



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

Departamento de Tecnologia de Polímeros

**ESTUDO DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS
MONOFUNCIONAIS E MULTIFUNCIONAIS PARA PRODUÇÃO E
RECOBRIMENTO DE LENTES OFTÁLMICAS**

Patricia Bogalhos Lucente Fregolente

Prof. Dr. Edison Bittencourt

Orientador

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – 2006

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

F881e Fregolente, Patrícia Bogalhos Lucente
Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para produção e recobrimento de lentes oftálmicas / Patrícia Bogalhos Lucente Fregolente.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Edison Bittencourt
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fotopolimerização. 2. Polimerização. 3. Refração. 4. Revestimento plástico. 5. Resinas acrílicas. 6. Resinas epóxi. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Study of photopolymerization of monofunctional and multifunctional monomers for production and coating of ophthalmic lenses

Palavras-chave em Inglês: Photopolymerization, Transmittance, refractive index, Photoinitiation, Coating

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Choyu Otani e Zaida Jova Aguila

Data da defesa: 14/03/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. EDISON BITTENCOURT

Prof. Dr. CHOYU OTANI

Dr^a ZAIDA JOVA AGUILA

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Patrícia Bogalhos Lucente Fregolente e aprovada pela banca examinadora em 14 de Março de 2006.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder o privilégio de estar me enriquecendo cada vez mais.

Aos meus amados pais Valter e Lúcia e minha irmã Ana Gláucia pelo carinho, incentivo e apoio em todas as fases da minha vida.

Ao meu querido Leonardo por todo amor, compreensão, apoio e incentivo em todos os momentos, especialmente nos mais difíceis.

Ao professor Edison Bittencourt pela amizade, confiança, e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Polímeros.

Aos amigos de laboratório, Zaida, Enéas, Adalena, Marcos Henrique e José Luiz. A amizade destes, a ajuda mútua inigualável e as conversas, ajudaram, e muito, no desenvolvimento este trabalho.

Aos meus amigos Márcio, Igor e Ana Elisa meus agradecimentos pelo apoio recebido dia-a-dia, pela harmonia do nosso convívio e pela sensação de poder contar com vocês sempre.

A todos que direta, ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
CAPITULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
CAPITULO II	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 EXPERIÊNCIA COM MATERIAIS POLIMÉRICOS FOTOCURÁVEIS	4
2.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO	5
2.2.1 <i>Monômeros</i>	7
2.2.2 <i>Cinética de polimerização Radicalar</i>	9
2.2.3 <i>Fotoiniciação</i>	12
2.2.4 <i>Inibição por Oxigênio</i>	14
2.2.5 <i>Mecanismos de Fotoiniciação</i>	15
2.2.6 <i>Fontes de Irradiação</i>	17
2.3 MATERIAIS ÓPTICOS	17
2.3.1 <i>Lentes</i>	17
2.3.2 <i>Materiais disponíveis no mercado</i>	20
2.4 RECOBRIMENTO	22
2.4.1 <i>Recobrimento anti-risco: Cura Térmica vs Cura UV</i>	23
2.4.2 <i>Tipos de Recobrimento</i>	24
2.4.3 <i>Processo Spin Coating e Dip Coating</i>	25

2.5	OTIMIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DEPOSITADOS POR SPIN-COATING	29
2.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS	30
2.6.1	<i>Dureza</i>	30
2.6.2	<i>Resistência ao Risco</i>	31
2.6.3	<i>Resistência ao Calor</i>	31
2.7	PROPRIEDADES ÓPTICAS	33
2.7.1	<i>Índice de refração</i>	33
2.7.2	<i>Transmitância</i>	34
CAPÍTULO III.....		37
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1	MONÔMEROS	37
3.1.1	<i>Ebecryl 3700</i>	37
3.1.2	<i>Ebecryl 5129</i>	38
3.2	FOTOINICIADOR	40
3.3	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	41
3.3.1	<i>Reator Fotoquímico</i>	41
3.3.2	<i>Aparelho de Spin-Coating</i>	42
3.4	OBTENÇÃO DAS LENTES	43
3.5	OBTENÇÃO DA CAMADA DE FILME POR SPIN-COATING	45
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO.....	45
3.6.1	<i>Análises de Transmitância</i>	46
3.6.2	<i>Índice de Refração</i>	46
3.6.3	<i>Resistência ao Calor</i>	47
3.6.4	<i>Dureza</i>	47
3.6.5	<i>Medidas de resistência ao risco</i>	47
3.6.6	<i>Caracterização do filme aplicado sobre as lentes</i>	48
3.6.7	<i>Planejamento experimental</i>	49
CAPÍTULO IV		51

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1	RESULTADOS DA DUREZA.....	51
4.2	RESULTADOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	54
4.3	RESULTADOS DE TRANSMITÂNCIA	56
4.4	RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO CALOR	60
4.5	RESULTADO DO TESTE DE RISCO.....	62
4.6	RESULTADOS DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO PARA O MÉTODO SPIN- COATING	63
4.6.1	<i>Efeito da viscosidade da resina de recobrimento, da velocidade e tempo de giro na uniformidade do filme formado por spin-coating.....</i>	<i>63</i>
	CAPÍTULO V.....	77
5	CONCLUSÕES.....	77
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
7	REFERÊNCIAS:	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do etilenoglicoldiacrilato.....	8
Figura 2 – Polimerização por radical livre de um monômero diacrilato.....	10
Figura 3 - Recobrimentos com propriedades diferentes.	22
Figura 4 – Formação de filme pelo método de spin –coating.	26
Figura 5 - Formação de cometas na superfície.	27
Figura 6 - Aparecimento de redemoinhos na superfície.....	27
Figura 7 – Partes não recobertas.....	28
Figura 8 – Pequenos furos na superfície do filme de resina aplicada.....	28
Figura 9– Formação de filme pelo método de dip – coating.....	29
Figura 10 – Ebecryl 3700 – Viscosidade em função da Temperatura.	38
Figura 11 – Ebecryl 5129 – Redução da viscosidade em função da concentração de diluentes reativos.....	39
Figura 12 – Estrutura química do fotoiniciador 2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona.	40
Figura 13 - Reator fotoquímico construído no laboratório para curas com luz ultravioleta.	41
Figura 14 – Vista externa do aparelho de spin-coating com controlador de velocidade. .	42
Figura 15 – Detalhes da plataforma móvel com orifício de vácuo e a cuba concêntrica do equipamento de spin-coating.	42
Figura 16 - Exemplo de gaxeta de silicone e moldes de vidro polido.	44
Figura 17 - Lente curada por ultravioleta.	44
Figura 18 - Esquema de lente para medição da espessura do filme aplicado por spin-coating.....	49
Figura 19 - Variação na dureza dos materiais F1, F2 e F3 (Tabela 3) em função do tempo de cura. Concentração de fotoiniciador de 3%.....	52

Figura 20- Influência da concentração de fotoiniciador na cura do material em função do tempo para a formulação F2.	53
Figura 21- Transmitância das lentes F1, F2 e F3 em função do comprimento de onda. .	57
Figura 22- Transmitância da lentes F1 em função do comprimento de onda.	58
Figura 23- Transmitância da lentes F1 em função do comprimento de onda. Diferentes concentrações de fotoiniciador.	59
Figura 24 – Determinação da temperatura de amolecimento para as formulações F1, F2 e F3.	62
Figura 25 – Resíduos versus valores preditos para a resposta espessura.	67
Figura 26 - Espessura média (μm) do recobrimento em função da viscosidade da resina e da velocidade de rotação.	68
Figura 27 - Espessura média (μm) do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.	68
Figura 28 - Espessura média (μm) do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.	69
Figura 29 - Uniformidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.	71
Figura 30 – Uniformidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.	72
Figura 31 - Resíduos versus valores preditos para a resposta qualidade do recobrimento.	73
Figura 32 - Qualidade (aparência) do recobrimento em função da viscosidade da resina e da velocidade de rotação.	74
Figura 33 - Qualidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.	74
Figura 34 - Qualidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de Tg para diversos materiais.....	33
Tabela 2 – Espectro Eletromagnético.....	36
Tabela 3 - Concentração dos materiais empregados nas formulações F1, F2 e F3.	43
Tabela 4 - Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental.....	50
Tabela 5 - Matriz do planejamento 2 ³ para o estudo do recobrimento das lentes por spin-coating.....	50
Tabela 6 - Valores experimentais do índice de refração (η).....	55
Tabela 7 - Resultados comparativos quanto ao índice de refração (η) e à transmitância de lentes oftálmicas de visão simples e das formulações estudadas submetidas à radiação UVA, UVB e luz visível.....	60
Tabela 8 – Resultado dos testes de riscos realizados pela dureza do lápis (“ <i>Pencil.Hardness</i> ”, ASTM 3363-00).	63
Tabela 9 - Resultados do planejamento 2 ³ da formação de filmes pelo método spin-coating.....	66
Tabela 10 – Análise de variância para a espessura:	67
Tabela 11 – Análise da variância para a uniformidade do recobrimento:.....	70
Tabela 12 – Análise da variância para qualidade (aparência) do recobrimento:.....	73
Tabela 13 – Níveis estudados para confirmar o planejamento.	75
Tabela 14 – Comparação das respostas: Espessura, Uniformidade e Aparência do filme de recobrimento.	76

RESUMO

Atualmente, o mercado procura materiais com qualidades ópticas que satisfaçam as exigências dos usuários e que possuam facilidades de processamento. De forma geral, para um polímero apresentar boas propriedades ópticas, este necessita ter boas características como alto índice de refração, alta transmitância da luz, baixo peso específico, resistência ao impacto, estabilidade dimensional pós cura e estabilidade por exposição à luz e ao calor.

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

Entretanto, a cura através de irradiação de luz ultra-violeta (UV) permite obter os mesmos tipos de materiais e com características semelhantes com um tempo de processo reduzido em até poucos minutos.

No presente trabalho, para confecção das lentes foram estudados os seguintes monômeros e oligômeros: metacrilato de metila (MAM), 1,6-Hexanediol diacrilato (HDODA), diacrilato uretano alifático tetrafuncional (Ebecryl 284) e diacrilato epóxi bisfenol-A (Ebecryl 3700) e para cada formulação o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Darocure 1173). O tempo de fotocura da mistura dura entre 4 a 7 minutos, de acordo com a espessura do molde. As lentes obtidas foram caracterizadas por medidas de dureza Shore D, transmitância nas regiões visível, UVA e UVB, índice de refração, análises térmicas para determinação da temperatura de transição vítrea.

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

ABSTRACT

The materials used for ophthalmic lenses need to present some optical qualities and to satisfy the requirements of the users. Various characteristics are required for the transparent synthetic resins as optical material. A polymer, to have good optical properties, needs to be colorless and transparent, present good characteristics as high refractive index, high light transmittance, low specific weight, impact resistance, and stability to the exposition to the light and the heat.

Industrially, for the manufacture of ophthalmic lenses is used the technique of thermal polymerization, or thermal cure. This way, it is needed a long time of cure (about 20 hours) to prevent defects in the lenses.

The monomers and monofunctional and multi-functional oligomers that have been studied for production of the lenses are methyl methacrylate (MAM), 1,6-hexanediol diacrylate (HDODA), aliphatic urethane diacrylate and bisphenol A epoxy diacrylate. The photoinitiator 2-hydroxi-2-methyl-1-fenilpropanone was added to each mixture, varying its concentration of 1 to 3%.

The cure through ultraviolet irradiation (UV) allows to get the same kind of materials than thermal cure with similar characteristics but with a time of processing of the order of few minutes.

In the present work, characteristics as refractive index (n), heat resistance, light transmittance and hardness of the produced lenses were studied from mixtures of acrylates and multi-functional methacrylates through photopolymerization with UV lamp at room temperature.

The pencil hardness test was used for characterize the surface coating by spin-coating method, beyond an experimental design to observe the variables of the process that influence the formation of the coating.

CAPITULO I

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, muitas são as opções de materiais com boas propriedades ópticas e mecânicas para utilização como lentes oftálmicas. Podem ser citadas resinas CR 39, as mais populares dentre as resinas oftálmicas, policarbonatos altamente resistentes, resinas acrílicas de alto índice de refração, vidros, entre tantos outros.

O vidro está cada vez mais sendo substituído por materiais poliméricos por serem estes mais leves (possuem baixa massa específica), capazes de obter lentes oftálmicas mais finas, pois apresentam alto índice de refração (1,49 – 1,6) e são mais resistentes ao impacto, possibilitando assim, mais segurança e conforto ao usuário.

A procura por materiais que possuam propriedades ópticas e mecânicas desejáveis para fins oftálmicos está crescendo cada vez mais e interessando mais pesquisadores sobre o assunto. Materiais que possam ser obtidos de forma rápida e com facilidades de processamento (geralmente por injeção) e que principalmente sejam de baixo custo é o objetivo de estudo de muitos cientistas.

Além do material adequado e de boa qualidade, outra preocupação é o pós-tratamento da lente que deve ser realizado. Atualmente no mercado, a maioria das lentes oftálmicas possuem algum tipo de tratamento ou proteção, sejam proteção anti-risco, anti-reflexo, aplicação de camadas hidrofóbicas, aplicação de agentes fotossensíveis, etc. A camada anti-risco é a primeira camada a ser aplicada e de fundamental importância, pois será suporte para todas as outras camadas seguintes. Por isso, a resina para desempenhar o papel de proteção da lente quanto a riscos deve ser escolhida com certo rigor. Além da

resina, o tipo de aplicação deste tratamento é importante. A formação de um filme de proteção é geralmente realizada por métodos mecânicos (simples aplicação da resina sobre o substrato de interesse) e após, cura com luz ultravioleta (UV).

Entretanto, novos materiais para fins oftálmicos estão sendo desenvolvidos para cura por irradiação ultravioleta, além do estudo de métodos de recobrimentos dessas lentes, de forma mais rápida, sem desperdício de matéria-prima e com boas características que se assemelham ou superam as lentes comerciais.

Na fabricação de lentes oftálmicas precisa-se de sistemas poliméricos com compatibilidade entre resistência ao impacto, resistência térmica além de alto índice de refração e alta transmitância da luz.

Não existe um monômero que aporte ao material todas estas propriedades, sendo necessária a união de vários monômeros para que se obtenha um sistema compatível com as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas desejadas. Há grande dificuldade nos testes laboratoriais para se chegar à obtenção da composição ótima do polímero que garanta uma boa qualidade das lentes oftálmicas, o que implica em tipos diferentes de matéria prima a serem utilizadas assim como longos períodos de tempo na realização. O mesmo se aplica para a escolha do monômero a ser utilizado em recobrimentos de proteção a riscos.

Pesquisas recentes têm sido desenvolvidas no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, sob orientação do Professor Edison Bittencourt sobre o estudo de reações de polimerização iniciadas por calor (cura térmica), por irradiação ultravioleta e processos mistos, a fim de minimizar o tempo e otimizar o processo de obtenção de materiais poliméricos para fins ópticos. TROCHMANN, (2000), LEON, (2002), AGUILA (2003).

Este trabalho conta com o estudo de duas importantes etapas até a obtenção de uma lente com boas qualidades: a produção, através de cura ultravioleta em tempo reduzido com uma formulação inédita e após, o

procedimento básico de como obter uma boa camada de filme protetor através de deposição de filmes por spin-coating sobre as lentes confeccionadas em laboratório.

Na produção da lente, além da etapa de desenvolvimento de um processo de produção de uma mistura homogênea que permitisse a cura com o uso de irradiação ultravioleta, como agente promotor da reação. A lente final foi caracterizada quanto a algumas propriedades mecânicas, térmica e ópticas.

No estudo sobre recobrimento, verificou-se quais as variáveis de processo que mais influenciam na deposição de filmes por spin-coating.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Desenvolver sistemas multicomponentes fotocuráveis para utilização em materiais ópticos, em aplicação como lentes oftálmicas;
- Caracterizar o material obtido quanto às propriedades ópticas, térmicas e mecânicas da lente;
- Obtida a lente, explorar a formação de filmes finos e homogêneos sobre a superfície do substrato com resina de alta dureza por método de spin-coating através de um planejamento experimental;
- Caracterizar o filme aplicado pelo método proposto quanto a espessura média do filme, uniformidade e a sua resistência ao risco.

CAPITULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXPERIÊNCIA COM MATERIAIS POLIMÉRICOS FOTOCURÁVEIS

Ao longo dos últimos anos, a Universidade Estadual de Campinas, através da Faculdade de Engenharia Química e seu departamento de Tecnologia dos Polímeros, tornou-se um centro de grande experiência na ciência e tecnologia da cura de materiais poliméricos por radiação, com trabalhos significativos na área de cura por radiação:

- recobrimento de polímeros fotocuráveis para cabos de fibras ópticas para uso na indústria de telecomunicações e micro-eletrônica,
- síntese e caracterização de polímeros por radiação ultravioleta
- fotopolimerização e fotodegradação de polímeros com aplicação em óptica não linear e micro-eletrônica.
- efeito de degradação térmica em resinas fotocuráveis,
- estabilidade de compostos fotocuráveis de um componente com acompanhamento e controle.
- controle de propriedades mecânicas de fibras ópticas com recobrimento de resinas fotocuráveis.
- relação entre estrutura e propriedades dos polímeros.
- deposição fotoquímica para obtenção de polímeros condutores.
- polímeros opticamente não lineares.

- polímeros para lentes oftálmicas por via fotoquímica e termoquímica.

Recentemente, houve um interesse crescente em materiais poliméricos fotocuráveis para a produção de dispositivos com propriedades ópticas, químicas e mecânicas controláveis. A pesquisa técnico-científica neste campo trará em curto prazo, uma tecnologia de baixo custo para a indústria nacional aumentando sua competitividade no ambiente de mercado atual.

2.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO

O interesse na Fotoquímica de Polímeros tem crescido nas últimas décadas não somente devido ao grande número de novas aplicações como também à repercussão do ponto de vista econômico, técnico e ecológico. Cura por radiação, cura ultravioleta (UV), cura por luz, fotopolimerização e fotocura tornaram-se termos muito utilizados e atrativos a partir dos anos 90 com o desenvolvimento de novas tecnologias que expandiram rapidamente em escala industrial. Essas tecnologias são baseadas em reações químicas que requerem excitação através de luz UV, luz visível ou fótons de infravermelho.

Há aproximadamente 20 anos as reações fotoiniciadas tem sido utilizadas em muitos campos como microeletrônica, vernizes para tratamento de superfícies, recobrimentos de proteção, suporte anti-adesivos, etc. O uso desta tecnologia e sistemas de cura tem contribuído em direção ao rápido crescimento e desenvolvimento desta técnica. A velocidade do processo é umas das principais vantagens da fotocura que leva a materiais altamente reticulados. LECAMP, (1999).

A palavra “cura” refere-se ao uso de radiação como fonte de energia para converter rapidamente uma formulação 100% de líquido reativo para o estado sólido. Os materiais líquidos a serem curados consistem geralmente de monômeros, oligômeros ou pré-polímeros. Eles polimerizam ou reticulam com exposição à luz.

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

Fotoreticulação relata a formação de ligações entre as cadeias de macromoléculas. A fotopolimerização é a criação de um polímero através de uma reação em cadeia iniciada por luz.

Exemplos práticos nos quais a reação de cura é empregada com freqüência na industria estão listados a seguir:

1. Recobrimentos de Decoração: capas de livros, álbuns, pôsteres, proteção para madeira, tecidos e plásticos, etc.

2. Revestimentos de proteção: recobrimentos resistentes à abrasão para peças de policarbonato, proteção para lentes plásticas, recobrimentos resistentes ao calor e à corrosão, recobrimentos de metal por eletrodeposição, etc.

3. Óptica: recobrimento de fibras ópticas, cabos de fibra óptica, recobrimento de proteção para disquetes e CDs, moldes de lentes esféricas, lentes de contato, lentes oftálmicas plásticas, etc.

4. Outros: resinas dentárias, adesivos, primers, etc.

A técnica de cura por UV é bastante econômica e apresenta grandes vantagens como:

- Baixa Geração de calor;
- Boa relação custo benefício;
- Baixo consumo de energia;
- Pouco investimento;
- Permite altas taxas de reação;
- Possibilidade de uso de misturas pré reticuladas;
- Rápida formação de rede polimérica;

- Facilidade de manuseio da matéria-prima;

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

Entretanto, existem desvantagens da utilização desta técnica, tais como:

- Limitação no uso de estabilizantes 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. Necessita-se que os fotoiniciadores absorvam luz na faixa ultravioleta-visível, geralmente entre 250-550 nm e convertam energia na forma de intermediários reativos.

A irradiação por UV na presença de um fotoiniciador adequado é um dos mais eficientes métodos para gerar polímeros altamente reticulados através de monômeros multifuncionais. ANDRZEJEWSKA, (2001).

2.2.1 MONÔMEROS

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 os recobrimentos curáveis por radiação. Nesta reação são formadas redes de polímeros altamente reticuladas e ocorre o aumento da viscosidade até chegar a composição final.

Em uma mistura para produção de materiais fotocuráveis, pode-se ter no meio reacional a presença de oligômeros. Oligômeros são substâncias constituídas de moléculas que contêm poucos átomos de uma ou mais espécies ou grupos de átomos, ligados repetitivamente uns aos outros. As propriedades

físicas de um oligômero variam com a adição ou a remoção de uma ou de algumas das unidades constitucionais de suas moléculas. São denominados também polímeros de baixo peso molecular.

A seleção dos monômeros para produção de materiais fotocuráveis é determinada pelos seguintes requisitos: controle de viscosidade, efeito na velocidade de fotopolimerização e nas propriedades do material no sentido desejado. RODRIGUES, (2003).

Os monômeros acrilatos e metacrilatos são freqüentemente usados devido às suas qualidades como alta reatividade, baixas velocidades de terminação e baixo custo. Os monômeros de acrilato têm maiores reatividades que os de metacrilatos devido ao fato de possuir o grupo metil como substituinte o que dificulta a entrada do radical à dupla ligação, embora os metacrilatos tenham preferência de aplicação por apresentarem 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 polióis, produzem redes altamente reticuladas, rígidas, insolúveis e quimicamente resistentes. Os monômeros usados tipicamente são acrilatos e metacrilatos ésteres de etilenoglicol e seus oligômeros de baixo peso molecular. ODIAN, (1991).

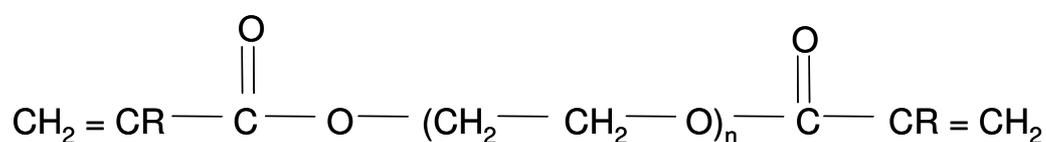


Figura 1 - Estrutura química do etilenoglicoldiacrilato.

Na Figura 1, quando R = H e n = 1, a estrutura corresponde a o etilenoglicoldiacrilato. Se R = CH₃, o composto é um metacrilato.

Em decorrência da multifuncionalidade e do baixo peso molecular dos monômeros, um grande número de reticulações é produzido 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.

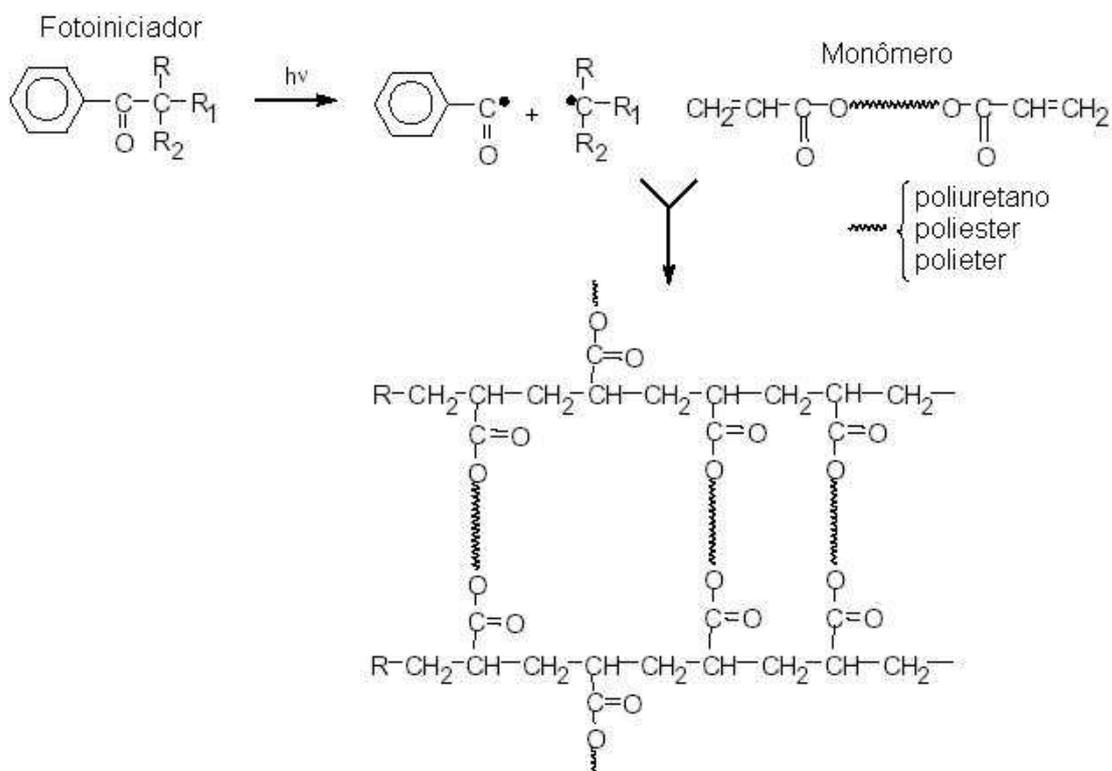
Devido a grandes quantidades de reticulações, os fotopolímeros contendo monômeros multifuncionais podem ser frágeis. Para produzir polímeros com maior flexibilidade deve-se misturar à composição, monômeros mono e multifuncionais.

2.2.2 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

A polimerização é definida como um processo de conversão de um monômero ou de uma mistura de monômeros (ou oligômeros) em um polímero (substância de alto peso molecular maior que 10.000).

Na polimerização em cadeia, ou radicalar, existem geralmente quatro processos cinéticos: Iniciação, no qual se criam as espécies ativas às quais se unirão posteriormente outras unidades do monômero no processo de Propagação, o processo de Terminação no qual ocorre interação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se, e a Transferência de cadeia (Figura 2). Em alguns sistemas de polimerização observa-se que as massas molares são menores que as esperadas teoricamente levando-se em conta apenas as reações de terminação por combinação e desproporção. Isto se deve a reações de transferência de cadeia na qual a atividade da cadeia em crescimento passa a outra espécie presente no meio, terminando a cadeia prematuramente e formando outra espécie capaz de iniciar a polimerização.

O efeito da transferência de cadeia sobre a velocidade de polimerização dependerá da magnitude da velocidade de re-iniciação quando comparada àquela da espécie iniciadora original.



Fig

ura 2 – Polimerização por radical livre de um monômero diacrilato.

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

Nas reações de fotopolimerização por cadeias, a etapa de iniciação é uma reação fotoquímica que conduz à formação de uma espécie reativa. O sistema fotoiniciador mais simples é aquele no qual algum composto do sistema sofre excitação eletrônica por absorção de luz e em seguida decompõe-se em espécies ativas. Este é o caso dos chamados fotoiniciadores por fragmentação. Em outros sistemas o composto excitado eletronicamente (fotoiniciador) interage

com um segundo composto (co-iniciador) por transferência de energia ou reações de oxirredução para formar as espécies ativas. O fotoiniciador também pode ser excitado por transferência de energia de outra molécula, denominada fotossensibilizador, que é a que absorve luz e ativa o sistema iniciador, permanecendo inalterada até o final do processo. FOUASSIER, (1995), ANDRZEJEWSKA, (2001).

As equações a seguir descrevem os processos cinéticos da polimerização em cadeia via radical livre, considerando a produção de radicais livres tanto por fragmentação como por reações bimoleculares. ODIAN, (1991).

Iniciação: produção de radicais livres R^* após absorção de luz, seguida de adição a uma primeira molécula de monômero M para produzir as espécies iniciadoras da cadeia, $M\cdot$ (radical iniciador ou radical primário),



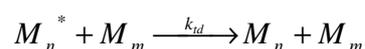
onde k_d é a constante de dissociação, k_i é a constante de iniciação, $[M]$ é concentração de espécies iniciadoras de cadeia e $[R^*]$ é a concentração de radicais livres.

Propagação: crescimento de M^* por adições sucessivas de moléculas do monômero M , que é consumido rapidamente.



onde k_p é a constante de propagação, $[M^*]$ é a concentração de espécies reativas e $[M]$ concentração de monômero.

Terminação: reação bimolecular entre dois macrorradicais,



onde k_t é a constante de terminação.

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

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

2.2.3 FOTOINICIAÇÃO

Do ponto de vista formal e considerando o mecanismo intrínseco da fotoformação do polímero, a luz interage na etapa de iniciação da polimerização ou entrecruzamento.

Os sistemas fotopolimerizáveis envolvem modificações das formulações usadas para produzir materiais com propriedades específicas. Por exemplo, na área de recobrimentos os componentes básicos das formulações são: sistema fotoiniciador (1 – 3% em peso), oligômeros (25 – 90 % em peso), monômeros (15 – 60 % em peso) e aditivos (1 – 50 % em peso).

Como geralmente os monômeros têm baixo coeficiente de extinção molar é necessário adicionar à formulação um sistema fotoiniciador que absorva luz e produza as espécies reativas, radicais ou íons, que iniciem a polimerização. RODRIGUES, (2003).

Um fator importante é a inibição por oxigênio, quando a cura se realiza num meio que contém esse gás, pois a fração do iniciador ativado que produz os

radicais pode ser reduzida pelo O₂ presente e os radicais livres já formados podem reagir para formar outras espécies, que atrapalham a formação polimérica, além da produção de peróxidos reduzindo a eficiência da cura.

O problema da inibição por oxigênio pode ser resolvido curando o material em atmosfera inerte por injeção de gás nitrogênio que além de diminuir a quantidade de oxigênio presente, acelera as reações poliméricas, ou por meio da utilização de um filme que cubra a mistura (transparente à luz), comumente usado nas indústrias de fotocura.

A taxa de iniciação fotoquímica é dada por:

$$R_i = 2\phi I_a \quad (6)$$

em que ϕ é o rendimento para a produção de radicais, chamado também de rendimento quântico. A intensidade de luz absorvida é dada por:

$$I_a = \varepsilon I_o [I] \quad (7)$$

na qual ε é a absortividade 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.

Fazendo as devidas modificações e substituições, obtém-se a equação da taxa de polimerização:

$$R_p = k_p [M] \left\{ \left(\frac{\phi \varepsilon I_o [I]}{k_t} \right) \right\}^{1/2} \quad (8)$$

A utilização da equação acima 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 casos em que se considera a variação da intensidade ao longo do reator, pode-se utilizar a lei de Lambert – Beer para se obter I_a . HONG W., (2004).

$$I = I_o e^{-E[S]c} \quad (9)$$

$$\frac{\partial[S]}{\partial t} = -\phi \cdot I_a \quad (10)$$

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

$$I_a = I_o \left\{ 1 - e^{(-\varepsilon[I]L)} \right\} \quad (11)$$

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

$$R_p = k_p [M] \left\{ \phi I_o \frac{[1 - \exp(-\varepsilon[I]L)]}{k_t} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

O uso da equação acima 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, utilizados para medir intensidade da energia radiante, particularmente a do sol.

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

2.2.4 INIBIÇÃO POR OXIGÊNIO

Nas reações de polimerização onde as propriedades de superfície são importantes a inibição por oxigênio deve ser especialmente evitada. É principalmente na interface ar-amostra que ocorrem as maiores concentrações de oxigênio e portanto redução da taxa global de polimerização podendo apresentar regiões de heterogeneidade trazendo formação de tensões diferenciais internas junto a superfície da amostra. O oxigênio do ar pode reagir com o fotoiniciador em

seu estado excitado trazendo-o para seu estado anterior e assim, reduz temporariamente a formação de radicais livres.

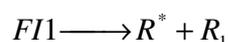
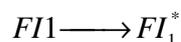
O radical formado pela fissão (quebra) do fotoiniciador (FI^*) pode reagir com O_2 formando um radical peróxido FIO_2 , de baixa eficiência como iniciador de polimerização. Pode ainda reagir com o radical livre da cadeia em crescimento, reduzindo a eficiência da etapa de propagação.

O contato com oxigênio deve ser evitado ou minimizado com a utilização de reatores com colchão de nitrogênio ou outro gás inerte, ou pelo uso de filmes plásticos transparentes à radiação ultravioleta.

Outra forma de se lidar com o problema é selecionando fotoiniciadores com bandas de absorção em duas regiões distintas da zona espectral, atuando em faixas de absorção diferentes, uma maior e outra menor. TROCHMANN, (2000).

2.2.5 MECANISMOS DE FOTOINICIAÇÃO

- Homólise da ligação na própria molécula do fotoiniciador chamada de homólise intra-molecular é aquela em que apenas uma molécula do iniciador está envolvida no processo (unimolecular FI1) sendo característico em cetonas, acrílicas e alquídicas.

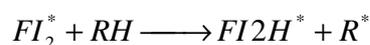


No caso de FI1, a ligação deve ter uma energia suficientemente baixa comparada com a energia do estado excitado, mas suficientemente alta para ter estabilidade térmica adequada ao processo.

- Abstração de um hidrogênio de um doador é denominado homólise inter-molecular, neste caso, duas moléculas estão envolvidas no processo

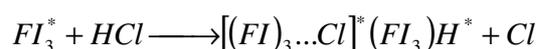
(bimolecular FI2), é característico das cetonas di-arílicas derivadas de aminas terciárias.

Os fotoiniciadores do tipo FI1 são menos susceptíveis ao aumento da viscosidade do meio reacional especificamente nas reações que envolve apenas uma molécula. Porém são mais eficientes do que os fotoiniciadores do tipo FI2 nos quais duas moléculas estão envolvidas sendo uma delas um doador de hidrogênio.



- Os fotoiniciadores tipo FI3 permitem a um composto denominado de co-iniciador fotoestável a formação de um complexo de transferência de carga permitindo a homólise.

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



Neste caso FI3 é excitado e transfere sua energia ao iniciador HCl.

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

2.2.6 FONTES DE IRRADIAÇÃO

Para que ocorra a síntese fotoquímica é necessário:

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

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

As lâmpadas podem ser classificadas conforme a pressão em: baixa, média e alta pressão de mercúrio (10^{-3} – 10 mmHg; 10 – 10^3 mmHg e 10^3 – 8×10^4 mmHg, respectivamente).

Para selecionar a lâmpada a ser utilizada devem ser considerados os seguintes aspectos: i) Freqüência da emissão de irradiação em função da faixa de absorção do fotoiniciador; ii) Intensidade da irradiação em função do tempo de exposição da amostra; iii) Geometria do molde. AGUILA, (2003).

2.3 MATERIAIS ÓPTICOS

2.3.1 LENTES

Atualmente, o mercado procura materiais com qualidade óptica que satisfaçam as exigências dos usuários e que possuam facilidades de processamento.

Materiais usados para produtos ópticos como lentes, prismas, guia de ondas ópticas, necessitam ser incolores e transparentes. Especialmente, no caso de lentes para óculos, as resinas sintéticas transparentes estendem suas aplicações como materiais ópticos, pois são leves, têm excelente resistência ao impacto e fácil processabilidade. Existem três grupos de materiais ópticos:

1. Vidro

O vidro é considerado o material óptico mais resistente à abrasão. Apresenta excelentes propriedades ópticas, alta durabilidade e custo acessível. Vidros com alto índice de refração podem não ser tão resistentes à abrasão, mas há normalmente recobrimentos anti-reflexo que reduzem este índice. Entretanto, o vidro, não é resistente à queda além de ser um material que pode trazer desconforto e danos ao usuário. Conseqüentemente, essas são algumas razões pelo qual cresceu o sucesso das lentes oftálmicas poliméricas.

2. Polímeros Termo rígidos

Polímero que se caracteriza por não se fundir e não se dissolve em solventes. São compostos criados a partir de reações químicas de monômeros com a participação, ou não, de um catalisador para formar uma estrutura reticulada rígida. Uma vez reticulado, o polímero termo rígido não retorna à sua forma inicial. O dietileno glicol-bis-carbonato de alila, denominado comercialmente de CR 39, é a resina óptica mais conhecida e utilizada para fabricação de lentes oftálmicas desde 1940. A resina resultante da cura térmica por reação de polimerização radicalar é um material que apresenta alta dureza e transparência, com alta qualidade óptica (transparência em torno de 92 %, índice de refração de 1,499 e número de Abbe de 59). SCHOTTNER, (2003). Porém a sua resistência à abrasão é considerada moderada e não adequada para certas aplicações. Esta resistência pode ser reforçada adicionando-se sobre a sua superfície uma fina camada de proteção ao risco. O recobrimento é geralmente feito por um polisiloxano que aumenta a dureza da superfície.

3. Polímeros Termoplásticos

Os termoplásticos são formados por reações químicas, mas, ao contrário dos polímeros termorrígidos, as longas cadeias poliméricas se unem umas as outras sem haver reticulação. Estes polímeros podem voltar à suas formas iniciais se forem aquecidos e ainda podem ser solúveis em certos solventes. Estes materiais apresentam baixa resistência à abrasão e baixa resistência química e para ser usados como materiais ópticos, necessitam de revestimento extra contra risco e abrasão. Como exemplo de um material muito utilizado para confecção de lentes oftálmicas desta categoria de termoplásticos temos o policarbonato que geralmente é fabricado com uma película anti-abrasiva. METÁLICA, (2005).

Várias características são requeridas de resinas sintéticas transparentes a fim de atuarem como materiais ópticos. Dessas características, o índice de refração é uma das mais importantes. Por exemplo, resinas sintéticas transparentes com alto índice de refração quando usadas como lentes, podem ser confeccionadas em lâminas com espessura muito fina e mesmo assim conferir à lente distâncias focais adequadas.

A utilização de lentes finas contribui para reduzir o volume do espaço ocupado por lentes em conjuntos ópticos, que podem vantajosamente produzir aparatos ópticos bastante leves e de tamanho reduzido. As resinas dietilenoglicol 2-(alil 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 (1,49 – 1,50), quando são transformadas em lentes, sob processo de polimerização apresentam um índice de refração maior quando comparados com as lentes de origem inorgânica. A resina de policarbonato apresenta índice de refração alto, da ordem de 1,58 – 1,59, porém, é susceptível a birrefringência e por conseguinte cria defeitos na homogeneidade óptica. MATSUDA, (1997)

O número de Abbe é também importante para lentes plásticas. Um maior número de Abbe significa baixa dispersão, que é uma pequena aberração

cromática (uma imperfeição na reprodução correta das cores da imagem). Assim sendo, um material que possui alto índice de refração apresenta um baixo valor do número de Abbe. MATSUDA et al, (1999).

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

- Alto índice de refração;
- Alta transmitância da luz;
- Baixo peso específico;
- Boa resistência ao impacto;
- Boa resistência à abrasão;
- Excelente estabilidade dimensional pós cura;
- Boa estabilidade (física e química) por exposição da luz;

As técnicas de elaboração industrial desses materiais são detalhadas e demoradas. Industrialmente, os processos de temocura utilizados para confeccionar lentes de CR-39 demoram cerca de 20 horas para produção desses materiais.

2.3.2 MATERIAIS DISPONÍVEIS NO MERCADO

Os materiais disponíveis atualmente são:

1 - Vidro Crown (índice de refração 1,523). É pioneiro na confecção de lentes oftálmicas, tem excelente qualidade óptica, mas foi perdendo mercado para materiais mais confortáveis e mais leves.

2 - Resina CR39 (índice de refração 1,498): tem a vantagem de ser mais leve que o vidro Crown e mais resistente aos impactos. Por outro lado, a lente feita com esse material tende a ser mais espessa e menos resistente aos riscos, se não tratada. Corresponde a 80,5% das lentes vendidas atualmente.

3 - Resina Orma 15 (índice de refração 1,502): é a mais fina e resistente a riscos dentre as resinas CR39. Tem proteção UV até 370 nm e maior resistência a impacto.

4 - Plásticos de alto índice (índice de refração 1,54 a 1,67): permitem a confecção de peças com menor massa e espessura que as de vidro Crown. As desvantagens são o preço e a baixa resistência contra riscos. O grande problema das lentes de alto índice é a dispersão cromática. Para atenuá-la, é necessária a aplicação de tratamento anti-reflexo (devemos lembrar que o tratamento antiabrasivo sempre acompanha o tratamento anti-reflexo nas lentes de plástico, resina ou policarbonato).

5 - Policarbonato (índice de refração 1,59): esse material revolucionou o mercado por ser mais leve e mais resistente aos impactos, proporcionando uma lente com centro mais fino e, conseqüentemente, com uma estética melhor. Apesar do seu custo ser mais elevado que o CR39, essas lentes já incorporam um tratamento anti-abrasivo (esse é computado à parte no caso das lentes de CR39) e também não precisam de tratamento adicional UVA e UVB, visto que bloqueiam o comprimento de onda até 380 nm. Segundo a Associação dos Laboratórios Ópticos Americanos (OLA), o policarbonato deve ser a lente de escolha para crianças, atletas, policiais, bombeiros e pacientes monoculares. Da mesma forma que outros plásticos ou vidros de alto índice, o policarbonato possui um número Abbe relativamente baixo (32) – sendo que esse é responsável por dispersão cromática importante para ametropias superiores a 5,00 D. Com sua popularidade crescente, representa hoje 3% das lentes vendidas.

6 - Vidros de alto índice (índices de refração de 1,6 a 1,9): têm sido comercializados há décadas. Eles são mais finos que o vidro Crown e de plástico de alto índice; porém, são mais pesados e com menor índice de resistência a impactos. A grande vantagem estética e a proteção anti-risco desse material se contrapõem ao fator peso e à pouca resistência a impactos. Representam cerca de 3,5% das vendas. VIDAL, (2005).

2.4 RECOBRIMENTO

Podemos afirmar que hoje, uma lente oftálmica é um produto muito complexo, resultado de combinações de vários materiais e inúmeros recobrimentos (coatings) que demonstram propriedades específicas. O material do qual é feita a lente é apenas um dos componentes; a função do material de recobrimento consiste não só em participar da formação da lente, mas também de se transformar em uma matriz que suportará uma série de outros recobrimentos (Figura 3).

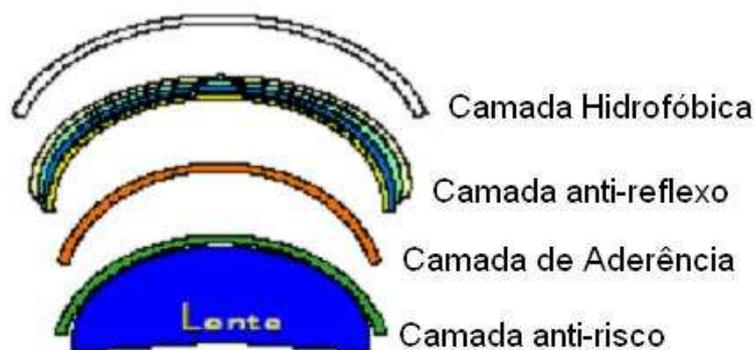


Figura 3 - Recobrimentos com propriedades diferentes.

As lentes plásticas, como as produzidas de policarbonato ou dietileno glicol-bis-carbonato de alila (resina CR 39) possuem muitas vantagens sobre lentes feitas de vidros inorgânicos. Em adição a essas excelentes qualidades ópticas, plásticos ópticos oferecem baixa densidade e alta resistência ao impacto. Infelizmente, a baixa resistência à abrasão desses materiais causa um rápido decréscimo na qualidade óptica de lentes oftálmicas poliméricas sem proteção da superfície. Assim sendo, recobrimentos anti-risco precisam ser utilizados a fim de minimizar essas desvantagens e melhorar a performance e tempo de vida útil da lente.

Nos últimos anos, materiais híbridos orgânico/inorgânico, como por exemplo, óxidos de silicone tem sido produzidos no mercado com grande sucesso como recobrimento anti-risco para lentes. URREAGA, (2000), MASSO, (1995).

Ainda, a proteção contra riscos e desgaste nas lentes pode ser minizado com aplicação de finas camadas de material polimérico. Uma das principais vantagens dos polímeros de engenharia é que estes polímeros podem ser facilmente fabricados na forma de filmes finos, enquanto na forma líquida, e então endurecidos para promover maior durabilidade e resistência contra riscos das lentes. WOOD, (1993).

2.4.1 RECOBRIMENTO ANTI-RISCO: CURA TÉRMICA VS CURA UV

Os benefícios e vantagens da técnica de cura por UV são muito conhecidos e utilizados em processos industriais, pois, apresenta características de uma cura rápida, não polui e os sistemas são livres de solventes, versatilidade na aplicação, baixo consumo de energia, baixa temperatura de operação, além de requererem pouco espaço para equipamentos.

Os recobrimentos anti-risco curados por luz ultravioleta tem a grande vantagem de uma cura rápida, cerca de 1 – 3 minutos, e conseqüentemente oferece benefícios por ser possível obter lentes de forma rápida. Neste caso, geralmente, o recobrimento é aplicado pelo método chamado spin-coating. Este tipo de cura permite combinar a simplicidade e rapidez da cura UV realçando as propriedades normalmente associadas com a cura térmica.

Embora mais vagaroso que cura UV, a cura térmica utiliza o processo de dip-coating no recobrimento das lentes e produz um número maior de lentes a um menor custo de trabalho.

2.4.2 TIPOS DE RECOBRIMENTO

Há diversas maneiras para aplicação de recobrimentos em lentes e cada método possui uma característica importante para o resultado que se deseja obter.

Recobrimentos anti-risco em lentes de resinas e plásticas podem ser aplicados usando os métodos descritos a seguir:

O processo de recobrimento por dip-coating (imersão) é muito comum e é utilizado em larga escala de produção de lentes. A cura do revestimento pode ser feita por luz ultra violeta (UV) ou por cura térmica, porém, esta última é mais utilizada, quando o processo é realizado por dip-coating, por apresentar menor custo de produção, uma vez que este método é mais aplicado em casos de produção em massa de lentes..

O processo de spin-coating, que envolve basicamente o espalhamento da resina pela força centrífuga, para recobrimentos de lentes é simples de ser desenvolvido e diminui os problemas na superfície da lente (tópico 2.3.3) associados com a técnica de dip-coating. Enquanto o processo de imersão é preferido para recobrimento óptico de sessões retangulares, o processo de spin-coating é usado para materiais ópticos com simetria circular. PAREEK, (2005) É o processo de revestimento mais apropriado, embora o custo por material e maquinário seja bastante significativo.

Outro tipo, chamado deposição física à vácuo (DFV), é a técnica mais predominante para deposição de finos filmes ópticos, especialmente em recobrimentos anti-reflexo. O processo de aplicação de camadas anti-risco envolve uma fina camada de sílica aplicada com uma máquina de plasma por deposição à vácuo, sobre a superfície da lente. O SiO_2 é extremamente duro, e o resultado é uma resistente proteção anti-risco. Há alguns pontos negativos, como por exemplos, a coloração de uma lente deve ser feita antes do revestimento, pois pode haver interferências ópticas.

O revestimento *in-mould* (no molde) é somente aplicado quando a produção de lentes trabalha em sistema contínuo. Neste tipo de revestimento, o recobrimento é aplicado uniformemente no molde que será confeccionado a lente. A cura do revestimento pode ser realizada de forma térmica ou por luz UV. Após, a lente é injetada dentro do molde já contendo revestimento anti-risco.

2.4.3 PROCESSO SPIN COATING E DIP COATING

As tecnologias de dip-coating e spin-coating são compatíveis com a maioria das resinas e soluções de recobrimento. Vários estudos podem ser considerados para exemplificar a praticidade e importância destes métodos de formação de filmes (NASSAR et al, 2003; BRÛLET et al, 1999; WAGNER et al, 2004; SPADAVECCHIA et al, 2004).

O processo de formação de filmes por spin-coating é essencialmente uma operação do tipo batelada e que consiste na deposição de um determinado volume de solução no centro de um suporte que entra em rotação, atingindo em poucos segundos uma velocidade constante. Após um tempo determinado, o sistema é desacelerado rapidamente. Durante a rotação, a força centrífuga impulsiona o fluido para as bordas do suporte. A tensão superficial e as forças viscosas promovem a retenção de uma película de filme sobre o suporte (lente). As principais características do filme polimérico obtido por spin-coating são a uniformidade na espessura, a planicidade e a ausência de defeitos mecânicos (Figura 4). O spin-coating é utilizado em muitas aplicações onde a superfície do substrato ou objeto são recobertas com finas camadas de material. BRÛLET, (2000). Com isso, permite obter filmes homogêneos e com ótimas qualidades ópticas e espessura da ordem de micrômetros.

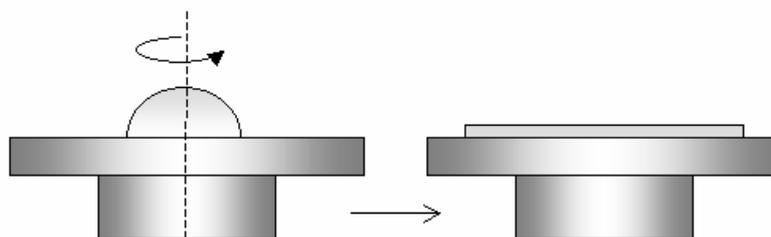


Figura 4 – Formação de filme pelo método de spin –coating.

Os parâmetros do processo variam largamente para materiais diferentes de resina e de substratos. Portanto, não há regras para o processo de recobrimento por spin-coating. A seguir, uma lista de temas a considerar para problemas específicos do processo e prováveis soluções.

1. Filmes muito finos:

Possíveis problemas que causam a formação de filmes com espessura aquém da necessária podem ser a velocidade de rotação muito alta, tempo de rotação muito longo e/ou escolha inapropriada da resina. A solução seria selecionar uma velocidade menor e diminuir o tempo de rotação.

2. Filmes muito espessos:

Prováveis problemas seriam acarretados por baixa velocidade de spin, tempo curto de rotação e/ou escolha inapropriada da resina. Para solucioná-los, dever-se-ia aumentar a velocidade de rotação e aumentar o tempo durante a rotação.

3. Cometas:

Característica da superfície designada de Cometa (Figura 5) acontecem quando a velocidade de rotação é demasiadamente alta, devido a

velocidade de aceleração ser elevada, ou o fluido não estar bem disperso no centro da superfície, ou por uma espera demasiada da resina na superfície antes de rotacionar.



Figura 5 - Formação de cometas na superfície.

4. Redemoinho:

O aparecimento de redemoinhos (Figura 6) no substrato geralmente acontece pelo tempo de rotação ser demasiado pequeno e/ou o fluido colocado no centro do substrato esta em excesso.



Figura 6 - Aparecimento de redemoinhos na superfície.

5. Áreas não recobertas:

Quando a velocidade de rotação é muito alta e a viscosidade do fluido de recobrimento muito baixa. Estes parâmetros combinados podem causar

imperfeições no recobrimento, uma vez que o fluido não recobre completamente a superfície do substrato.

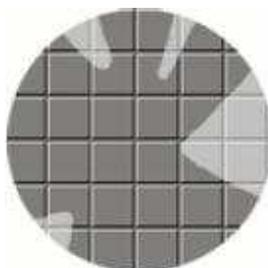


Figura 7 – Partes não recobertas.

6. Pequenos furos:

Uma superfície pode apresentar pequeno furos (Figura 8) devido a bolhas de ar, partículas dispersas no fluido, por partículas existentes na superfície do substrato (impurezas).

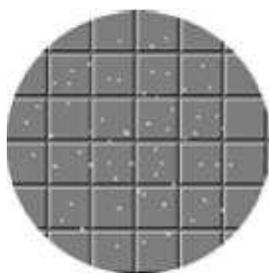


Figura 8 – Pequenos furos na superfície do filme de resina aplicada.

O método de dip-coating é relativamente mais fácil de realizar que o spin-coating por se tratar de uma simples imersão (Figura 9). A espessura do filme formado pelo método de dip-coating apresenta coberturas de excelente qualidade quanto à homogeneidade da cobertura do filme formado. Deve-se notar que ambas as faces do substrato podem ser recobertas pelo filme em uma única imersão. MICHELS, (2004).

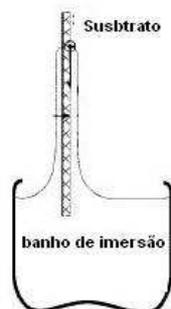


Figura 9– Formação de filme pelo método de dip – coating

2.5 OTIMIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DEPOSITADOS POR SPIN-COATING

A aplicação de um filme fino, sem imperfeições, uniforme e homogêneo é fundamental para a deposição e cura de camadas de proteção em lentes oftálmicas e em muitas outras aplicações, como por exemplo, na área de polímeros semicondutores, materiais condutores, materiais usados em eletrônica (CDs e disquetes), sensores, etc.

A utilização de planejamento de experimentos baseados em princípios estatísticos é, em geral, a maneira mais eficiente para estimar os efeitos de várias variáveis simultaneamente. Com esta ferramenta, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo, o máximo de informações úteis com um número mínimo de ensaios. Na prática, isso significa diminuição de horas trabalhadas, de gastos com reagentes e de tempo de máquina para experimentos em produção, mais agilidade nos desenvolvimentos de novos produtos e no entendimento do processo, melhor controle do processo e, conseqüentemente, da qualidade do produto, dentre outras vantagens.

O planejamento não propõe uma rota única a ser seguida. É possível para um cientista, conduzir uma investigação sem a estatística, no entanto, seria

impossível para um estatístico, conduzir uma investigação sem o conhecimento científico do investigador que, por sua vez deve:

- Selecionar as variáveis independentes a serem avaliadas;
- Selecionar os níveis máximo e mínimo para cada variável que possibilitem a obtenção de amostras cuja variação dos resultados seja perceptível e mensurável;
- Projetar o planejamento de experimentos de forma que ele possa fornecer exatamente o tipo de informação desejada.

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS

2.6.1 DUREZA

A dureza superficial é a propriedade dos corpos de não se permitirem penetrar ou riscar.

Há diferentes tipos de dureza que medem um número de propriedades complexas. Gouza classificou testes de dureza em três categorias:

- Testes de dureza que medem a resistência de um material a um indentador. Exemplos desta categoria incluem dureza Brinell, dureza Barcol, durômetro Shore e durômetro ISO. Os dois últimos testes medem a resistência à penetração de um indentador (segundo a norma ASTM D2240-95) em condições controladas de temperatura (25^o C) e umidade (50 %).
- Testes de dureza que medem a resistência do material ao risco por outro material ou por uma ponta. Como exemplos, temos dureza Bierbaum ou teste de resistência ao risco e dureza Moh.

- Testes de dureza que medem a resiliência. Exemplos deste tipo de teste são os vários tipos de dureza Rockwell como descrito na norma ASTM D785. NIESEL, (1994).

A dureza do material vai depender do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material. Os valores de dureza (Shore D) desejáveis para aplicações em lentes oftálmicas são maiores que 75 unidades. Valores de dureza muito elevados significam a obtenção de um material quebradiço, afetando outras propriedades como a resistência ao impacto.

2.6.2 RESISTÊNCIA AO RISCO

Gavan define desgaste como uma perda progressiva de substância da superfície de um corpo através de uma ação mecânica de uma superfície contra a outra.

Resistências à abrasão, ao desgaste e ao risco, são todos termos similares e relacionados com fricção. Em processos de risco da superfície ou abrasivos, a dureza relativa dos dois materiais é importante, desde que o material mais duro faça riscos no material mais “mole”.

Em polímeros é desejável ter uma alta resistência à abrasão, ou ao risco, maior possível, especialmente em plásticos transparentes que tenham funções como materiais ópticos. Comparado ao vidro a resistência ao risco da maioria dos polímeros é muito pobre. Entretanto, uma baixa resistência ao risco não necessariamente implica em resistência baixa à abrasão ou desgaste, em termos de perda de massa. Devido à baixa dureza, o polietileno é facilmente riscável, mas possui baixa perda por abrasão em alguns testes. NIESEL, (1994).

2.6.3 RESISTÊNCIA AO CALOR

O conhecimento da resistência ao calor das lentes é fundamental durante os processos de pós-processamento, no qual ocorre um aumento da temperatura superficial para modificar a superfície das lentes ou durante operações de polimento ou corte. As propriedades ópticas dos materiais descrevem as interações destes materiais com a luz. É necessário determinar qual a máxima temperatura em que o material pode ser utilizado como material rígido. Para polímeros cristalinos uma boa aproximação é a temperatura de fusão (T_m) e para sólidos amorfos esta temperatura estará próxima à temperatura de transição vítrea (T_g).

Propriedades mecânicas mostram profundas mudanças no material na região da temperatura de transição vítrea. Por exemplo, o módulo elástico (G'') pode decrescer por um fator de 1000 vezes. Por esta razão, a T_g pode ser considerada a característica mais importante dos polímeros.

Muitas outras propriedades alteram-se rapidamente com a temperatura na região da T_g . Pode-se citar o coeficiente de expansão térmica, capacidade calorífica, índice de refração, propriedades elétricas, tensão, alongação. Exemplos de valores da literatura para T_g de alguns materiais estão listados na Tabela 1. NIESEL (1994), CANEVAROLLO (2002).

Um método utilizado para determinar T_g é através de análises de variação do volume específico, densidade ou qualquer outra propriedade que está relacionada com a expansão térmica do material. Utilizando-se um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), norma ASTM 1640 é possível determinar variações na capacidade específica de troca de calor.

Outro método para determinar T_g é utilizando-se 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. NIESEL (1994)

Tabela 1 - Valores de Tg para diversos materiais.

Polímero	Tg (° C)
Polimetil acrilato	10
Polimetil metacrilato (sindiotático)	105
Polimetil metacrilato (isotático)	38
Polidimetil acrilato	65
Polietileno tereftalato	69
Poliestireno	100 – 105
Poldimetilsiloxano	-123

2.7 PROPRIEDADES ÓPTICAS

2.7.1 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Quando se mede o índice de refração de uma lente, no fundo mede-se a capacidade que a lente tem de fazer a refração da luz. Um alto índice refrativo significa que a refração da luz é maior. Se for necessária uma lente de maior graduação, essa será tanto mais espessa quanto maior for a graduação. Mas, quanto mais alto for o índice refrativo da lente, maior são as possibilidades de conseguir diminuir a espessura da lente. O índice de refração das lentes depende da matéria de que são feitas, independentemente de serem orgânicas ou minerais.

O índice de refração de um meio transparente é a razão a velocidade da luz no vácuo ($c_0 = 3 \times 10^8$ m/s) - pela velocidade da luz num dado meio (c). Este número, que não tem unidade e é sempre maior do que 1, quantifica o poder de refração do meio.

A qualquer ponto de uma superfície separando ar de um meio transparente com índice de refração n , a derivação é calculada de acordo com

Snell's – Descartes' Law, relacionando o ângulo da luz incidente com o ângulo da luz refratada (ASTM D1003, 1995);

$$\text{sen}(i) = n \text{sen}(r) \quad (13)$$

onde:

n - índice de refração

i - ângulo da luz incidente

r - ângulo da luz refratada

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.

$$v = \left(\frac{n_{dn} - 1}{n_{d1} - n_{d2}} \right) \quad (14)$$

Sendo:

v = número de Abbe;

n_{d1} e n_{d2} = índices de refrações aos comprimentos λ_1 e λ_2 ;

n_{dn} = índice de refração para o comprimento de onda médio.

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

2.7.2 TRANSMITÂNCIA

Espectrofotometria é o processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as

regiões do visível e das microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV). MATSUHARA, 2004.

Transmitância é fração da energia radiante que, penetrando uma camada de faces paralelas de um meio, consegue atravessá-la. Compõe-se de raios de luz:

- UV ou ultravioleta que se mede entre os comprimentos de 300 e 380 nanômetros (ver Tabela 2).
- Luz Visível: apresenta comprimentos de onda de aproximadamente 380 a 780 nanômetros.
- Infravermelho medido nos comprimentos de onda entre 780 a aproximadamente 3000 nanômetros. Nesta faixa, separamos as ondas curtas (780 a 2100) e ondas largas (~2100 a 3000), para análise das propriedades das camadas óxido metálicas tanto de alta refletividade como de baixa emissividade.

A transmitância é determinada por:

$$T = \left(\frac{I_s}{I_o} \right) \nu \quad (15)$$

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

Se a resposta do instrumento for a mesma com e sem amostra, o valor da transmitância será 1. Se a amostra absorver luz, menos energia chegará ao detector e o valor da transmitância será menor que 1. Se a amostra absorver totalmente, a transmitância será zero. A maioria dos sistemas multiplica a transmitância por 100, definindo a transmitância percentual. Ao se relacionar dois espectros, é importante que velocidade, filtros, abertura e funções de apodização sejam os mesmos para ambos. Os valores de ganho e o número de scans coletados podem ser diferentes.

Tabela 2 – Espectro Eletromagnético.

REGIÃO	TIPO	FAIXA DE FREQUÊNCIA
Radio Frequência	Freq. Muito Baixas	3 – 300 Hz
	Fre. Baixas	300 Hz – 300 kHz
	Freq. Muito Altas (VHF, UHF, SHF) – TV	30 MHz – 30 GHz
	Microondas	30 cm – 1mm/ 1 – 300 GHz
Infravermelho	Freq.: 100 GHz – 100 THz	Comprimento de onda
	Muito distante (XIR)	1000 – 15 μm
	Distante (FIR)	15 – 6 μm
	Médio (MIR)	3 – 3 μm
	Próximo (NIR)	3 – 0,75 μm
Visível	Freq. : > 200 THz	Comprimentos de onda
	Vermelho	770 – 622 nm
	Laranja	622 – 597 nm
	Amarelo	597 – 577 nm
	Verde	577 – 492 nm
	Azul	492 – 455 nm
	Violeta	455 – 390 nm
Ultravioleta	Freq.: 10^{15} – 10^{16} Hz	Comprimento de onda
	UVA (Pouco Nociva – Luz negra)	400 – 315 nm
	UVB (Nocivo)	315 – 280 nm
	UVC (Muito nocivo)	280 – 100 nm
Raios – X	10^{17} – 10^{19} Hz	10^{-9} – 10^{-11} nm
Raios Gama	10^{19} – 10^{21} Hz	10^{-11} – 10^{-13} nm

CAPÍTULO III

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MONÔMEROS

Os monômeros e oligômeros utilizados como materiais ópticos apresentam funcionalidades que variam de 1, 2, 3, 4, até 6 (se necessário), a fim de se obter um material duro porém com certa flexibilidade, transparência e de fácil processabilidade, tanto na aplicação como lentes como em recobrimentos. Todos os monômeros e oligômeros utilizados foram cedidos pela UCB Chemicals.

3.1.1 EBECRYL 3700

Ebecryl 3700 é uma resina epóxi de éster diacrilato de bisfenol A, e apresenta baixo odor e excepcional resposta de cura UV. Ebecryl 3700 curados por luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB) demonstram alta dureza de superfície, alto brilho e resistência química. Pode ser aplicado em recobrimentos de papel, madeira e como plásticos rígidos. Apresenta alta viscosidade (a 60° C, 1800 - 2800 cP). A funcionalidade teórica é 2.

A Figura 10 ilustra a mudança na viscosidade do ebecryl 3700 com aumento de temperatura.

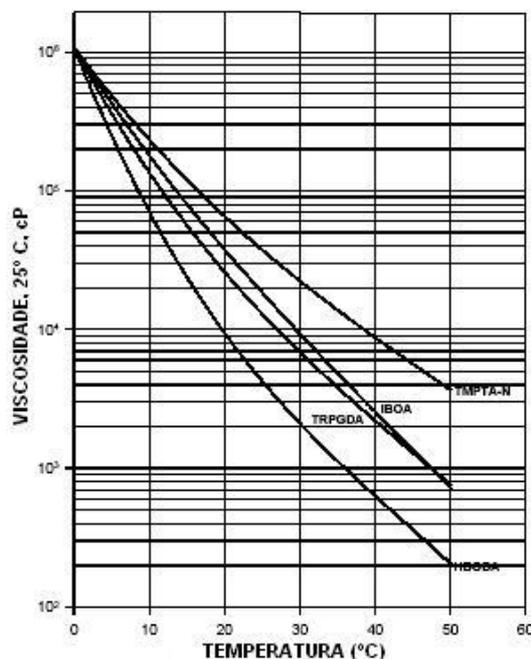


Figura 10 – Ebecryl 3700 – Viscosidade em função da Temperatura.

3.1.2 EBECRYL 5129

Ebecryl 5129 é um acrilato uretano alifático hexafuncional que melhora extremamente a resposta de cura da resina quando exposto a luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB). Filmes de resina Ebecryl 5129 curados exibem alta dureza, baixo índice de amarelo, resistência ao risco e abrasão combinados com um grau de flexibilidade não encontrado em outros acrilatos similares com alta funcionalidade.

As propriedades desse produto curado por UV também dependem da seleção de outros componentes na formulação, como os diluentes relativos, aditivos e fotoiniciadores.

Produtos curados por UV contendo Ebecryl 5129 podem ser aplicados por métodos que utilizam aplicação direta, imersão, spin coating, entre outros. Exibe recomendação para:

- Recobrimentos de papéis e madeira, plásticos rígidos;
- Recobrimentos para proteção ao risco e abrasão;
- Melhorar velocidade de cura, resistência a solventes e anti abrasão.

A Figura 11 apresenta a redução na viscosidade do Ebecryl 5129 com 1,6 hexanediol diacrilato (HDODA), acrilato isobomil (IBOA), triacrilato trimetilolpropano (TMPTA-N) e diacrilato glicol tripropileno (TRPGDA). Embora a redução na viscosidade possa ser alcançada com solventes reativos, diluentes reativos são preferidos por garantirem 100% de conversão durante a cura UV/EB. Os diluentes reativos específicos usados influenciam na performance das propriedades como dureza e flexibilidade.

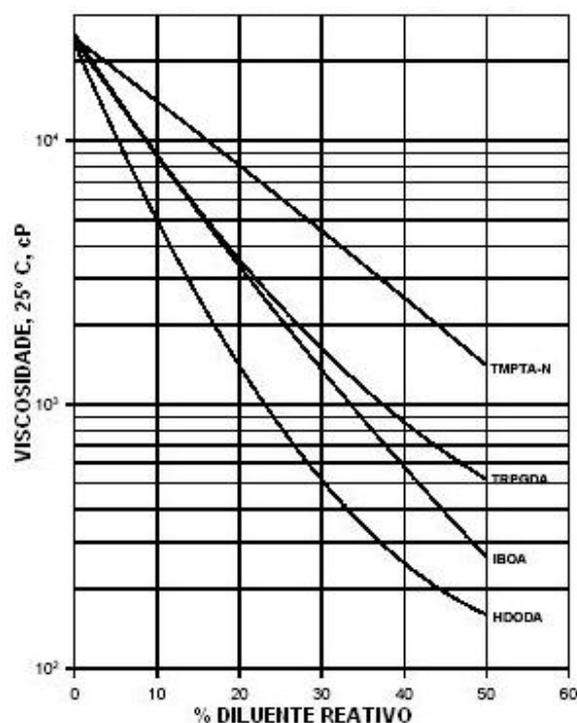


Figura 11 – Ebecryl 5129 – Redução da viscosidade em função da concentração de diluentes reativos.

3.2 FOTOINICIADOR

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

O fotoiniciador preferencialmente utilizado foi o 2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona, Darocur®1173 obtido da Ciba Speciality Chemical. Sua estrutura química está apresentada na Figura 12.

O Darocur 1173 é eficiente com monômeros multifuncionais pois apresenta um alto grau de conversão com o tempo, necessitando menor quantidade de energia para produzir maior quantidade de radicais altamente reativos e eficientes e, portanto inicia maior quantidade de monômeros em menor tempo. Este fotoiniciador apresenta excelente desempenho com lâmpadas de mercúrio porque absorve 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).

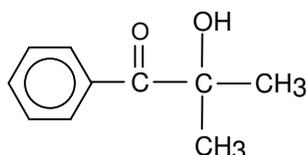


Figura 12 – Estrutura química do fotoiniciador 2-Hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona.

Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostraram que, tanto para os monômeros e oligômeros estudados neste trabalho e para outros, no caso formulações preparadas com Ebecryl 3700-25R com HDDA (hexanodiol diacrilado), TMPTA-N (trimetilpropano) e PETA K (pentaeritritol triacrilato), o Darocur 1173 como o fotoiniciador apresenta o maior grau de cura com conversão

máxima de até 90%, seguido do fotoiniciador Irgacur 184 com 70% e Irgacur 819 com 60% de conversão. AGUILA, (2003); TROCHMMAN, (2000).

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.3.1 REATOR FOTOQUÍMICO

A fotopolimerização é realizada dentro de um reator fotoquímico. Este deve seguir alguns critérios básicos, como:

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

Uma ilustração do reator utilizado está apresentado na Figura 13.



Figura 13 - Reator fotoquímico construído no laboratório para curas com luz ultravioleta.

3.3.2 APARELHO DE SPIN-COATING

O equipamento de spin-coating foi projetado e montado especialmente para produção dos filmes de recobrimento de acordo com as especificações necessárias para esse estudo. Os detalhes do mesmo podem ser observados nas Figura 14 e Figura 15 . O aparelho consiste basicamente de uma plataforma móvel acoplada a um motoredutor de corrente contínua com rotação máxima de 3500 rpm. Os resíduos de resina expelidos durante a rotação eram coletados por uma cuba metálica concêntrica à plataforma.

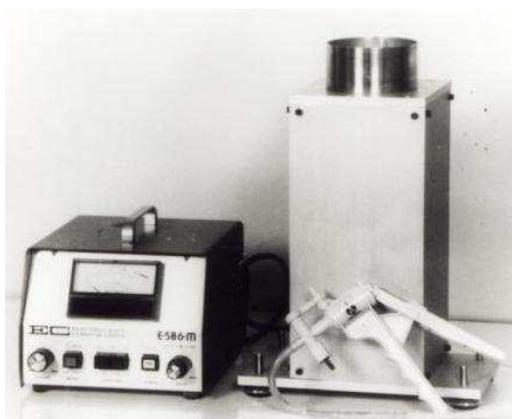


Figura 14 – Vista externa do aparelho de spin-coating com controlador de velocidade.

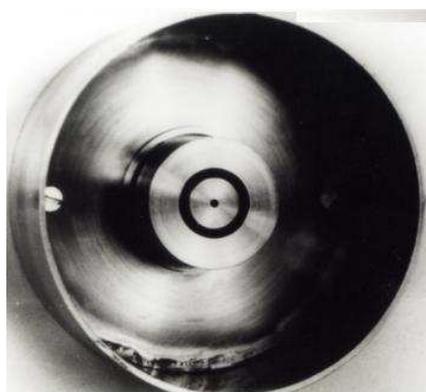


Figura 15 – Detalhes da plataforma móvel com orifício de vácuo e a cuba concêntrica do equipamento de spin-coating.

3.4 OBTENÇÃO DAS LENTES

No presente trabalho, para confecção das lentes, foram estudados os seguintes monômeros e oligômeros: metacrilato de metila (MAM), 1,6-Hexanediol diacrilato (HDODA), diacrilato uretano alifático tetrafuncional (Ebecryl 284) e diacrilato epóxi bisfenol-A (Ebecryl 3700).

Foram preparadas três formulações intituladas F1, F2 e F3, com concentrações que variaram de 10 a 40 % em massa, como indicado na Tabela 3. Foi adicionado a cada formulação o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Darocure 1173), sendo que este fotoiniciador apresenta um bom desempenho com lâmpadas de mercúrio e absorve radiação no comprimento de onda de 365 nm. (CIBA) As concentrações estudadas deste fotoiniciador foram de 0,5, 1, 2 e 3% (m/m).

Tabela 3 - Concentração dos materiais empregados nas formulações F1, F2 e F3.

MONÔMEROS	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)
Ebecryl 3700	30	40	10
Ebecryl 284	30	40	10
HDODA	20	10	40
MAM	20	10	40

As formulações F1, F2 e F3 foram preparadas e injetadas em gaxetas de silicones entre moldes de vidro polido (

Figura 16) e colocadas para serem curadas em um reator fotoquímico, com lâmpada de mercúrio. Os moldes possuem geometria plana e têm espessuras de 1, 2 e 3 cm.



Figura 16 - Exemplo de gaxeta de silicone e moldes de vidro polido.

Dependendo da espessura do molde, o tempo de cura das lentes pode variar de 4 a 7 minutos. O material resultante, com transparência acima de 90%, está ilustrado na Figura 17.



Figura 17 - Lente curada por ultravioleta.

3.5 OBTENÇÃO DA CAMADA DE FILME POR SPIN-COATING

Após obtidas as lentes, estas eram acopladas no aparelho de spin-coating, ilustrado na Figura 14 e adicionado uma quantidade suficiente de resina para recobrir toda a lente. A resina utilizada para este experimento a fim de verificar a eficácia do método de spin-coating para formação de filmes homogêneos foi uma resina acrilato uretano alifático hexafuncional (Ebecryl 5129) diluída com 1,6 hexanediol diacrilato (HDODA) e 1% de fotoiniciador Darocur 1173.

Foram preparadas formulações da resina Ebecryl 5129 com viscosidades que variaram de 200 – 2400 cP. As concentrações da resina dependem da faixa de viscosidade escolhida para o estudo (ver Figura 11).

As velocidades de processos permaneceram no intervalo de 1500 – 2300 rpm. Estas velocidades foram escolhidas levando-se em consideração os limites operacionais do equipamento.

O período de giro do equipamento variou de 14 a 26 segundos. Este tempo é suficiente para o completo espalhamento da resina, segundo dados de experimentos exploratórios e dados da literatura. (BRÛLET,2000).

Após aplicada a resina sobre as lentes, o filme foi curado no reator fotoquímico por um tempo mínimo de 3 minutos. A lente foi colocada dentro de um recipiente fechado com entrada para nitrogênio gasoso com o objetivo de eliminar o oxigênio presente no recipiente. O oxigênio é inibidor da reação de fotopolimerização e a reação só prossegue em atmosfera inerte.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL OBTIDO

Uma vez obtidas as lentes e realizados os recobrimentos com as resinas estudadas, foram feitas caracterizações desses materiais, através da avaliação das propriedades ópticas e mecânicas, tais como as listadas abaixo:

- Medidas de índice de refração;
- Medidas de transmitância;
- Cálculo da temperatura de amolecimento;
- Determinação da Dureza;
- Medidas de Espessura dos filmes formados;
- Resistência ao risco (Dureza por lápis).

3.6.1 ANÁLISES DE TRANSMITÂNCIA

As análises de transmitância foram realizadas em um espectrofotômetro marca PERKIN-ELMER Lambda 9 UV/VIS/NIR Spectrophotometer, no Instituto de Física da Universidade de Campinas. As Amostras de lentes foram acopladas no equipamento e foram determinadas as transmitâncias na região de luz visível (350 – 780 nm).

3.6.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração é um teste não destrutivo medido em um refratômetro de Abbe segundo a norma ASTM D542-95. O teste foi realizado no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas. O método 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). Para evitar difusão da luz na interface entre o corpo e o prisma do refratômetro, preenche-se a superfície com a-bromonaftaleno, cujo índice de refração é 1,6570.

3.6.3 RESISTÊNCIA AO CALOR

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

A TA foi determinada em um Analisador Dinâmico Mecânico DMA 2980 da TA Instrument. As análises foram realizadas nas seguintes condições: Atmosfera de nitrogênio; frequência de 1 Hz; temperatura de rampa de 5° C/ min; força fixa com tensão variável.

3.6.4 DUREZA

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

3.6.5 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA AO RISCO

A resistência da superfície a riscos foi determinada por medidas de dureza do lápis – *Pencil Hardness* – de acordo com norma ASTM D 3363-00. Este é um teste padrão para verificar a resistência ao risco de superfícies poliméricas. A superfície das lentes recobertas com a resina por spin-coating foi riscada com um lápis num ângulo de 45°. As durezas dos lápis utilizados são classificadas de acordo com a seguinte escala:

5H, 4H, 3H, 2H, H (lápis mais duros), HB, B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B (mais moles).

3.6.6 CARACTERIZAÇÃO DO FILME APLICADO SOBRE AS LENTES

Para caracterizar a camada de resina aplicada sobre a lente por tecnologia spin-coating e curada por UV, em função da espessura do filme e da homogeneidade de aplicação, foi realizado um planejamento experimental.

As lentes foram primeiramente marcadas, como mostra a Figura 18. Nos pontos indicados na figura, uma primeira medição foi feita em um Comparador horizontal Carl Zeiss com laser HP acoplado, modelo Abbe, no Laboratório de Metrologia do Centro de Tecnologia da Faculdade Estadual de Campinas. Após aplicação da resina e cura do filme por UV, as lentes foram novamente medidas, pelo mesmo equipamento mencionado acima, nos mesmos pontos anteriormente estipulados e assim, determinou-se a espessura do filme formado em cada ponto. A média da espessura entre estes pontos representa a espessura do filme curado.

A uniformidade do filme foi verificada calculando-se as médias dos desvios padrões das medidas de espessuras dos filmes. Quanto menor a média dos desvios padrões entre os pontos marcados, mais uniforme é o recobrimento, indicando uma deposição homogênea, sem defeitos mecânicos na superfície (rugosidade).

Ainda, como uma terceira resposta ao planejamento, a qualidade (ou aparência) da camada aplicada sobre a lente foi avaliada através de avaliações da superfície. Foi estipulada uma escala numérica com a finalidade de transformar as respostas subjetivas em números que pudessem ser utilizados na análise estatística: Lente Ruim – 0 a 3; Lente Incompleta – 4 a 5; Pouco Incompleta – 6 a 5; Boa - 7 a 8; Muito boa – 8 a 9; Excelente – 9 a 10. Várias notas foram dadas às lentes e realizadas as médias. Através desta análise é possível estudar e observar os diversos fenômenos de superfície que podem ocorrer no processo de recobrimento por spin-coating, já mencionados no item 2.3.3 (áreas não recobertas, deposição heterogênea, marcas puntiformes na superfície, etc.)

Foram feitas 25 lentes da formulação F1 contendo 2% de fotoiniciador, em formato redondo, sendo que 17 lentes foram usadas no planejamento experimental.

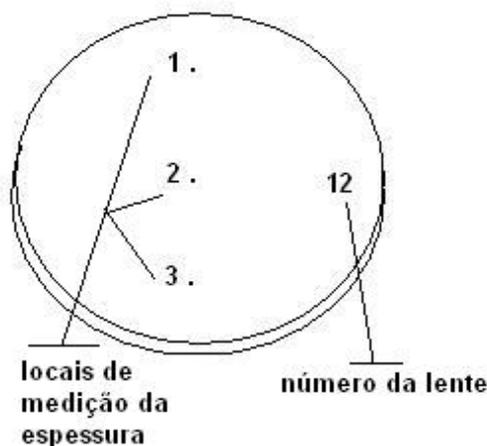


Figura 18 - Esquema de lente para medição da espessura do filme aplicado por spin-coating.

3.6.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para caracterizar a qualidade, espessura e uniformidade do recobrimento aplicado às lentes pelo método spin-coating quanto à velocidade de rotação aplicada, a viscosidade da resina e o tempo de giro, foi utilizado um planejamento experimental com 3 variáveis e 3 pontos centrais, de acordo com a Tabela 4. A matriz de planejamento está apresentada na Tabela 5.

Os oito primeiros ensaios correspondem aos pontos 2^3 , os ensaios de 9 a 14 correspondem aos pontos axiais ($\alpha = (2)^{3/4}$) e os últimos correspondem aos pontos centrais.

Tabela 4 - Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental.

	Níveis				
	-1	1	0	α	$-\alpha$
Velocidade (rpm)	1804	2696	2250	3000	1500
Tempo de giro (seg)	14	26	20	30	10
Viscosidade (cP)	402	997	700	1200	200

Tabela 5 - Matriz do planejamento 2^3 para o estudo do recobrimento das lentes por spin-coating.

Ensaio	Nº da Lente	Velocidade (rpm)	Tempo de giro (seg)	Viscosidade (cP)
1	16	+1	+1	+1
2	1	-1	+1	+1
3	9	+1	-1	+1
4	7	-1	-1	+1
5	2	+1	+1	-1
6	5	-1	+1	-1
7	8	+1	-1	-1
8	15	-1	-1	-1
9	3	+1,68	0	0
10	17	-1,68	0	0
11	6	0	+1,68	0
12	12	0	-1,68	0
13	14	0	0	+1,68
14	19	0	0	-1,68
15	13	0	0	0
16	20	0	0	0
17	4	0	0	0

* a ordem dos experimentos foi estipulada por sorteio aleatório.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DA DUREZA

Os resultados da medição da dureza dos materiais estudados permitem uma previsão do comportamento viscoelástico em função das propriedades que dependem do módulo elástico do material.

A dureza é uma das propriedades mais importantes para caracterizar materiais ópticos, sendo adequados valores acima de 75 unidades Shore D. LEON, (2002).

A partir dos resultados dos valores de dureza pode-se relacionar a resistência que oferece o material à penetração de um indentador na superfície do material reticulado de acordo com os grupos funcionais que a formam.

Analisando a Figura 19 observa-se que as formulações F1 e F3 obtiveram valores de dureza relevantes para aplicação como materiais ópticos. Estas apresentam valores acima de 75 unidades Shore D para 7 minutos de cura UV.

Nota-se que, mesmo com a concentração de 3% de fotoiniciador, não há material suficientemente reticulado na formulação F3 anterior aos 6 minutos de cura com luz UV. Isso se deve ao fato de que esta formulação é bastante diluída; 80% desta resina é composta de diluentes com pouca insaturação (MAM e HDODA). A quantidade estipulada de 3 % de fotoiniciador não é suficiente para reticular esta formulação em um tempo de cura que anteceda o mínimo de 6 minutos por predominar em F3 ligações simples entre carbonos e apresentar maior ausência de duplas ligações.

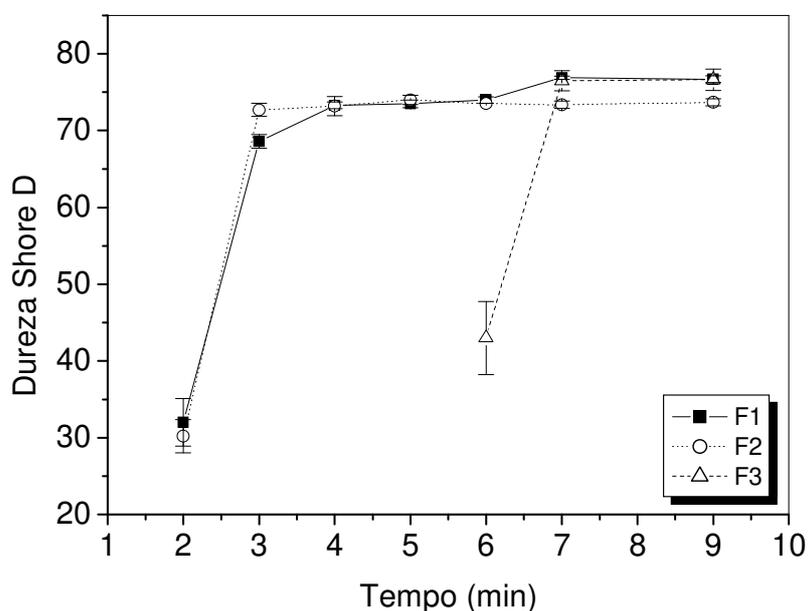


Figura 19 - Variação na dureza dos materiais F1, F2 e F3 (Tabela 3) em função do tempo de cura. Concentração de fotoiniciador de 3%.

A formulação F2 apresenta-se como o composto mais concentrado em monômeros multifuncionais, devido à presença de insaturações ser predominante neste caso. Esta formulação assume um comportamento suficientemente rígido com apenas 3 minutos de irradiação UV para 3% de fotoiniciador, não sendo observadas alterações na dureza do material a partir deste período de cura. A predominância de insaturações promove uma cura rápida e após formarem-se as reticulações, há presença de volumes livres entre as cadeias, o que dá ao material maior flexibilidade e por conseqüência, uma dureza menor em comparação com as outras formulações que apresentam menor concentração de duplas ligações flexibilidade – F2 ao final de 9 minutos de fotocura apresenta uma dureza 6% menor que a dureza para a formulação F3.

Após 7 minutos de cura, a formulação F3 apresenta sempre uma maior dureza devido ao maior empacotamento (rigidez) – densidade de reticulação – de suas cadeias ou seja, menos espaços livres entre as reticulações.

Em relação às outras formulações estudadas, a resina F1 apresenta maior estabilidade com maiores períodos de cura UV. O fato de F1 apresentar concentrações equilibradas dos monômeros com funcionalidades diferentes proporciona uma dureza suficiente, cerca de 77 Shore D, para aplicação em lentes curadas em um curto período de cura (6 a 7 minutos).

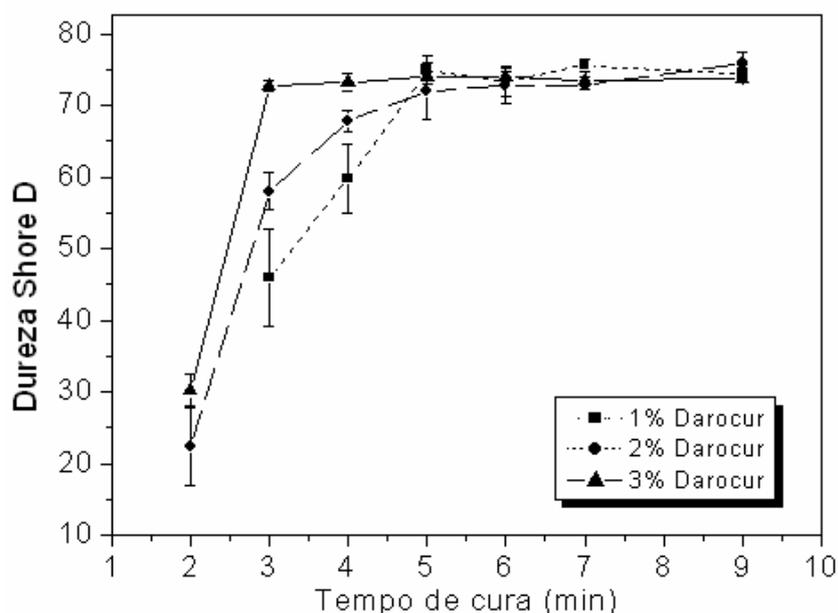


Figura 20- Influência da concentração de fotoiniciador na cura do material em função do tempo para a formulação F2.

A Figura 20 ilustra a variação na propriedade dureza da formulação F2 curada com diferentes tempos de irradiação UV, variando-se a concentração do fotoiniciador.

A resina F2 foi escolhida devido à rápida estabilidade de reticulação que ela apresentou no estudo de dureza realizado com 3% de fotoiniciador. Um estudo mais detalhado com outras concentrações de fotoiniciador pode indicar qual a melhor quantidade de Darocur para uma cura mais efetiva.

Com menos de 3 minutos de irradiação, a menor concentração de Darocure 1173 de 1% não reticula a lente e no tempo de cura de 3 minutos, a

lente não apresenta estabilidade na reticulação. Ou seja, quando medida em pontos diferentes na superfície, a dureza da lente F2 varia consideravelmente, implicando numa heterogeneidade da cura. A concentração de insaturações é alta o bastante para não haver um alto grau de reticulação em tão pouco tempo. É observado que F2 com 1% de fotoiniciador apresenta-se ainda bastante instável na configuração de suas reticulações, mesmo com maiores períodos de exposição à luz UV. Com relação à concentração de fotoiniciador de 2% na formulação F2, é observada uma cura com comportamento mais brando comparada à fotocura nos mesmos períodos de exposição UV para 3% de fotoiniciador, porém mais eficiente que a cura de F2 com 1% de fotoiniciador.

As concentrações de 1 e 2% de fotoiniciador na formulação F2 propiciam uma dureza 5% maior a este material em comparação com a concentração de 3 % de fotoiniciador para a mesma formulação. Ainda, F2 com menores concentrações de Darocur 1173 apresentam menos irregularidades na superfície da lente. Com 3% de Darocur, nota-se uma cura heterogênea, com regiões rugosas em diferentes regiões do material.

Com concentração de 3% de fotoiniciador atinge-se, em apenas 3 minutos de exposição UV, uma dureza de 74 Shore D. Entretanto, após este período não há alterações significativas na dureza do material. A quantidade de insaturações e a concentração máxima de fotoiniciador presente nesta formulação fazem com que imediatamente (cerca de 3 minutos de irradiação UV) as macromoléculas adotem uma estabilidade de reticulação.

4.2 RESULTADOS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Os valores dos índices de refração para as amostras F1, F2 e F3 estudadas estão apresentados na Tabela 6.

O índice de refração influencia diretamente tanto na espessura quanto no peso da lente. Com relação ao peso, no caso das lentes minerais, quanto

maior o índice de refração, mais espessa e mais pesada fica a lente. Para materiais poliméricos, quanto maior o índice de refração, mais fina e mais leve fica a lente. LABORATÓRIO ÓTICO, (2006).

Tabela 6 - Valores experimentais do índice de refração (η).

FORMULAÇÕES		
F1	F2	F3
1,5250	1,5260	1,5050

* os erros referentes a cada medida é de $\pm 0,005$.

Através da Tabela 6 são observados valores de η semelhantes para as amostras F1 e F2 e um valor 2% menor para a formulação F3. Maiores concentrações de HDODA e MAM propiciam uma ligeira diminuição deste parâmetro, devido estes diluentes apresentarem baixos índices de refração. Aguilá (2003) verificou este fato com outros diluentes que assim como estes apresentavam baixa refração e induziam a menores valores de η no material estudado. Um 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. Ou seja, quanto maior a densidade de reticulação com o aumento de monômeros multifuncionais maior o η .

Os três valores experimentais enquadram-se perfeitamente nos valores de índice de refração requeridos para a confecção de lentes oftálmicas. Comercialmente encontram-se lentes com índices que abrangem uma escala de 1,49 a 1,56 (para lentes muito finas).

Uma comparação mais detalhada do índice de refração das formulações estudadas com outras lentes comerciais será apresentada no item seguinte (Tabela 7).

4.3 RESULTADOS DE TRANSMITÂNCIA

O espectro luminoso visível abrange raios com o comprimento de onda de 400 (violeta) a 760 (vermelho) nanômetros (nm). Os raios ultravioletas (UV), não visíveis, apresentam comprimento de onda menor, que varia de 100 a 400 nm. Os raios UV, baseados em seu efeito biológico, são subdivididos em UVA (380 a 315 nm), UVB (315 a 280 nm), UVC (280 a 100 nm). MATSUHARA, (2004).

A Figura 21 apresenta a transmitância das lentes F1, F2 e F3 em função dos comprimentos de ondas referentes ao espectro luminoso ultravioleta UVB até o visível (300 a 750 nm).

Observa-se que os dados de transmitância para todas as formulações mantêm-se constantes em todo o espectro de luz visível. Valores de transmitância para lentes oftálmicas acima de 75% indicam que o material está apto para utilização comercial. Neste caso, todas as formulações apresentaram valores que variaram de 89 a 93% de transmitância na região visível, para lentes com 2 mm de espessura.

Quando alcançado o comprimento de onda referente à luz UVA, na faixa de 350 a 400 nm, as lentes apresentam decréscimo brusco na transmitância de 70 a 0%.

Analisando os resultados verificamos que o maior potencial de bloqueio das lentes estudadas se refere à radiação UVB. Entre a faixa de comprimento de onda de 300 a 350 nm não há transmitância da radiação. Para uma lente oftálmica é desejável o bloqueio dos raios UVB, pois, dados da literatura apontam a radiação UVB como a principal porção da radiação UV relacionado com danos oculares.

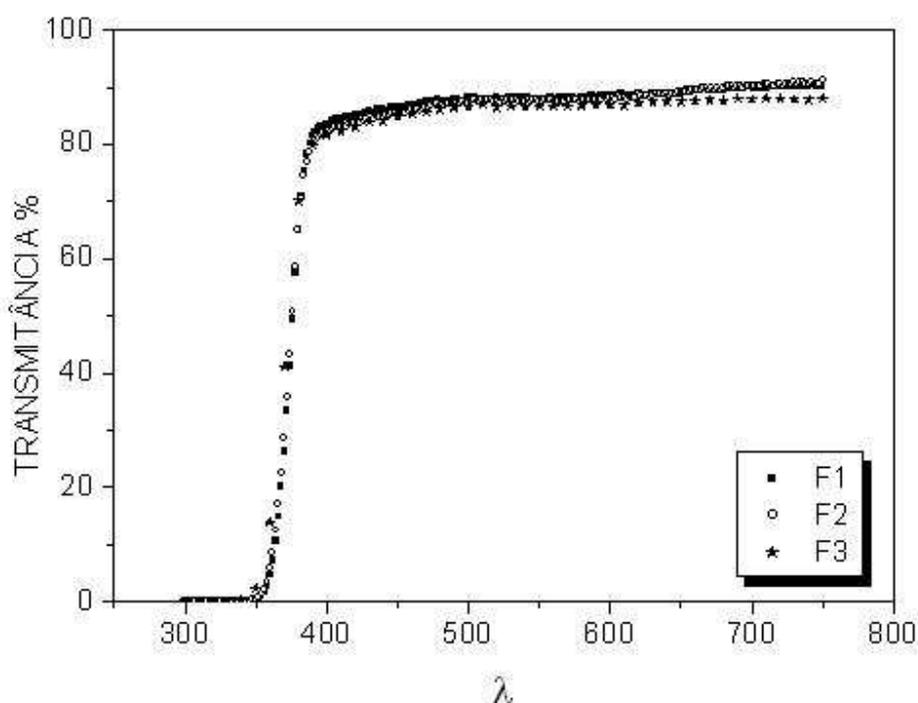


Figura 21- Transmitância das lentes F1, F2 e F3 em função do comprimento de onda.

Em todas as formulações analisadas foi utilizada uma concentração de fotoiniciador de 3%. Possivelmente, o fotoiniciador Darocur 1173, que também absorve irradiação na região UV observada na Figura 21, pode estar em excesso na composição da lente. Este fato implica que o excesso de fotoiniciador ativo, mesmo em meio vítreo, absorve a irradiação UVB. Essa energia absorvida pelos fotoiniciadores residuais em meio vítreo pode acarretar formação de grupos funcionais ativos que, ou podem continuar reagindo com monômeros residuais ou reagruparem entre si. Após um tempo suficientemente longo (cerca de anos), a lente pode sofrer efeitos de degradação, tornar-se muito dura e/ou amarelada, efeitos da concentração em excesso do fotoiniciador.

A mesma análise de transmitância foi realizada para a mesma lente F1 após 7 meses. Verificou-se que o bloqueio dos raios UVB ainda permanece constante, como observado na Figura 22, ou seja, a absorção da irradiação, tanto UVA quanto UVB, pelo fotoiniciador não diminuiu com o tempo.

A quantidade de fotoiniciador aconselhada pelos fabricantes (CIBA, 1997) para cura de materiais acrilatos é de 1,5 – 4 % da massa total de monômeros e oligômeros.

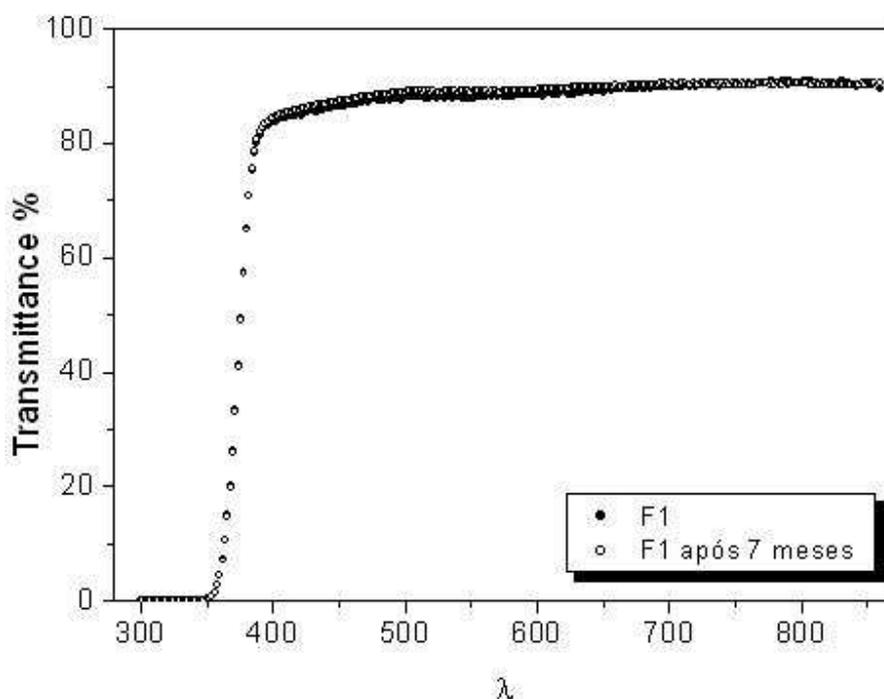


Figura 22- Transmittância da lentes F1 em função do comprimento de onda.

Para verificar se a absorção de uma quantidade menor de fotoiniciador apresenta comportamento semelhante, determinou-se a transmittância de uma amostra curada com 0,5% de fotoiniciador Darocur.

De acordo com o espectro da Figura 23 observa-se que uma quantidade menor de Darocur (0,5 %) na composição faz com que a lente absorva menos na região UVA, porém continua a absorver totalmente na região UVB (315 a 280 nm). Ou seja, ainda há vestígios de fotoiniciadores residuais. Isso implica que o fotoiniciador pode ser o agente bloqueador de raios UVA, porém não há fortes indícios comprovando que este seja o responsável pela absorção dos raios UVB.

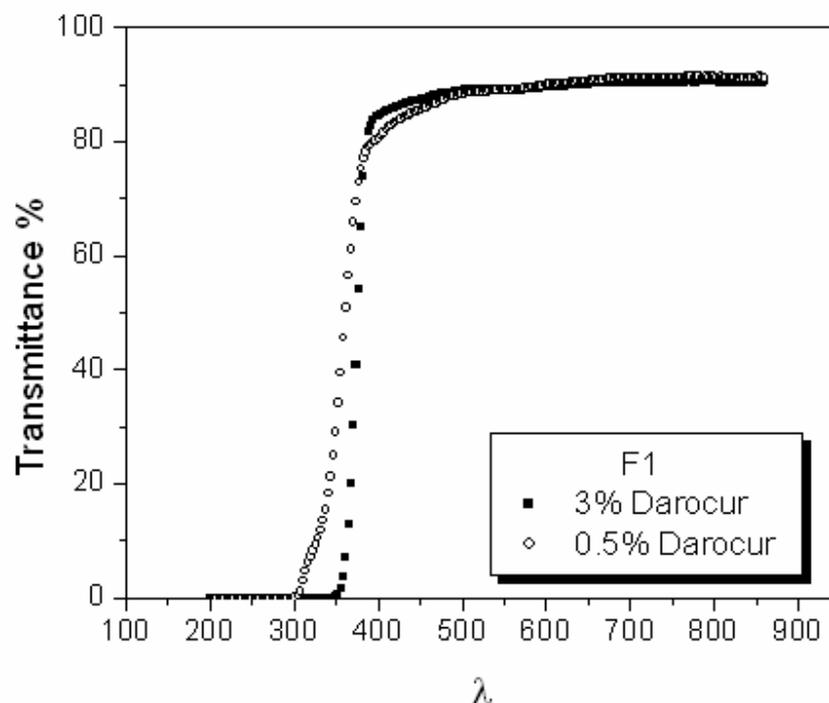


Figura 23- Transmittância da lentes F1 em função do comprimento de onda. Diferentes concentrações de fotoiniciador.

Entretanto, a concentração mínima de fotoiniciador na qual é possível curar a mistura estudada é de 0,5 – 0,3%. Neste caso, a absorção dos raios UVA e UVB pelo material será sempre observada.

A Tabela 7 é apresentada para haver uma maior comparação das formulações estudadas com as propriedades de algumas lentes oftálmicas atualmente comercializadas.

Analisando os valores das lentes comerciais e das lentes F1 e F2 obtidas neste trabalho, observa-se que os valores experimentais apresentam comparativos adequados em relação aos dados retirados da literatura, para as propriedades ópticas estudadas.

Tabela 7 - Resultados comparativos quanto ao índice de refração (η) e à transmitância de lentes oftálmicas de visão simples e das formulações estudadas submetidas à radiação UVA, UVB e luz visível.

LENTE	TRANS. (%)	TRANS (%)	TRANS (%)	Índice de Refração (η)
	UVB	UVA	Luz visível	
Ultra Thin	1	18	100	1,49
Trivex	0	1	95	1,53
Orma 15	0	8	95	1,50
Crizal	0	0	100	1,50
AO Life	0	0	96	1,50
Hard Resin	0	0	95	1,49
F1	0	9	91	1,52
F2	0	10	92	1,53

4.4 RESULTADOS DA RESISTÊNCIA AO CALOR

A análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) permite a obtenção de vários parâmetros, sendo um deles a relação entre o módulo de perda (G'') e o de armazenamento (G'), conhecido como tan delta ($\tan \delta$), $\tan \delta = G''/G'$, cujo valor máximo caracteriza a temperatura de transição vítrea, T_g , ou chamada também de temperatura de amolecimento (TA).

A determinação da temperatura de amolecimento (TA) é fundamental para caracterização de materiais poliméricos. Para lentes, conhecer a TA é entender mais sobre as condições de processamento, como operações de corte e tratamento superficiais, onde é necessário o aquecimento das mesmas, sem

provocar modificações das características. Esta temperatura é admitida como 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.

Na figura são ilustrados os valores de TA para cada formulação. Os valores obtidos para as formulações F1, F2 e F3 foram 66,29 °C, 71,04 °C e 91,20 °C, respectivamente.

Através da Figura 24 observa-se que, aumentando-se a concentração de grupos funcionais na mistura, houve um aumento do valor de TA para F2 em relação à F1. Este resultado é observado também por Leon (2002), Aguila (2003) e Matsuda (1999) em seus trabalhos.

Entretanto, F3 apresentou resultado inverso: uma formulação com menor grau de insaturação obteve uma TA maior.

Neste caso, dois fatores podem ser avaliados para discutir tal fato: i) concentração de insaturações e ii) fator dureza (rigidez).

F2 apresenta-se como uma formulação com maior presença de insaturações, portanto, mais flexível. Observa-se através da Figura 24 que a curva referente a esta amostra é apresenta um sinal maior, indicando maior módulo de perda, devido à mobilidade das cadeias ser maior. F1 apresenta uma curva intermediária, enquanto que F3, por ser a formulação mais diluída, e bastante rígida devido ao empacotamento das cadeias, apresenta o menor módulo de perda.

Isto explica o fato de F3 ter a maior TA, uma vez que a presença de agrupamentos rígidos dentro da cadeia tende a aumentar TA (Tg). Se fosse levadas em consideração apenas quantidade de insaturações nas formulações, F3 deveria apresentar a menor TA, porém, neste caso, o que prevalece é o fator dureza. Ainda, a existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Assim, a presença de polaridade aumenta a TA tanto maior quanto

maior for a polaridade. Grupos polares comuns em polímeros envolvem a carbonila. Estes resultados concordam com os resultados de dureza (item 4.1) que apresentam F3 como material com maior rigidez e maior dureza em comparação com F2 que possui mais insaturações, mais flexibilidade e portanto menor dureza.

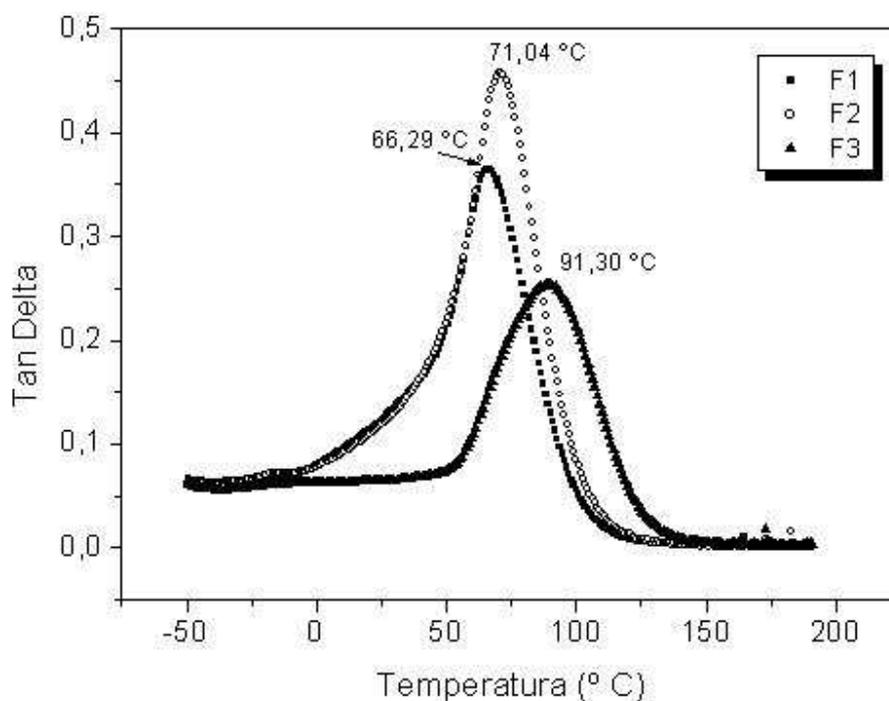


Figura 24 – Determinação da temperatura de amolecimento para as formulações F1, F2 e F3.

4.5 RESULTADO DO TESTE DE RISCO

Foram realizados testes de risco com 5 lentes F1 recobertas com a resina Ebecryl 5129 em comparação com 5 lentes recobertas com um anti-risco comercial da marca Gerber Coburn (GC). As lentes F1 sem recobrimento também foram submetidas ao teste, bem como amostras de lentes comerciais de resina CR-39 e de materiais de policarbonato.

Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 8.

As lentes recobertas com resina hexafuncional (Ebecryl 5129) ainda apresentam uma superfície menos resistente a riscos do que as lentes recobertas com a resina anti-risco comercial.

Tabela 8 – Resultado dos testes de riscos realizados pela dureza do lápis (“*Pencil.Hardness*”, ASTM 3363-00).

Lentes	Dureza do Lápis				
	1	2	3	4	5
F1 recobertas	3H	4H	4H	3H→4H	4H
F1 GC	4H	5H	4H→5H	5H	5H
F1 sem recobrimento	2H	2H	3H	2H	2H
Comercial CR-39	2H	2H	2H	2H	2H
Polycarbonato	H	H	H	2H	H

As lentes obtidas pela metodologia proposta apresenta dados de dureza superficial similares às lentes CR-39.

4.6 RESULTADOS DO PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO PARA O MÉTODO SPIN-COATING

4.6.1 EFEITO DA VISCOSIDADE DA RESINA DE RECOBRIMENTO, DA VELOCIDADE E TEMPO DE GIRO NA UNIFORMIDADE DO FILME FORMADO POR SPIN-COATING

A determinação da velocidade de rotação, do tempo de giro e da viscosidade da resina ideais para o processo de recobrimento é muito importante, pois pode minimizar possíveis imperfeições na superfície das lentes obtidas. A velocidade de rotação e a viscosidade são variáveis que influenciam diretamente na formação do filme e, em função disto, foram realizados estudos sobre o efeito desses parâmetros. Os resultados dos experimentos que seguem o planejamento experimental referente à Tabela 5 estão apresentados na Tabela 9.

Abaixo são apresentadas as tabelas de análise de variância para averiguar se os parâmetros estudados enquadram-se num modelo quadrático

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2.$$

O modelo codificado obtido para a variável independente espessura é

$$\hat{y} = 38,5624 - 1,3476 V - 4,094 t - 0,8942 v - 5,9211 V^2 - 5,0072 t^2 - 2,5571 v^2 + 7,1038 V.t - 2,6813 V. v - 3,5963 t. v, \quad (16)$$

onde \hat{y} é espessura do filme de recobrimento, V é velocidade de rotação (rpm), t é o tempo de giro (seg) e v é a viscosidade da resina (cP). Através deste modelo foram gerados os gráficos que indicam o comportamento do sistema em relação aos parâmetros estudados e para a variável independente espessura do filme formado.

Através da análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 10 pode-se observa que não é possível predizer um modelo para estipular qual seria a espessura do filme em uma dada condição, uma vez que o valor de F da tabela ANOVA, 3,57 (para os graus de liberdade 9 e 7) é muito próximo do F tabelado para 95% de confinça, 3,68. Para que a varável espessura pudesse ser predita com segurança seria necessário que F da ANOVA apresentasse um valor 3 – 4 vezes maior que F tabelado. Assim sendo, o modelo anteriormente apresentado na equação 16 para determinar a espessura do filme de recobrimento não é aceito para predizer tais valores.

No entanto, com 82% de variação explicada, pode-se obter uma idéia do comportamento do sistema para a variável espessura. Isso pode ser afirmado

também, uma vez que os pontos do gráfico dos resíduos em função dos valores preditos apresentam-se dispostos aleatoriamente em torno do valor zero, e não indicando uma tendência (Figura 25).

Com a equação 16 do modelo apresentado para o comportamento da espessura foram feitos gráficos de curvas de níveis que ilustram a variação da resposta espessura em função dos parâmetros estipulados pelo planejamento (velocidade de rotação, viscosidade da resina e tempo de giro).

Não são interessantes filmes de recobrimento muito espessos, nem tão pouco um filme muito fino que possa não apresentar proteção à lente. Observando a Figura 26, nota-se que nos pontos estudados, a espessura média mais adequada foi alcançada para baixas viscosidades e baixas velocidades, no caso de uma viscosidade média de 1000 cP, a espessura adequada foi alcançada com altas velocidades da ordem de 2500 rpm.

Tabela 9 - Resultados do planejamento 2³ da formação de filmes pelo método spin-coating.

Exper.*	Nº da Lente	Espessura (µm)	Uniformidade**	Qualidade***
1	16	31,93	8,65	6
2	1	26,40	12,80	9
3	9	12,50	14,08	5
4	7	32,20	3,11	10
5	2	42,97	5,49	8,5
6	5	23,53	3,31	6
7	8	5,97	11,15	7
8	15	18,13	20,92	10
9	3	15,53	14,08	7,5
10	17	30,57	9,15	7,5
11	6	25,67	13,51	9,5
12	12	25,60	23,60	7,5
13	14	32,63	16,55	8,5
14	19	32,50	7,94	6,0
15	13	41,00	9,00	9,0
16	20	37,43	8,65	10,0
17	4	36,83	9,06	10,0

* os experimentos foram realizados aleatoriamente.

** médias dos desvios padrões dos dados de espessuras em µm.

*** médias de três respostas subjetivas.

Tabela 10 – Análise de variância para a espessura:

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	$1,357 \times 10^{-3}$	9	$1,507 \times 10^{-4}$	3,5657
Resíduos	$2,960 \times 10^{-4}$	7	$4,228 \times 10^{-5}$	
Falta de Ajuste	$2,860 \times 10^{-4}$	5	$5,720 \times 10^{-5}$	11,440
Erro Puro	$1,000 \times 10^{-5}$	2	$5,000 \times 10^{-6}$	
Total	$1,653 \times 10^{-3}$	16		

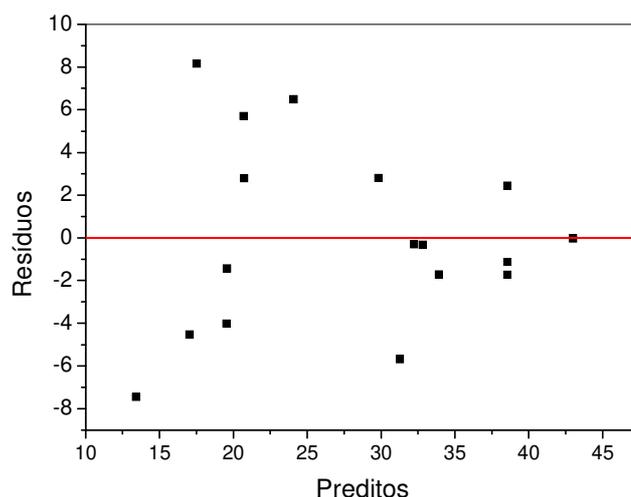


Figura 25 – Resíduos versus valores preditos para a resposta espessura.

Variando-se o tempo de giro em função da velocidade (Figura 27), observa-se que para tempos menores combinados com baixa rotação, mais espessa é a camada de filme, pois não houve tempo nem força centrífuga suficientes para espalhar toda a resina. Ao passo que, aumentando-se a velocidade e o tempo de giro, menor é a espessura do recobrimento.

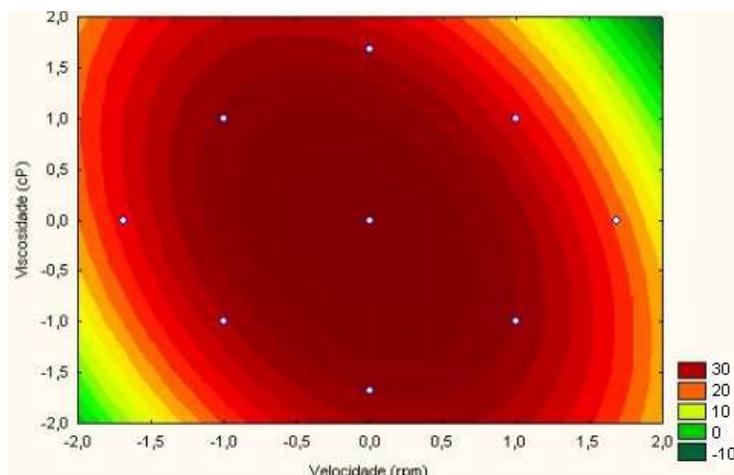


Figura 26 - Espessura média (μm) do recobrimento em função da viscosidade da resina e da velocidade de rotação.

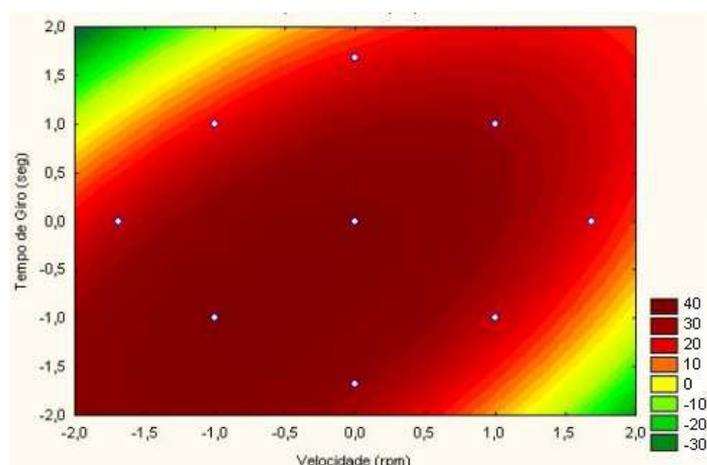


Figura 27 - Espessura média (μm) do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.

Ainda, observando a Figura 28, para altas viscosidades de resina o filme é demasiadamente espesso. Entretanto, mesmo com altas viscosidades, se o tempo de giro for suficientemente grande, o filme formado tem chances de ter uma espessura desejada – permanecendo entre 10 e 20 micrômetros – que não cause aberrações na superfície da lente.

Para o caso da verificação da uniformidade do filme, foi medido o desvio padrão das análises de espessura realizada em três pontos distintos da lente recoberta. A média dos desvios padrões foi chamada de uniformidade. Quanto menor o valor da média dos desvios, mais uniforme o recobrimento da lente se apresenta. O modelo codificado obtido para a variável independente uniformidade do recobrimento é apresentado a seguir,

$$\hat{y} = 9,258.10^{-3} + 6,62.10^{-4}V + 1,50.10^{-4}t + 1,224.10^{-3}v - 0,66.10^{-4}V^2 + 2,39.10^{-3}t^2 + 1,57.10^{-4}v^2 - 3,96.10^{-3}V.t + 1,800.10^{-3}V.v + 3,442.10^{-3}t.v, \quad (17)$$

onde \hat{y} é uniformidade do filme, V é velocidade de rotação (rpm), t é o tempo de giro (seg) e v é a viscosidade da resina (cP).

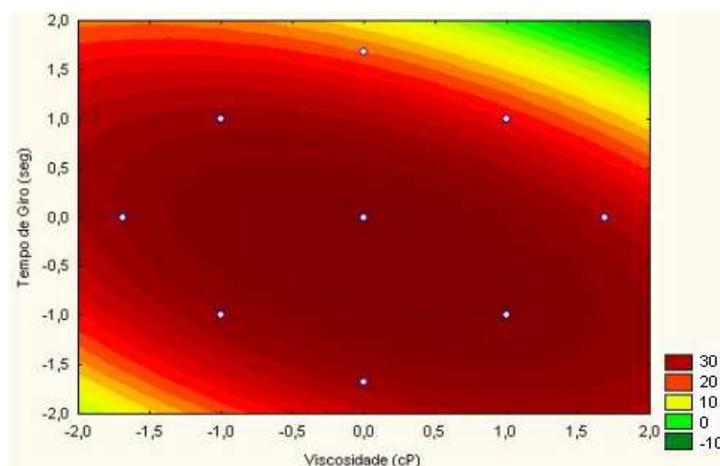


Figura 28 - Espessura média (μm) do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.

Comparando-se os valores de F da Tabela 11 com os valores de F tabelados para 95 % de confiança, observa-se que não é possível prever um

modelo para estipular seguramente se o filme, em uma dada condição, apresentará boa uniformidade, uma vez que os valores de F estão muito distantes do esperado e a análise de variância indica apenas 44% de variação explicada. Os valores médios dos desvios padrões das espessuras medidas são relativamente grandes da ordem de 10 a 30 micrômetros, indicando pouca repetitividade. Assim, qualquer variação acarreta um desvio relevante entre os valores medidos. Por essa razão, o modelo não se adequou no experimento proposto. Ainda, outra razão para que o planejamento não tenha apresentado bons resultados é que justamente os valores baixos de desvio interessam à reposta, e não valores altos.

O modelo não deve ser utilizado para fazer previsões quanto à uniformidade do recobrimento, mas pode dar informações sobre as faixas de parâmetros do sistema spin-coating nos quais deve-se trabalhar para que este não apresente aberrações na superfície da lente. Isso pode ser afirmado também, uma vez que os pontos do gráfico dos resíduos em função dos valores preditos apresentam-se dispostos aleatoriamente em torno do valor zero, e não indicando uma tendência.

Tabela 11 – Análise da variância para a uniformidade do recobrimento:

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	$2,22 \times 10^{-4}$	9	$2,470 \times 10^{-4}$	0,6251
Resíduos	$2,76 \times 10^{-4}$	7	$3,940 \times 10^{-5}$	
Falta de Ajuste	$2,76 \times 10^{-4}$	5	$5,520 \times 10^{-5}$	1104
Erro Puro	$1,00 \times 10^{-7}$	2	$5,000 \times 10^{-8}$	
Total	$4,98 \times 10^{-4}$	16		

Através da Figura 29 pode-se verificar que os menores valores obtidos estão posicionados em pontos escolhidos para se realizar o planejamento. Isto indica que o método proposto para aplicação do recobrimento é eficiente para aplicação de filmes finos uniformes sem causar ondulações à superfície do substrato.

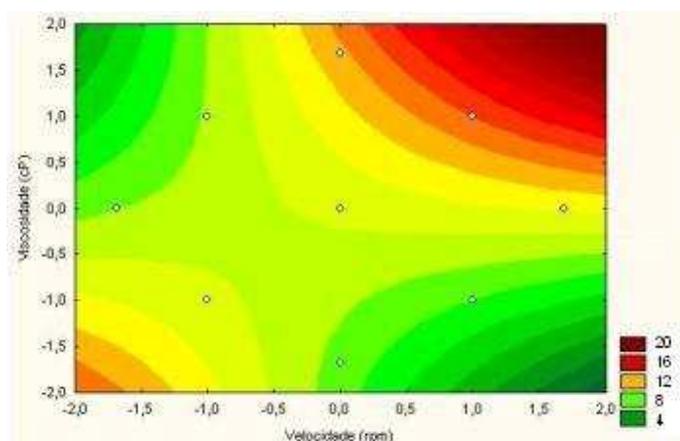


Figura 29 - Uniformidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.

O mesmo é verificado analisando-se a Figura 30. Independentemente do parâmetro escolhido para a análise de uniformidade do filme nos pontos estudados, os menores valores para os desvios enquadram-se nos pontos escolhidos para o planejamento, acentuando mais eficiência do método de spin-coating para formação de filmes finos e uniformes, salvo apenas em pontos onde as condições de processo não são favoráveis para a formação de filmes como viscosidades muito altas e tempo de giro baixo.

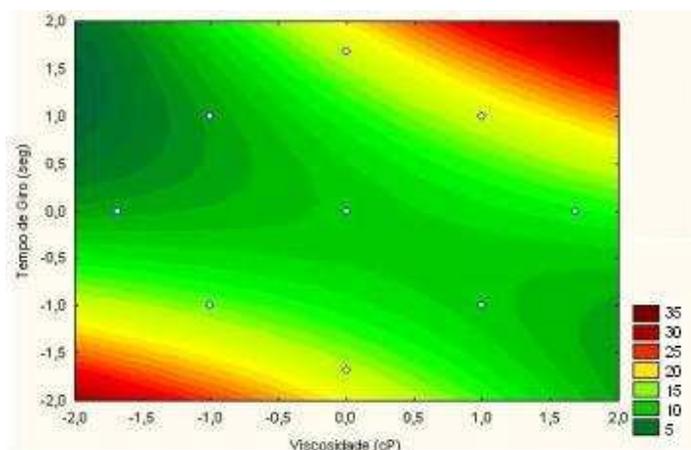


Figura 30 – Uniformidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.

O modelo codificado obtido para a variável independente qualidade da aparência do filme de recobrimento é apresentado a seguir,

$$\hat{y} = 9,4983 + 0,6224V + 0,4294t + 0,4177v - 0,6224V^2 - 0,3442t^2 - 0,7861v^2 + 0,9375V.t - 0,9375V.v + 0,3125t.v, \quad (18)$$

onde \hat{y} é a qualidade (aparência) do recobrimento, V é velocidade de rotação (rpm), t é o tempo de giro (seg) e v é a viscosidade da resina (cP).

Comparando-se os valores de F para a Tabela 11 com os valores de F tabelados para 95 % de confiança, 3,68, observa-se que, neste caso foi obtido um valor de F de 4,37, maior que 3,68 e um valor de 15,77, menor que 19,30. Estes resultados são indicativos de que este modelo apresenta uma maior segurança na predição da resposta.

Com 85% de variação explicada, e através dos experimentos realizados, pode-se obter uma idéia do comportamento do sistema com relação à qualidade do filme. Analisando a Figura 31 não são observadas tendências nos experimentos, pois estes apresentam-se dispostos aleatoriamente em torno do ponto zero.

Tabela 12 – Análise da variância para qualidade (aparência) do recobrimento:

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	37,879	9	4,2087	4,3717
Resíduos	6,739	7	0,9627	
Falta de Ajuste	6,572	5	1,3145	15,7704
Erro Puro	0,167	2	0,0834	
Total	44,618	16		

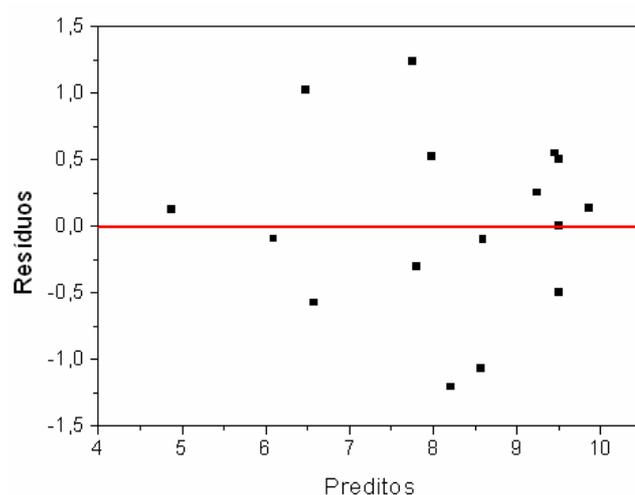


Figura 31 - Resíduos versus valores preditos para a resposta qualidade do recobrimento.

Os gráficos de curvas de níveis para ilustrar a qualidade do recobrimento em função dos fatores empregados foram construídos através da equação 18.

Assim como nas análises anteriores, para a resposta qualidade do recobrimento em função da viscosidade da resina e da rotação, as melhores marcas encaixam-se nos pontos utilizados pelo planejamento 2^3 . A Figura 32 ilustra bem esta afirmação. Viscosidades baixas combinadas com altas velocidades dão origem a filmes com boas qualidades, isentos de imperfeições na

superfície. À medida que a viscosidade é maior, o ideal é combinar este fato a uma velocidade de rotação maior.

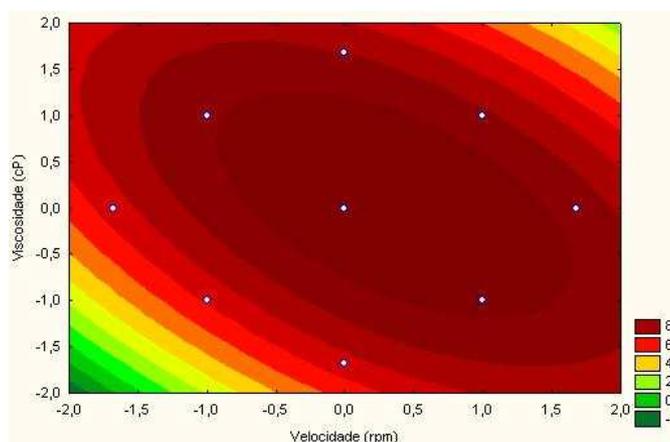


Figura 32 - Qualidade (aparência) do recobrimento em função da viscosidade da resina e da velocidade de rotação.

Através da Figura 33 é observado que o ponto ótimo só seria alcançado com altas velocidades e um tempo de giro bastante longo. Entretanto, o limite máximo de rotação do equipamento não suporta experimentos acima de 3000 rpm. Já a Figura 34 ilustra novamente que as melhores marcas para qualidade são obtidas nas faixas estudadas.

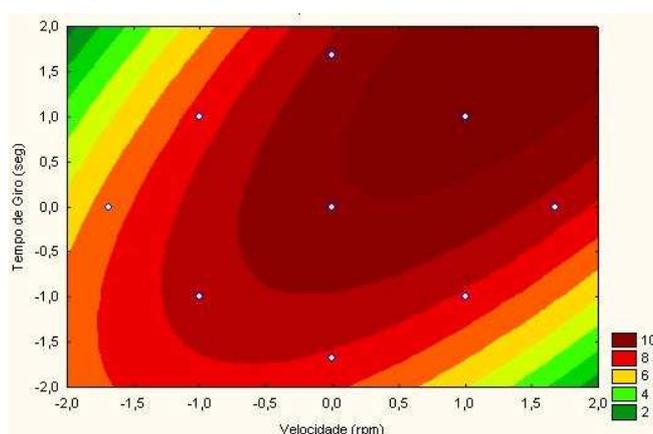


Figura 33 - Qualidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da velocidade de rotação.

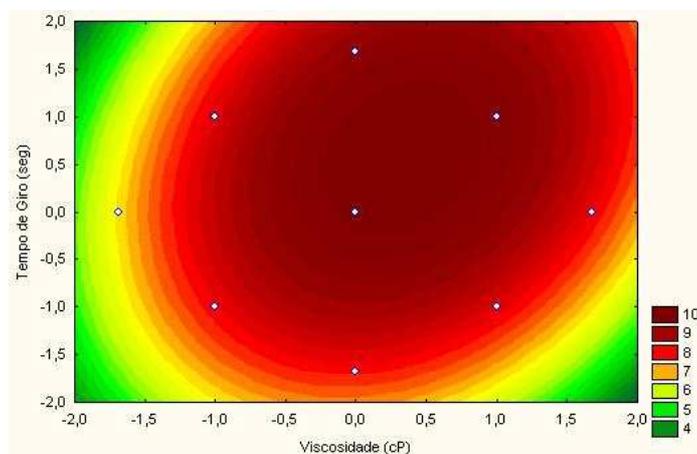


Figura 34 - Qualidade do recobrimento em função do tempo de giro do spinner e da viscosidade da resina.

Para confirmar o planejamento 2^3 em relação às respostas: espessura, uniformidade e qualidade do filme, outros recobrimentos foram realizados para comparar os valores obtidos com os pré estipulados pelo planejamento. Esta nova análise é necessária a fim de constatar que o método de recobrimento por spin-coating é eficaz, embora os modelos gerados não possam ser utilizados para prever valores, mas servem de indicativo de como realizar os experimentos quando as condições do processo são desconhecidas. Os níveis escolhidos para novas análises são ilustrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Níveis estudados para confirmar o planejamento.

Lente	Velocidade (rpm)	Viscosidade (cP)	Tempo (seg)
2	1700	200	20
4	3000	700	20
6	1700	1000	20
7	2000	200	20

Para escolha desses níveis foram analisados os gráficos gerados pelas figuras 26, 29, 33 e 34 para se analisar o mesmo procedimento com níveis diferentes. As respostas obtidas pelas novas análises estão ilustradas na Tabela 14. As novas respostas foram calculadas a partir dos modelos previamente apresentados admitindo-se que estes modelos pudessem ser usados para prever tais valores. Ou seja, estes novos valores são valores preditos pelos modelos. Os novos resultados coincidiram com as respostas do planejamento, apresentando um desvio tolerável entre eles.

Tabela 14 – Comparação das respostas: Espessura, Uniformidade e Aparência do filme de recobrimento.

Lentes	Esp. (μ) [*]	Uniform. [*]	Aparência [*]	Esp. (μ)	Uniform.	Aparência
2	30,0	0,0100	7,0	29,4	0,0140	8,0
4	10,0	0,0080	9,5	8,5	0,0066	9,5
6	20,0	0,0150	9,5	15,0	0,0160	10,0
7	20,0	0,0120	8,0	21,0	0,0017	9,5

*Valores de Espessura, Uniformidade do filme (desvio padrão das espessuras) e Aparência do planejamento 2³.

Comparando os dados dos fatores estudados com os novos valores obtidos pelas repetições nos níveis escolhidos, pode-se observar que não houve muita discrepância nas respostas. Assim, é possível afirmar que o planejamento experimental é importante, não para prever resultados, mas para dar esclarecimento do método de recobrimento de lentes por spin-coating, auxiliando a evitar possíveis defeitos que possam surgir na superfície da lente quando não são utilizadas regiões de trabalho bem estipuladas ou conhecidas.

Entretanto é necessário um aprimoramento do processo em laboratório a fim de evitar contatos com as lentes e minimizar defeitos na superfície das mesmas. Assim seria alcançada uma maior repetitividade dos resultados.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

As lentes obtidas a partir das formulações investigadas apresentam cura rápida e eficiente em períodos de 3 a 7 minutos de irradiação UV, apresentando uma dureza acima de 75 Shore D (F1 e F3), suficiente para aplicação como lentes oftálmicas.

A concentração de fotoiniciador é determinante para obtenção de materiais mais resistentes e homogêneos. Este fator é importante para uma cura efetiva do material, sendo responsável pela dureza final da lente após o tempo de cura.

Foi possível averiguar que os materiais ópticos obtidos pela metodologia estudada são adequados para uso como lentes oftálmicas, por apresentar excelentes propriedades ópticas, térmicas e mecânicas. Os índices de refração obtidos (1,52-1,53) são bons para fabricação de lentes leves e de espessura fina, mesmo para lentes que necessitem de graus elevados.

A transmitância observada na região visível confirma que o material é altamente transparente, além de bloquear os raios UVB, dispensando o pós-tratamento para aplicação de filtros contra estes raios nocivos. Possivelmente, fotoiniciadores residuais, mesmo em meio vítreo são os agentes responsáveis pela absorção da irradiação UV da lente.

Das formulações estudadas, a que apresentou maior resistência ao calor foi a F3, porém esta é uma lente de difícil manuseio na fabricação, pois apresenta maiores quantidades de diluentes, dificultando a cura. O principal fator avaliado para explicar o fato de F3 apresentar uma TA maior que as outras misturas foi o fator dureza e não a concentração de insaturações.

A formulação F1, por ser uma mistura equilibrada dos reagentes, é apropriada para utilização como material óptico, por oferecer ótimas propriedades

ópticas (índice de refração, transmitância), mecânicas (dureza) e térmicas, ter facilidade de processamento e cura rápida com cerca de 5 – 6 minutos de irradiação UV.

Em relação ao método spin-coating de recobrimento das lentes curadas por UV, este foi estudado formulando-se um planejamento 2^3 com pontos centrais e axiais. Porém, os resultados do planejamento não são aptos a prescrever modelos para predição das respostas estudadas (espessura, uniformidade e aparência do filme), porém podem ser bons indicadores de como realizar os experimentos. Esta afirmação é confirmada pelas análises realizadas após o término do estudo que, comparadas com as respostas obtidas com as respostas dadas pelo modelo, não apresentam discrepâncias muito significativas.

Assim, conclui-se que o método de spin-coating é eficiente na aplicação de filmes de recobrimento, com pós cura UV da resina aplicada.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo de novas formulações visando a produção de lentes oftálmicas, caracterizando em relação às propriedades térmicas, mecânicas e ópticas. Obtenção de novas formulações alterando monômeros e oligômeros bem como suas funcionalidades.

Estudo cinético com diversos fotoiniciadores e diferentes formulações. Análise das taxas de conversão desses fotoiniciadores e tempo de fotocura.

Investigação da absorção de irradiação UV. É necessário um estudo mais aprofundado sobre possíveis fatores que podem ocorrer durante a vida útil da lente sob exposição aos raios UV: envelhecimento da lente, amarelamento com o tempo, aumento da dureza. Todos estes fatores podem estar relacionados com a quantidade de fotoiniciadores residuais presentes que, mesmo em meio vítreo podem continuar reagindo devido à constante absorção de UV.

Desenvolvimento de um sistema spin-coating para aplicação do filme de recobrimento com imediata cura por luz UV. Um sistema que possa acoplar os passos do processo em uma única etapa diminuiria as chances de imperfeições na superfície da lente e os experimentos poderiam ser mais reprodutíveis.

7 REFERÊNCIAS:

ADLER Y. P., MARKOVA E. V., GRANOVSKY Y., **The design of experiments to final optimal conditions:** A programmed introduction to the desing of experiments, MIR Publishers, Moscow, 1975.

AGUILA J. Z., BITTENCOURT E., **Desenvolvimento de sistemas fotocuráveis a partir da utilização de modelos de predição por contribuição de grupos.** 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

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

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

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, ASTM D 3363-00, Philadelphia Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, 2000.

ANDRZEJEWSKA E., Photopolymerization kinetics of multifuncional monomers, Progressing in Polymer Science v.26, 605-665, 2001.

BARROS B. N., SCARMINIO S. I., BRUNS R. E., **Como fazer experimentos** : Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Editora Unicamp, Campinas, SP, 2001.

BRÛLET A., BOUE F., MENELLE A., COTTON P., Conformation of Polystyrene Chain in Ultrathin Films Obtained by Spin- Coating, *Macromolecules*, 33, 997-1001, 2000.

CANEVAROLO V. S., **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, Artliber, São Paulo, 2004.

CARDOSO L. V., BITTENCOURT E., **Síntese e estudo do desempenho de suportes poliméricos na imobilização de enzimas**, 214 f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.

CECCHI M., SMITH H., BRAUN D., Method to Optimize Polymer Film Spin Coating for Polymer LED Displays, California, U.S.A, 2003.

CESAR BOSCHETTI, DETECTORES DE INFRAVERMELHO - Princípios e Caracterização, LAS-INPE:- Pós-graduação, Apostila.

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

FONTANA A., ANTONIO N., Opto Eletrônica S.A., 2001.

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

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

KAREK B. B., **Electron Beams, Lenses and Optics**, Vol. 1, Academic Press, INC, New York, 1970.

KAREK B. B., **Electron Beams, Lenses and Optics**, Vol. 2, Academic Press, INC, New York, 1970.

LABORATÓRIO ÓTICO. Disponível em www.laboratoriorigor.com.br
Acesso em 21 de Março de 2006.

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

LEON R. H., BITTENCOURT E., **Desenvolvimento e estudo cinetico de sistemas polimericos para utilização na industria de dispositivos opticos**. 2002. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MASSO J., NING A., Slanted fringed holograms in Dupont photopolymers, Proc SPIE, v. 2405, 37-51, 1995.

MATSUDA T., FUNAE Y., YOSHIDA M., YAMAMOTO T., TAKAYA T., Ophthalmic Lens Material Prepared by Unsaturated Nitrile – Polyfunctional Methacrylate – Styrenic Monomer Copolymerization, Journal of Applied Polymer Science, v. 68, 1227-1235, 1999.

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

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

MICHELS F., MENEGOTTO T., HOROWITZ F., Applied Optics, 43, 820-823, 2004

NASSAR E. J., CIUFFI K., Filmes De Titânio-Silício preparados por “Spin” e “Dip-Coating”, Quim. Nova, v. 26, 674-677, 2003.

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

ODIAN G. G., **Principles of Polimerization**, John Wiley, New York, 1991.

Optical Correction, Disponível em <<http://www.perret-optic.ch>> Acesso em: 5 mar 2005.

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

PAREEK R., JOSHI A., GUPTA P., BISWAS P., DAS S., Sol-gel based anti – reflection coatings on wedged laser rods using a spin coater, *Optics & Laser Tech.*, v. 37, 269 – 374, 2003.

RODRIGUES M., NEUMANN M., Fotopolimerização: Princípios e Métodos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, nº 14, 276-286, 2003.

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

SPADAVECCHIA J., CICCARELLA G., SICILIANO P., CAPONE S., RELLA R., Spin-coated thin films of metal porphyrin–phthalocyanine blend for an optochemical sensor of alcohol vapours, *Sensors and Actuators B*, in press, 2004.

STUDER K., DECKER C., BECK E., SCHWALM R., Thermal and photochemical curing of isocyanate and acrylate functionalized oligomers, *European Polymer Journal*, v 41, 157-167, 2005.

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

URREAGA J., MATÍAS M., LORENZO V., ORDEN M., Abrasion resistance in the Tumble test of sol – gel hybrid coatings for ophthalmic lenses, *Materials Letters*, v. 45, 293-297, 2000.

Vidal N., URAS R., Universo Visual. Disponível em <<http://www.universovisual.com.br>> Acesso em: Maio, 2005.

WÁGNER T., KOHOUTEK T., PERINA V., MACKOVA A., HNATOWITZ V., Rutherford backscattering spectroscopy of amorphous films of Ag–As–S system prepared by spin-coating technique, *NIM B*, in press, 2004.

WILKINSON P., Lens treatments part 1: anti-scratch and hard coats, *Dispensing Optics*, Godmersham, 2002. Disponível em <<http://www.abdo.org.uk/pdfs/CET%2024.pdf>> Acesso em: 5 maio 2004.

WOOD R., M., **Optical materials**, The Institute of Materials, 1ª Edição, Cambridge, 1993.