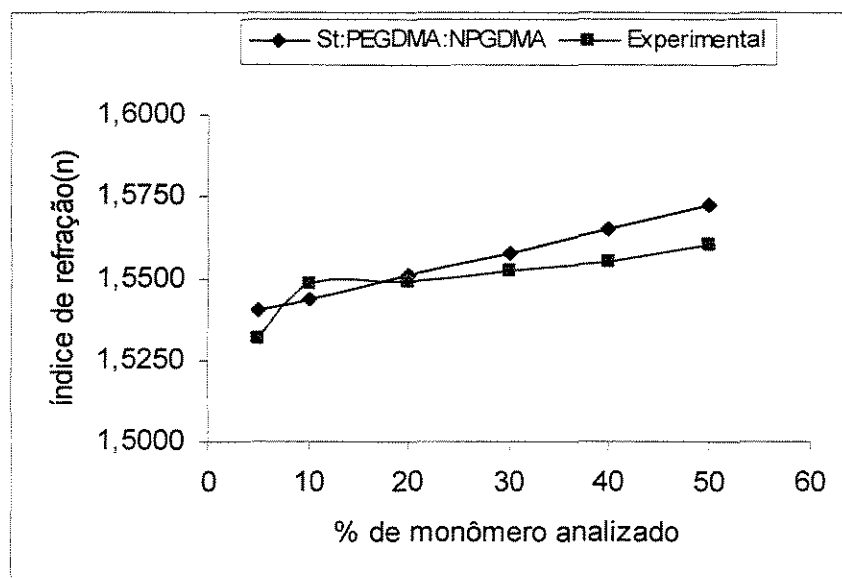


Figura A 13 Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/NPGDMA

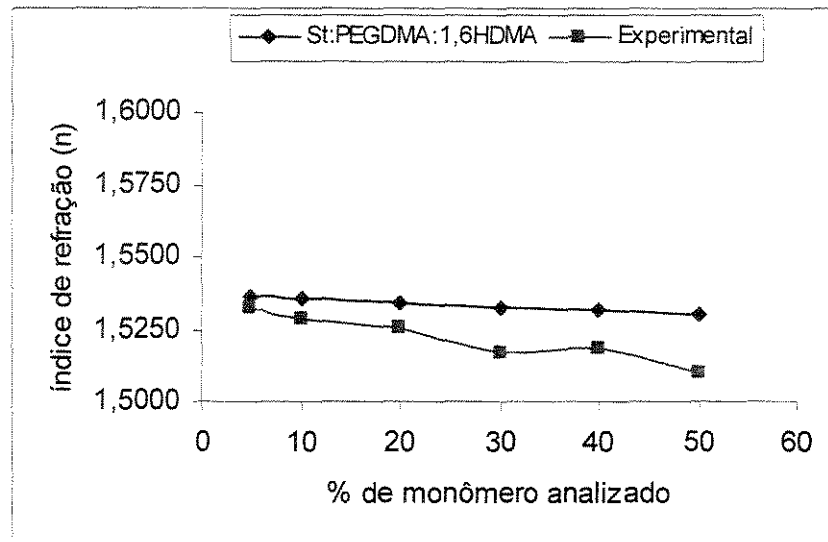


Figura A 14 Representação do comportamento teórico e experimental do polímero St/PEGDMA/1,6HDMA

Tabela A1 Cálculo Teórico da Temperatura de Transição Vítrea Para Cada Monômero

Monômero	Grupos	Quantidades	Yg	M	Q*Tg	Q*M	ΣYg	ΣM	$Tg = \frac{\Sigma Yg}{\Sigma M}$
PEGDMA	CH2	202	2.7	14	545.4	2828	982	4554	215.7
	O	99	4	16	396	1584			
	COO	2	12.5	44	25	88			
	CCH3	2	8	27	16	54			
Estireno	CH2	1	2.7	14	2.7	14	38.8	104	373.1
	C(C6H5)	1	36.1	90	36.1	90			
EGDMA	CH2	4	2.7	14	10.8	56	51.8	198	261.6
	COO	2	12.5	44	25	88			
	CCH3	2	8	27	16	54			
DEGDMA	CH2	6	2.7	14	16.2	84	57.2	226	253.1
	COO	2	12.5	44	25	88			
	CCH3	2	8	27	16	54			
1,3BDMA	CH2	4	2.7	14	10.8	56	51.8	199	260.3
	COO	2	12.5	44	25	88			
	CCH3	1	8	27	8	27			
	CHCH3	1	8	28	8	28			

Continuação Tabela A1

[illegible]

Tabela A2. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/DEGMA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg (K)
50	104	38.8	0.480	18.65	50	309.35
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	226	57.2	0.176	10.12	40	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	305.61
20	4554	982.4	0.004	4.31	20	
30	226	57.2	0.1327	7.59	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	301.9
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	226	57.2	0.088	5.06	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	298.13
40	4554	982.4	0.008	8.62	40	
10	226	57.2	0.044	2.53	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	296.3
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	226	57.2	0.022	1.27	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	313.08
0	4554	982.4	0	0	0	
50	226	57.2	0.221	12.65	50	

Tabela A3. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/EGDMA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg(K)
50	104	38.8	0.480	18.653	50	312.7
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	198	51.8	0.202	10.464	40	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	308.16
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	198	51.8	0.151	7.848	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	303.6
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	198	51.8	0.101	5.23	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	298.9
40	4554	982.4	0.008	8.628	40	
10	198	51.8	0.050	2.616	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	296.7
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	198	51.8	0.025	1.31	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	317.3
0	4554	982.4	0	0	0	
50	198	51.8	0.252	13.08	50	

Tabela A4. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/1,3BDMA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg
50	104	38.8	0.480	18.653	50	312.23
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	199	51.8	0.201	10.464	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	307.77
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	199	51.8	0.150	7.808	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	303.30
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	199	51.8	0.101	5.21	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	298.85
40	4554	982.4	0.008	8.628	40	
10	199	51.8	0.050	2.616	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	296.60
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	199	51.8	0.025	1.30	50	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	316.68
0	4554	982.4	0	0	0	
50	199	51.8	0.251	13.01	50	

Tabela A5. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/NPGDMA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg
50	104	38.8	0.480	18.653	50	308.56
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	240.1	62.6	0.166	10.046	40	
	-					
50	104	38.8	0.480	18.65	50	305.02
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	240.1	62.6	0.124	7.534	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	301.50
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	240.1	62.6	0.101	5.02	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	297.94
40	4554	982.4	0.007	8.628	40	
10	240.1	62.6	0.083	2.511	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	296.20
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	240.1	62.6	0.025	1.30	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	312.11
0	4554	982.4	0	0	0	
50	240.1	62.6	0.208	12.55	50	

Tabela A6. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/1,6HDMA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg(K)
50	104	38.8	0.480	18.653	50	306.69
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	254	62.6	0.157	9.858	40	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	303.62
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	254	62.6	0.118	7.393	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	300.50
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	254	62.6	0.079	4.93	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	297.47
40	4554	982.4	0.008	8.628	40	
10	254	62.6	0.039	2.464	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	295.59
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	254	62.6	0.020	1.23	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	309.76
0	4554	982.4	0	0	0	
50	254	62.6	0.196	12.32	50	

Tabela A7. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/PETTA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg(K)
50	104	38.8	0.480	18.653	50	325.81
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	416.3	122.5	0.961	11.770	40	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	317.96
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	416.3	122.5	0.072	8.827	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	310.10
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	416.3	122.5	0.048	5.89	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	302.25
40	4554	982.4	0.008	8.628	40	
10	416.3	122.5	0.024	2.942	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	298.30
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	416.3	122.5	0.012	1.47	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	333.6
0	4554	982.4	0	0	0	
50	416.3	122.5	0.120	14.71	50	

Tabela A8. Cálculo de Tg para o Polímero St/PEGDMA/EGMEA

%	M	Yg	moles	Cont Yg	Cont M	Tg(K)
50	104	38.8	0.480	18.653	50	300.42
10	4554	982.4	0.002	2.157	10	
40	130	30	0.307	9.230	40	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	298.14
20	4554	982.4	0.004	4.314	20	
30	130	30	0.231	6.923	30	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	297.4
30	4554	982.4	0.007	6.47	30	
20	130	30	0.154	4.62	20	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	295.90
40	4554	982.4	0.008	8.628	40	
10	130	30	0.076	2.307	10	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	295.2
45	4554	982.4	0.010	9.71	45	
5	130	30	0.038	1.15	5	
50	104	38.8	0.480	18.65	50	
50	4554	982.4	0	0	0	
	130	30	0.384	11.53	50	

Tabela A9 Cálculo Teórico do Índice de Refração Para Cada Monômero

Monômero	Grupos	Quantidades	Rv	M	Q*Rv	Q*M	ΣRv	ΣM	$\eta = \Sigma Rv / \Sigma M$
PEGDMA	CH2	202	20.64	14	4169.28	2828	6746.89	4554	1.4815
	O	99	23.85	16	2361.15	1584			
	COO	2	64.20	44	128.4	88			
	CCH3	2	17.66	15	35.32	30			
	C	2	26.37	12	52.74	24			
Estireno	CH2	1	20.64	14	20.64	14	165.55	104	1.5918
	C6H5	1	123.51	77	123.51	77			
	CH	1	21.40	13	21.40	13			
EGDMA	CH2	4	20.64	14	82.56	56	297.02	198	1.5102
	COO	2	64.20	44	128.40	88			
	CH3	2	17.6	15	35.32	30			
	C	2	26.37	12	52.74	24			
DEGDMA	CH2	6	20.64	14	123.84	84	340.04	226	1.5049
	COO	2	64.20	44	128.40	88			
	CH3	2	17.66	15	35.32	30			
	C	2	26.37	12	52.74	24			
	O	1	23.85	16	23.85	16			
1,3BDMA	CH2	4	20.64	14	82.56	56	302.06	199	1.5179
	COO	2	64.20	44	128.40	88			
	CH3	3	17.66	15	52.98	45			
	C	2	26.37	12	52.74	24			
	CH	1	26.37	13	26.37	13			

Continuação Tabela A9

Monômero	Grupos	Quantidades	R _v	M	Q*R _v	Q*M	ΣR _v	ΣM	$\eta = \Sigma R_v / \Sigma M$
1,6HDMA	CH ₂	8	20.64	14	165.12	112	355.21	254	1.4678
	COO	2	64.20	46	128.40	88			
	CH ₃	2	17.66	15	35.32	30			
	C	1	26.37	12	26.37	12			
EGMEA	CH ₂	3	20.64	14	61.92	42	194.10	130	1.4931
	O	1	23.85	16	23.85	16			
	COO	1	64.20	44	64.20	44			
	CH	1	23.49	13	23.49	13			
	CH ₃	1	20.64	15	20.64	15			
NPGDMA	CH ₂	4	20.64	14	82.56	56	372.63	240.1	1.5526
	COO	2	64.20	44	128.40	88			
	CH ₃	4	17.66	15	82.56	60			
	C	3	26.37	12	79.11	36.1			
PETTA	CH ₂	6	20.64	14	123.84	84	437.36	284	1.5400
	COO	3	64.20	44	192.60	132			

Tabela A10. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/DEGDMA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.545
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	242	364.15	0.165	60.190	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.543
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	242	364.15	0.123	45.142	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.541
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	242	364.15	0.082	30.095	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.539
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	242	364.15	0.041	15.047	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.537
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	242	364.15	0.020	7.523	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.548
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	242	364.15	0.206	75.237	50	

Tabela A11. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/EGDMA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.548
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	198	299.02	0.202	60.190	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.545
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	198	299.02	0.151	45.306	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.542
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	198	299.02	0.101	30.204	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.539
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	198	299.02	0.051	15.102	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.538
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
4	198	299.02	0.025	7.551	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.551
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	198	299.02	0.252	75.510	50	

Tabela A.12. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/ PEGDMA/1,3BDMA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.551
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	226	343.05	0.176	60.716	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.547
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	226	343.05	0.132	45.537	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.543
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	226	343.05	0.088	30.358	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.540
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	226	343.05	0.044	15.179	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.538
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	226	343.05	0.022	7.589	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.554
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	226	343.05	0.221	75.896	50	

Tabela A13. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/NPGDMA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.565
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	240	372.63	0.166	62.105	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.558
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	240	372.63	0.125	46.578	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.550
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	240	372.63	0.083	31.052	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.541
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	240	372.63	0.042	15.526	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.540
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	240	372.63	0.021	7.763	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.572
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	240	372.63	0.208	77.631	50	

Tabela A14. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/1,6HDMA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.531
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	242	355.21	0.165	58.712	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.532
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	242	355.21	0.123	44.034	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.533
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	242	355.21	0.082	29.356	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.535
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	242	355.21	0.041	14.678	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.535
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	242	355.21	0.021	7.339	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.529
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	242	355.21	0.206	73.390	50	

Tabela A15. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/PETTA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.560
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	284	437.36	0.141	61.600	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.554
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	284	437.36	0.105	46.340	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.548
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	284	437.36	0.070	30.803	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.542
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	284	437.36	0.035	15.348	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.539
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	284	437.36	0.017	7.641	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.565
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	284	437.36	0.176	76.999	50	

Tabela A16. Cálculo do índice de refração para o Polímero St/PEGDMA/EGMEA

%	M	Rv	moles	Cont Rv	Cont M	η
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.541
10	4554	6746.89	0.002	14.815	10	
40	130	194.1	0.307	59.723	40	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.540
20	4554	6746.89	0.004	29.630	20	
30	130	194.1	0.230	44.792	30	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.538
30	4554	6746.89	0.006	44.445	30	
20	130	194.1	0.153	29.861	20	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.537
40	4554	6746.89	0.008	59.261	40	
10	130	194.1	0.076	14.930	10	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.537
45	4554	6746.89	0.009	66.668	45	
5	130	194.1	0.038	7.465	5	
50	104	165.55	0.480	79.591	50	1.542
0	4554	6746.89	0	0	0	
50	130	194.1	0.384	74.653	50	

Tabela A17 Resultados do erro calculado entre os resultados práticos e teóricos para Tg.

Polímero	5%	10%	20%	30%	40%	50%
St:PEGDMA:DEGDMA	4.052834	6.974072	2.917054	1.688462	2.368556	1.475827
St:PEGDMA:EGDMA	3.044541	2.836167	2.419418	0.118651	0.118651	5.411812
St:PEGDMA:1,3BDMA	3.091021	4.34334	4.019552	1.574442	1.574442	3.755292
St:PEGDMA:1,6HDMA	3.580509	5.322317	3.149077	3.804264	3.804264	0.542215
St:PEGDMA:NPGDMA	4.828954	4.283671	1.778893	0.688328	0.688328	5.028335
St:PEGDMA:PETTA	1.890445	6.184828	5.581205	4.270476	4.270476	4.477446
St:PEGDMA:EGMEA	1.306718	0.774734	0.289235	0.646097	0.646097	3.481141

Tabela A18 Resultados do erro calculado entre os resultados práticos e teóricos para o índice de refração .

Polímero	5%	10%	20%	30%	40%	50%
St:PEGDMA:DEGDMA	0.002715	0.000141	0.000832	0.000739	0.002852	0.001917
St:PEGDMA:EGDMA	0.009272	0.009083	0.014576	0.005572	0.012832	0.00653
St:PEGDMA:1,3BDMA	0.005443	0.005882	0.00704	0.009896	0.004904	0.00677
St:PEGDMA:1,6HDMA	0.002823	0.005096	0.006176	0.011287	0.008903	0.014014
St:PEGDMA:NPGDMA	0.006105	0.00312	0.001554	0.004106	0.007366	0.008504
St:PEGDMA:PETTA	0.00481	0.007477	0.003696	0.0014	0.002946	0.009273
St:PEGDMA:EGMEA	0.001171	0.000872	0.000928	0.001313	0.008275	0.000741