ste exemplar corresponde
a redação final da tese
defendida por
Mariângela Palácio Pires Sanches
e aprovada pela comissão julgadora
em 22/09/89

"Avaliação e controle da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis tipo um componente para revestimento de fibras ópticas"

55/89

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Campinas

Engenharia Química

"Avaliação e controle da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis tipo um componente para revestimento de fibras ópticas".

Autor: Mariângela Palácio Rino Sanches

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de "MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA".

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Edison Bittencourt (Orientador)

---

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

---

Prof. Dr. César Costapinto Santana

Campinas - SP - Brasil

22 de Setembro de 1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À meus pais Walter e Therezinha pelo amor e incentivo em todos os momentos de minha vida, ao Flávio pelo apoio e compreensão e à minha filha Daniela.

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pelo apoio e orientação que dedicou à este trabalho.

Ao CPqD - Telebrás, em especial:

- ao Engº Atílio Eduardo Reggiani pelas valiosas sugestões, participação e constante incentivo.
- ao Dr. César A.P.D. évora, coordenador da Área de Dispositivos e Fibras ópticas pelas inestimáveis discussões técnicas e interesse no desenvolvimento deste trabalho.
- aos pesquisadores e técnicos da Área de Dispositivos e Fibras ópticas pelo apoio na realização deste trabalho.
- ao Vicente Warner Sgrott e a Maria Fernanda Vilani pela amizade, apoio e participação.
- ao Departamento de Suporte Tecnológico (DST) na pessoa de Joceli Giacomini Angelini e grupo de apoio.

À Resana S.A. Indústrias Químicas na pessoa de Ioannis Drivas pela doação de reagentes e no apoio na realização de testes.

À Plasteng Indústria e Comércio pela doação de reagente (catalisador para espumas de poliuretano).

Ao Prof. Dr. Ivo Giolito pelas discussões sobre análise térmica.

À Débora de Assis Subirá pelo eficiente trabalho de datilografia.

Ao Jorge Aparecido Martins pelo esmero na confecção dos desenhos.

Aos professores, colegas e funcionários da Área de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia de Campinas.

À todos aqueles que contribuíram para realização deste trabalho.

# RESUMO

Formulações fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas de uso industrial devem permanecer estáveis por um período de armazenamento de no mínimo 6 meses.

De acordo com a literatura esta estabilidade pode ser obtida pela adição de inibidores que suprimem a ação de radicais livres-iniciadores da reação de polimerização - ativados termicamente durante a estocagem da formulação.

Estabeleceu-se uma metodologia de avaliação da estabilidade destes compostos utilizando-se a calorimetria diferencial de varredura, a observação visual do aparecimento de gel após armazenamento em temperaturas médias de 60°C durante semanas, e a espectroscopia de infravermelho.

Foram avaliados dois fotoiniciadores combinados com três tipos de inibidores em concentrações diferentes.

O teste rápido (minutos) propiciado pela calorimetria diferencial de varredura quando devidamente interpretado mostrou-se adequado para substituir em alguns casos o teste mais tradicional e mais demorado (semanas) do aparecimento de gel.

Com essas técnicas foi possível mostrar que o fotoiniciador tem influência primordial na estabilidade de armazenamento dos compostos fotocuráveis.

Formulações adequadas com relação a tempo de armazenamento ("shelf life"), velocidade de cura e propriedades mecânicas foram obtidas.

# ABSTRACT

Photocurable formulations for optical fibers coating for industrial usage must remain stable for a minimum storage period of six months.

According to the literature, this stability can be obtained from the addition of inhibitors, wich suppress the action of free radicals - initiators of polymerization, wich can be thermically activeted during storage.

A methodology was stablished in order to evaluate the stability of different formulations, by using differential scanning calorimetry, visual observation of gel appearance after storage in average temperatures about 60$^{o}$C during weeks, and infrared spectroscopy.

Two photoinitiators were evaluated, combined to three types of inhibitors in different levels of concentration.

A rapid test (minutes),using differential scanning calorimetry, when properly interpreted, proved to be appropriated to replace, in some cases, the most traditional an long time (weeks) tests of gel appearance.

With these techniques it was possible to show that the photoinitiator has a great influence in the photocurable compounds storage stability.

Adequate formulations, with respect to the storage period (shelf life), cure velocity, and mechanical properties were obtained.

NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES

A - absorbância

AA - ácido acrílico

BDK - "benzil dimethyl ketal"

Bu - radical butil

C - relação entre a absorbância em 1636 $cm^{-1}$ e a absorbância em 1608 $cm^{-1}$

EA - epóxi-acrilato

Et - radical etil

FI - molécula de fotoiniciador

FI* - molécula de fotoiniciador excitada

FTZ - fenotiazina

HEA - 2 - hidróxi-etil-acrilato

HQ - hidroquinona

$I_o$ - intensidade da radiação incidente do ultravioleta

Kp - constante da taxa de propagação

$K_t$ - constante da taxa de terminação

[M] - concentração da funcionalidade do sistema

MBA - mono butil acrilato

Me - radical metil

MEB - metil éter de benzoína

P - energia radiante transmitida

$P_o$ - energia radiante incidente

Ph - radical fenil

PMF - para-metóxi-fenol

$R_i$ - taxa de iniciação

$R_p$ - taxa total de polimerização

[S] - concentração de moléculas absorventes

T - transmitância

TBC - terc-butil-catecol

TDI - 2-4-diisocianato de tolueno

TEA - trietilamina

UA - uretano-acrilato

$Y_w$ - grau de polimerização médio

$\varepsilon$ - coeficiente de extinção

$\phi$ - eficiência de produção de radicais

$\sigma$ - fração das moléculas que são multifuncionais

$\gamma$ - produto das reatividades relativas das unidades multifuncionais e grupos pendentes

$\theta_c$ - conversão necessária para produzir gel

# INDICE GERAL

1. Introdução ..... 1

2. Objetivos ..... 4

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Desenvolvimento da Ciência e Tecnologia de Cura com Radiação Ultravioleta (UV) ..... 5

3.2. Características e Performance do Revestimento para Fibras ópticas ..... 6

3.3. Formulação de um Composto Fotocurável Tipo "Um Componente" ..... 7

3.4. Conceitos de Fotoquímica Relacionados ao Sistema em Estudo ..... 8

3.4.1. Príncipios Básicos ..... 8

3.4.2. Polimerização Fotoiniciada ..... 12

3.4.3. Fontes de Radiação UV ..... 16

3.4.4. Tipos de Fotoiniciadores ..... 17

a. Tipo A: Fotoiniciação com Cisão Intramolecular ..... 18

a.1. Benzoína e seus Derivados ..... 19

a.2. $\alpha$ , $\alpha$ - R - $\alpha$ - Fenilacetofenona onde R = $_{Me}$, $E_t$, Bu ("Benzyl Ketal") ..... 21

a.3. Derivados da Acetofenona ..... 22

a.4. "Oximinoketones" ..... 23

b. Tipo B: Fotoiniciação com Extração Intermolecular de H ..... 24

b.1. Benzofenona ..... 25

b.2. "Michler's Ketone"(MK) ..... 27

c. Tipo A + B: Combinação de Fotoiniciadores do Tipo A e do Tipo B..... 27

3.5. Conceitos Básicos Relativos ao Estudo da Estabilidade de Armazenamento ("shelf life") das Formulações Fotocuráveis..... 28

3.5.1. Tipos de Inibidores..... 30

3.5.2. Mecanismo de Inibição..... 31

3.6. Estudo da Estabilidade de Sistemas Fotocuráveis Aplicáveis às Fibras ópticas..... 32

3.6.1. Acompanhamento da Variação de Viscosidade por Observação Visual (aparecimento de gel)..... 32

3.6.2. Análise Térmica Aplicada ao Acompanhamento da Polimerização dos Compostos Fotocuráveis..... 34

3.6.3. Espectroscopia de Infravermelho na Determinação do Comportamento de Cura dos Compostos Fotocuráveis..... 37

4. Materiais e Métodos

4.1.Materiais

4.1.1. Reagentes para Síntese dos Oligômeros..... 43

4.1.2. Monômero..... 44

4.1.3. Fotoiniciadores..... 44

4.1.4. Inibidores..... 46

4.2. Equipamentos Utilizados..... 47

4.3. Metodologia.

4.3.1. Síntese dos Oligômeros..... 51

4.3.2. Preparação das Formulações..... 53

4.3.3. Ensaios para o Estudo da Estabilidade de Armazenamento de Compostos Fotocuráveis..... 54

a. Análise Calorimétrica..... 54

b. Observação do Aparecimento de Gel..... 56

c. Espectroscopia de Infravermelho..... 56

4.3.4. Testes para Caracterização das Formulações

a. Avaliação do Grau de Cura..... 59

b. Comportamento Reológico e Medidas de Viscosidade dos Compostos..... 60

c. Ensaios Mecânicos..... 60

d. Tensão Superficial..... 61

e. Grau de Cura do Revestimento..... 61

f. Resistência Mecânica das Fibras Recobertas.. 62

5. Resultados.

5.1. Caracterização dos Oligômeros por Espectroscopia de Infravermelho..... 63

5.2. Calorimetria Diferencial de Varredura..... 63

5.3. Verificação Visual do Aparecimento de Gel..... 64

5.4. Características de Cura de Compostos Fotocuráveis Determinadas por Espectroscopia de Infravermelho..... 64

5.5. Testes de Caracterização das Formulações Consideradas mais Adequadas quanto à Estabilidade..... 66

6. Discussão.

6.1. Efeito do Aumento de Escala na Produção dos Oligômeros..... 106

6.2. Avaliação da Influência do Tipo de Fotoiniciador e Inibidor por Calorimetria Diferencial de Varredura.... 108

6.3. Avaliação da Influência do Tipo de Fotoiniciador e Inibidor por Observação Visual do Aparecimento de Gel. 111

6.4. Caracterização do Comportamento de Cura das Diversas Formulações por Espectroscopia de Infravermelho..... 113

7. Conclusões ..... 116

8. Sugestões ..... 119

9. Referências Bibliográficas ..... 120

## 1. INTRODUÇÃO

O início do desenvolvimento de sistemas de transmissão de informações utilizando fibras ópticas se deu na década de 60[1].

No Brasil o desenvolvimento da tecnologia de fabricação de fibras ópticas iniciou-se em 1975 num trabalho conjunto entre a Telebrás e o Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

As fibras ópticas são filamentos de vidro constituídos por uma casca de sílica e um núcleo de sílica dopado de modo a variar o índice de refração com germânio e fósforo por exemplo, resultando num índice de refração maior que a camada externa.No entanto mesmo que sob certas condições especiais possam ser fabricadas fibras com alta resistência mecânica,a existência de imperfeições superficiais denominadas trincas em combinação com a água podem causar ruptura resultando em fibras de baixa resistência mecânica.

O principal recurso utilizado para conservação da resistência mecânica das fibras é o seu revestimento com materiais poliméricos termofixos durante o processo de puxamento. Esse revestimento é denominado revestimento primário e tem a finalidade de proteção contra o atrito, proteção contra o envelhecimento ambiental, proteção química, minimizar as perdas por microcurvaturas, mantendo deste modo as propriedades mecânicas e ópticas desejadas.

Assim o revestimento primário de fibras ópticas é parte essencial de sua tecnologia de fabricação. Este pode ser do tipo termocurável ou do tipo fotocurável. Esta última classe de materiais tem merecido maiores atenções ultimamente pois possibilita uma maior velocidade de puxamento e consequentemente maior produção bem como fibras com maior resistência mecânica.

Tendo em mente a importância do desenvolvimento de uma tecnologia de aplicação de revestimento, envolvendo principalmente a aplicação e controle de suas propriedades, foram realizados no CPqD desde 1980, estudos em revestimentos fotocuráveis.

Estes trabalhos compreendem desde o projeto e montagem de um sistema de cura de filmes em laboratório[2], formulação e avaliação de algumas propriedades como adesão e tensão superficial, propriedades mecânicas e reológicas a partir de material importado[3], até a síntese de oligômeros epóxi-acrilato e uretano acrilato utilizando matéria-prima preferencialmente disponível no mercado nacional[4].

Com os oligômeros citados acima mais monômeros acrilatos e fotoiniciadores foram formulados vários compostos no sentido de otimizar a performance óptica-mecânica para revestimento macio, intermediário e rígido, que ao serem aplicados no processo de fabricação deram excelentes resultados[4].

No entanto para o desenvolvimento à nível industrial de resinas fotocuráveis existe a necessidade da avaliação de certos parâmetros que nos permitem afiançar sua aplicabilidade, adequação e durabilidade. As formulações poliméricas fotocuráveis desenvolvidas nos trabalhos mencionados anteriormente gelificam após armazenamento de 2 a 30 dias, o que constitui em sério impedimento para sua utilização em escala comercial.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da estabilidade visando atingir tempos de armazenamento do composto compatíveis com aplicação em escala industrial, considerando que os produtos comerciais apresentam estabilidade mínima de 6 meses("shelf life").

Basicamente o estudo envolve a utilização dos sistemas anteriormente estudados[4], baseados em oligômeros uretano e epóxi a-

crilatados e monômeros do tipo acrilato aditivados com diferentes fotoiniciadores e agentes estabilizantes.

Devemos ressaltar que este trabalho constitui o primeiro estudo sistemático objetivando o desenvolvimento de sistemas tipo um componente no País.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de estabilização dos compostos fotocuráveis, estabelecendo um critério de seleção de substâncias inibidoras em função do mecanismo e da efetividade de estabilização, visando atingir tempos de estocagem comparáveis ao dos produtos existentes no mercado internacional.

Estas substâncias inibidoras além de impedirem a reticulação prematura do composto não devem interferir no grau de cura e nas demais propriedades do filme como, por exemplo as propriedades mecânicas. Outrossim evita-se um aumento na viscosidade durante a estocagem e seu efeito negativo na processabilidade do revestimento, bem como nas propriedades do filme curado.

Estes inibidores devem ser adicionados aos sistemas estudados até então[4], e que foram aplicados com bons resultados, mantendo as propriedades mecânicas e ópticas das fibras.

Pretende-se também avaliar o efeito do fotoiniciador, visto que este tem considerável influência na estabilidade térmica de compostos fotocuráveis como demonstrado por Sherman[5].

Faz parte deste estudo o desenvolvimento e adaptação de metodologia para avaliação e controle da estabilidade de armazenamento ("shelf life") de formulações fotocuráveis com propriedades mecânicas do tipo intermediário.

Para a obtenção da estabilidade de armazenamento da ordem de 6 meses foram estudadas e utilizadas técnicas analíticas de infravermelho e calorimetria diferencial de varredura (DSC), bem como um método empírico de observação visual do aparecimento de gel[6].

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1. DESENVOLVIMENTO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE CURA COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV).

A radiação UV para a obtenção de sistemas poliméricos reticulados foi utilizada de forma primitiva séculos atrás quando tintas de impressão baseadas em óleos vegetais insaturados eram expostas ao sol para acelerar a secagem. No entanto foi na segunda metade dos anos 40 que esta técnica utilizando lâmpadas de UV, foi considerada promissora[7].

No final da década de 60 a tecnologia de cura (reticulação) por UV expandiu-se rapidamente como uma alternativa para os métodos tradicionais, baseados em evaporação (secagem de solventes).

O desenvolvimento desta técnica está baseado na eliminação dos solventes orgânicos com uma considerável diminuição da poluição ambiental, redução de riscos para a saúde e fogo, além de proporcionar economia de energia e alta produtividade[8,9].

Com respeito a conservação de energia nenhuma outra tecnologia pode ser comparada à cura por radiação já que a energia só é colocada onde ela é necessária: no filme do revestimento sobre um substrato.

Pode-se definir a cura por radiação como o uso da energia radiante de uma porção do espectro eletromagnético (UV) como um meio de induzir a formação de estruturas poliméricas reticuladas a partir de misturas de compostos com insaturações reativas, utilizando-se para este fim, compostos com mais de uma insaturação.

Estes materiais tem sido aplicados com sucesso no acabamento de móveis, revestimentos de pisos, couro, metais, laminados para decoração, outros polímeros e fibras ópticas[11].

A tabela (3.1) a seguir fornece uma indicação geral do volu-

me de utilização de sistemas fotocuráveis em 1979 e 1985[12].

| Aplicação | 1979 | | 1985 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | milhões lb/ano | participação no mercado % | milhões lb/ano | participação no mercado % | taxa de cre.anual |
| revestimento para madeira | 10 | 14,1 | 13 | 11,6 | 4 - 5 |
| revestimento para metais | 8 | 11,3 | 10 | 8,9 | 3 - 4 |
| tintas de impressão | 6 | 8,4 | 11 | 9,8 | 12 - 14 |
| eletrônica | 8 | 11,3 | 14 | 12,5 | 10 - 12 |
| revestimento para papel e papelão | 10 | 14,1 | 15 | 13,4 | 7 - 8 |
| assoalhos flexíveis | 10 | 14,1 | 16 | 14,3 | 8 - 10 |
| outros | 19 | 26,7 | 33 | 29,5 | 15 - 20 |
| | 71 | 100 | 112 | 100 | |

TABELA 3.1 - DADOS REPRESENTATIVOS DO CRESCIMENTO DO MERCADO DE SISTEMAS FOTOCURÁVEIS[12]

## 3.2. CARACTERÍSTICAS E PERFORMANCE DO REVESTIMENTO PARA FIBRAS ÓPTICAS.

Como citado anteriormente, o principal recurso utilizado para a conservação das fibras é o seu revestimento com materiais poliméricos termofixos durante o processo de puxamento.

Estes materiais devem apresentar determinadas características, possibilitando altas taxas de aplicação, resistência à abra-

são, ausência de adesividade superficial, baixo coeficiente de atrito, facilidade de remoção por meios químicos ou mecânicos permitindo emendas, compatibilidade com processamento posterior, uniformidade longitudinal e centralização[13].

As resinas do tipo acrilato, constituídas principalmente de oligômeros e monômeros com terminações do tipo acrilato, mono ou multifuncionais, curáveis com radiação UV, têm sido muito utilizadas como revestimentos de fibras ópticas, pois além de apresentarem as características acima permitem a eliminação de partículas de até 1 μm por filtração (que promovem a quebra da fibra), possuem ampla faixa de propriedades mecânicas, boa estabilidade ambiental, índice de refração maior que o do quartzo, baixa temperatura de transição vítrea, de tal maneira que são considerados materiais apropriados para este tipo de aplicação.

## 3.3. FORMULAÇÃO DE UM COMPOSTO FOTOCURÁVEL TIPO UM COMPONENTE.

Os revestimentos fotocuráveis usualmente se apresentam na forma de misturas contendo em sua formulação básica oligômero(s), monômero(s) e fotoiniciador(es). Estes componentes solidificam-se quando irradiados com ultravioleta, num processo denominado cura, onde as móleculas se ligam formando uma rede tridimensional.

Uma formulação industrial típica tipo um componente contém além dos três componentes básicos, inibidores de cura, modificadores de fluxo e adesão, agentes de transferência de cadeia, corantes e pigmentos.

O oligômero, que é um dos componentes básicos destes revestimentos, é um composto insaturado, mono ou multifuncional, com peso molecular entre 500 e 10.000.

Entre eles podemos citar poliéter acrilato, poliéster acrilato, poliuretano acrilato e epóxi acrilato. Os oligômeros são

responsáveis junto com os monômeros pelas propriedades primárias do filme curado como rigidez, flexibilidade, resistência, durabilidade, ou ainda, pelo tipo de revestimento que se quer obter,macio, intermediário ou rígido de acordo com critério anteriormente estabelecido [4,9,14].

Os monômeros ou diluentes reativos são geralmente acrilatos mono ou multifuncionais de baixo peso molecular.Comparando-se com os sistemas convencionais os monômeros desempenham o papel de solvente e de reagente, ou melhor, além de agirem como redutores da viscosidade fornecem pontos reativos extras variando assim o grau de funcionalidade do sistema e consequentemente variando propriedades como flexibilidade,rigidez,dureza e adesão[9,10,14].

Na escolha do monômero deve-se considerar reatividade, contribuições nas propriedades do filme, volatilidade, odor, toxicidade, tensão superficial e viscosidade.

A ordem de reatividade dos monômeros segue a regra geral[10]: acrilícos > metacrílicos > vinílicos > alílicos.

## 3.4. CONCEITOS DE FOTOQUÍMICA RELACIONADOS AO SISTEMA EM ESTUDO

### 3.4.1. PRINCÍPIOS BÁSICOS

Os avanços no campo da fotoquímica aplicada tem proporcionado sem dúvida um aumento na aplicação industrial de sistemas que polimerizam por reações fotoiniciadas[8].

Existem duas maneiras de fornecer energia às moléculas: a primeira é aumentando a temperatura do sistema (ativação térmica), e a segunda pela absorção de quanta de energia luminosa (ativação fotoquímica).

As reações de polimerização causadas por radiação ocorrem de

duas maneiras diferentes, uma necessita da presença de um fotoiniciador e a outra não.

No primeiro caso a molécula fotoiniciadora absorve a radiação UV e produz espécies ativas que vão iniciar a polimerização, estas moléculas tornam a reação mais rápida e efetiva para a maioria dos sistemas.

No segundo caso as espécies ativas são geradas pela ativação direta do monômero ou oligômero pela radiação, ou através de uma molécula fotosensitizadora, que tem a função de captar energia e transferir a outra molécula.

A fotosensitização é um processo que envolve transferência de energia já que o fotosensitizador retorna ao seu estado energético fundamental, enquanto que o fotoiniciador quando absorve a radiação sofre processos químicos[12].

Nos sistemas estudados neste trabalho as espécies ativas são geradas por moléculas fotoiniciadoras que produzem espécies ativas por cisão intramolecular.

A fotoiniciação é o processo de formação de radicais por irradiação de luz ultravioleta.

Um fotoiniciador pode ser definido como uma molécula que absorve energia radiante (na faixa de 250-450nm) e sofre um processo químico que resulta em espécies intermediárias ativas (radicais livres, cátions reativos), capazes de iniciar o processo de polimerização[12,15]. A espécie radical resultante reage com o monômero iniciando a polimerização; a propagação consiste na adição de sucessivas moléculas de monômeros/oligômeros formando o polímero e a terminação ocorre por combinação, por desproporcionamento ou por transferência de cadeia.

Espécies reativas, capazes de iniciar o processo de polimerização em cadeia, podem se formar pela dissociação de ligações

covalentes entre átomos de eletronegatividade similares onde o par de elétrons é transferido para um dos átomos, formando intermediários reativos catiônicos e aniônicos.

$$A \overset{\frown}{-} B \qquad A^+ + B^- \qquad (3.1)$$

ou pela ruptura homolítica da ligação, com a formação de dois fragmentos deficientes em elétrons, chamados radicais livres.

$$A \overset{\bullet\urcorner}{:} B \qquad A\cdot + B\cdot \qquad (3.2)$$
$$\llcorner\bullet$$

A formação de radicais livres e suas reações subsequentes são particularmente favorecidas em meios não polares, do tipo que prevalece nas formulações de tintas e revestimentos curáveis com UV.

Nos sistemas que utilizam fotoiniciadores o primeiro passo na geração de espécies ativas é um processo fotofísico no qual uma molécula contendo um grupo cromóforo (i.e. capaz de absorver luz) é levada a um estado excitado - o estado eletrônico de antiligação ("antibonding state" - triplete) o que causa a dissociação da molécula como indicado nas equações (3.1) e (3.2).

Para que o fotoiniciador seja eficiente é necessário que seu espectro de absorção se sobreponha completamente ou parcialmente com o espectro de emissão da fonte de luz e ao mesmo tempo seja significativamente diferente do espectro de absorção dos monômeros e pigmentos[8,15], (Figura 3.1).

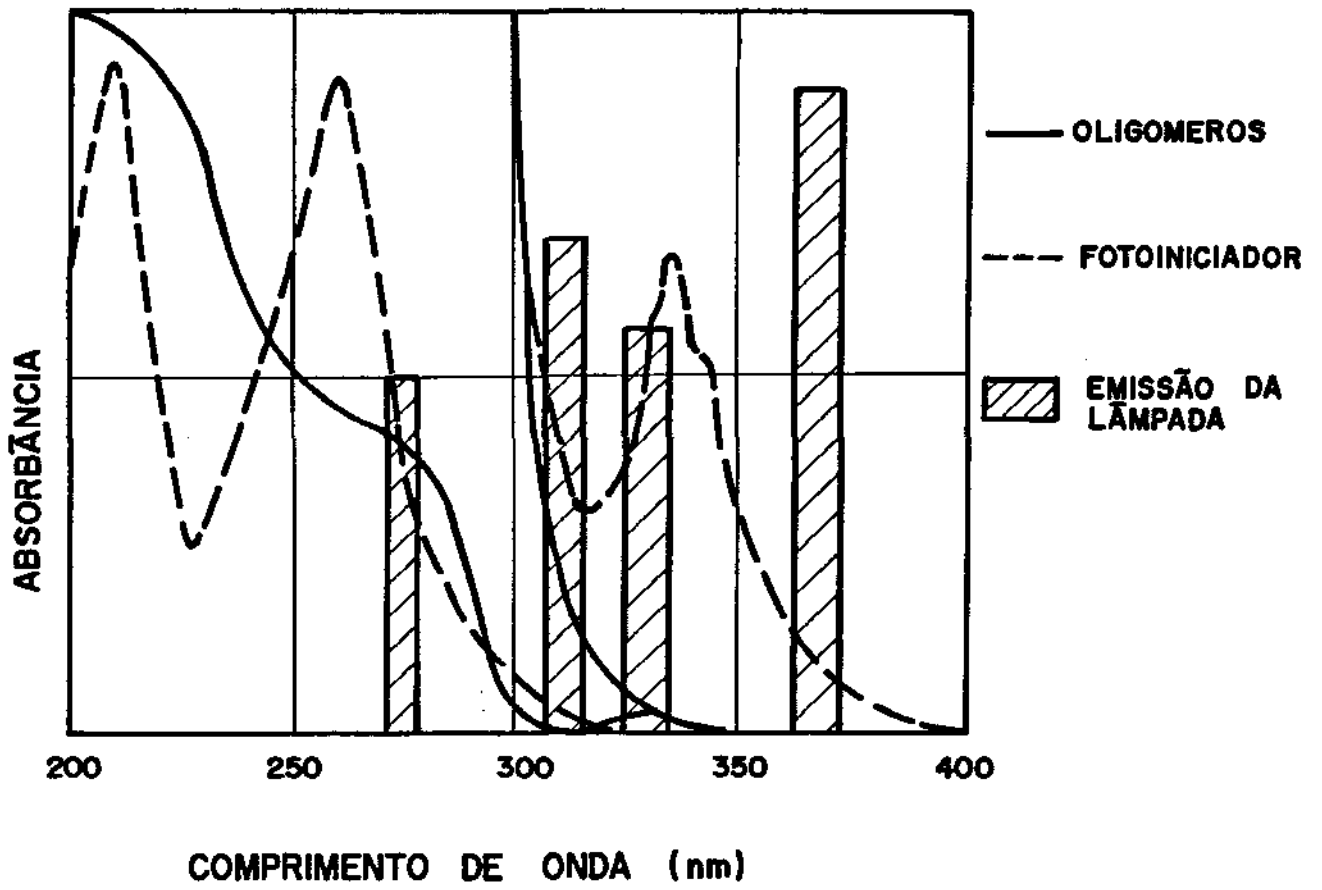



FIGURA 3.1 - ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA E ABSORÇÃO DO FOTOINICIADOR E OLIGÔMEROS[8].

O processo de iniciação é na realidade uma combinação de passos. O primeiro deles é a absorção da energia do UV por uma molécula iniciadora ou sensitizadora (molécula que absorve energia e transfere a outra molécula). O segundo passo é a dissociação destas moléculas com a formação de radicais primários. E finalmente o passo da iniciação é completado pela reação do radical primário com uma unidade do monômero iniciando o crescimento da cadeia.

A eficiência da fotoiniciação é o produto das eficiências de cada estágio do processo, ou seja, é o produto de:

1º - Fração de luz incidente que é absorvida pelo fotoiniciador ou fotosensitizador.

2º - Fração de estados tripletes ("triplets") que produzem radicais iniciadores.

3º - Fração de radicais que conseguem escapar da "gaiola" de substrato e iniciar a polimerização[7,8,17].

De acordo com Kinstle[16] a expressão da taxa de iniciação pode ser dada por:

$$R_i = \phi I_o [S]\varepsilon \qquad (3.3)$$

onde

$\phi$ = eficiência de produção de radicais.

$I_o$ = intensidade da radiação incidente (moles quanta/$cm^2$.s).

[S] = concentração de moléculas absorventes (moles/$cm^3$).

$\varepsilon$ = absortividade molar ($cm^2$/mol).

é desejável que a taxa de iniciação seja alta para um melhor aproveitamento de energia e também uniforme através do sistema, pois caso ocorra uma reticulação não uniforme podem surgir tensões internas, resultando em efeitos negativos na adesão bem como em propriedades mecânicas como a resistência à tração[15].

Pela expressão (3.3) para se obter altas taxas de iniciação deve-se usar alta concentração de espécies absorventes [S], espécies absorventes com alta absortividade molar e boa eficiência de produção de radical e ainda fontes de alta intensidade de luz com frequência que sejam absorvidas por S.

### 3.4.2. POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA

A polimerização fotoiniciada pode ser dividida em três etatas: iniciação, propagação e terminação, como descrito por Kinstle[16].

Na etapa de iniciação o fotoiniciador absorve a radiação UV,

passa para o estado eletrônico excitado FI*, em seguida sofre cisão intramolecular produzindo radicais livres que reagem com o monômero formando radicais primários FM· + IM·.

$$FI \xrightarrow{h\nu} FI^* \qquad (3.4.a)$$

$$FI^* \longrightarrow F\cdot + I\cdot \qquad (3.4.b)$$

$$F\cdot + M \longrightarrow FM\cdot \qquad (3.5.a)$$

$$I\cdot + M \longrightarrow IM\cdot \qquad (3.5.b)$$

Na propagação inúmeras moléculas de monômeros se adicionam à cadeia em crescimento formando o polimero.

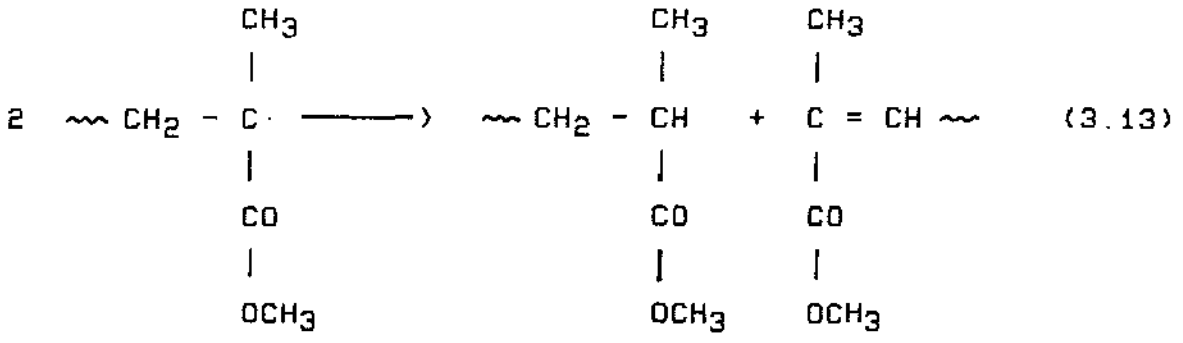
$$FM\cdot + nM\cdot \longrightarrow F(M)_nM\cdot \qquad (3.6)$$

A terminação pode ocorrer de várias maneiras:

$$F(M)_nM\cdot + \begin{cases} \xrightarrow{F\cdot} F(M)_{n+1}F & (3.7) \\ \xrightarrow{FM\cdot} F(M)_{n+2}F & (3.8) \\ \xrightarrow{F(M)mM\cdot} F(M)_{n+m+2}F & (3.9) \\ \xrightarrow{F(M)mM\cdot} F(M)nMH + F(M)_m{=}M \text{ ou } F(M)_n{=}M + F(M)mMH & (3.10) \\ \xrightarrow{TrH} F(M)nMH + Tr\cdot & (3.11) \\ \xrightarrow{O_2} F(M)n+1\ OO\cdot & (3.12) \end{cases}$$

As reações (3.7), (3.8) e (3.9) são reações de combinação, sendo que nos dois primeiros casos a terminação envolve a combinação com radicais de baixo peso molecular formados na iniciação, e na reação (3.9) o peso molecular do polímero é a soma dos pesos moleculares das cadeias em crescimento.

Na reação (3.10) o final reativo de uma cadeia em crescimento extrai um átomo de H de um sítio reativo vizinho, produzindo um final de cadeia saturado inativo. Este processo é denominado desproporcionamento e ocorre principalmente com cadeias em crescimento que possuem três grupos ligados ao sítio reativo, por exemplo:



(3.13)

A tendência ao desproporcionamento é reduzida com o abaixamento da temperatura, assim na polimerização por radiação (que ocorre a baixas temperaturas) a reação de combinação é favorecida, consequentemente o polímero formado tem peso molecular mais alto.

Na reação (3.11) um átomo de H é extraído de um agente transferidor TrH, produzindo um final de cadeia saturado inativo e um radical Tr· que inicia o crescimento de outra cadeia.

O oxigênio pode reagir com a cadeia em crescimento, formando radicais peróxi, de baixa reatividade, o que inibe a polimerização. Como resultado o peso molecular do polímero é reduzido.

De acordo com Huemmer[10], com a hipótese de estado estacio-

nário aplicada às reações de radical livre que ocorrem nos revestimentos curáveis com UV, a taxa de polimerização total pode ser expressa pela equação:

$$R_p = \left(\frac{R_i}{K_t}\right)^{1/2} K_p[M] \qquad (3.14)$$

onde

$R_p$ = taxa total de polimerização

$R_i$ = taxa de iniciação

$K_p$ = constante da taxa de propagação

$K_t$ = constante da taxa de terminação

$[M]$ = concentração da funcionalidade (insaturações) do sistema

Da equação (3.14) verifica-se que quanto maior a funcionalidade do monômero, ou maior o número de substituintes reativos no polímero (oligômero) maior será a resposta a cura por UV do sistema.

No entanto deve-se considerar que para os revestimentos curáveis com UV, as condições de estado não estacionário se aproximam mais do que ocorre na realidade, pois os monômeros multifuncionais e o polímero (oligômero) autoaceleram o sistema.

A conversão necessária para produzir gel em sistemas multifuncionais foi descrita por Stahel[18], como se segue:

$$\theta_c = [\gamma \cdot \sigma \cdot Y_w]^{-1} \qquad (3.15)$$

onde

$\theta_c$ = conversão necessária para produzir gel.

$\gamma$ = produto das reatividades relativas das unidades multifuncionais e grupos pendentes.

$\sigma$ = fração das moléculas que são multifuncionais

$Y_w$ = grau de polimerização médio

Pela equação acima pode-se verificar a importância da multifuncionalidade, pois esta é responsável pela produção de gel à baixas conversões, permitindo que o filme se forme rapidamente e produzindo revestimentos altamente reticulados mesmo na presença de ar.

### 3.4.3. FONTES DE RADIAÇÃO UV

Uma fonte de radiação deve converter energia elétrica em emissões de energia luminosa com comprimento de onda adequado para as reações fotoquímicas, sendo que a escolha da fonte deve obedecer a seguinte regra: o espectro de emissão da fonte deve coincidir com o espectro de absorção das espécies que vão ser excitadas para que o processo seja o mais efetivo possível.

O sistema mais comum de converter energia elétrica em radiação ultravioleta são as lâmpadas de arco de mercúrio[7,19].

Estas lâmpadas são classificadas de acordo com a pressão interna, em baixa ($1,3 \times 10^{-6}$ atm), média (1-2 atm) e alta pressão ( > 2 atm).

A principal fonte de radiação UV utilizada no processamento de revestimentos fotocuráveis são as lâmpadas de mercúrio de média pressão, estas necessitam refrigeração e apresentam fortes emissões em 365/366 nm, que são muito importantes no processo de cura por UV, já que muitos sistemas fotoiniciadores absorvem fortemente nesta região[12].

A figura 3.2. mostra a distribuição espectral de uma lâmpada de 80w/cm (média pressão).

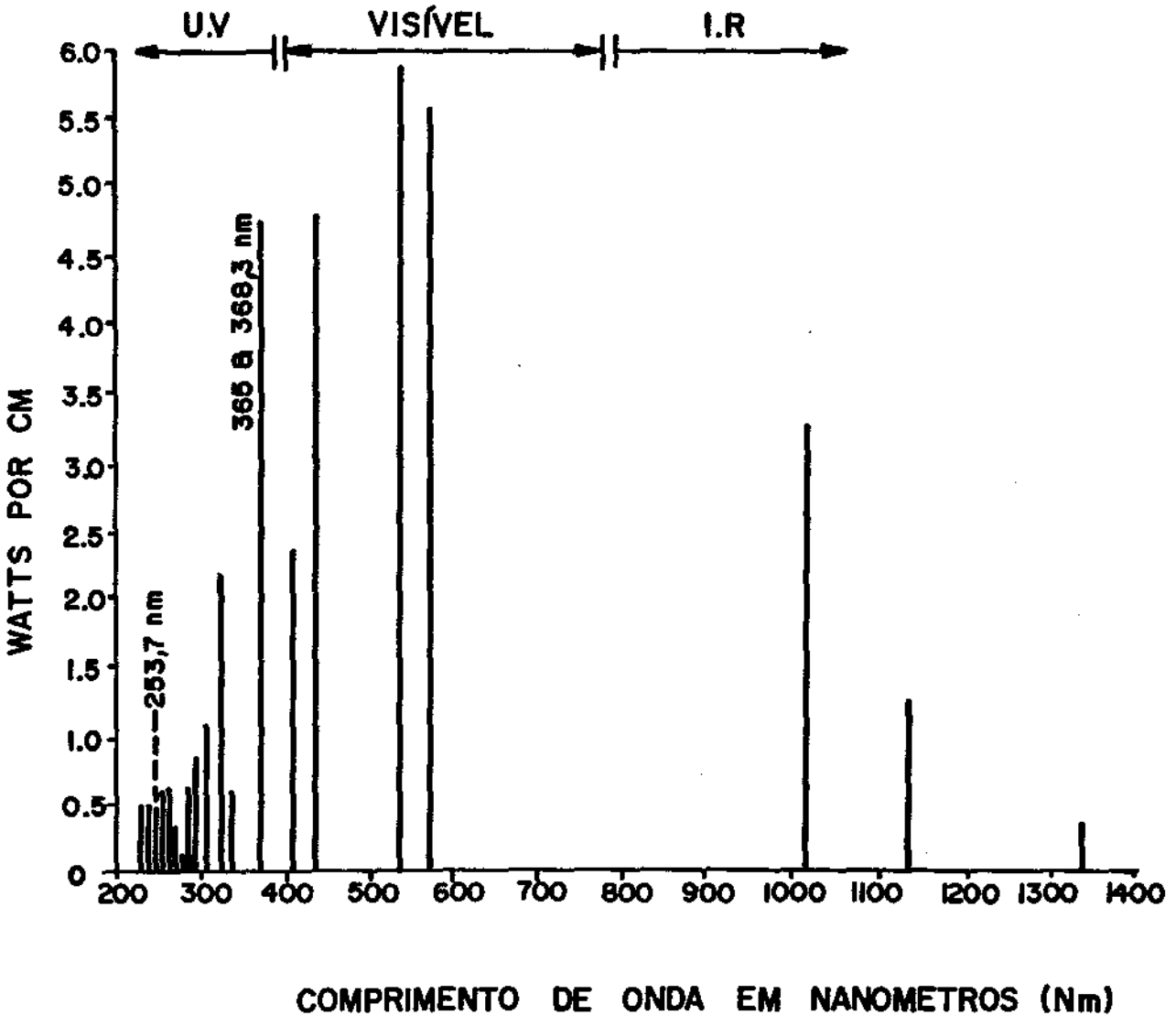



FIGURA 3.2 - DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DE UMA LÂMPADA DE 80 WATTS/CM[12].

### 3.4.4. TIPOS DE FOTOINICIADORES

Algumas propriedades como eficiência de cura na superfície e através do filme, amarelecimento, adesão, rigidez, resistência a abrasão, durabilidade e estabilidade de armazenamento dependem diretamente da escolha correta e da concentração do fotoiniciador[20].

Neste trabalho comentaremos brevemente os mecanismos pelos quais alguns tipos de compostos se decompõe para produzir radica-

is livres.

A maioria dos fotoiniciadores estudados para iniciar o processo de polimerização via radical livre são cetonas aromáticas ou cetonas aromáticas alifáticas, já que estes compostos absorvem na faixa de 250 a 450 nm (pré-requisito energético para iniciar um processo fotoquímico)[8].

De acordo com Holman[12], Pappas[15] e Vesley[21] estes fotoiniciadores podem ser agrupados em duas categorias:

a) aqueles em que os radicais primários são gerados pela cisão homolítica de uma ligação dentro da molécula (Tipo A).
b) aqueles em que um radical hidrogênio é extraído de um doador adequado com a formação de 1 par de radicais, processo bimolecular (Tipo B).

a. TIPO A: FOTOINICIAÇÃO COM CISÃO INTRAMOLECULAR

Como citado anteriormente, nesta categoria os radicais primários são gerados pela quebra de uma ligação dentro da molécula.

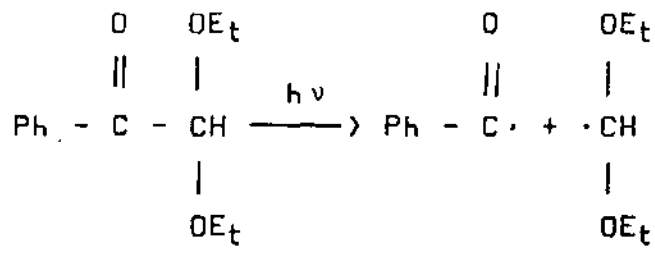
Existe um grande número de compostos neste grupo, a maioria dos quais são derivados da acetofenona (Ph-CO-$CH_3$), onde Ph se refere ao radical fenil.

A natureza dos substituintes do carbono metílico tem grande influência nos mecanismos de fragmentação,no tipo de radical formado e consequentemente na eficiência do fotoiniciador.

As reações de fragmentação podem ser subdivididas em duas categorias: Norrish I e Norrish II.

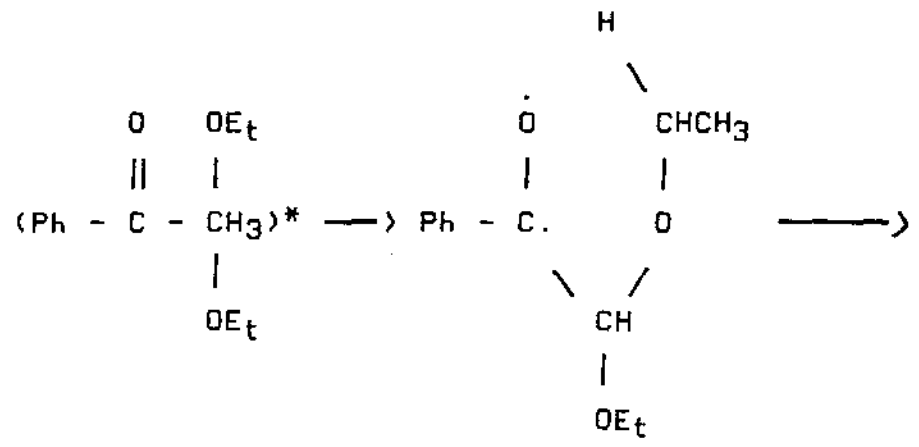
O composto utilizado como exemplo é o DEAP (dietóxi-acetofenona), que se decompõe pelos dois tipos de mecanismos; estas reações podem ser esquematizadas como se segue:

Norrish I: cisão intramolecular

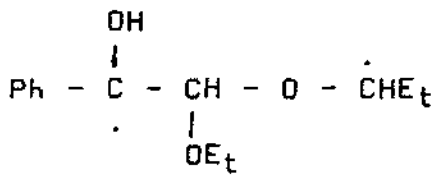


(3.16)

Norrish II: O estado intermediário ativo sofre um rearranjo eletrônico intramolecular produzindo um biradical.



(3.17)

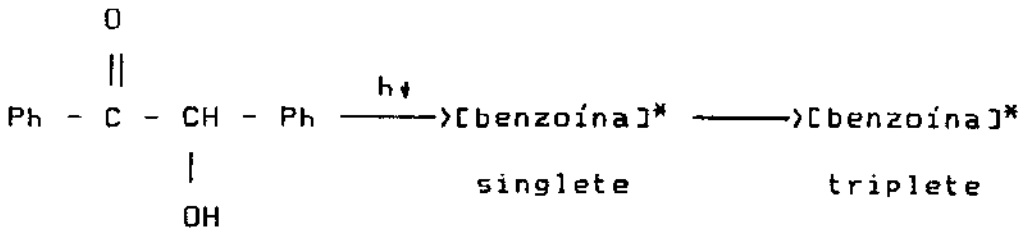


A seguir estão listadas algumas características de alguns fotoiniciadores do Tipo A.

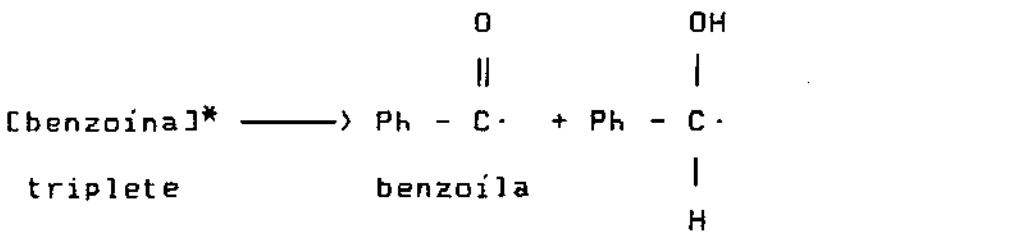
a.1. <u>BENZOÍNA E SEUS DERIVADOS</u>

A benzoína e seus éteres substituídos estão entre os primeiros compostos a serem utilizados como fotoiniciadores. Estes compostos se decompõe e formam um radical benzoíla ("benzoyl") e um radical benzil éter ("benzyl ether").

O mecanismo tem sido extensivamente estudado e acredita-se que envolva a fissão homolítica da ligação sigma carbono-carbono que é adjacente ao grupo carbonila[12].



benzoína



benzil éter

Os dois radicais formados iniciam a polimerização, entretanto o radical benzoíla geralmente é o responsável por grande parte das reações que iniciam a polimerização, enquanto que o benzil éter tipicamente dimeriza[21].

Os radicais podem iniciar a polimerização pela sua adição a um sítio reativo insaturado no prepolímero ou no monômero,ou ainda extrair um próton lábil de alguma outra molécula presente no sistema.

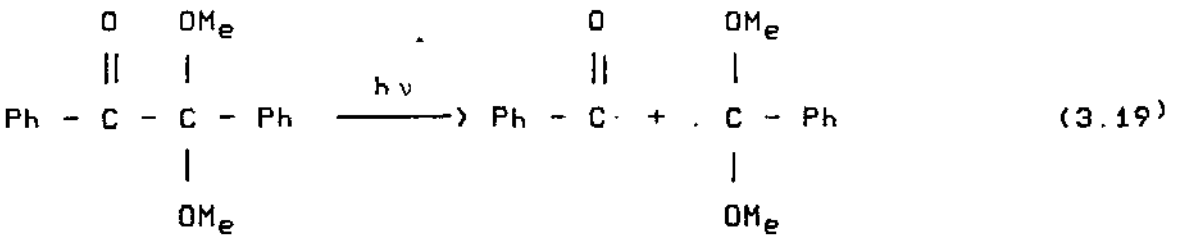
A reatividade dos éteres de benzoína dependem do grupo éter substituinte. Infelizmente a benzoína e os éteres de benzoína são instáveis na presença de alguns monômeros e pigmentos, resultando na polimerização prematura dos monômeros estocados ao abrigo da luz. Este comportamento foi atribuído à presença de um átomo de hidrogênio benzílico que pode ser extraído por um radical peróxido por exemplo. Esta limitação deu origem a uma geração de fotoiniciadores que não possuem o átomo de hidrogênio benzílico[12,15,20].

a.2. <u>α,α- R - α - fenilacetofenona</u> onde R=$OM_e$, $OE_t$, $OB_u$ ("Benzil Ketal").

Esta classe surgiu com a substituição do átomo de hidrogênio benzílico auto oxidável dos éteres de benzoína por um grupo métoxi, o que resultou numa melhora da estabilidade deste composto na presença do monômero[20,22].

Estes fotoiniciadores possuem a seguinte fórmula geral:

Comercialmente o mais importante é o "benzil dimethyl ketal", BDK (Irgacure 651 ou α,α - dimetóxi - α - fenilacetofenona). Esta espécie quando irradiada sofre fragmentação do tipo Norrish I com a formação de um radical benzoíla e um radical benzil ("benzyl") substituído.



O radical benzil substituído se rearranja em um radical metil altamente reativo e uma molécula estável de benzoato de metila. Os radicais metil são espécies iniciadoras altamente desejáveis pois além de não serem seletivos, seu volume reduzido resulta em alta difusibilidade em formulações mais viscosas ou durante os últimos estágios da polimerização[8,20].

O BDK é um sólido cristalino com baixo ponto de fusão(62-66°C), possui leve odor e é praticamente incolor. Sua alta solu-

bilidade em quase todos os monômeros e sua baixa toxicidade ($LD_{50}$ = 6000 mg/Kg) torna seu uso simples e generalizado. Além disso, sua alta reatividade em vários sistemas, inclusive nos sistemas acrílicos, associada à sua alta estabilidade térmica (ver tabela 3.2), permite que formulações contendo o fotoiniciador sejam estocadas por longos períodos de tempo ao abrigo da luz, sendo indicado para sistemas transparentes contendo oligômeros ou polímeros de diversas naturezas, que possuem duplas ligações do tipo acrílico para aplicações em fibras ópticas, tintas, papel e plásticos[8].

| FOTOINICIADOR | EPÓXI-ACRILATO | POLIÉSTER ESTIRENO |
|---|---|---|
| nenhum | > 40 | 35 |
| "benzil dimethyl ketal" | > 40 | 35 |
| isopropil éter de benzoína | 3 | 14 |
| isobutil éter de benzoína | 1 | 25 |
| benzofenona + amina alquila | 1 | - |

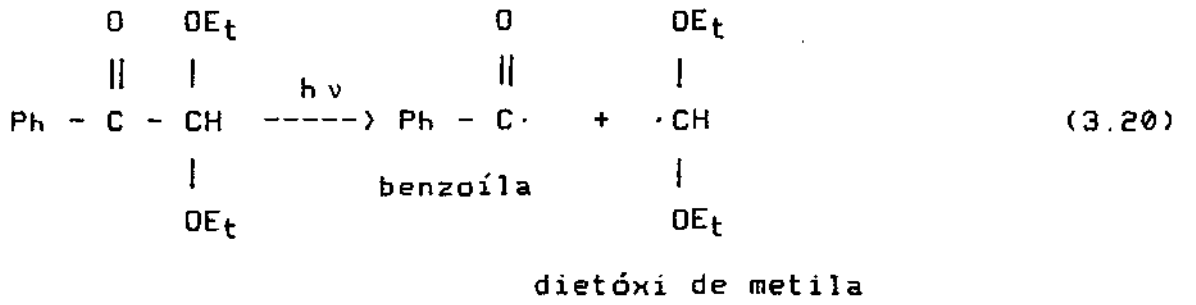
TABELA 3.2 - ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO ACELERADA (DIAS SEM GELIFICAR À 60°C)[20]

a.3. <u>DERIVADOS DA ACETOFENONA</u>

A acetofenona é insuficientemente reativa para o uso na tecnologia de fotocura, embora alguns derivados dos halogenados tenham sido usados comercialmente. Um exemplo é o α, α dicloroace-

tofenona[12].

O composto mais importante desta classe é o DEAP (dietóxi-acetofenona), que se decompõe como mencionado anteriormente, pelos dois tipos de mecanismos (Norrish I e Norrish II), sendo que o principal mecanismo é do tipo Norrish I.

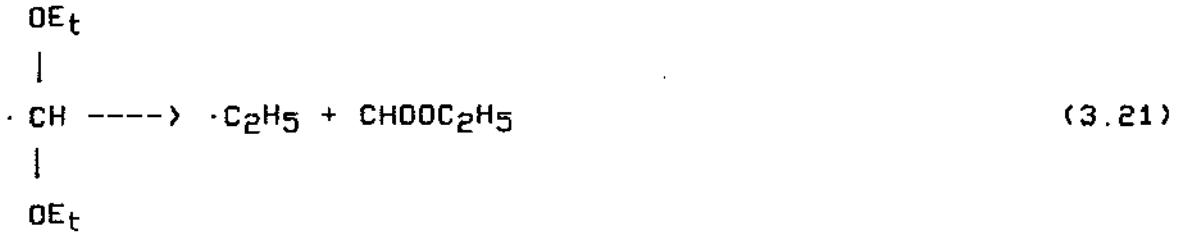


(3.20)

benzoíla

dietóxi de metila

O radical dietóxi de metila é muito instável e rapidamente se fragmenta.

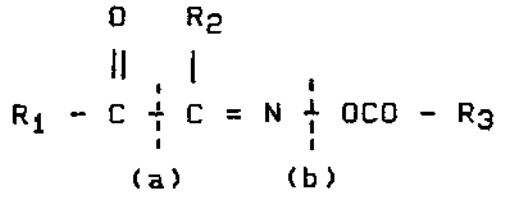


(3.21)

O DEAP é um líquido,se dissolve facilmente e geralmente produz revestimentos transparentes[21].

a.4 <u>"OXIMINOKETONES"</u>

A fotoquímica destes produtos de fórmula geral:



(a) (b)

tem sido estudada, tendo sido proposto por Pappas[15] que o mecanismo de fragmentação ocorre pela cisão da ligação C - C (a), ou

pela quebra da ligação N - O (b), dependendo da natureza do substituinte $R_3$.

O cromóforo "oximinoketone" aumenta a absortividade na região espectral perto do UV comparativamente ao cromóforo acetofenona, entretanto a ligação relativamente fraca N - O reduz sua estabilidade térmica e consequentemente sua estabilidade de estocagem na presença de monômeros reativos.

b. TIPO B: FOTOINICIAÇÃO COM EXTRAÇÃO INTERMOLECULAR DE H

Os fotoiniciadores do Tipo B são compostos que geram radicais através de uma reação bimolecular geralmente com moléculas doadoras de H.

A necessidade de ocorrer uma reação bimolecular para gerar espécies ativas sugere que a eficiência de formação do radical deve diminuir com o aumento da viscosidade. Ao contrário dos fotoiniciadores do tipo A que sofrem uma eficiente dissociação unimolecular e são menos sensíveis ao aumento da viscosidade[15].

Para que a produção de radicais livres iniciadores seja eficiente, a reação bimolecular de extração do H deve competir com processos não efetivos como a desativação do estado excitado, e a reação bimolecular de "quenching" com os monômeros ou com o oxigênio. Esta última pode ser exemplificada pelo seguinte processo[12,20].

$$FI \xrightarrow{h\upsilon} \underset{\text{singlete}}{FI^*} \longrightarrow \underset{\text{triplete}}{FI^*} \qquad (3.22)$$

$$\underset{\text{triplete}}{FI^*} + \underset{\text{triplete}}{O_2^*} \longrightarrow FI + \underset{\text{singlete}}{O_2^*} \qquad (3.23)$$

FI = molécula de fotoiniciador

O estado singlete do oxigênio é instável e rapidamente se converte no estado triplete.

A facilidade de extração do H depende do estado excitado reativo do fotoiniciador, incluindo sua energia de excitação, na tureza do orbital, assim como da molécula doadora de H.

Os compostos reativos doadores de H são aqueles que possuem o H mais facilmente extraível na posição α com relação ao oxigênio, como nos éteres ($R_2CH - OR$) ou em relação ao nitrogênio como nas aminas terciárias ($R_2CH - NR_2$), ou diretamente ligado ao enxofre, como nos tióis (RSH).

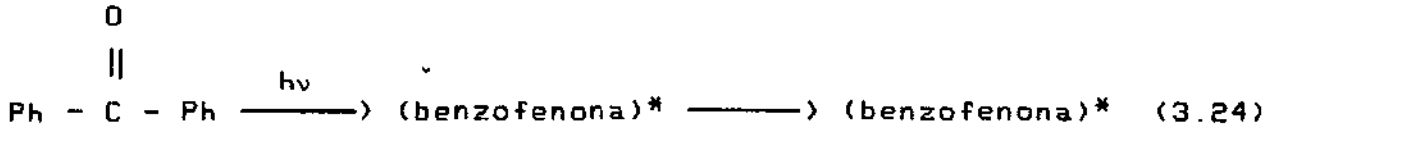
Estes fotoiniciadores no estado excitado são muito mais reativos com as aminas terciárias do que com éteres ou tióis em 2 ou 3 ordens de magnitude. Esta alta reatividade é atribuída à rápida formação de um complexo no estado excitado ("exiplex") estabilizado por transferência de carga da amina rica em elétrons para o fotoiniciador deficiente em elétrons[15].

Por outro lado, a taxa de polimerização é mais lenta, o filme se torna amarelado em condições de fotoxidação e as misturas polimerizáveis são algumas vezes insuficientemente estáveis durante a estocagem.

b.1. <u>BENZOFENONA</u>

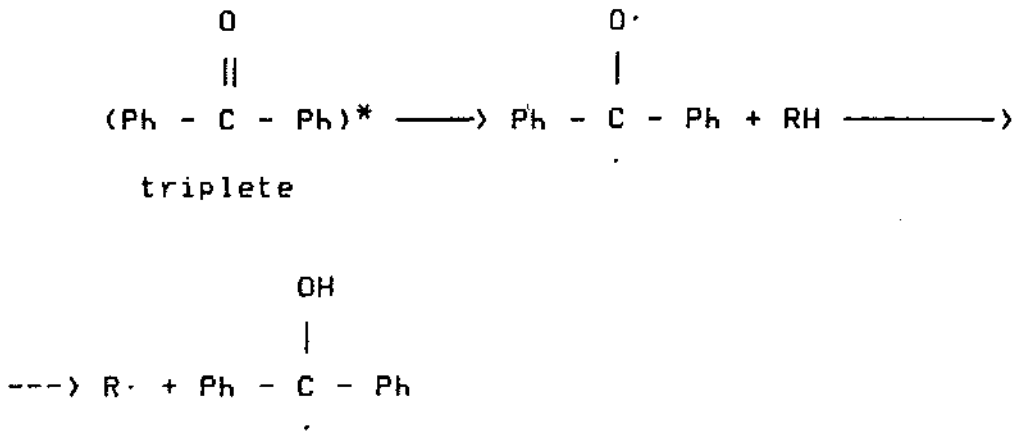
A fotoredução da benzofenona é foco de muitos estudos e serve de modelo para todos os iniciadores do tipo cetona aromática. Na prática a benzofenona necessita de uma fonte doadora de hidrogênio para se tornar um fotoiniciador efetivo[12].

A reação fotoquímica pode ser esquematizada da seguinte forma:




(3.24)

A benzofenona no estado triplete pode extrair um hidrogênio de uma molécula doadora adjacente, produzindo um radical hidroxi-benzofenona.

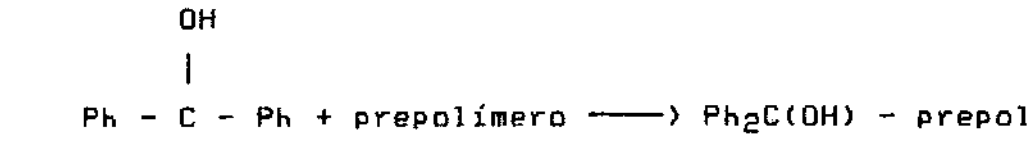


(3.25)

A iniciação pode ocorrer através das seguintes reações:

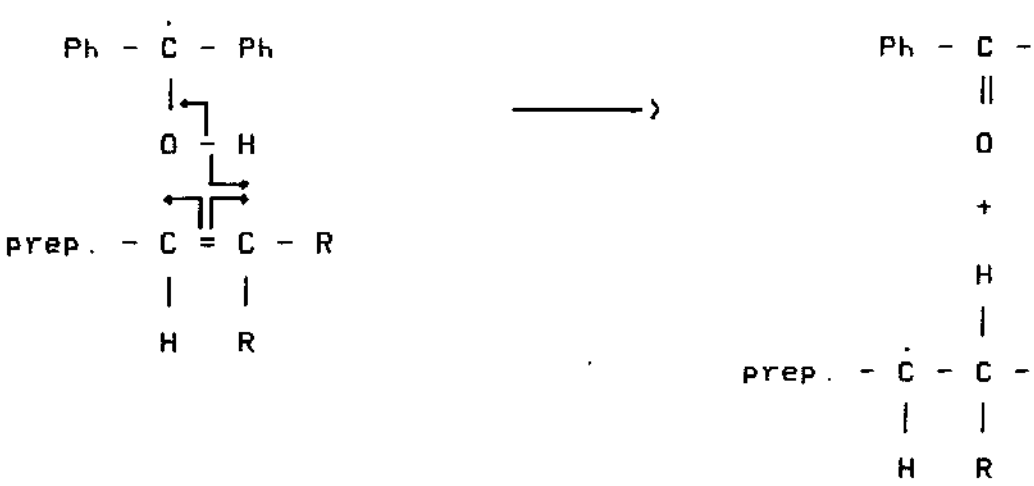


(3.26)



(3.27)

ou ainda



(3.28)

Para o caso em que RH é uma amina terciária o mecanismo ocorre através de uma interação entre a benzofenona no estado triplete e a amina no estado fundamental, com a formação de um "exciplex" seguido da transferência de um átomo de hidrogênio for-

mando um radical amina e um radical benzohidrila ("benzohydril").

Os radicais α - amina reagem preferencialmente com o oxigênio resultando na formação de radicais peróxidos. Estes radicais peróxidos reagem numa segunda etapa por extração de H com uma segunda molécula de amina resultando na formação de um hidroperóxido e um novo radical livre α - amina. Estas reações se sucedem resultando num eficiente consumo de oxigênio.

Assim Gatechair[20] conclui que o sinergismo entre a benzofenona e várias aminas alquilas superam consideravelmente a inibição pelo oxigênio. Entretanto a adição destes compostos aminos reduzem a estabilidade de armazenamento como pode ser visto na tabela 3.2.

b.2. "MICHLER'S KETONE"(MK)

Este produto apesar de algumas reservas com relação à sua toxidez tem sido extensivamente utilizado em revestimentos com pigmentos e tintas curáveis com UV(12,21).

Como ele contém tanto o grupo cromóforo benzofenona como o amina, o estado triplete pode interagir com um dos grupos metil da outra molécula de MK para formar espécies iniciadoras. Além disso quando combinado com pequenas quantidades de benzofenona apresenta um acréscimo na sua eficiência como fotoiniciador.

c. TIPO A + B:COMBINAÇÃO DE FOTOINICIADORES DO TIPO A E DO TIPO B

Pappas(15) estudou a combinação de fotoiniciadores do tipo A ($FI_A$) e do tipo B ($FI_B$) visando reduzir a inibição causada pelo oxigênio.

O esquema abaixo representa uma boa aproximação para o efeito de sinergismo verificado na redução da inibição pelo oxigênio.

$$FI_A \xrightarrow{h\nu} R\cdot \qquad (3.29)$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot \qquad (3.30)$$

$$RO_2\cdot + P-H \longrightarrow RO_2H + P\cdot \qquad (3.31)$$

$$FI_B \xrightarrow{h\nu} FI_B^* \qquad (3.32)$$

$$FI_B^*RO_2H \longrightarrow FI_B + RO\cdot + OH\cdot \qquad (3.33)$$

$$RO\cdot + \text{monômero} \longrightarrow \text{polímero} \qquad (3.34)$$

$$OH\cdot + \text{monômero} \longrightarrow \text{polímero} \qquad (3.34a)$$

A cisão do fotoiniciador $FI_A$ produz radicais que reagem com oxigênio produzindo radicais peróxi, que são iniciadores relativamente fracos para iniciar a polimerização em acrilatos. Estes radicais no entanto podem extrair um átomo de H de monômeros/oligômeros resultando na regeneração de radicais. Esta reação contribui para o esgotamento de oxigênio e formação de hidroperóxidos.

O esgotamento de $O_2$ aumenta o tempo de vida do estado $FI_B^*$ e com isso sua eficiência como agente transferidor de energia para a decomposição do radical $RO_2H$ em radicais alcóxi e hidróxi que são iniciadores efetivos na polimerização de acrilatos, ao contrário dos radicais peróxidos.

Assim o processo global utilizando $FI_A$ e $FI_B$ resulta em efeito positivo do oxigênio para produzir radicais iniciadores.

## 3.5. CONCEITOS BÁSICOS RELATIVOS AO ESTUDO DA ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO ("SHELF LIFE") DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

É bem conhecido que a adição de certas substâncias inibem a

polimerização iniciada por radical livre.

Estas substâncias são de grande importância tecnológica já que sem elas seria impossível a produção e estocagem de monômeros e compostos tipo "um componente" em escala industrial. Elas são classificadas de acordo com sua ação em inibidores e retardantes[23].

Um inibidor é uma substância que reage com os radicais produzindo espécies não radicais ou mesmo radicais de baixa reatidade incapazes de reiniciar o processo de polimerização. Ele impede a polimerização totalmente até que seja consumido.

Um retardante diminui a taxa de polimerização sem contudo inibi-la totalmente[17,24,25,26,27].

O gráfico abaixo ilustra estes efeitos[23]:

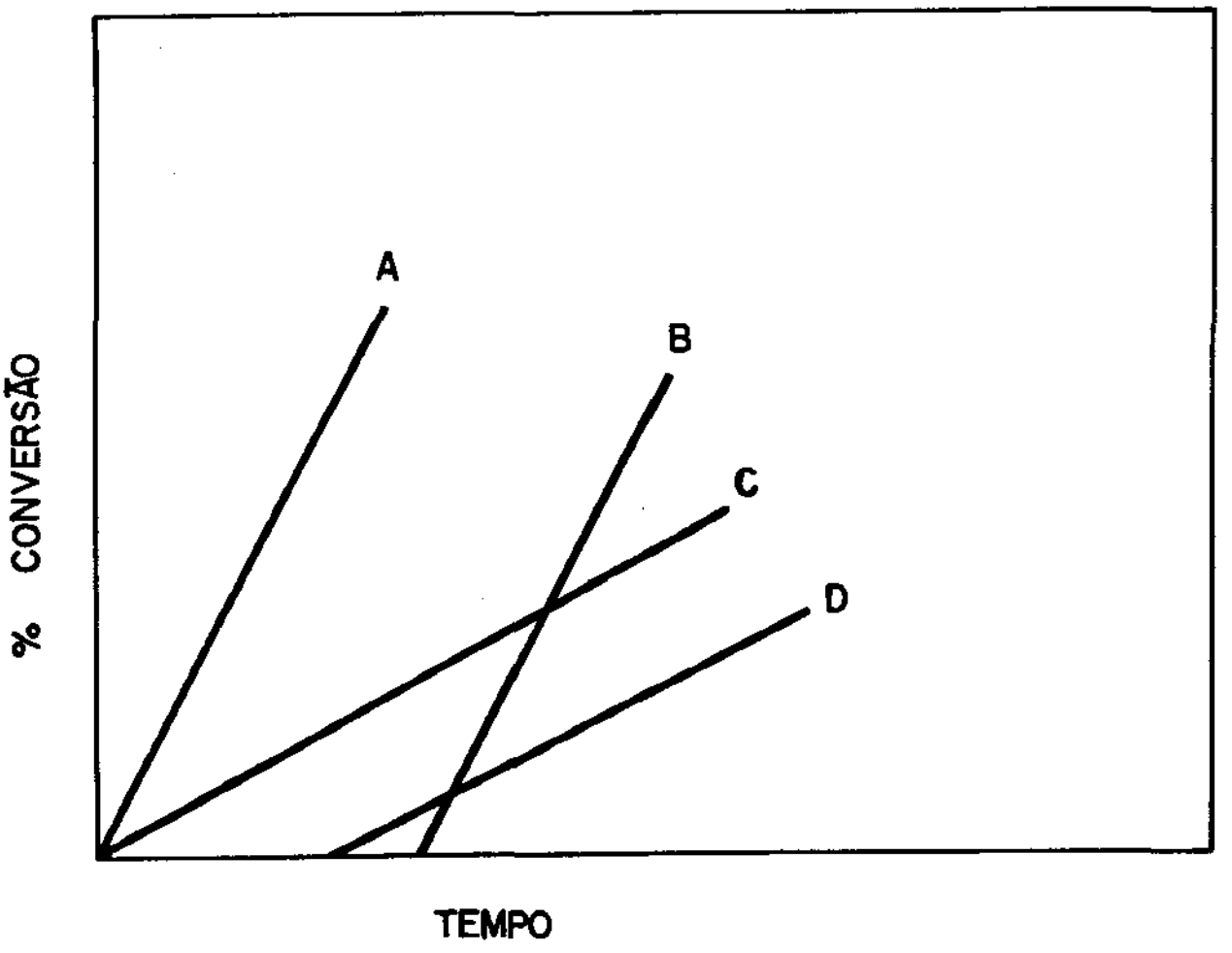



FIGURA 3.3 - DEPENDÊNCIA DA TAXA DE POLIMERIZAÇÃO COM A ADIÇÃO DE INIBIDOR E RETARDANTE.

Na curva A temos uma polimerização normal, na curva B temos uma inibição ideal onde após o período de indução (onde ocorre o consumo do inibidor a polimerização prossegue com a mesma taxa). Na curva C ocorre um retardamento, ou seja, a polimerização prossegue numa taxa mais lenta, e finalmente a curva D indica uma inibição com um período de indução bem definido seguido de um retardamento, pois a polimerização prossegue numa taxa mais lenta.

### 3.5.1. TIPOS DE INIBIDORES

As classes de compostos mais utilizados como inibidores de polimerização são as quinonas , os nitroaromáticos, os fenóis substituídos e as arilaminas.

As quinonas e nitroaromáticos formam radicais estáveis por reações de adição. Os radicais podem se ligar ao átomo de oxigênio ou a um átomo de carbono do anel benzênico.

Os fenóis substituídos e as arilaminas formam radicais estáveis por reações de extração. Estes compostos são amplamente utilizados como inibidores da reação de autoxidação (reação do radical de cadeia com o oxigênio) por esta razão são denominados antioxidantes.

Encontram-se na literatura[12,28,29,30] algumas substâncias que são amplamente utilizadas como inibidores de polimerização, entre eles podemos citar: hidroquinona, para-metóxi-fenol (mono metil éter de hidroquinona), fenotiazina, terc-butil-catecol,benzoquinona, antraquinona e 2,6 - diterc-butil-metil-fenol.

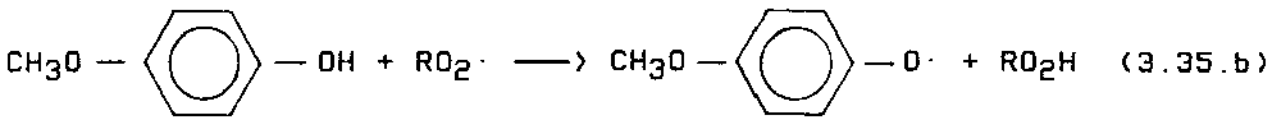
Neste trabalho foram utilizados dois inibidores da classe dos fenóis, o para-metóxi-fenol e o terc-butil-catecol, e uma arilamina, a fenotiazina (ou tiodifenilamina), baseado no critério de disponibilidade, utilização industrial e atividade.

## 3.5.2. MECANISMO DE INIBIÇÃO

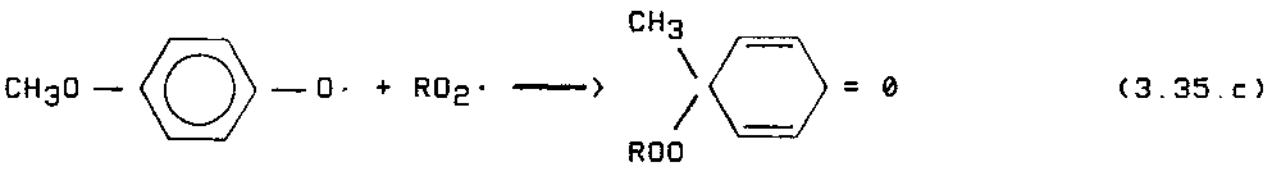
O mecanismo de inibição mais aceito ao se utilizar compostos do tipo fenol ou arilaminas consiste de duas etapas. A primeira delas é uma reação de extração de um átomo de hidrogênio fenólico seguido de uma reação de combinação entre o radical de inibidor formado e outro radical de cadeia[17].

Estas etapas podem ser ilustradas para o caso do ácido acrílico inibido com o para-metóxi-fenol, com a participação do oxigênio como se segue[28]:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot \qquad (3.35.a)$$




(3.35.b)




(3.35.c)

onde R = ~~$CH_2$ - CH
|
COOH

Sabe-se que existe um efeito de sinergismo entre o oxigênio e os fenóis[28,29].

Caldwell[31] no estudo da ação dos fenóis na inibição da polimerização do metil metacrilato iniciado por azobisisobutironitrila (AIBN) concluiu que a adição dos fenóis evita que o oxigênio seja consumido rapidamente, aumentanto significativamente o período de indução.

Este aumento ocorre porque uma cadeia carregando um radical peróxido reage com um fenol para produzir um novo radical, que

irá terminar outra cadeia oxidada, assim duas cadeias cinéticas foram interrompidas que poderiam ter reagido com muitas outras moléculas de oxigênio.

Neste estudo foi determinado que o papel dos fenóis na inibição ou processo de estabilização é simplesmente o de prevenir que o oxigênio se esgote muito rapidamente, mantendo a concentração deste num nível razoavelmente alto para causar a inibição por um tempo maior.

## 3.6. ESTUDO DA ESTABILIDADE DE SISTEMAS FOTOCURÁVEIS APLICAVÉIS À FIBRAS ÓPTICAS.

Como mencionado anteriormente o estudo da estabilização é de grande importância tecnológica, pois sem uma inibição adequada seria impossível produzir compostos fotocuráveis tipo "um componente" em escala industrial.

Entre os métodos mais utilizados para avaliação da estabilidade de armazenamento destes compostos podemos citar: observação visual do aparecimento de gel[5,6,10] e o acompanhamento da reação de polimerização por calorimetria diferencial de varredura[38].

Considerando ainda que a adição não criteriosa de inibidores pode afetar o comportamento de cura destes materiais muitos autores sugerem a espectroscopia de infravermelho como um método adequado para o acompanhamento deste comportamento.

### 3.6.1. ACOMPANHAMENTO DA VARIAÇÃO DE VISCOSIDADE POR OBSERVAÇÃO VISUAL (APARECIMENTO DE GEL).

A medição da viscosidade do composto em intervalos regula-

res é um dos métodos usualmente aceitos para se acompanhar a "shelf life" dos materiais fotocuráveis.

Um método prático para estimativa da estabilidade à 25°C é sugerida pela "Society of Plastics Industries" (SPI) nos termos descritos a seguir[32].

A amostra (oligômero ou composto) é acondicionada em ampola de vidro selada, com atmosfera de $N_2$ e colocada em estufa à 93°C.

O tempo para que sejam observadas alterações na viscosidade é relacionado com o tempo sem formação de gel na temperatura ambiente (cada 5 horas à 93°C equivalem à 3 meses à 25°C).

A amostra é verificada a cada 30 minutos ou uma hora e a alteração na viscosidade é considerada como a formação de gota residual no fundo da ampola durante um giro sobre seu próprio eixo. é conveniente que a ampola seja totalmente protegida contra luz (cor âmbar e papel alumínio).

Huemmer[10] considerou que um método conveniente para se obter um índice de estabilidade consiste em se verificar diariamente se houve ou não formação de gel na formulação contida num recipiente completamente cheio e selado, estocado à 50°C. Se a amostra não apresentar gelificação nestas condições, por pelo menos 10 dias, pode-se considerar um índice de estabilidade aceitável.

Ainda neste trabalho considera-se que para sistemas curáveis com UV espera-se uma "shelf life" de pelo menos 1 ano.

Sherman[5] considerando que a estabilidade de armazenamento e o comportamento de cura estão entre as muitas variáveis que devem ser otimizadas no desenvolvimento de revestimentos baseados em acrilatos curáveis com UV, realizou estudos para determinar os efeitos de inibidores nestas duas propriedades, quando usados em conjunto com fotoiniciadores.

As formulações estudadas eram compostas de oligômeros epóxi e uretano acrilatos, monômeros acrilatos (misturados ou não) e diferentes tipos de fotoiniciadores.

O teste de estabilidade de armazenamento foi realizado colocando-se os frascos cheios contendo a formulação à 63°C. Estas amostras eram observadas diariamente até mostrar sinais visíveis de polimerização através do aparecimento de gel.

Observou-se que sistemas altamente reativos apresentavam estabilidade muito baixa, que o tipo de fotoiniciador tem influência neste comportamento, e que a adição de inibidores pode não afetar a taxa de cura e melhorar significativamente a estabilidade de armazenamento dos compostos fotocuráveis.

Outro método - norma ASTM D4144[6] de observação visual de aparecimento de gel consiste de verificar a mobilidade de uma esfera num recipiente contendo a formulação em estudo (o frasco não deve estar cheio), quando este é inclinado num ângulo de 30°. Este teste foi realizado em duas temperaturas diferentes e registrou-se o número de dias até que a esfera não mais se movimentasse.

### 3.6.2. ANÁLISE TÉRMICA APLICADA AO ACOMPANHAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

A calorimetria diferencial de varredura é uma das técnicas de análise térmica que tem sido muito utilizada no estudo e caracterização da cinética de polimerização de compostos termofixos.

Quando um material sofre uma mudança no seu estado físico,ou reage quimicamente; calor é liberado ou absorvido pela amostra.

Assim os calorímetros diferenciais de varredura (DSC) deter-

minam a entalpia destes processos físicos ou químicos medindo o fluxo de calor necessário para manter a amostra que está sendo analisada e um referencial inerte à mesma temperatura. Estes aparelhos varrem uma faixa de temperatura numa taxa de aquecimento predeterminada.

A curva produzida por um DSC (termograma) consiste de uma série de picos endotérmicos ou exotérmicos. A posição, forma e o número de picos fornece informações para a identificação qualitativa das substâncias, enquanto que a área dos picos são utilizadas para estimativas quantitativas do calor da reação[33,34,35,36].

Le[37] utilizando um DSC modificado estudou os efeitos de parâmetros como tipo e concentração de fotoiniciador, inibidor, fonte de radiação e temperatura na taxa e na extenção de cura da reação de fotopolimerização do trimetilpropano triacrilato e de duas formulações contendo poliéster uretano metacrilato.

Neste trabalho o $\Delta H$ medido foi usado como uma indicação relativa da extensão da cura. Em alguns casos a porcentagem de cura foi calculada utilizando o valor de $\Delta H$ medido e o valor teórico $\Delta H^{o}$(20,6 Kcal/mol) obtido na polimerização do lauril acrilato.

O tempo efetivo de cura representa o tempo de cura necessário para alcançar 95% do $\Delta H$ observado. Esta medida foi utilizada como indicação da taxa de cura.

O autor observou que uma taxa de cura muito rápida nem sempre é mais desejável, fontes de radiação de baixa intensidade resultam em baixa extensão e taxa de cura lenta, por outro lado quanto maior a temperatura de cura maior a extensão desta devido ao aumento da mobilidade dos reagentes. Esta temperatura é limitada pela volatilidade dos componentes de baixo peso molecular.

Observou-se ainda que a "performance" do fotoiniciador varia de acordo com a formulação. Este pode ser muito eficiente para determinado sistema e não se adequar a outro; além de existir uma estreita faixa de concentração que resulta numa maior extensão de cura.

Deste trabalho o autor[37] concluiu que a análise calorimétrica é uma das poucas técnicas analíticas que permite monitorar a fotopolimerização em tempo real e que o método além de ser rápido, preciso, sensível e utilizar pequena quantidade de amostra tem potencial para ser utilizado no acompanhamento da "shelf life" de uma formulação.

Shama[38] sugere o uso de viscosidade e técnicas calorimétricas (DSC) para a estimativa da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis.

De acordo com os autores, o procedimento comumente utilizado é a medida de viscosidade do composto em intervalos regulares quando estes estão armazenados em temperaturas elevadas, geralmente > 50°C. Esta técnica requer vários dias ou mesmo semanas para a obtenção de resultados significativos e podendo ser adequada para compostos com baixa estabilidade, mas muito demorada para compostos que permanecem estáveis por 6 meses ou mais.

Considerando que o aumento da viscosidade destes compostos pode ocorrer em recipientes fechados e opacos, os autores propuseram uma simulação deste processo utilizando um DSC.

Nos testes no trabalho acima mencionado[38], amostras de 6,0 mg (± 5%) foram submetidas a uma taxa de aquecimento suave (10°C/min.) e a temperatura do pico da exoterma de polimerização (T max.) comparada com os dados obtidos para viscosidade, foi usada para estimar a estabilidade destes compostos. Para evitar processos oxidativos os testes foram realizados em atmosfera de nitro-

nio.

Valores de T(máx.) acima de 230°C foram associados à compostos com excelente estabilidade (pequena ou nenhuma mudança na viscosidade para 6 meses à 25°C), T(máx.) menores que 200°C foram associadas à baixa estabilidade (aumento drástico na viscosidade) e para a faixa de temperatura entre 200° e 230°C os autores sugerem um estudo mais detalhado.

### 3.6.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO NA DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CURA DOS COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

O infravermelho é a porção do espectro eletromagnético que se estende desde o visível até a região de microondas.

O espectro eletromagnético pode ser medido através de sua frequência ou comprimento de onda.O comprimento de onda é expresso em micrômetros ( $\mu m = 10^{-6}$ m) variando entre 2,5 até 50,0 $\mu$m e o número de onda que é definido como o inverso do comprimento de onda é expresso em $cm^{-1}$ variando de 4000 a 200 $cm^{-1}$ para a região do infravermelho[39,40].

A radiação do infravermelho é absorvida e convertida pela molécula em energia vibracional. Este é um fenômeno quantizado, pois uma radiação de frequência determinada e característica é absorvida para uma determinada transição vibracional específica de cada molécula.

Esta absorção deveria ser observada como uma linha discreta, ao invés disso o que se vê são bandas de absorção de largura variável, pois juntamente com as mudanças vibracionais ocorrem mudanças rotacionais[41].

Os espectros de infravermelho são usados regularmente para facilitar a identificação de grupos funcionais, caracterizar novos compostos, identificar impurezas, além de ser comumente em-

pregado para estudar a dinâmica de uma reação química detectando o aparecimento ou desaparecimento de um determinado grupo[42].

A intensidade da banda de absorção pode ser expressa em transmitância ou absorbância. A transmitância (T) é a razão entre a energia radiante transmitida (P) e a radiação incidente ($P_0$), e a absorbância (A) é dada por log(1/T).

Encontram-se na literatura vários trabalhos que utilizam a espectroscopia de infravermelho no acompanhamento da reação de polimerização de compostos fotocuráveis.

Collins et allii[43] desenvolveram uma técnica que permite monitorar a reação de polimerização de compostos curáveis com UV em função do tempo de exposição.

Para o estudo foi utilizado o trimetil propano triacrilato (TMPTA) com 3% em peso de isobutil éter de benzoína.

O cálculo da insaturação residual após várias exposições à radiação UV foi desenvolvido a partir do desaparecimento da banda de absorção localizada em 1630 $cm^{-1}$. Os autores consideram esta banda mais adequada para o estudo por ser esta uma região livre de outras fontes de absorção, além do que o efeito de fundo ("background") estimado ser mais confiável.

Lee[44] acompanha também pela técnica de infravermelho o processo de cura de filmes sensíveis ao UV.

Neste estudo a composição é prensada entre duas janelas de NaCl, irradiada continuamente com UV e as mudanças na intensidade do grupo que está participando da reação de polimerização são registradas como função do tempo.

Conforme ocorre a polimerização a intensidade do pico correspondente à dupla ligação dos grupos acrilatos (localizada em 1630 $cm^{-1}$) diminui. Deste gráfico pode-se calcular o valor da taxa de reação da polimerização.

O autor conclui também que examinando esta curva era possível detectar porções distintas do processo de cura e estudar fatores que influenciam cada etapa tais como: período de inibição que precede a cura, a porção rápida e finalmente a terminação do processo de polimerização.

De Poortere[22] cita que a maneira mais objetiva de se determinar a extensão da polimerização nos filmes curáveis com UV é medir o grau de conversão das duplas ligações utilizando-se o infravermelho.

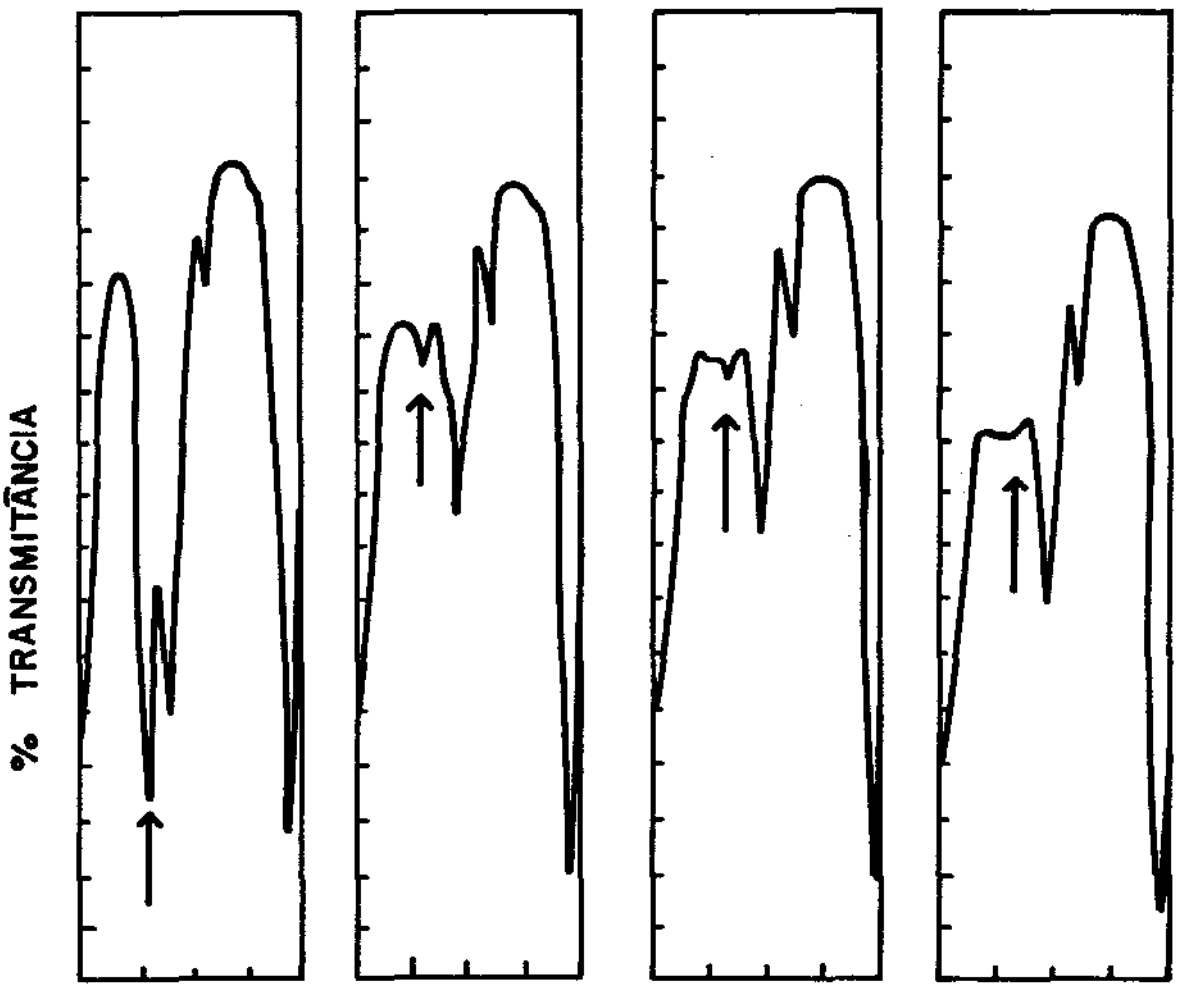
Neste trabalho o desaparecimento da banda em 804 $cm^{-1}$, frequência característica da ligação CH do grupo acrílico, foi acompanhado em função da dose de radiação UV incidente no filme.

Oosterhout[14] propôs a utilização da espectroscopia de infravermelho como um método adequado para se acompanhar a cura de filmes irradiados com UV.

Este estudo foi realizado utilizando-se uma formulação que contém 28 partes de resina epóxi, 72 partes de polietileno glicol diacrilato e 4 partes de BDK. O pico de absorção escolhido para se monitorar a cura foi o próximo de 1640 $cm^{-1}$, que corresponde à vibração da insaturação do grupo acrilato.

A figura 3.4 mostra a região de interesse do espectro de infravermelho do filme não curado e o espectro do filme após exposição à três diferentes doses de radiação UV.

Como pode ser visto, o pico de absorção devido às duplas ligações diminue com a exposição aos raios UV.




| TEMPO DE EXPOSIÇÃO | 0.00 s | 0.35 s | 1.55 s | 4.65 s |
|---|---|---|---|---|
| GRAU DE CURA | 0% | 96% | 97% | 98 % |

FIGURA 3.4 - CURVAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO PARA FILME COM DIFERENTES ESTÁGIOS DE CURA[14]

Anderson[45] através de um extensivo levantamento da litera-

tura escolheu algumas técnicas para avaliação da taxa de cura de revestimentos fotocuráveis, entre elas a espectroscopia de infra vermelho.

O método consiste em detectar a variação na banda localizada em 810 $cm^{-1}$ correspondente à vibração da insaturação do acrilato quando uma amostra da formulação colocada entre duas janelas de transmissão com um espaçador de 0,05 mm é irradiada com lâmpada de arco de mercúrio de alta pressão.

A área da banda de absorção em 810 $cm^{-1}$ é tomada como a medida da perda da funcionalidade devido a cura. Como foi utilizado o mesmo filme para todas as medidas o valor da área foi usado diretamente.

A quantidade de insaturação acrilato que reagiu à cada exposição foi calculada usando a equação:

$$\%\ \text{insaturação acrilato reagida} = \frac{A(\text{líq}) - A(\text{exposto})}{A(\text{líq})} \times 100 \qquad (3.36)$$

onde

A(líq) = absorbância em 810 $cm^{-1}$ no revestimento líquido.

A(exposto) = absorbância em 810 $cm^{-1}$ para o revestimento parcialmente curado.

Este método foi considerado adequado pois além de ser rápido, pode-se medir a velocidade da cura na massa, mudanças bruscas são detectadas, mostrou excelente reprodutibilidade e pode ser adaptado para várias formulações.

Experimentos preliminares indicaram que a dose necessária para que o revestimento desenvolva determinadas propriedades físicas como o módulo de elasticidade em tração é bem diferente da dose necessária para que não se detecte mais as insaturações.

Segundo o autor a perda da insaturação do acrilato é um dos vários mecanismos pelos quais se obtém as propriedades físicas e químicas dos revestimentos fotocuráveis.

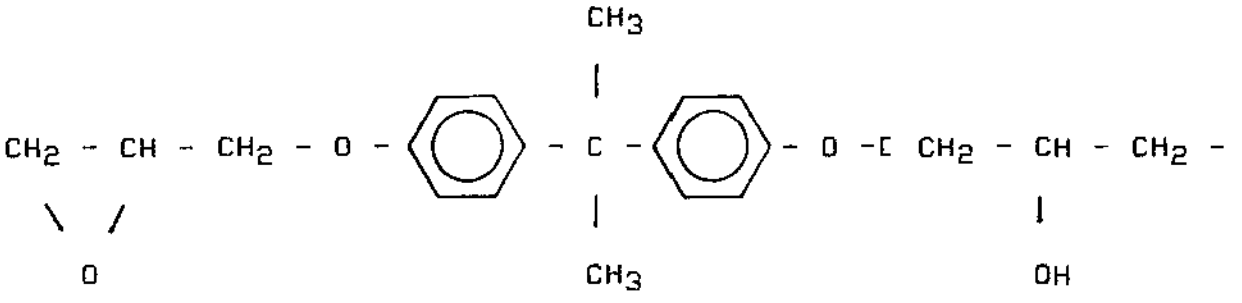
# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

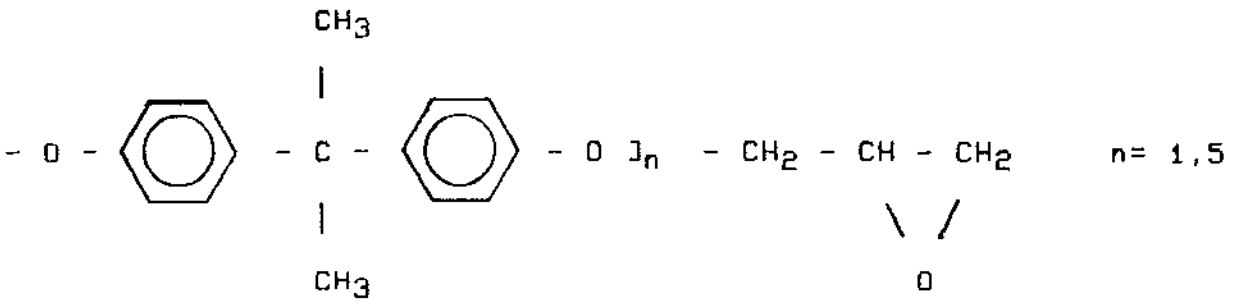
## 4.1. MATERIAIS

### 4.1.1. REAGENTES PARA SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

Os oligômeros epóxi-acrilato e uretano-acrilato utilizados nas formulações das resinas foram produzidos de acordo com os procedimentos descritos na seção 4.3.1, utilizando-se os seguintes reagentes:

- resina epóxi DER 331: especificação comercial do diglicidil-éter do bisfenol - A comercializado pela Reforplás S.A. com a fórmula estrutural:



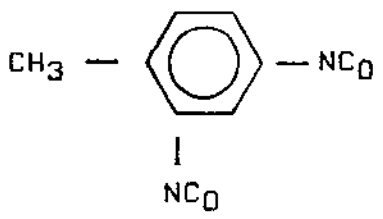


- ácido acrílico (AA): reagente de grau analítico fabricado pela Riedel com a fórmula estrutural $CH_2 = CH - COOH$.
- trietilamina (TEA): reagente de grau analítico fabricado pela Riedel $(C_2H_5)_3 N$.
- hidroquinona (HQ): reagente de grau analítico $(C_6H_4(OH)_2)$, apresenta-se na forma de cristais brancos, fabricado pela Morton-Thiokol. INC.
- poliol XB 81219: diálcool primário derivado do óxido de propileno fabricado e comercializado pela Dow-Chemical Co, com a fórmula estrutural mais provável representada por:

$$HO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}]_n - O - CH_2 - CH_2 - OH$$

onde n fica compreendido entre 65 e 70 para este diol com peso molecular médio de 4000 g/gmol.

- 2-4 diisocianato de tolueno (TDI): reagente de grau analítico fabricado pela Sigma com a fórmula estrutural.



- 2-hidróxi-etil-acrilato (HEA): reagente de grau analítico fabricado pela Polyscience com a fórmula estrutural:

$$HO - CH_2 - CH_2 - O - C - CH = CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad ||$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

- octoato de estanho: catalisador para espumas de poliuretano fornecido pela Plasteng Indústria e Comércio, $Sn(C_8H_{15}O_2)_2$.

4.1.2. MONÔMERO

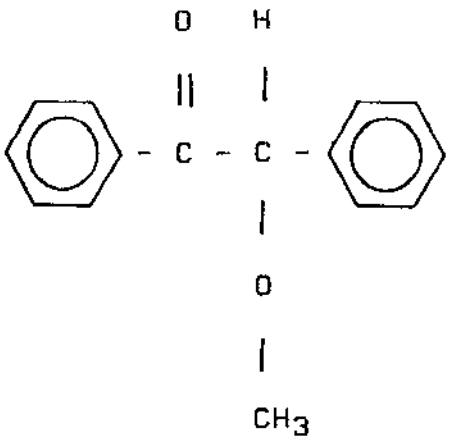
O monômero reativo usado nas formulações que tem a dupla função de diminuir a viscosidade e fornecer pontos reativos incorporando-se ao gel, foi o mono butil acrilato, comercializado pela Ciquine, com a fórmula estrutural dada por:

$$CH_2 = CH - C - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad ||$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

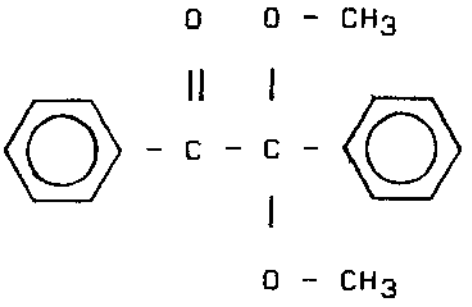
4.1.3. FOTOINICIADORES

Dois tipos de fotoiniciadores caracterizados abaixo, foram utilizados:

- metil éter de benzoína (MEB): cetona aromática derivada da benzoína e fabricada pela Polyscience, reagente de grau analítico que apresenta-se na forma de cristais amarelos com a fórmula estrutural:



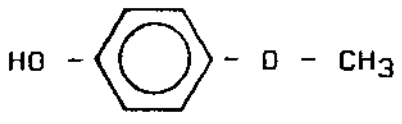
- "benzil dimethyl Ketal" (BDK): reagente fabricado e comercializado pela Ciba Geigy com o nome de Irgacure 651, apresenta-se na forma de cristais brancos com peso molecular igual a 256,3[46] com a fórmula estrutural dada por:



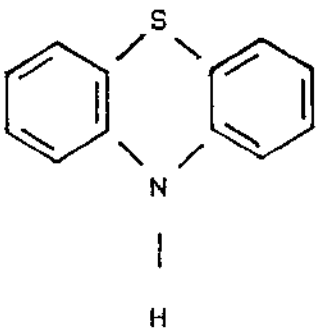
4.1.4. INIBIDORES

Para o desenvolvimento da metodologia de avaliação e controle da estabilidade térmica destes compostos foram utilizados três tipos de inibidores de polimerização, são eles:

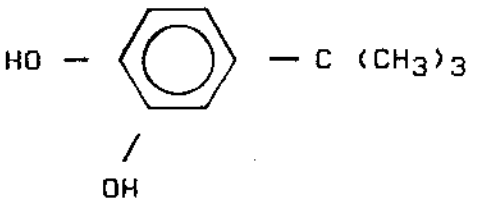
- para-metóxi-fenol (PMF): inibidor de polimerização, grau analítico, fabricado pela Aldrich Chemical Company, apresenta-se na forma de cristais levemente amarronzados com a fórmula estrutural dada por:



- fenotiazina (FTZ): inibidor de polimerização, grau analítico, fabricado pela Aldrich Chemical Company, apresentando-se na forma de pó amarelo esverdeado com a fórmula estrutural dada por:




- terc-butil-catecol: (TBC) inibidor de polimerização, grau analítico, fabricado pela Aldrich Chemical Company, apresenta-se na forma de cristais marrons com a fórmula estrutural dada por:




## 4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

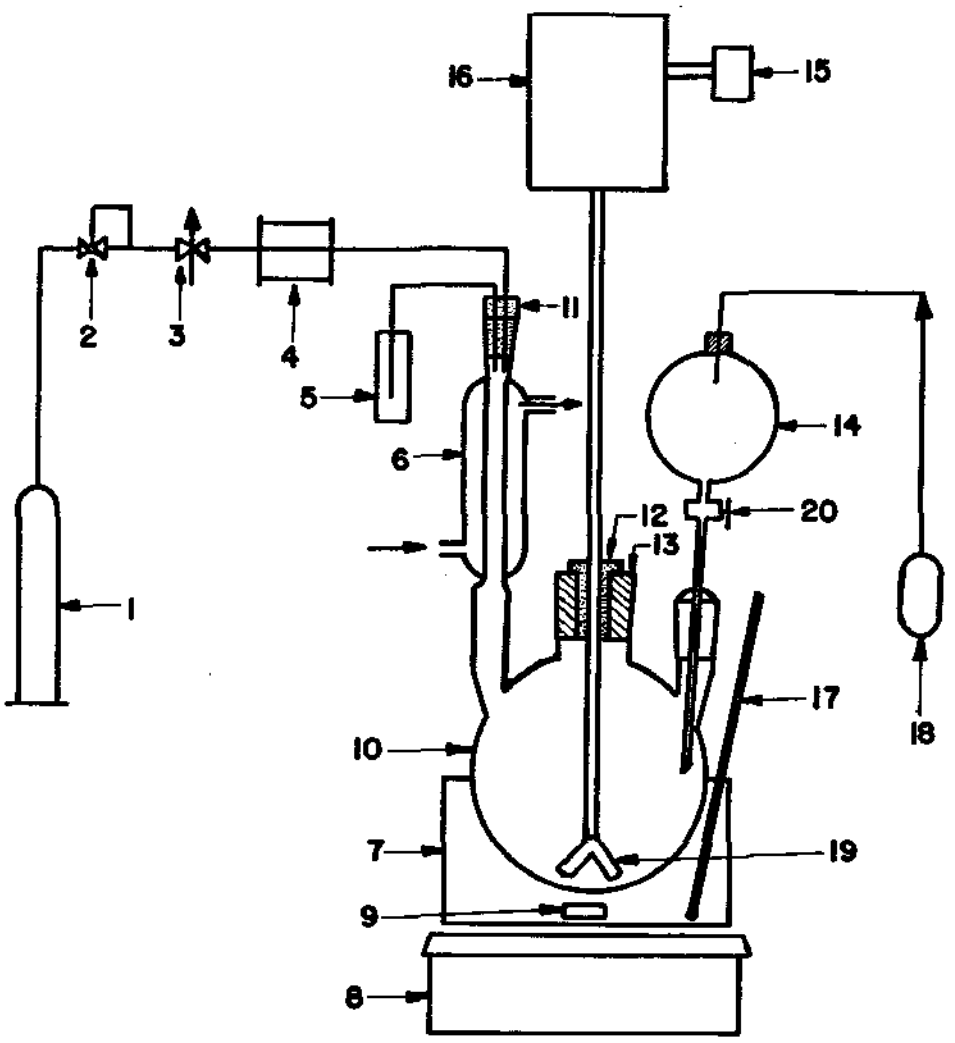
- balança analítica Sartorius modelo 2842
- balança técnica Sartorius modelo E 2000 D.
- espectrofotômetro de infravermelho Perkin Elmer modelo FTIR - 1710.
- calorímetro de varredura diferencial Perkin Elmer modelo DSC - 2.

- máquina de ensaios de tração do tipo universal Instron 1130.
- equipamento de ensaios universal modelo MTS 810.
- viscosímetro Rheomat 15T - FC.
- micrômetro óptico automático Lasermike modelo 50 - 03.
- dosímetro UV Curing Radiometer modelo IL 745 A.
- reator para síntese dos oligômeros.(Figura 4.1)
- formadora de filmes: Consiste de um sistema de placa de vidro e raspador (Figura 4.2) onde a altura da placa vertical do raspador é ajustada por meio de lâminas metálicas, de acordo com a espessura do filme que se deseja.
- máquina de irradiação ultravioleta de baixa intensidade (Figura 4.3): Este equipamento consiste basicamente de uma esteira de couro que transporta as placas de vidro com o filme a ser curado, um motor de velocidade variável, uma lâmpada da marca Philips modelo HPL - N de 1000 W, um exaustor para remoção de vapores e ozônio e dois ventiladores para refrigeração.

A dose de radiação ultravioleta pode ser variada através da velocidade da esteira e consequentemente do tempo de exposição, e pelo comprimento da zona de radiação. Este comprimento é alterado utilizando-se placas com diferentes aberturas.

Esta máquina foi desenvolvida e construída no CPqD - Telebrás.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram alguns dos equipamentos utilizados neste trabalho.




LEGENDA:

1- CILINDRO DE $N_2$ OU AR
2- CONTROLADOR DE PRESSÃO
3- VÁLVULA DE AGULHA
4- PENEIRA MOLECULAR
5- INDICADOR DE FLUXO
6- CONDENSADOR
7- BANHO TERMOSTÁTICO
8- AQUECEDOR E AGITADOR
9- AGITADOR MAGNÉTICO
10- BALÃO DE TRÊS BOCAS
11- ROLHA DE TEFLON
12- ADAPTADOR
13- ROLHA DE TEFLON
14- FUNIL DE ADIÇÃO
15- VARIADOR DE VELOCIDADE
16- MOTOR ELÉTRICO
17- TERMÔMETRO
18- PÊRA DE BORRACHA
19- AGITADOR
20- VÁLVULA

FIGURA 4.1 - REATOR PARA SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

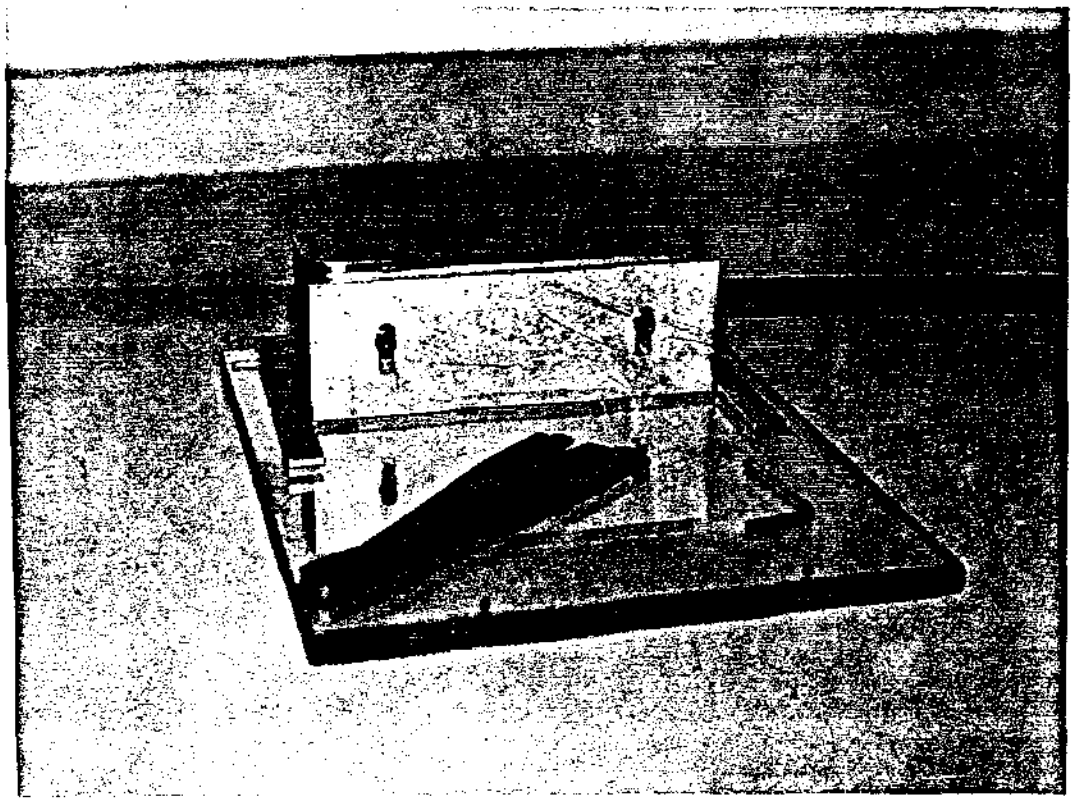


FIGURA 4.2 - FORMADORA DE FILMES

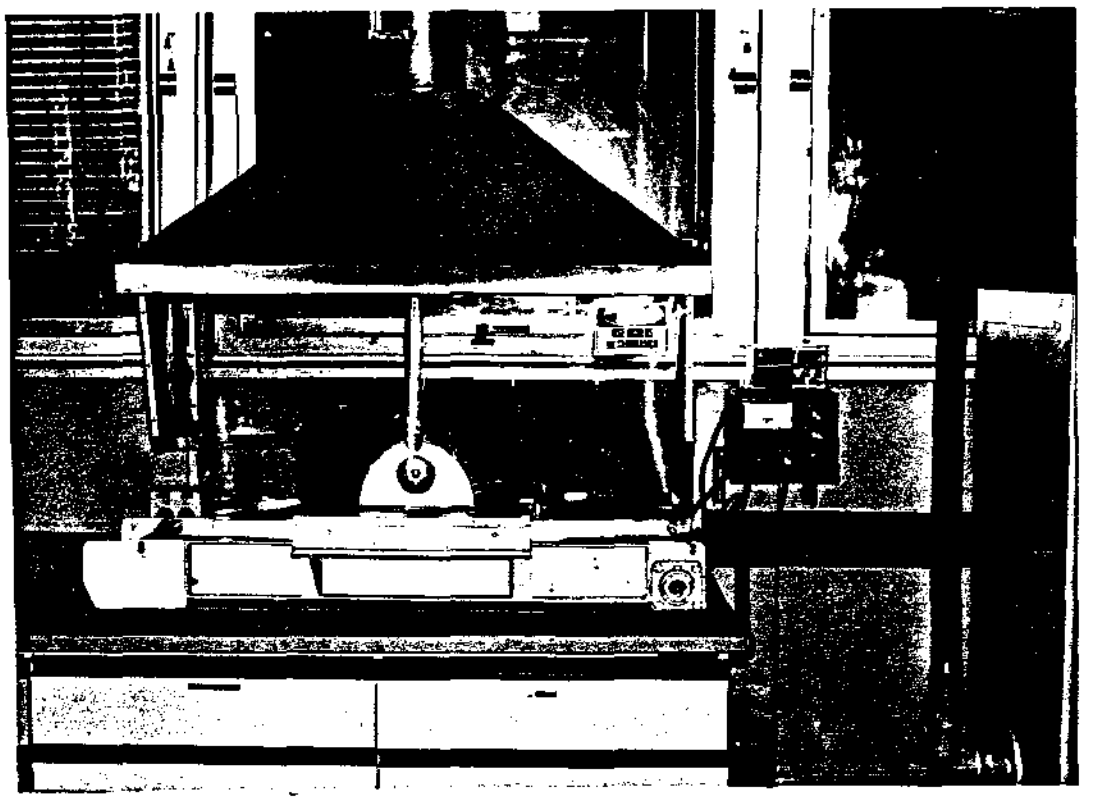


FIGURA 4.3 - MÁQUINA DE IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA DE BAIXA INTENSIDADE

## 4.3. METODOLOGIA

### 4.3.1. SÍNTESE DOS OLIGÔMEROS

Devido à não disponibilidade de oligômeros nacionais à nível industrial, tivemos que nos preparar para produzir os oligômeros desenvolvidos no CPqD em quantidades bem maiores que as produzidas anteriormente[4] durante avaliação inicial destas formulações.

Esta ampliação de escala deve-se ao grande número de ensaios de estabilidade necessários, o que acarretou uma série de problemas.

O método otimizado para a síntese de epóxi acrilato consiste de misturar os componentes da tabela 4.1. num balão de 3 bocas à temperatura ambiente até a homogenização.

| COMPONENTE | PORCENTAGEM EM PESO |
|---|---|
| resina DER 331 | 70,6 |
| ácido acrílico | 27,47 |
| trietilamina | 1,53 |
| hidroquinona | 0,38 |
| para-metóxi-fenol | 0,01 |

TABELA 4.1 - COMPONENTES DA FORMULAÇÃO E RESPECTIVAS PORCENTAGENS EM PESO

Em seguida conecta-se o balão aos demais componentes do sistema, inicia-se a purga com ar comprimido desumidificado por passagem pela peneira molecular. Liga-se a agitação mecânica, adiciona-se a vaselina pré aquecida (T= 90$^{o}$C) e liga-se o aquecimento.

A reação deve ocorrer em torno de duas horas, sendo que a temperatura do banho deve permanecer entre 103 - 105°C sob agitação constante e a atmosfera de oxigênio é mantida com um baixo fluxo de ar comprimido.

No final são adicionados 100 ppm de para-metóxi-fenol para estabilização do produto.

O acompanhamento da reação é feito por espectroscopia de infravermelho onde podemos observar o desaparecimento da banda de absorção dos grupos epóxi em 10,9 e 11,8 μm.

A resina deve ser embalada ainda quente, em recipiente plástico protegida da luz com papel alumínio e levada ao congelador imediatamente. é importante manter espaço vazio no recipiente de forma a ter uma atmosfera de oxigênio que também atua na inibição da polimerização.

O espectro de infravermelho do oligômero epóxi-acrilato obtido com este procedimento se encontra na seção 5.1 (Figura 5.1).

O procedimento experimental para a síntese de uretano-acrilato consiste em adicionar a um balão de três bocas (17,8 ml), de 2,4-diisocianato tolueno por meio de uma seringa hipodérmica.

O sistema é aquecido até 50°C, quando tem início a adição de 250g de poliol XB 81219 durante 1 hora.

Para esta síntese também utilizamos vaselina pré aquecida.

Essas condições de reação são mantidas por mais 2 horas e meia.

Aos grupos NCO remanescentes adicionam-se 13,7 ml de 2-hidróxi-etil-acrilato, por gotejamento, durante 1 hora. Esta condição é mantida por mais 1 hora, quando se adicionam 8 gotas de octoato de estanho, mantendo-se a reação por mais 10 horas. Ao final do processo aditionam-se 100 ppm de para-metóxi-fenol para estabilização do produto. O armazenamento segue o esquema ante-

rior.

O espectro de infravermelho do oligômero uretano-acrilato obtido com este procedimento se encontra na seção 5.1 (Figura 5.2).

### 4.3.2. PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

As formulações utilizadas nos ensaios de estabilidade foram preparadas a partir de 47% de uretano-acrilato (UA), 40% de epóxi-acrilato (EA), 10% de monômero (MBA), 3% de fotoiniciador (FI) e 0,1% ou 0,01% de inibidor, em peso. Esta foi a composição otimizada para revestimento com propriedades mecânicas do tipo intermediário desenvolvido no trabalho anterior[4].

Para a pesagem, os oligômeros foram retirados do congelador e colocados à temperatura ambiente por 20 minutos, após o que foram colocados em estufa à 60°C por aproximadamente 15 minutos. O fotoiniciador e o inibidor foram dissolvidos no monômero antes de serem adicionados aos oligômeros. A mistura deve ser agitada com uma bagueta por 20 minutos ininterruptamente.

Na pesagem do fotoiniciador e agitação da formulação a iluminação do laboratório foi feita com lâmpada incandescente de baixa potência.

Considerando-se que a estabilidade dos compostos fotocuráveis deve ser analisada numa primeira etapa em termos do tipo de fotoiniciador, avaliando sua tendência de ser ativado por via térmica no composto; foram testados dois tipos de fotoiniciadores, o metil éter de benzoína, que foi considerado mais adequado no trabalho anterior[4], e o "benzil dimethyl Ketal" que é um dos mais novos e amplamente usados fotoiniciadores.

O uso de inibidores térmicos deve ser considerado numa segunda etapa para otimizar a estabilidade. Neste trabalho utilizou-se três tipos de inibidores em duas concentrações diferentes. São eles: para-metóxi-fenol, terc-butil-catecol e fenotiazina, todos citados na literatura[9,28,46] como adequados para este tipo de composto.

As formulações serão representadas por LMPI-X/Y(Z), onde X se refere ao tipo de fotoiniciador utilizado, podendo assumir os valores de 2 para o MEB e 3 para o BDK; Y se refere a tipo de inibidor podendo assumir os valores de 0 para nenhum inibidor, de 1 para o PMF, 2 para o FTZ e 3 para o TBC; Z se refere a concentração do inibidor em ppm, podendo assumir valores de 100 e 1000.

### 4.3.3. ENSAIOS PARA O ESTUDO DA ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS.

Os testes propostos para a avaliação e controle da estabilidade destes compostos são os seguintes:

a) calorimetria diferencial de varredura.

b) observação do aparecimento de gel.

c) espectroscopia de infravermelho.

#### a) ANÁLISE CALORIMÉTRICA

Técnicas de termoanálise têm sido utilizadas para avaliação do comportamento de cura e estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis[7,38].

A calorimetria diferencial é um método extremamente conveniente pois além da rapidez do teste e utilização de pequenas quantidades de amostras, estas se aproximam bastante de filmes finos que são usados em revestimentos curados com UV.

Os testes foram realizados num calorímetro diferencial Perkin Elmer modelo DSC-2. Amostras de 6,0 mg ± 3% foram submetidas à uma taxa de aquecimento linear (20°C/min.) e o fluxo de calor diferencial foi registrado em função da temperatura (termograma).

Todos os testes foram feitos em atmosfera de nitrogênio na tentativa de se excluir processos oxidativos.

Três desses ensaios foram o registro direto dos termogramas de 47° a 327°C. Estes revelaram naquela região de temperatura dois picos largos e distintos de exotermia. Foram determinadas à temperatura <u>final</u> do primeiro pico exotérmico ($T_1$) e a temperatura <u>inicial</u> do segundo pico exotérmico ($T_2$).

A fim de se verificar a natureza da transição de fase associada a cada um desses picos foram feitos mais dois testes. Um varrendo de 47°C a $T_1$ após o que abria-se imediatamente o cadinho contendo a amostra e observa-se o aspecto daquela quanto a coloração e viscosidade/grau de cura da amostra.

O segundo varrendo de 47°C a $T_2$ e após o que se executava a mesma análise qualitativa visual e tátil descrita acima.

Os estados das amostras foram classificados como se segue:

Líquida(L) = não apresenta nenhuma alteração quanto a viscosidade, a coloração (amarelo bem claro) e transparência.

Líquida + Viscosa(L + V) = massa líquida que apresenta um aumento de viscosidade, coloração inalterada, transparente.

Gel(G) = massa gelatinosa de baixa consistência, coloração inalterada, opaca.

Polimerizada(P) = amostra curada sem pegajosidade, coloração mais acentuada e opaco.

Os resultados se encontram na seção 5.2.

b) OBSERVAÇÃO DO APARECIMENTO DE GEL

Revestimentos fotocuráveis, especialmente os que envolvem a química de radical livre, tendem a polimerizar durante o armazenamento. Para o desenvolvimento destes compostos é necessário determinar o quanto as formulações resistem à este efeito.

Um dos métodos[6] consiste de verificar a mobilidade de uma esfera num recipiente contendo a formulação em estudo quando este é inclinado num ângulo de 30°.

Para este teste utilizou-se frascos de vidro âmbar de 40 ml, esferas de inox com 7 mm de diâmetro e um acessório para manter o frasco numa inclinação constante de 30°.

Considerando que o volume de ar em contato com a amostra tem efeito inibidor na taxa de polimerização, procuramos manter a mesma relação volume de ar/volume de resina de um frasco comercial.

Para cada formulação se enchia três frascos. Dois deles foram mantidos em estufa à 60°C e foram observados duas vezes ao dia, quando se verificava o aparecimento de gel (esfera imóvel) o outro também era observado, verificando-se a consistência dos resultados.

O terceiro frasco foi mantido à temperatura do laboratório (23° ± 2°C) e observado uma vez ao dia.

Para se realizar estas medidas utilizou-se lâmpada incandescente na iluminação do laboratório.

Os resultados se encontram na tabela 5.2.

c) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Uma variável crítica para aplicações em fibras ópticas é o tempo ou a dose necessária para curar o composto. Esta propriedade está diretamente relacionada à estabilidade deste composto,

visto que a adição não adequada de inibidores pode retardar o tempo de cura de maneira a inviabilizar a utilização deste em determinadas aplicações.

Para avaliar a dependência da dose necessária para curar um filme com o tipo e a concentração de inibidor, utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho para acompanhar o desaparecimento dos grupos acrilatos presentes no composto, em função da dose de radiação UV à que a amostra foi exposta[14,22,43].

Os pontos de interesse são as grandes diminuições de absorção em 1636 $cm^{-1}$ e a 810 $cm^{-1}$ devido ao estiramento da ligação C = C e as vibrações para fora do plano do grupo $CH_2$ = CH, respectivamente. Ocorrem outras mudanças, mas estas absorções são devido a modos de vibração fundamentais, e assim sendo representam uma medida mais confiável do conteúdo de insaturações[43].

A banda escolhida para o presente trabalho localiza-se em 1636 $cm^{-1}$.

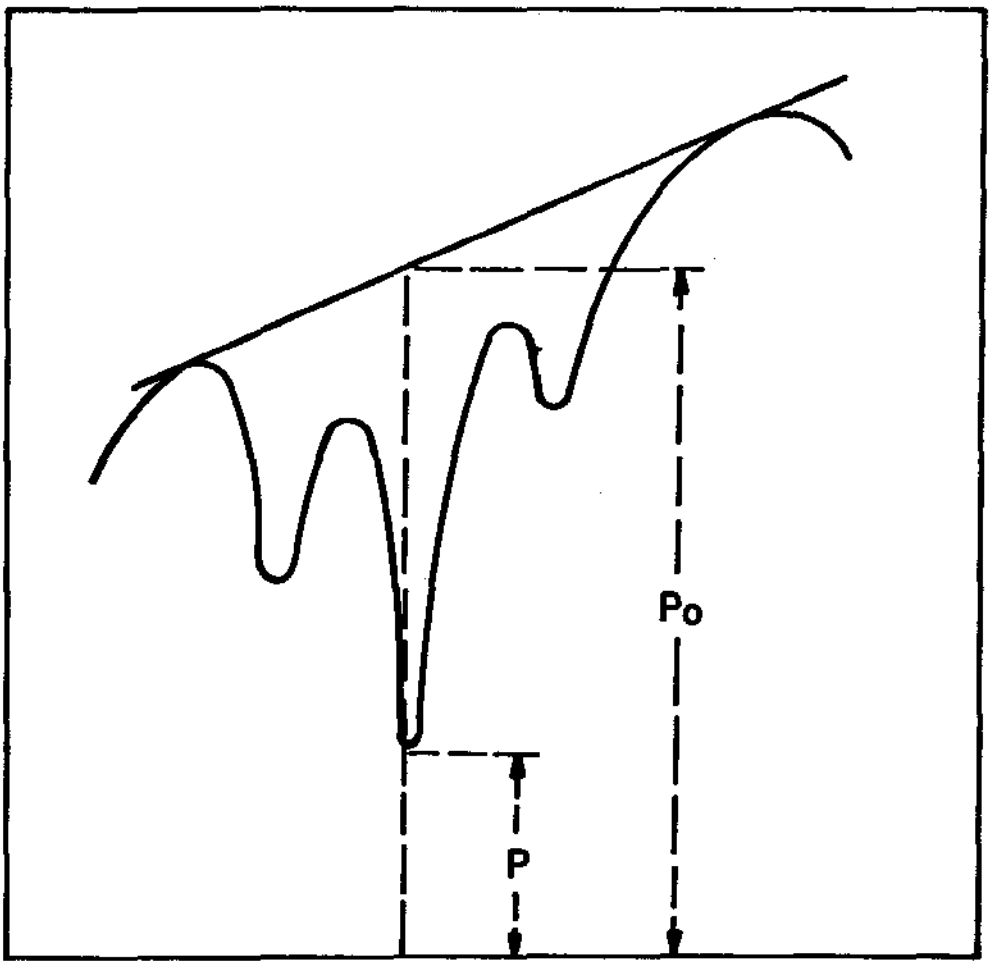
Para realização deste teste utilizamos as formulações LMPI-X/Y(Z) descritas na seção 4.3.2, a máquina de irradiação ultravioleta de baixa intensidade, um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FTIR 1710 e janelas de NaCl.

A preparação da amostra foi feita pela técnica de filme, que se adapta muito bem em estudos com polímeros.

A espessura dos filmes foi estimada medindo-se a espessura da janela de NaCl com e sem o filme do composto, com o micrômetro óptico citado na seção 4.2. O valor estimado é 33 ± 4 μm.

Para superar a dificuldade de se conhecer precisamente a espessura do filme utilizamos o método do padrão interno, ou seja, os valores da absorbância em 1636 $cm^{-1}$ referente à dupla ligação foram divididos pelos valores da absorbância em 1608 $cm^{-1}$ que se mantém inalterada ao longo da experiência.

O cálculo da absorbância foi feito pelo método da linha base[47,48], que pode ser ilustrado pela figura abaixo:




Com os valores de P e $P_o$ obtidos calcula-se a absorbância do pico escolhido através da equação:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{P_o}{P}$$

onde:

A = absorbância

P = energia radiante transmitida

$P_o$ = energia radiante incidente

T = transmitância

A porcentagem de conversão das duplas ligações (% conv. insat.) foi calculada a partir da relação:

$$(\%\ conv.)_t = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o}\right) \times 100$$

onde C é definido como a relação entre a absorbância em 1636 $cm^{-1}$ e a absorbância em 1608 $cm^{-1}$.Os índices 0 e t se referem ao tempo zero (amostra não exposta à radiação) e um tempo t qualquer, respectivamente.

Estes dados são então plotados versus a dose acumulada de radiação UV. Os gráficos se encontram na seção 5.4.

## 4.3.4. TESTES PARA CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

### a) AVALIAÇÃO DO GRAU DE CURA DOS FILMES

O grau de cura destes compostos (ou grau de conversão dos componentes reativos de um composto fotocurável em polímero termofixo) foi avaliado de maneira similar ao método ASTM D1239[49].

Filmes de 250 m foram curados sobre uma placa de vidro.Destes filmes foram tirados três corpos de prova de 50 x 50 mm e pesados. Estes foram acondicionados na posição vertical por 72 horas em dessecador com 50% de umidade relativa, à temperatura do laboratório (23° ± 2°C),após o que foram pesados ($P_1$ = peso inicial).

Em seguida as amostras foram submetidas à extração por acetona por 24 horas. Após este período permitiu-se um tempo de secagem de 1 hora à temperatura ambiente e logo em seguida foram acondicionados de maneira análoga ao início do experimento, por fim foram pesados ($P_2$ = peso final).

O grau de cura é dado pela expressão:

$$\% \text{ grau de cura} = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1}\right) \times 100$$

Os resultados se encontram na tabela 5.4.

b) COMPORTAMENTO REOLÓGICO E MEDIDAS DE VISCOSIDADE DOS COMPOSTOS

Para estas medidas utilizou-se o viscosímetro rotacional Rheomat 15T-FC citado na seção 4.2.

Variando-se a velocidade e consequentemente a taxa de cisalhamento fez-se o estudo do comportamento do material no escoamento tangencial entre cilindros concêntricos.

Em seguida mediu-se a viscosidade (aparente) das formulações em função da temperatura e do tipo de inibidor utilizado.

O comportamento reológico está apresentado na forma de gráficos pelas figuras 5.22 a 5.26. Os valores da viscosidade em função da temperatura estão nos gráficos 5.27 e 5.31.

c) ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios de tração foram feitos na máquina de ensaios mecânicos citada na seção 4.2. com uma velocidade de afastamento das garras de 1 cm/min. e cargas variando de 0 a 5 kg.

Filmes com aproximadamente 250 $\mu$m de espessura foram curados com 3,5 J/cm$^2$ sobre placas de vidro apropriadas.

Os corpos de prova foram obtidos com um molde de corte no formato adequado com as dimensões 2,2 x 0,47 x 0,025 cm. Estas amostras ficaram sob acondicionamento (ambiente com umidade relativa e temperatura constantes) por 4 horas.

A curva de tensão-deformação fornece dados para o cálculo das seguintes propriedades: módulo de elasticidade a 2,5% de de-

formação, deformação na ruptura e tensão de ruptura.

Os dados se encontram na tabela 5.7.

d) TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial foi medida utilizando-se o método do anel. Nesse método mede-se a força necessária para desprender um anel de uma superfície ou interface suspendendo o anel preso no braço de uma balança.

Há uma relação entre a força de separação e a tensão superficial.

As medidas foram feitas na temperatura do laboratório (23° ± 2°C).

e) GRAU DE CURA DO REVESTIMENTO

Determina-se o grau de cura do revestimento pela medida da fração dos componentes da formulação que não se fixaram na rede tridimensional durante o processo de reticulação (cura).

O método utilizado consiste basicamente da adição de uma solução de bromo, que vai reagir com as insaturações presentes num extrato obtido quando se submete cem metros de fibra recoberta com um revestimento intermediário, à extração por metanol em ebulição num soxhlet durante 2 horas(50).

O consumo de bromo é relacionado com o grau de cura do revestimento.

f) RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS FIBRAS RECOBERTAS

Os efeitos dos fenômenos de corrosão devido à umidade ambiental sobre a resistência mecânica das fibras são determinados quantitativamente por ensaios de tração mecânica.

São realizados 50 testes onde cada amostra tem 1,5 m, para se determinar a distribuição de tensões de rupturas por meio da estatística de Weibull.

Os ensaios foram realizados no equipamento MTS 810 citado na seção 4.2, com uma velocidade de afastamento das garras de 1,67 mm/s, no Instituto de Física da UNICAMP.

# 5. RESULTADOS

## 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As figuras 5.1 e 5.2 (p. 68 e 69) apresentam os espectros de infravermelho dos oligômeros epóxi-acrilato e uretano-acrilato sintetizados de acordo com o procedimento descrito na seção4.3.1.

A semelhança com os espectros obtidos no trabalho anterior[4] indica que a otimização do processo de síntese para produção dos oligômeros em maior escala foi adequada.

## 5.2. CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

Os termogramas, figuras 5.3., 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 (p.70 a 74) apresentam o comportamento das formulações descritas na seção 4.3.2 quando estas são expostas à uma taxa de aquecimento de 20° C/min. em atmosfera de nitrogênio.

A figura 5.3 mostra o resultado obtido para a avaliação da estabilidade térmica das formulações considerando numa primeira etapa apenas o tipo de fotoiniciador utilizado e sua tendência de ser ativado por via térmica no composto.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram os termogramas obtidos no teste de estabilidade térmica utilizando o MEB como fotoiniciador e três tipos diferentes de inibidores em concentração de 100 e 1000 ppm.

Analogamente as figuras 5.6 e 5.7 apresentam os resultados obtidos quando se utiliza o BDK como fotoiniciador.

Observa-se pelos resultados que a variação mais significativa de comportamento é atribuída ao tipo de fotoiniciador utilizado e não ao tipo ou concentração de inibidor.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Estes termogramas serviram de referência para a determinação das temperaturas do final do primeiro pico exotérmico ($T_1$) e a temperatura inicial do segundo pico exotérmico ($T_2$).

A tabela 5.1 (p. 75) apresenta os resultados obtidos através da análise qualitativa visual e tátil dos compostos de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.3 (a).

Os resultados indicam mais uma vez que o tipo de fotoiniciador tem grande influência na estabilidade térmica dos compostos fotocuráveis e que os dados quanto ao estado físico das amostras são mais significativos que os próprios termogramas.

## 5.3. VERIFICAÇÃO VISUAL DO APARECIMENTO DE GEL

Uma das maneiras de se avaliar a estabilidade térmica dos compostos fotocuráveis é pela observação visual do aparecimento de gel que foi realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.3 (b).

Os resultados se encontram na tabela 5.2 (p. 76) que apresenta o número de dias que cada formulação resiste antes de gelificar. Este teste foi realizado à duas temperaturas diferentes.

## 5.4. CARACTERÍSTICAS DE CURA DE COMPOSTOS FOTOCURÁVEIS DETERMINADAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os gráficos 5.8 a 5.12 (p. 77 a 81) apresentam o comportamento de cura dos compostos em estudo. Imediatamente após à exposição a determinada dose de UV registrava-se o espectro de infravermelho do composto então na forma de filme sobre uma janela de NaCl. A porcentagem de conversão das insaturações dos grupos acrilatos foi calculada como descrito na seção 4.3.3 (c).

O último ponto da curva indica o valor da dose de radiação UV acumulada necessária para que o filme apresente a superfície livre de pegajosidade (verificação tátil). A porcentagem de conversão das insaturações neste ponto é de 80 ± 5%.

Os dados obtidos deste levantamento se encontram na tabela 5.3 (p. 82).

Embora o levantamento do comportamento de cura por espectroscopia de infravermelho tenha sido realizado com todas as formulações propostas na seção 4.3.2, apenas os espectros e gráficos referentes às duas formulações consideradas mais adequadas quanto à estabilidade e os do composto comercial são mostrados neste trabalho.

Os espectros mostrados nas figuras 5.13, 5.16 e 5.19 (p.83,86,89) apresentam as variações sofridas nos compostos LMPI-3/1(1000), LMPI-3/2(1000) e no composto comercial, respectivamente, quando estes são expostos à 3,57 $J/cm^2$ (dose padronizada).

Nas figuras 5.14, 5.17 e 5.20 (p. 84,87,90) observa-se o desaparecimento da banda de absorção em 1636 $cm^{-1}$ referente à insaturação do grupo acrilato, durante o processo de fotocura.

A curva de porcentagem de conversão das insaturações com relação a dose de radiação UV acumulada foi obtida submetendo estes compostos até uma dose de 3,57 $J/cm^2$, valor este considerado mais que suficiente para a obtenção das propriedades ópticas-mecânicas desejadas.

Os resultados estão apresentados nos gráficos 5.15, 5.18 e 5.21 (p. 85,88,91).

## 5.5. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES CONSIDERADAS MAIS ADEQUADAS QUANTO À ESTABILIDADE

O grau de cura destes compostos está diretamente relacionado ao grau de conversão dos componentes reativos do composto fotocurável em polímero termofixo.

A tabela 5.4 (p. 92) apresenta dados de grau de cura obtidos por extração com solvente de filmes curados com 0,5 $J/cm^2$ e 3,5 $J/cm^2$.

Observa-se que embora o filme já não apresente pegajosidade com uma dose de 0,5 $J/cm^2$ o grau de conversão máximo dos compostos reativos ainda não foi obtido.

As figuras 5.22 a 5.26 (p. 93 a 97 ) apresentam o comportamento reológico dos oligômeros, das duas formulações otimizadas quanto à estabilidade e do revestimento comercial, respectivamente.

Observa-se destes gráficos que estes compostos podem ser considerados com comportamento newtoniano dentro da faixa estudada.

Os valores da viscosidade em função da temperatura se encontram nas figuras 5.27 a 5.31, (p. 98 a 102).

Na tabela 5.5 (p. 103) temos os valores de deformação na ruptura e módulo de tração das formulações otimizadas neste trabalho e um revestimento intermediário comercial.

Os dados indicam que mesmo com um valor de módulo de tração superior ao do composto comercial, o revestimento ainda pode ser considerado do tipo intermediário.

A tabela 5.6 (p. 104) mostra os valores dos pesos moleculares em peso (Mw) e numérico (Mn) para os oligômeros UA e EA, uma formulação sem inibidor e um revestimento comercial obtidos por cromatografia de permeação de gel (GPC).

Como Mw é mais significativo pois no cálculo considera-se a contribuição em peso de cada molécula observou-se que o peso molecular do oligômero uretano acrilato (Mw) foi maior que o valor estimado (4000 g/gmol). Esta discrepância é uma boa indicação de que se deve controlar o peso molecular durante a síntese dos oligômeros.

A tabela 5.7 (p. 105) fornece dados de massa específica, tensão superficial e estabilidade pelo método da SPI das formulações LMPI- 3/1(1000), LMPI-3/2(1000) e do composto comercial.

Os resultados de consumo de bromo em mg Br/g amostra (que é relacionado ao grau de cura do revestimento) se encontram na tabela 5.8 (p. 106).

Estes dados indicam que as formulações em estudo apresentam grau de cura bem semelhantes ao do composto comercial.

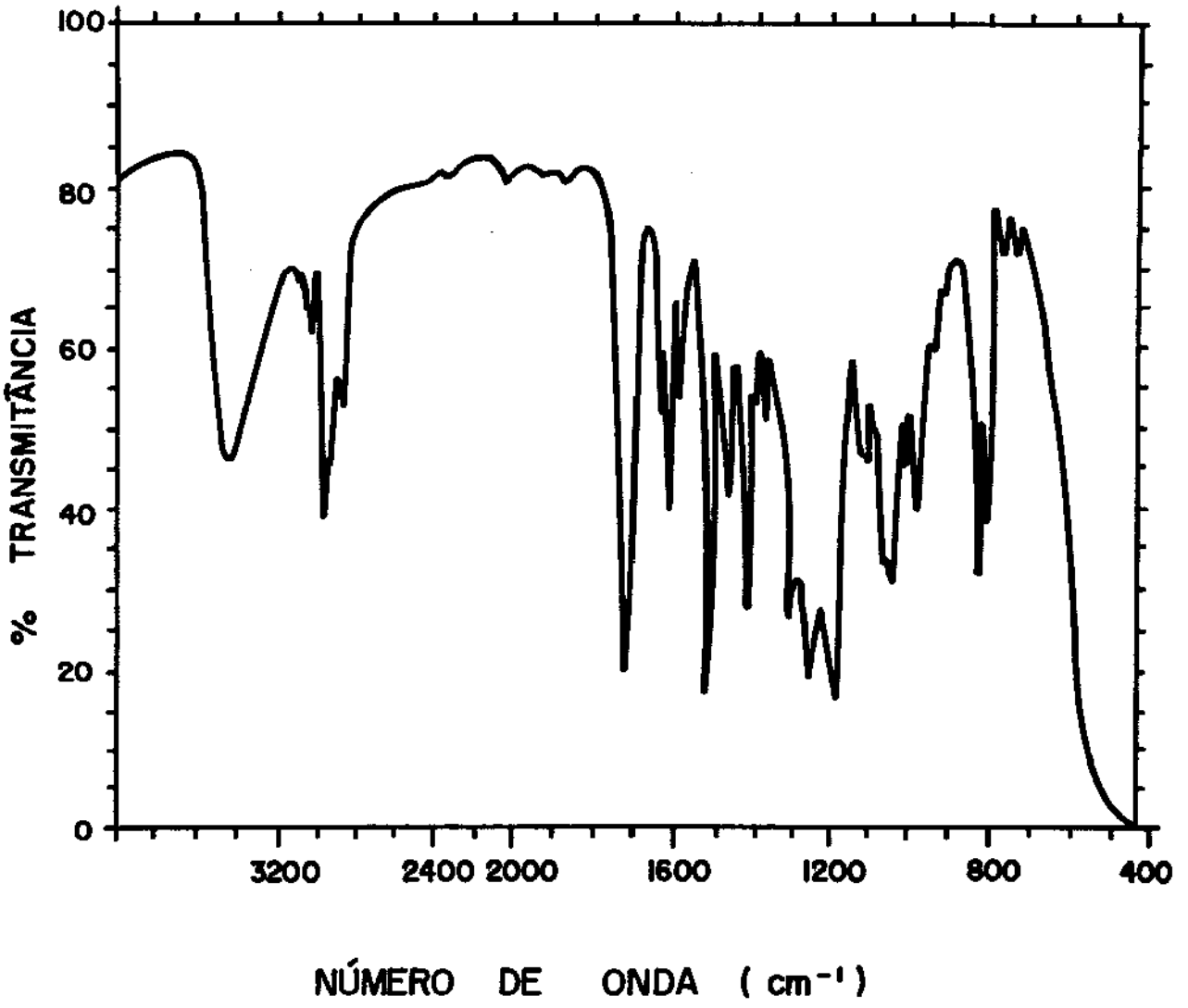



FIGURA 5.1 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO OLIGÔMERO EPÓXI-ACRILATO

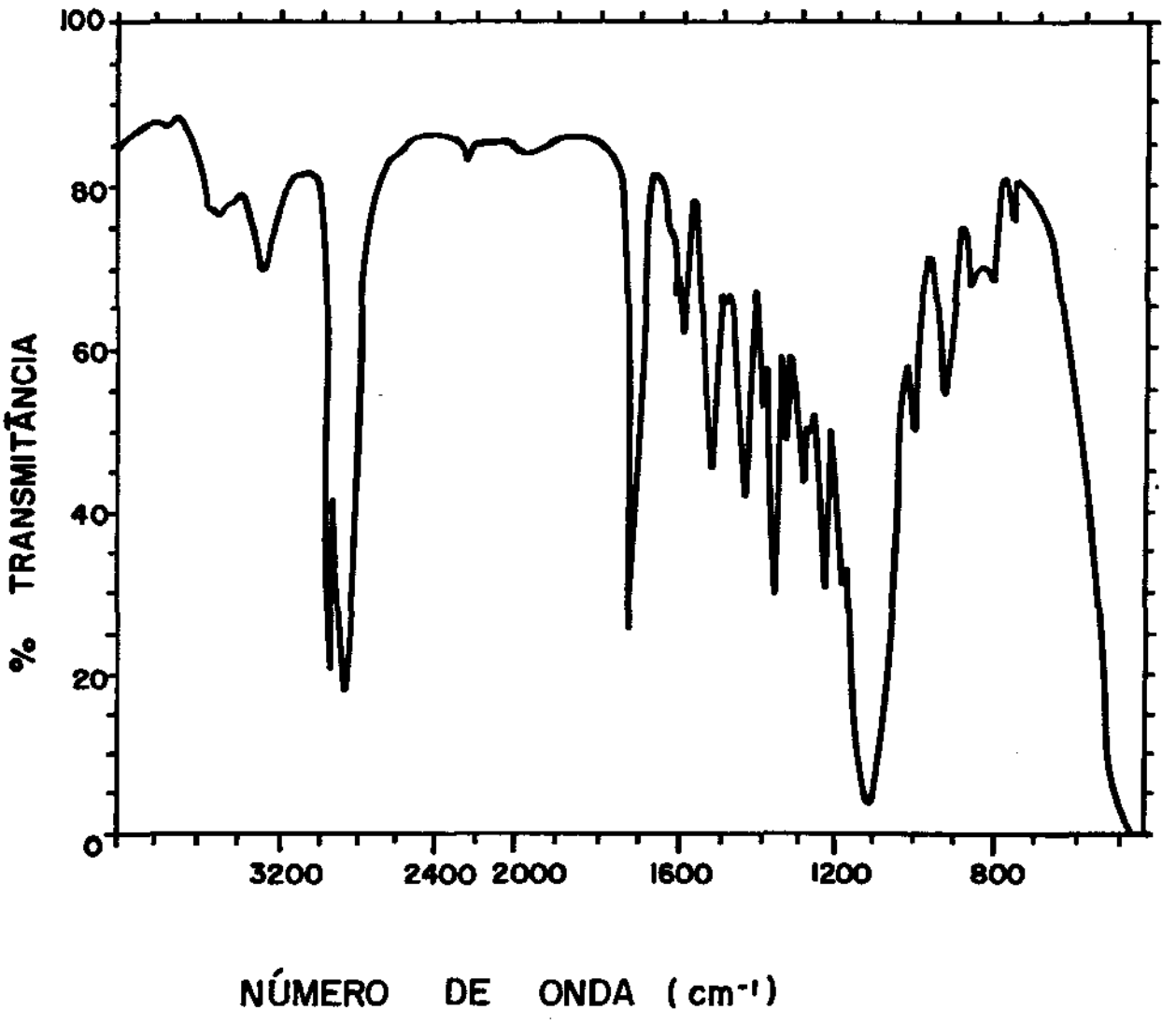



FIGURA 5.2 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO OLIGÔMERO URETANO-ACRILATO

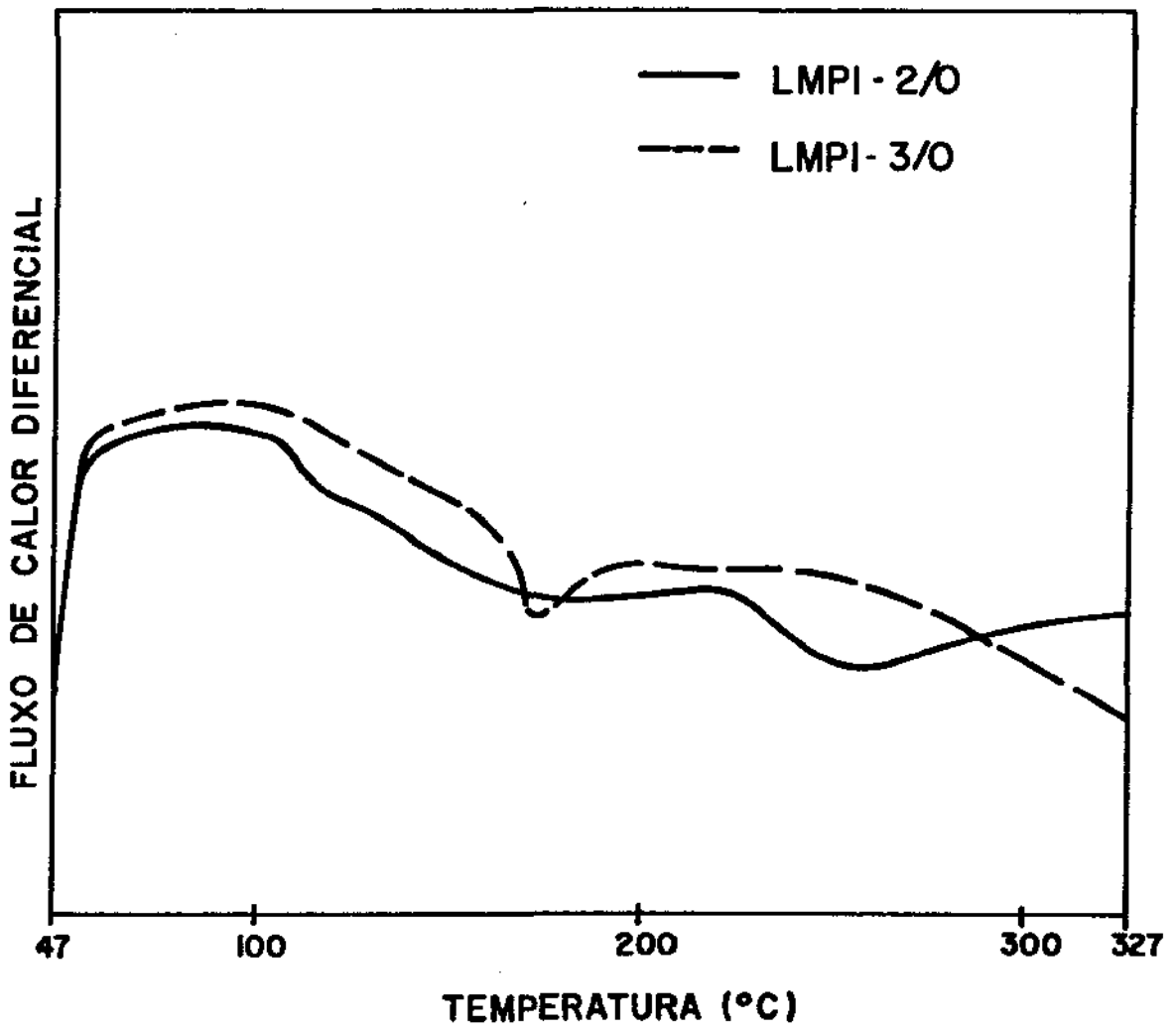



FIGURA 5.3 - VARIAÇÃO DE COMPORTAMENTO (TERMOGRAMA) EM FUNÇÃO DO TIPO DE FOTOINICIADOR, FORMULAÇÕES DESCRITAS NA SEÇÃO 4.3.2.

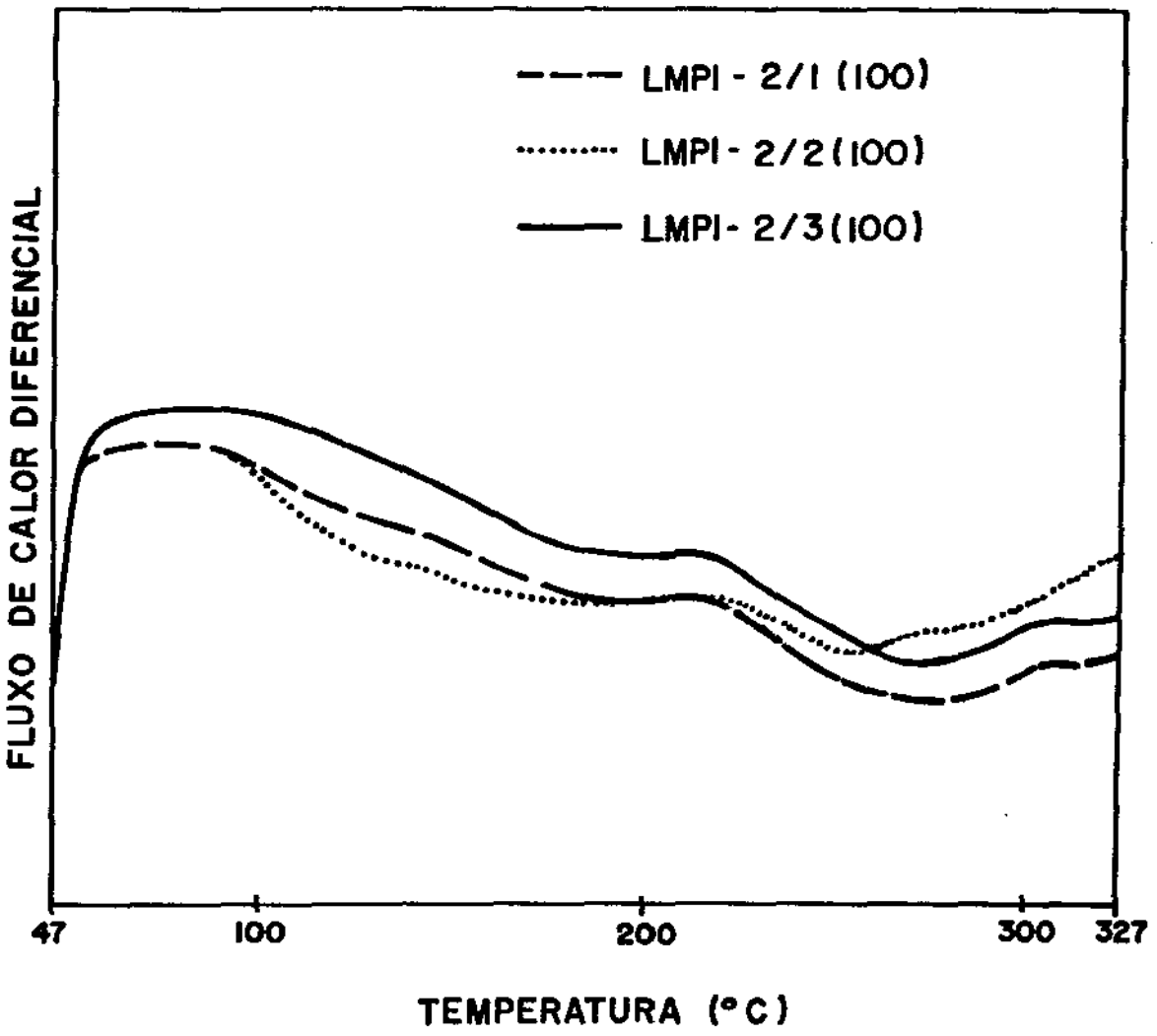



FIGURA 5.4 - TERMOGRAMAS DAS FORMULAÇÕES LMPI - 2/Y (100) DESCRITAS NA SEÇÃO 4.3.2.

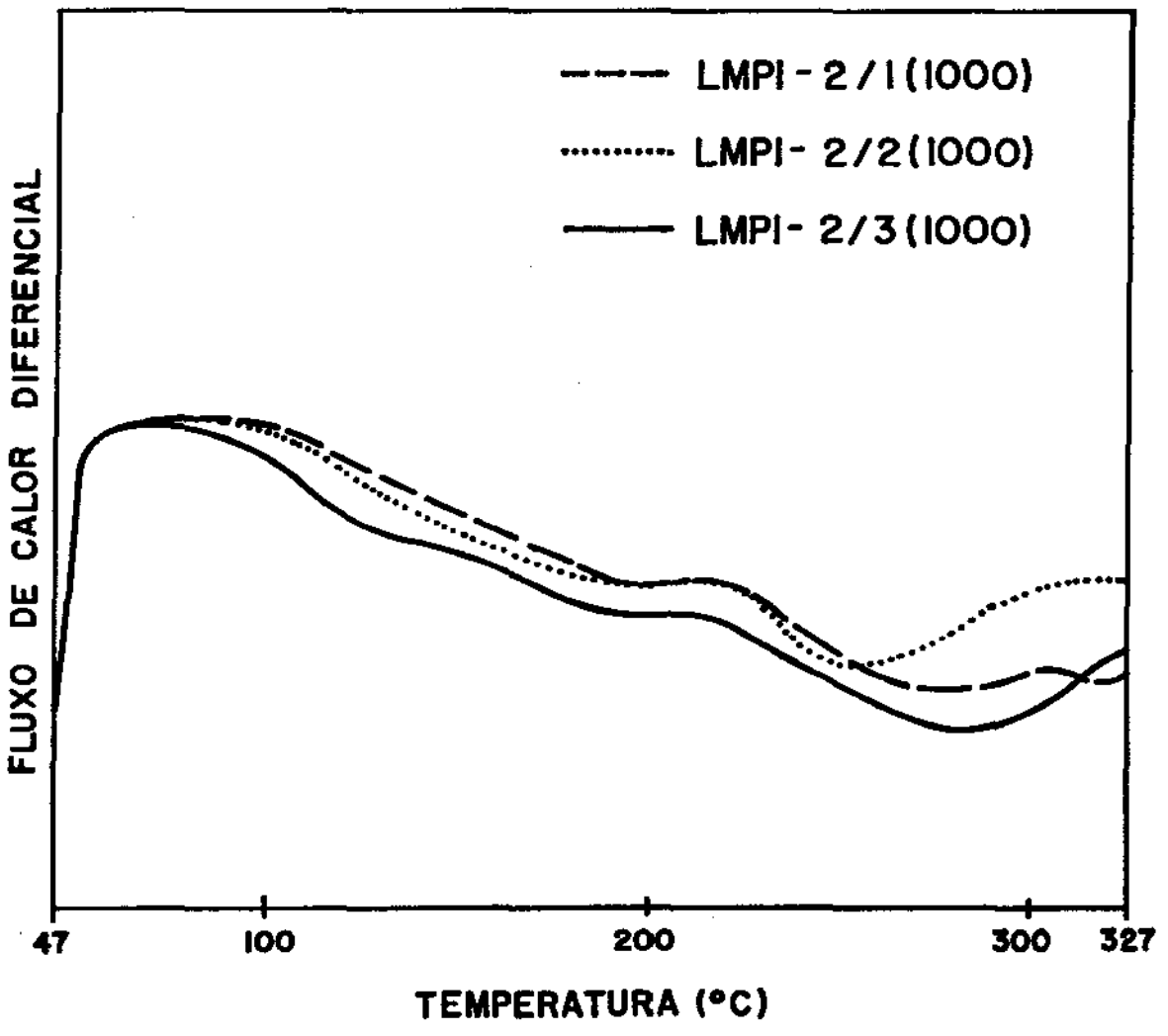



FIGURA 5.5 - TERMOGRAMAS DAS FORMULAÇÕES LMPI - 2/Y (1000) DESCRITOS NA SEÇÃO 4.3.2.

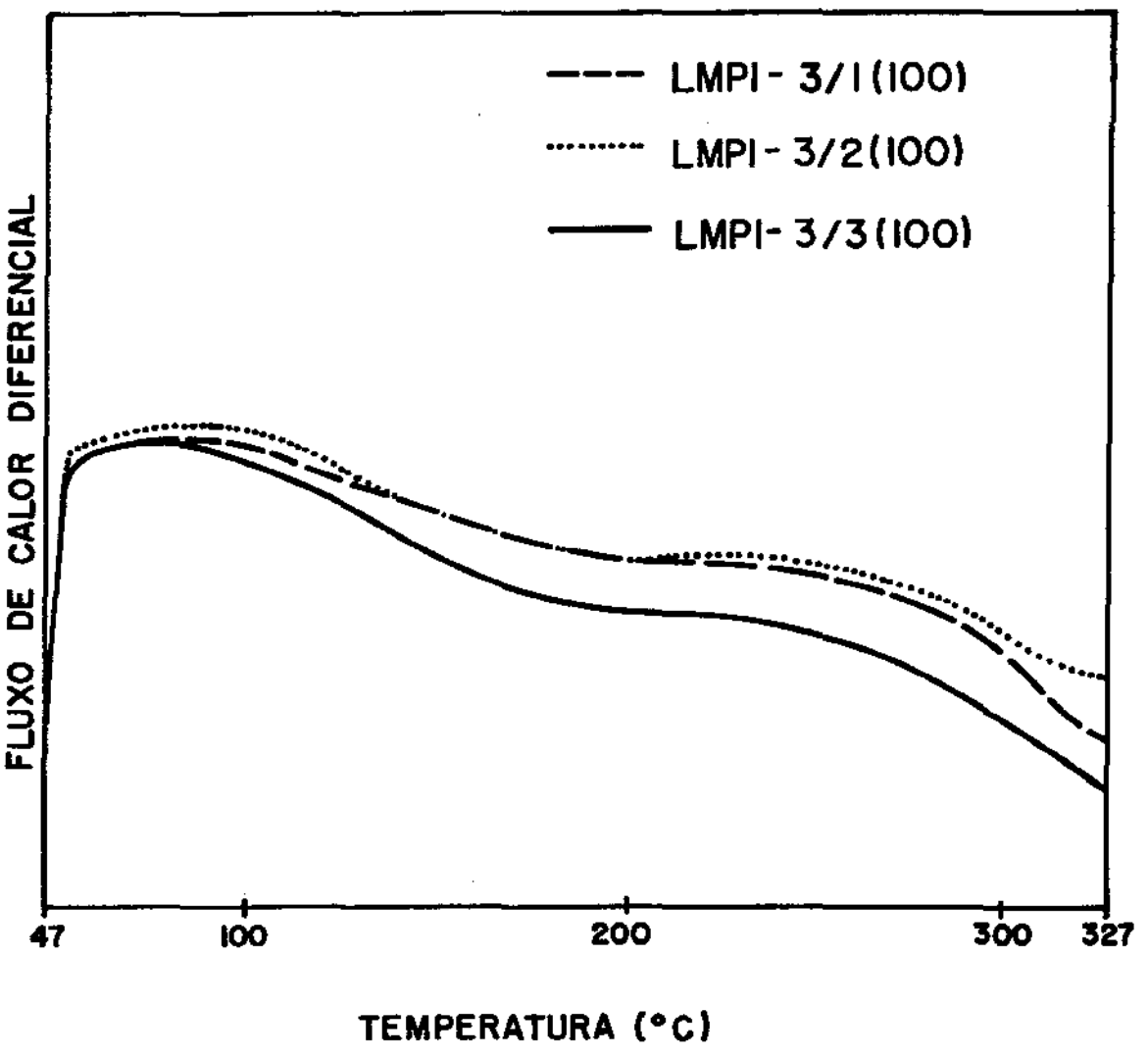



FIGURA 5.6 - TERMOGRAMAS DAS FORMULAÇÕES LMPI - 3/Y (100) DESCRITAS NA SEÇÃO 4.3.2.

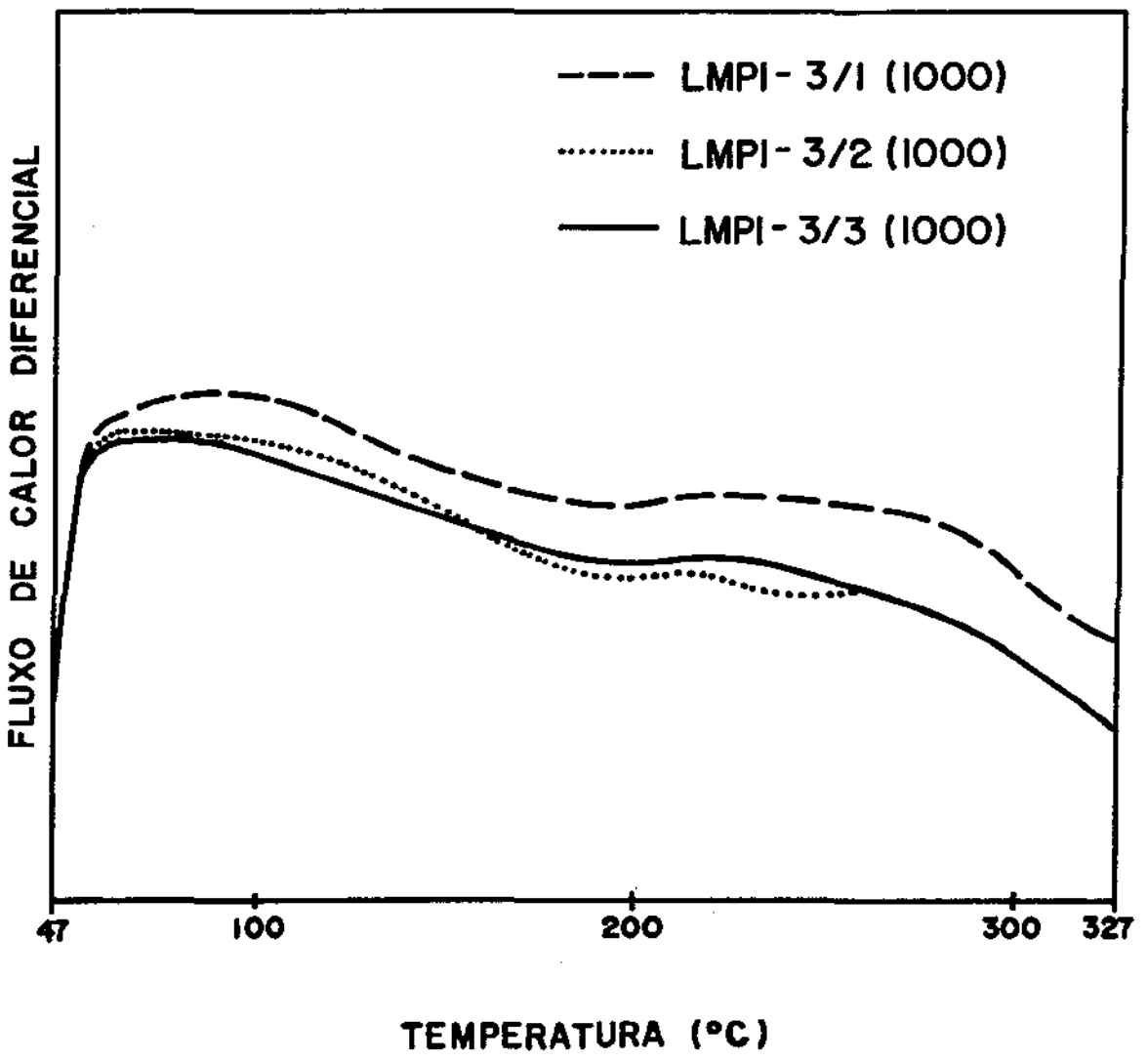



FIGURA 5.7 - TERMOGRAMAS DAS FORMULAÇÕES LMPI - 3/Y (1000) DESCRITAS NA SECÃO 4.3.2.

| Fotoinici-ador | MEB | | | | | | | BDK | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentra-ção de i-nibidor (ppm) | 0 | 100 | | | 1000 | | | 0 | 100 | | | 1000 | | |
| Tipo de inibidor | - | PMF | FTZ | TBC | PMF | FTZ | TBC | - | PMF | FTZ | TBC | PMF | FTZ | TBC |
| $T_1$=220±7°C | P | L+V | L+V | G | L+V | P* | L+V | L | L | L | L | L | L | L |
| $T_2$=266±10°C | - | P | P | P | P | P | P | G | L | L+V | G | L+V | G | G |

TABELA 5.1 - ESTADOS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A UMA TAXA DE AQUECIMENTO DE 20°C/MIN. OBTIDOS EM DUAS TEMPERATURAS DIFERENTES $T_1$ E $T_2$

ONDE A NOTAÇÃO MENCIONADA NA SEÇÃO 4.3.3 (A) SIGNIFICA:

L = LíQUIDA

L + V = LíQUIDA MAIS VISCOSA

G = GEL

P = POLIMERIZADA

P* = POLIMERIZADA NA SUPERFíCIE, INTERIOR COM BAIXA CONSISTÊNCIA

| Fotoiniciador | | MEB | | | | | | | BDK | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| concentração de inibidor | | 0 | 100 | | | 1000 | | | 0 | 100 | | | 1000 | | |
| Tipo de inibidor | | - | PMF | FTZ | TBC | PMF | FTZ | TBC | - | PMF | FTZ | TBC | PMF | FTZ | TBC |
| dias para gelificar | T=25°C | 2 | 2 | 1 | 3 | 2 | 4 | 2 | >162 | >160 | >160 | >160 | >161 | >184 | >160 |
| | T=60°C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | >162 | 14 | >160 | 8 | >161 | >184 | 22 |

TABELA 5.2 - ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO, DIAS SEM GELIFICAR

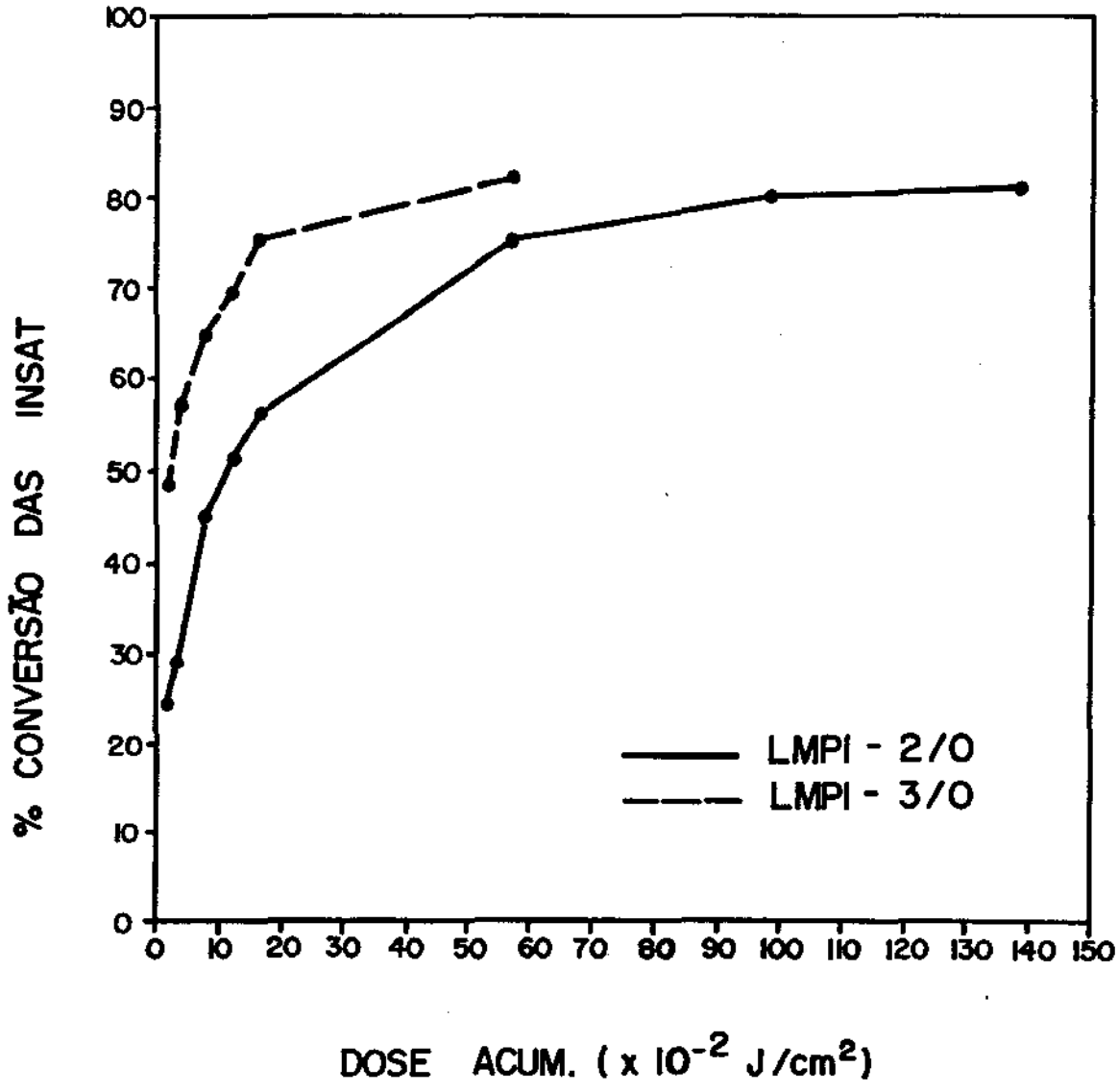



FIGURA 5.8 - EFEITO DA DOSE E DO TIPO DE FOTOINICIADOR NA % DE CONVERSÃO DAS INSATURAÇÕES CALCULADA PELO MÉTODO DESCRITO NA SEÇÃO 4.3.3.C.

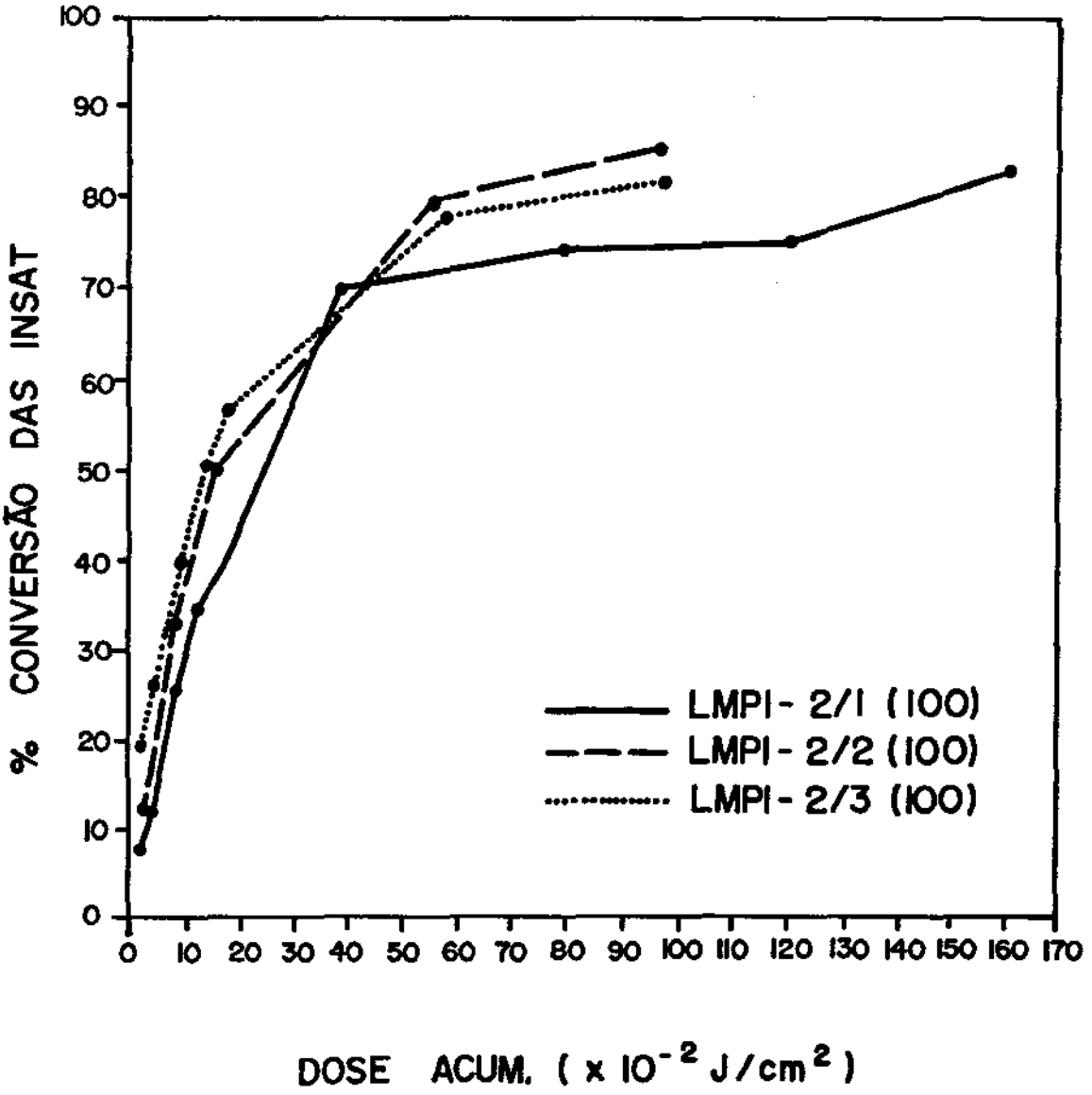



FIGURA 5.9 - VARIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE CURA COM O FOTOINICIADOR MEB E DIFERENTES INIBIDORES NA CONCENTRAÇÃO DE 100 ppm, OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

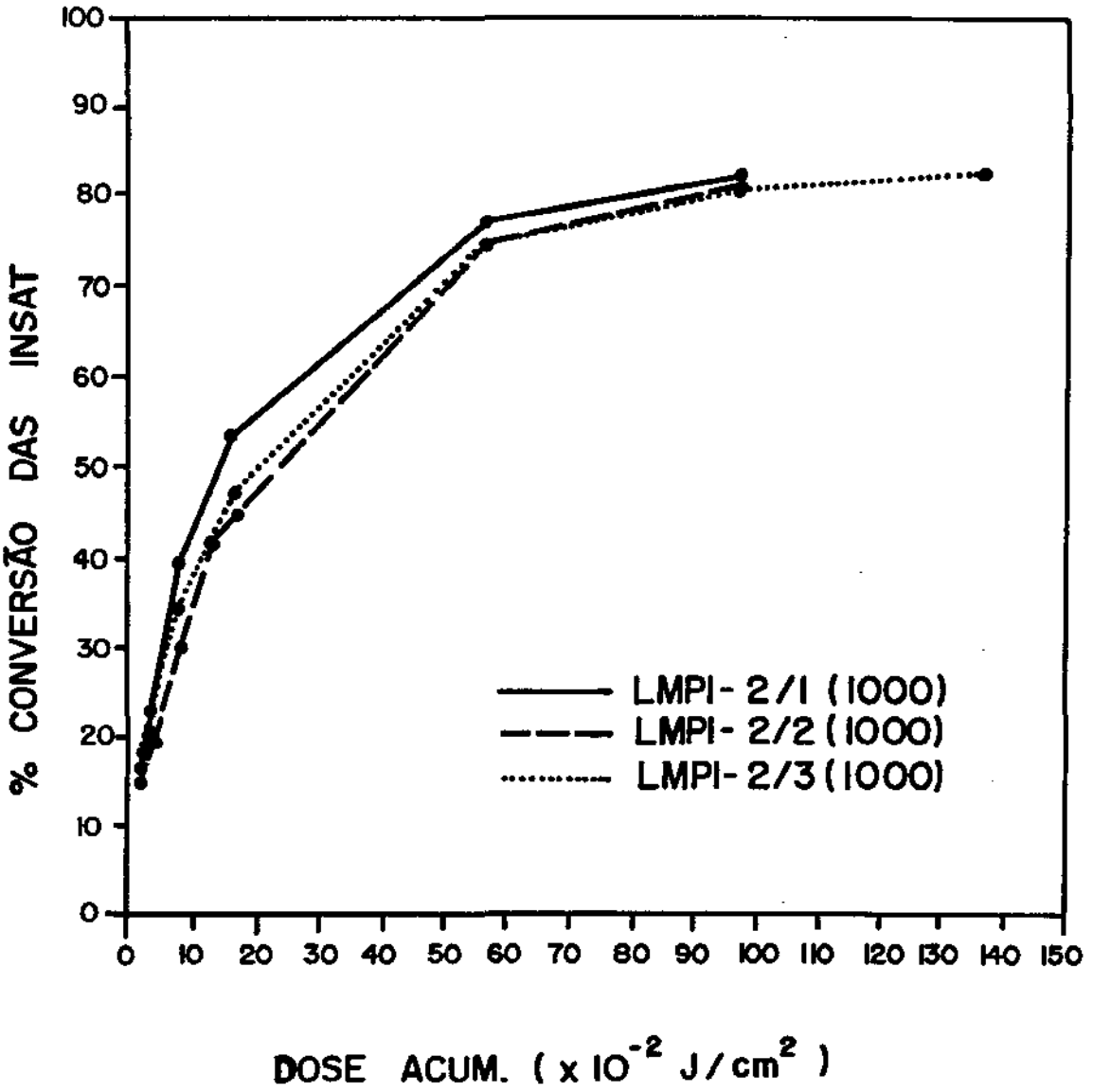



FIGURA 5.10 - VARIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE CURA COM O FOTOINICIADOR MEB E DIFERENTES INIBIDORES NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 ppm, OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.

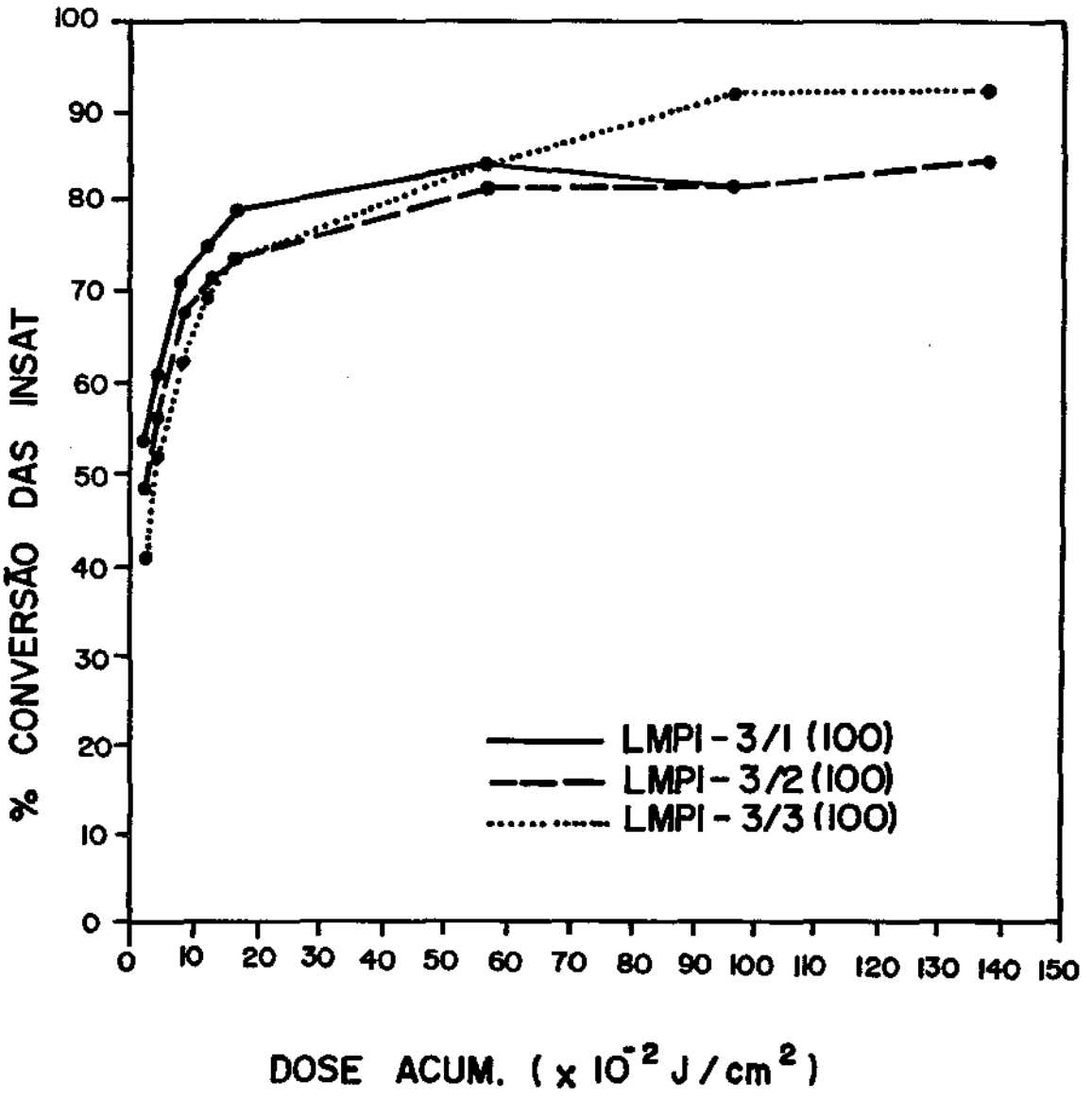



FIGURA 5.11 - VARIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE CURA COM O FOTOINICIADOR BDK E DIFERENTES INIBIDORES NA CONCENTRAÇÃO DE 100 PPM, OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.

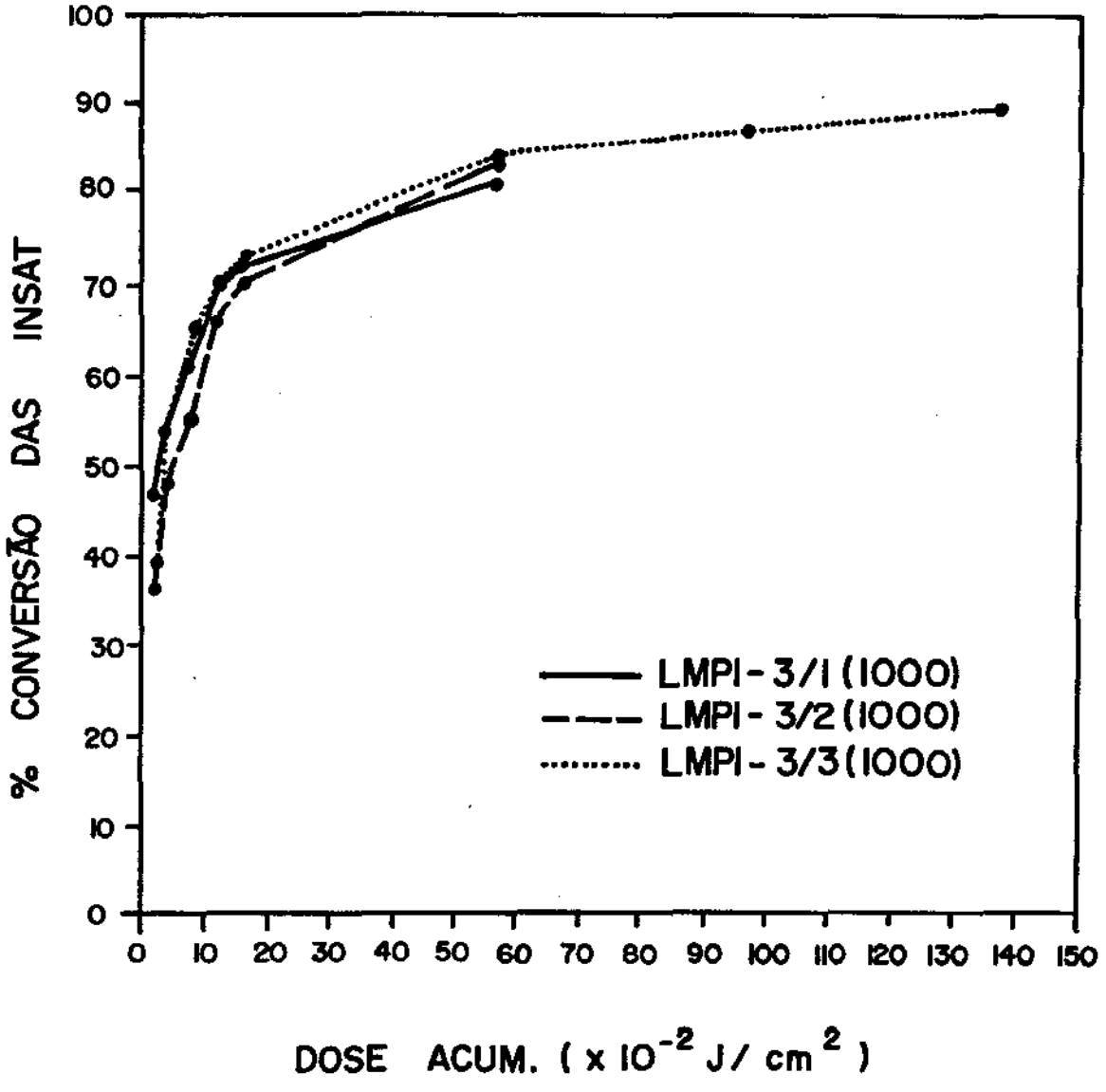



FIGURA 5.12 - VARIAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE CURA COM O FOTOINICIADOR BDK E DIFERENTES INIBIDORES NA CONCENTRAÇÃO DE 1000 PPM, OBTIDO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

| Fotoiniciador | Concentração inibidor(ppm) | Tipo de inibidor | % conv. das insat. para dose = $1,88 \times 10^{-2}$ J/cm$^2$ | dose mínima ($\times 10^{-2}$J/cm$^2$) para(80 ± 5%) de conversão |
|---|---|---|---|---|
| MEB | 0 | - | 24,2 | 97,02 |
| | 100 | PMF | 8 | 120,02 |
| | | FTZ | 12 | 97,02 |
| | | TBC | 19,1 | 97,02 |
| | 1000 | PMF | 16,6 | 97,02 |
| | | FTZ | 14 | 97,02 |
| | | TBC | 18 | 97,02 |
| BDK | 0 | - | 48,6 | 56,42 |
| | 100 | PMF | 53,6 | 56,42 |
| | | FTZ | 48,7 | 56,42 |
| | | TBC | 41,2 | 56,42 |
| | 1000 | PMF | 47,2 | 56,42 |
| | | FTZ | 36,6 | 56,42 |
| | | TBC | 39,2 | 56,42 |

TABELA 5.3 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DAS INSATURAÇÕES PARA DOSE DE 1,88 X $10^{-2}$ J/CM$^2$ E DOSE MÍNIMA NECESSÁRIA PARA UMA CONVERSÃO DE 80 ± 5% PARA DIFERENTES FOTOINICIADORES E INIBIDORES.

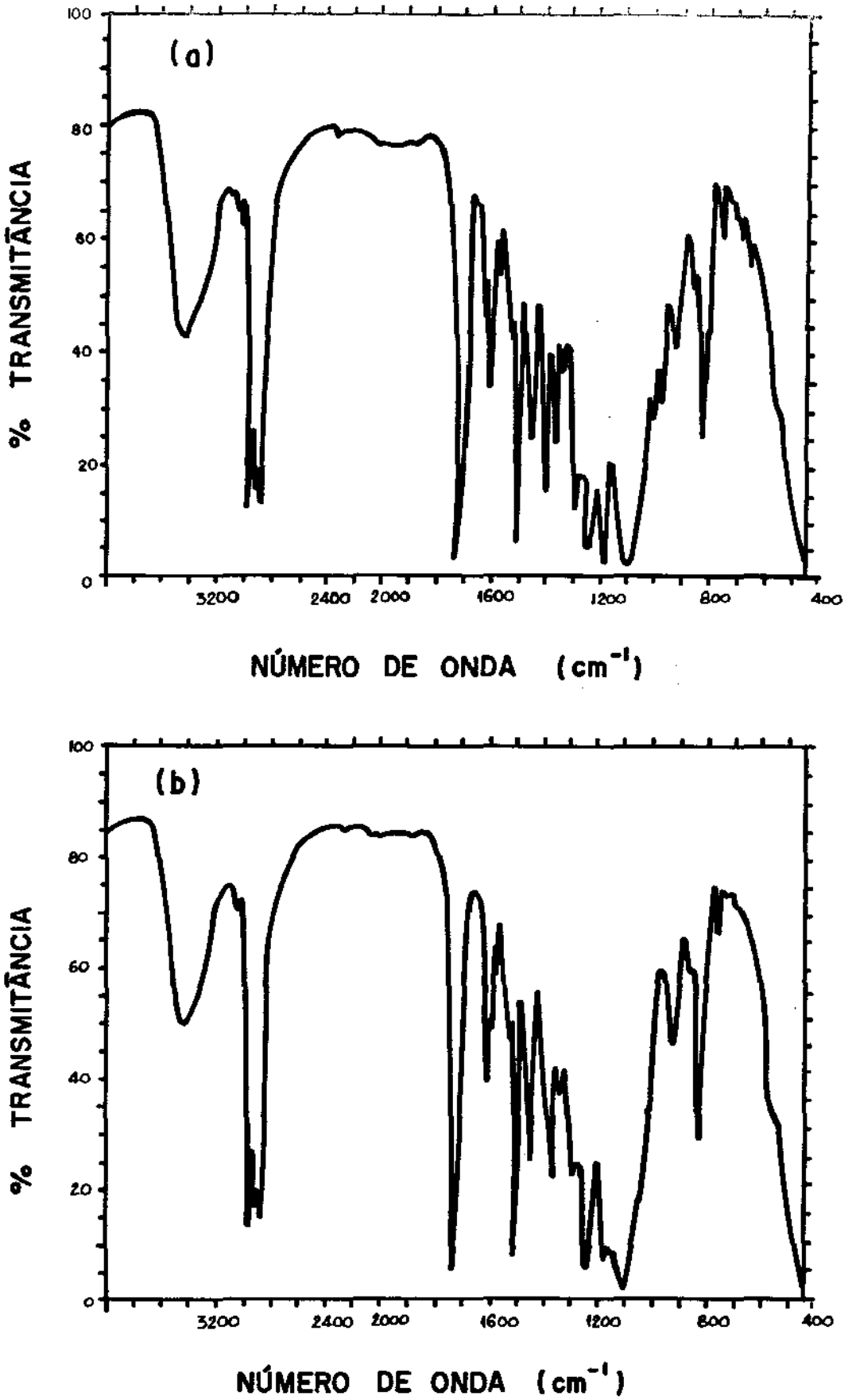



FIGURA 5.13 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FORMULAÇÃO LMPI-3/1(1000), (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO E (B) EXPOSTO À 3,57 J/CM$^2$

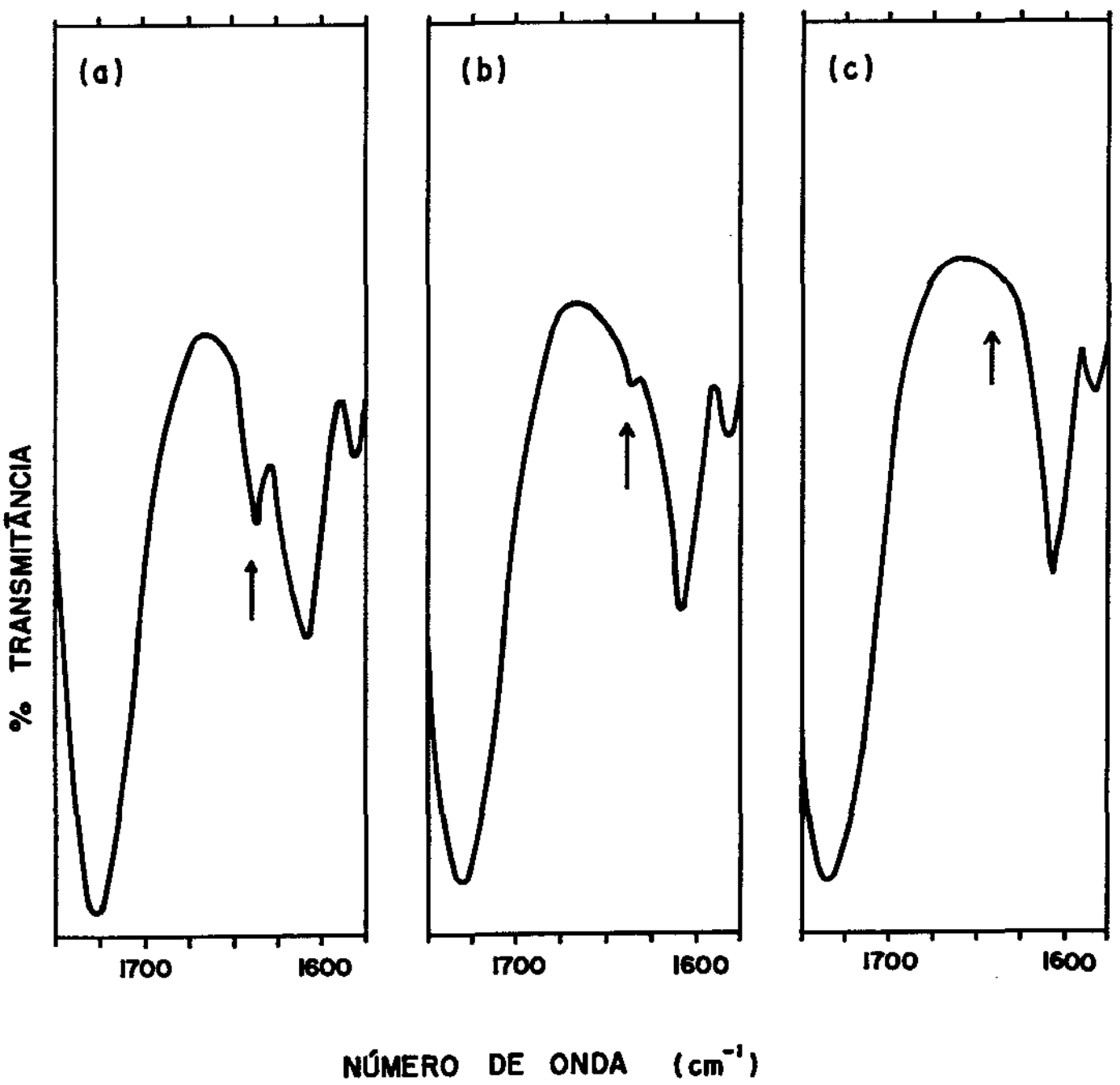



FIGURA 5.14 - ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE FOTOCURA DA FORMULAÇÃO LMPI-3/1(1000), (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO, (B) ETAPA INTERMEDIÁRIA E (C) EXPOSTA À 3,57 J/CM$^2$

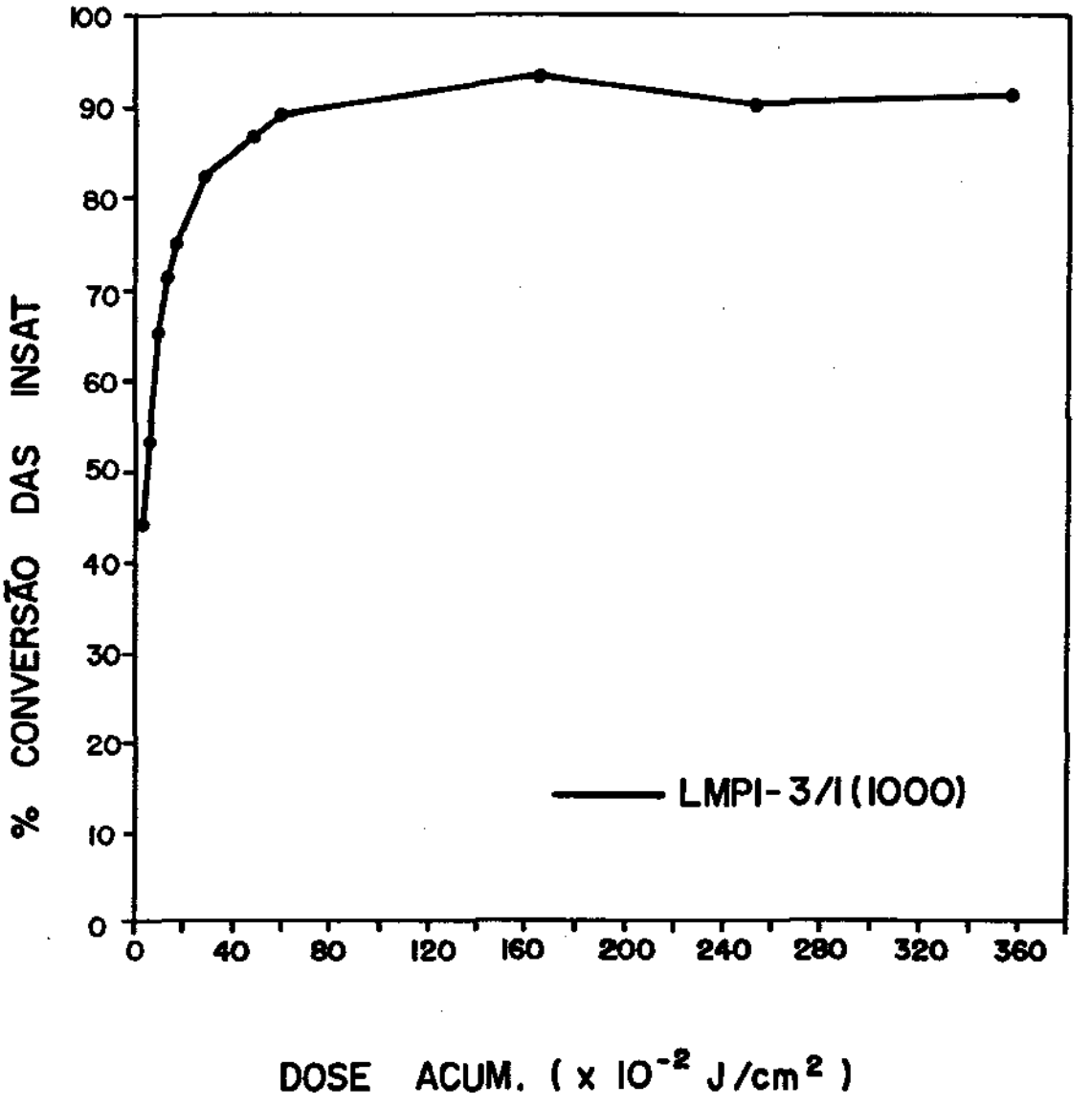



FIGURA 5.15 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DAS INSATURAÇÕES DO TIPO ACRILATO DA FORMULAÇÃO LMPI-3/1(1000) EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO UV ACUMULADA

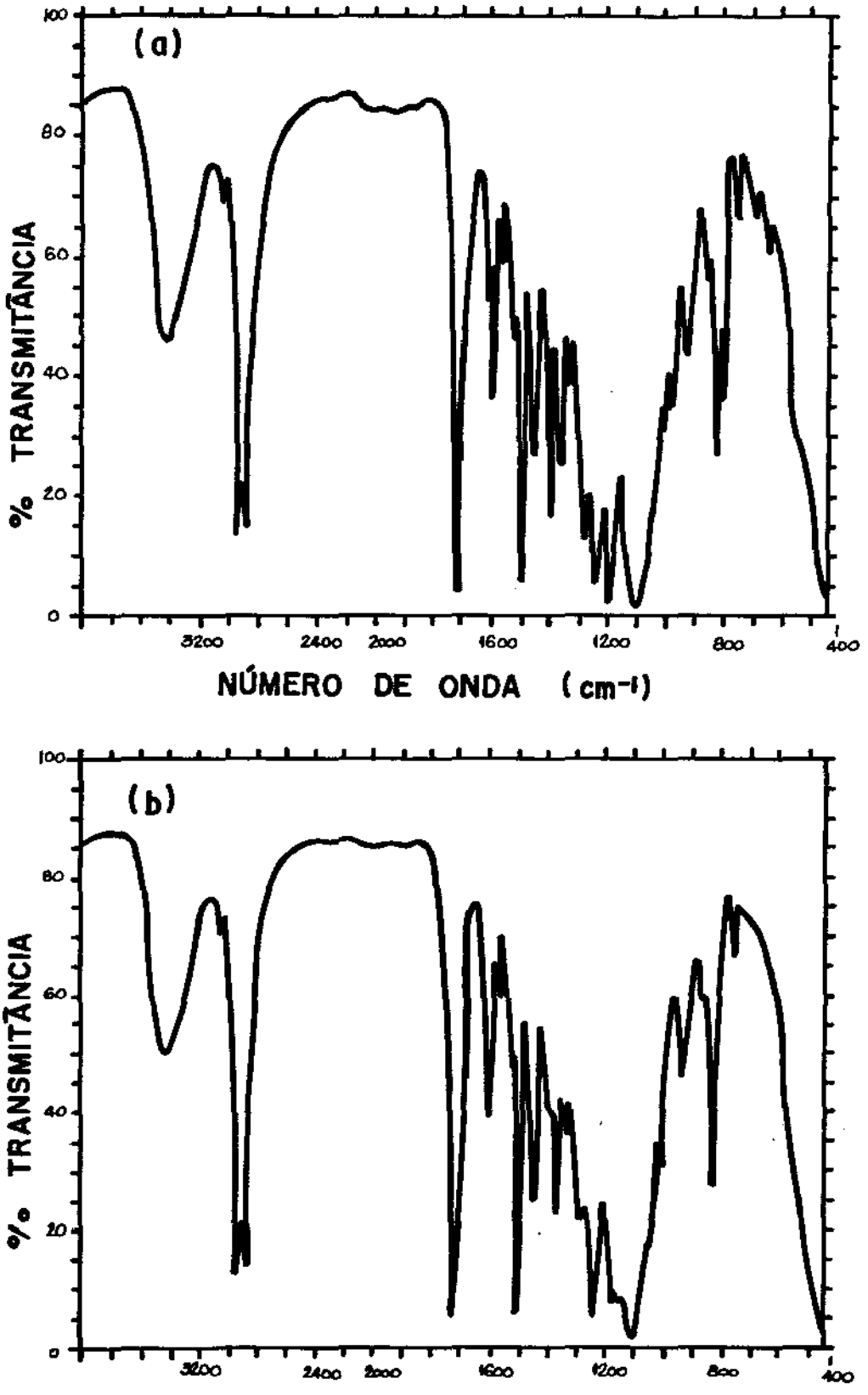



FIGURA 5.16 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FORMULAÇÃO LMPI-3/2(1000), (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO E (B) EXPOSTO À 3,57 J/CM$^2$

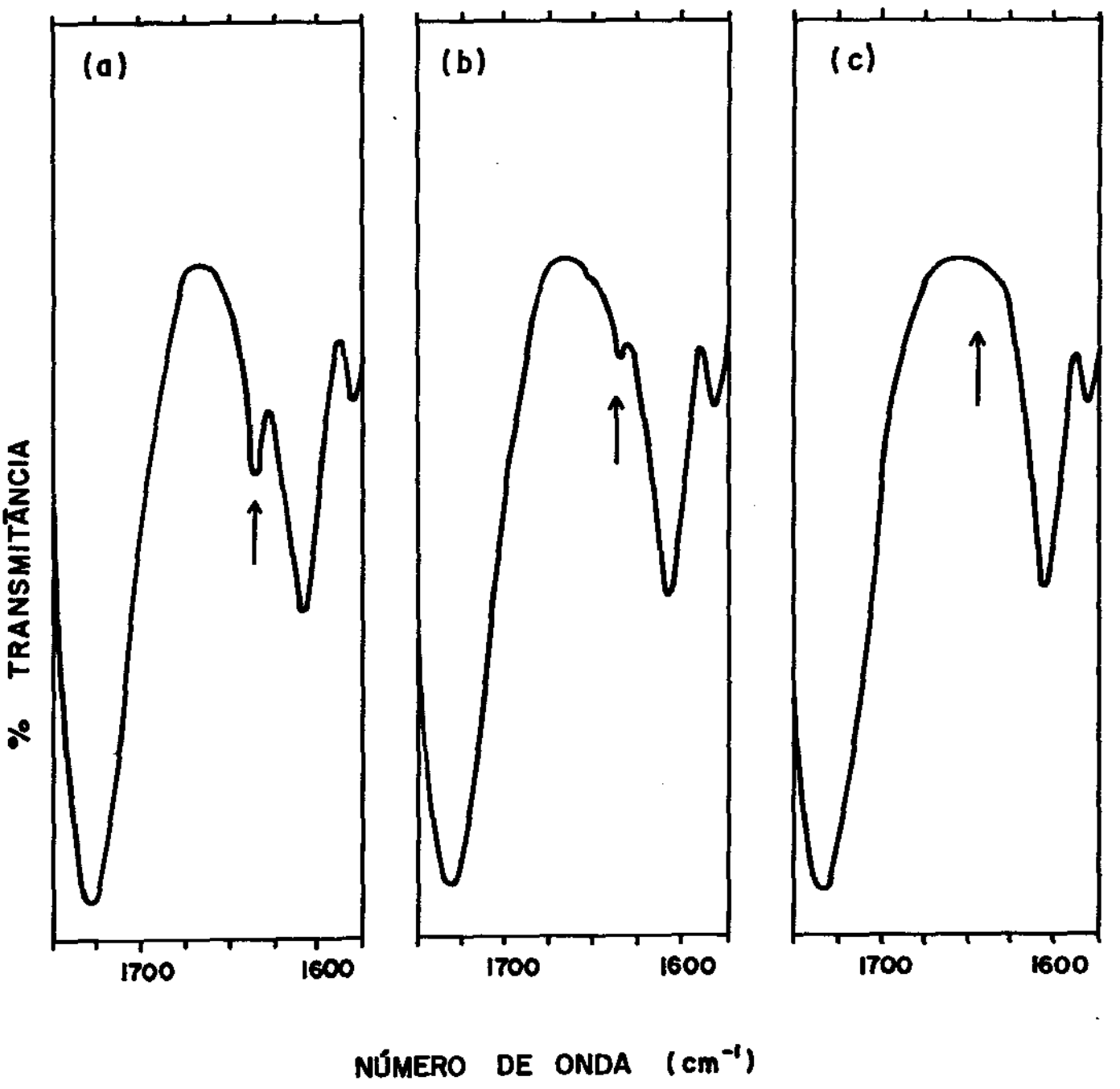



FIGURA 5.17 - ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE FOTOCURA DA FORMULAÇÃO LMPI-3/2(1000), (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO, (B) ETAPA INTERMEDIÁRIA E (C) EXPOSTO À 3,57 J/CM$^2$

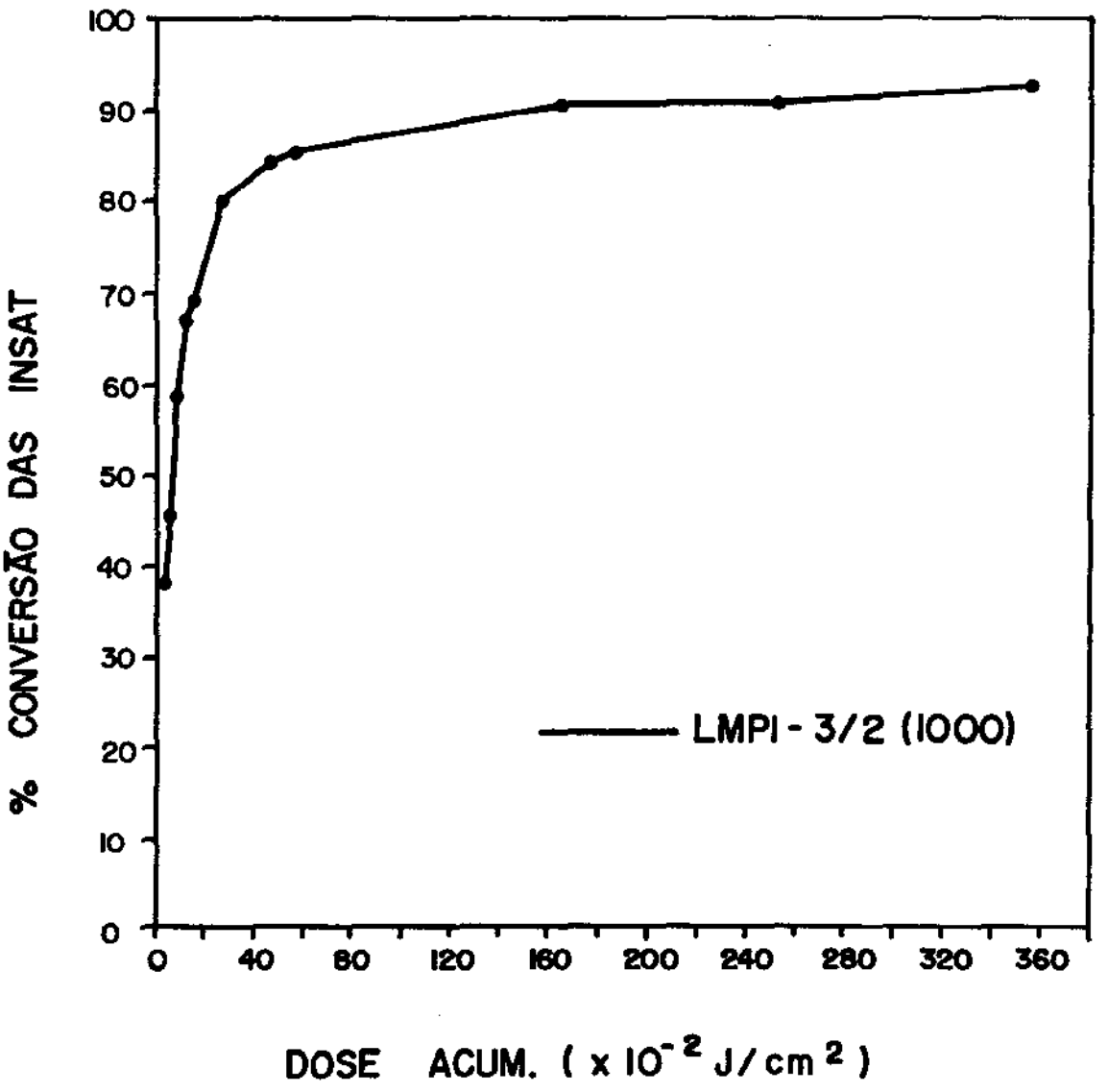



FIGURA 5.18 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DAS INSATURAÇÕES DO TIPO ACRILATO DA FORMULAÇÃO LMPI-3/2(1000) EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO UV ACUMULADA

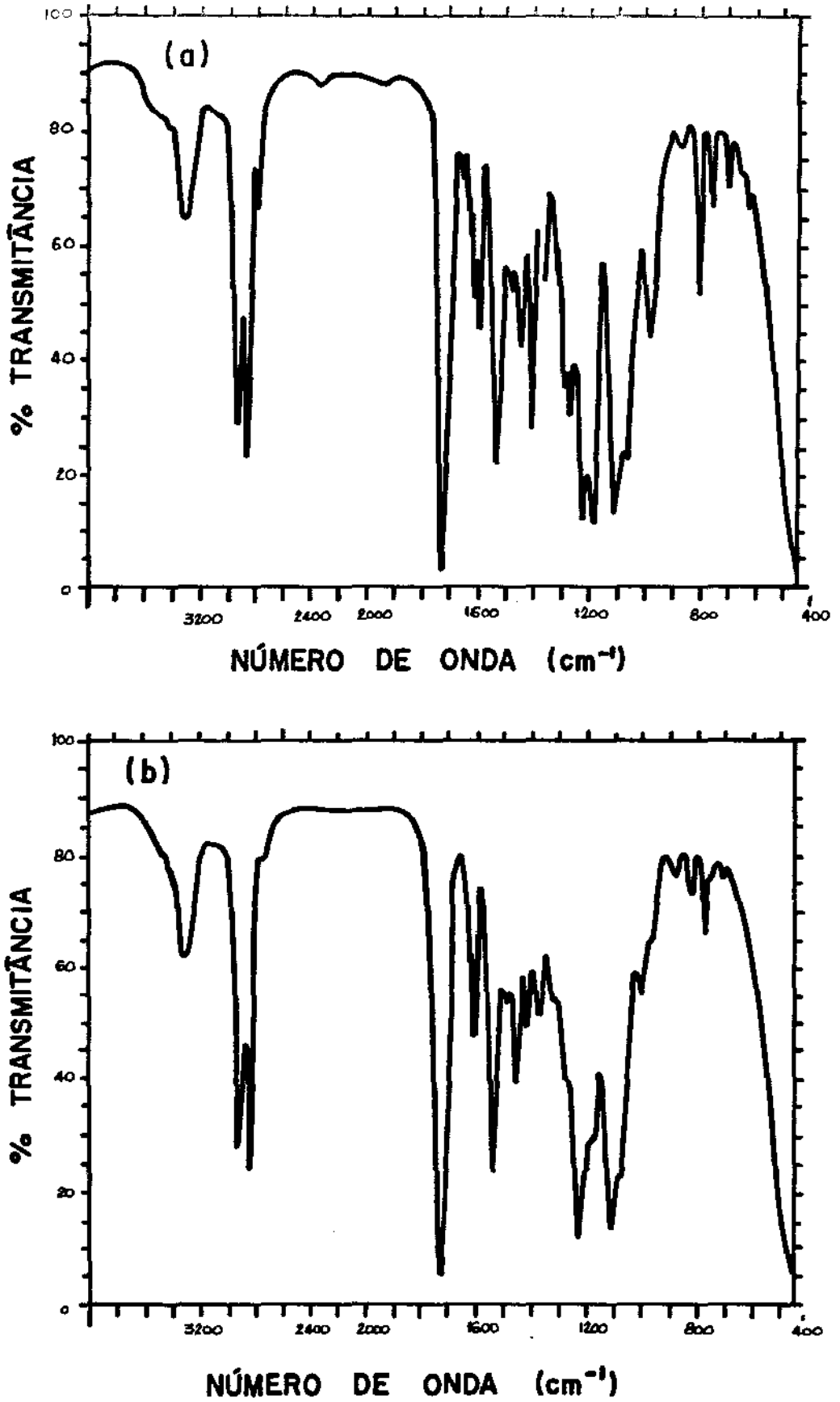



FIGURA 5.19 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO COMERCIAL DO TIPO INTERMEDIÁRIO, (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO E (B) EXPOSTO À 3,57 J/CM$^2$

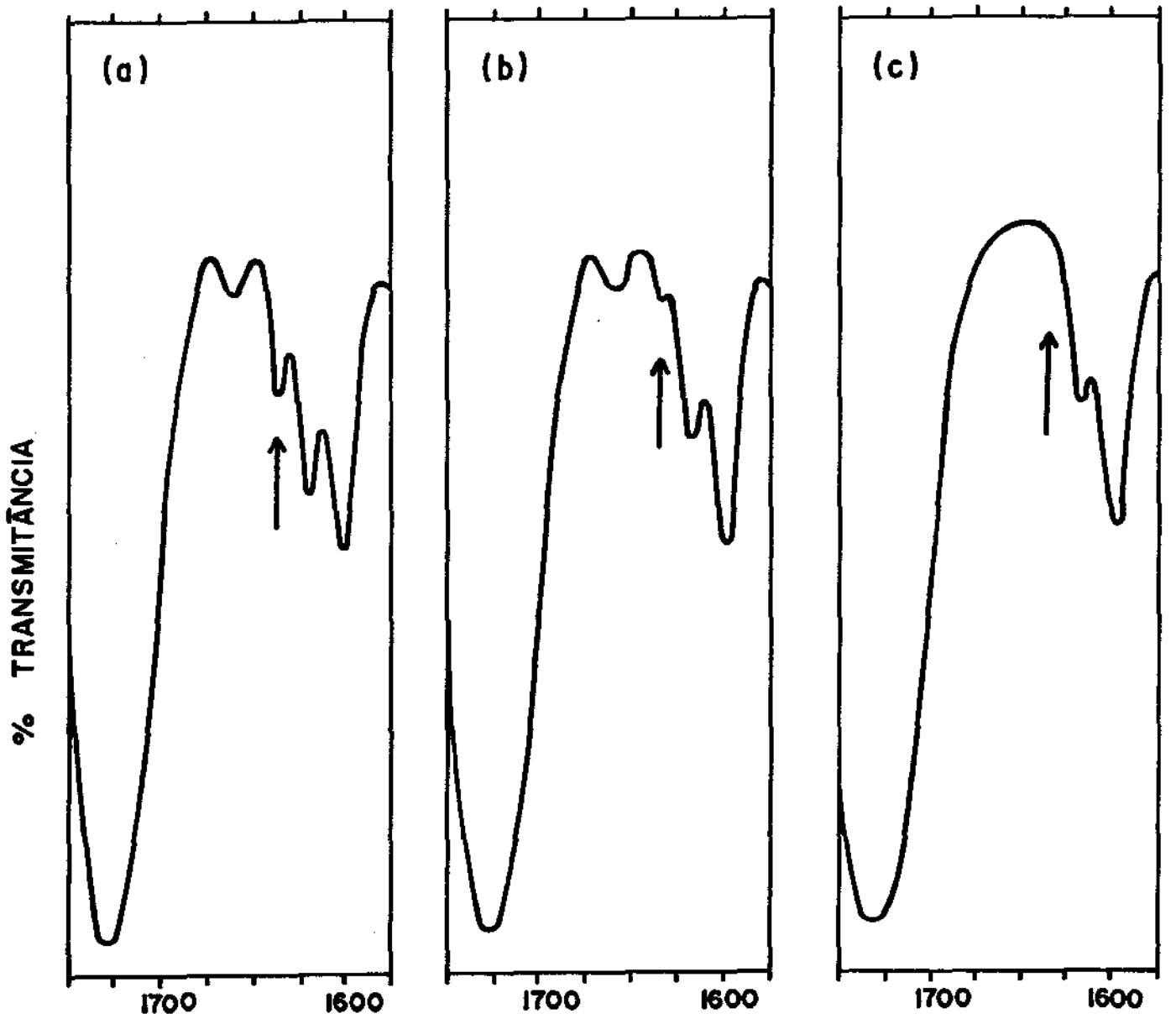



FIGURA 5.20 - ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE FOTOCURA DO COMPOSTO COMERCIAL, (A) ANTES DA IRRADIAÇÃO, (B) ETAPA INTERMEDIÁRIA E (C) EXPOSTO À 3,57 J/CM$^2$

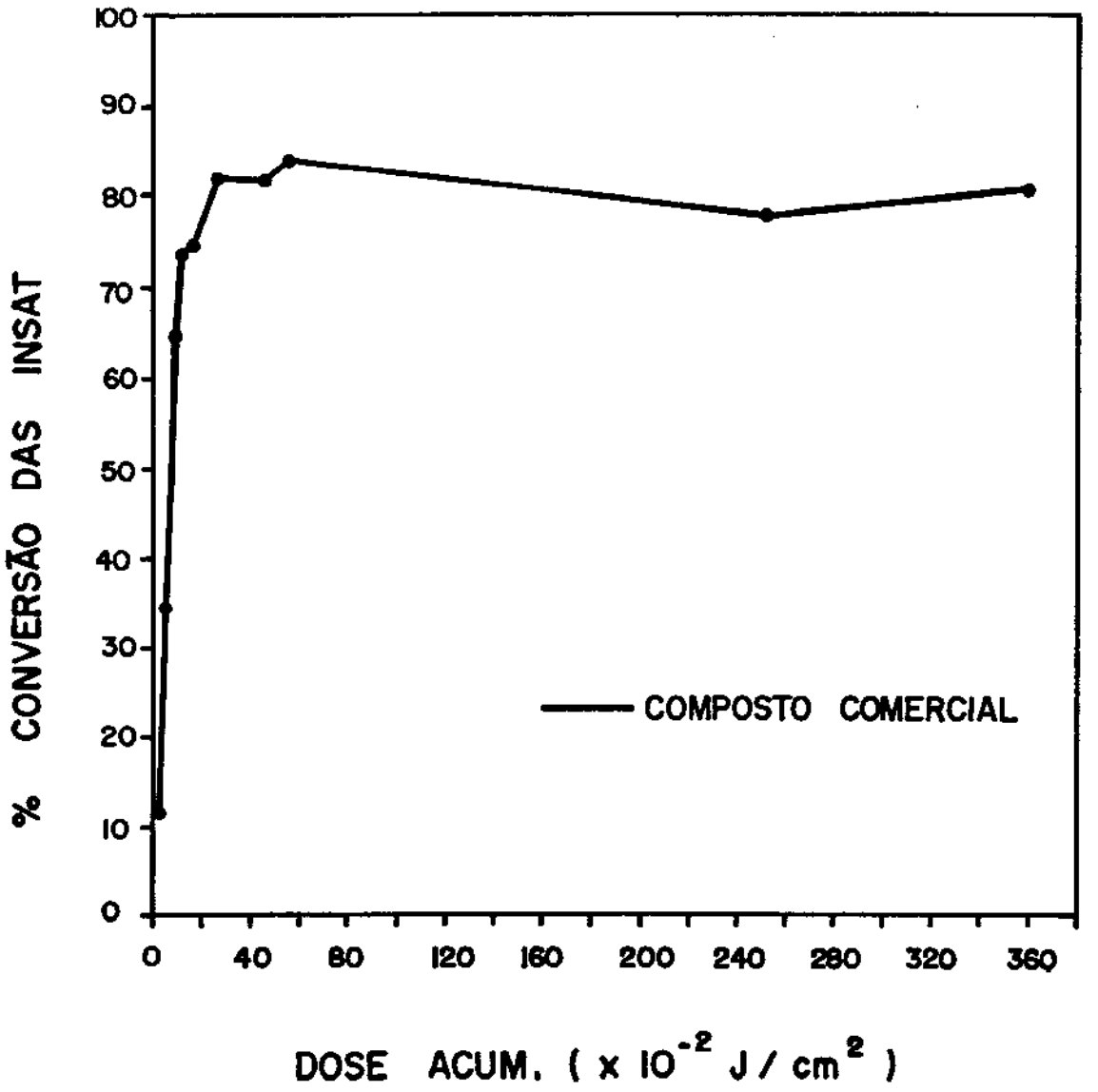



FIGURA 5.21 - PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DAS INSATURAÇÕES DO TIPO ACRILATO DO COMPOSTO COMERCIAL EM FUNÇÃO DA DOSE DE RADIAÇÃO UV ACUMULADA

| dose acum. J/cm$^2$ / formulações | 0,5 | 3,5 |
|---|---|---|
| LMPI - 3/1 (1000) | 95,27 | 97,21 |
| LMPI - 3/2 (1000) | 94,99 | 97,41 |
| Comercial | 95,15 | 96,01 |

TABELA 5.4 - GRAU DE CURA (%) DOS FILMES EM FUNÇÃO DA DOSE ACUMULADA

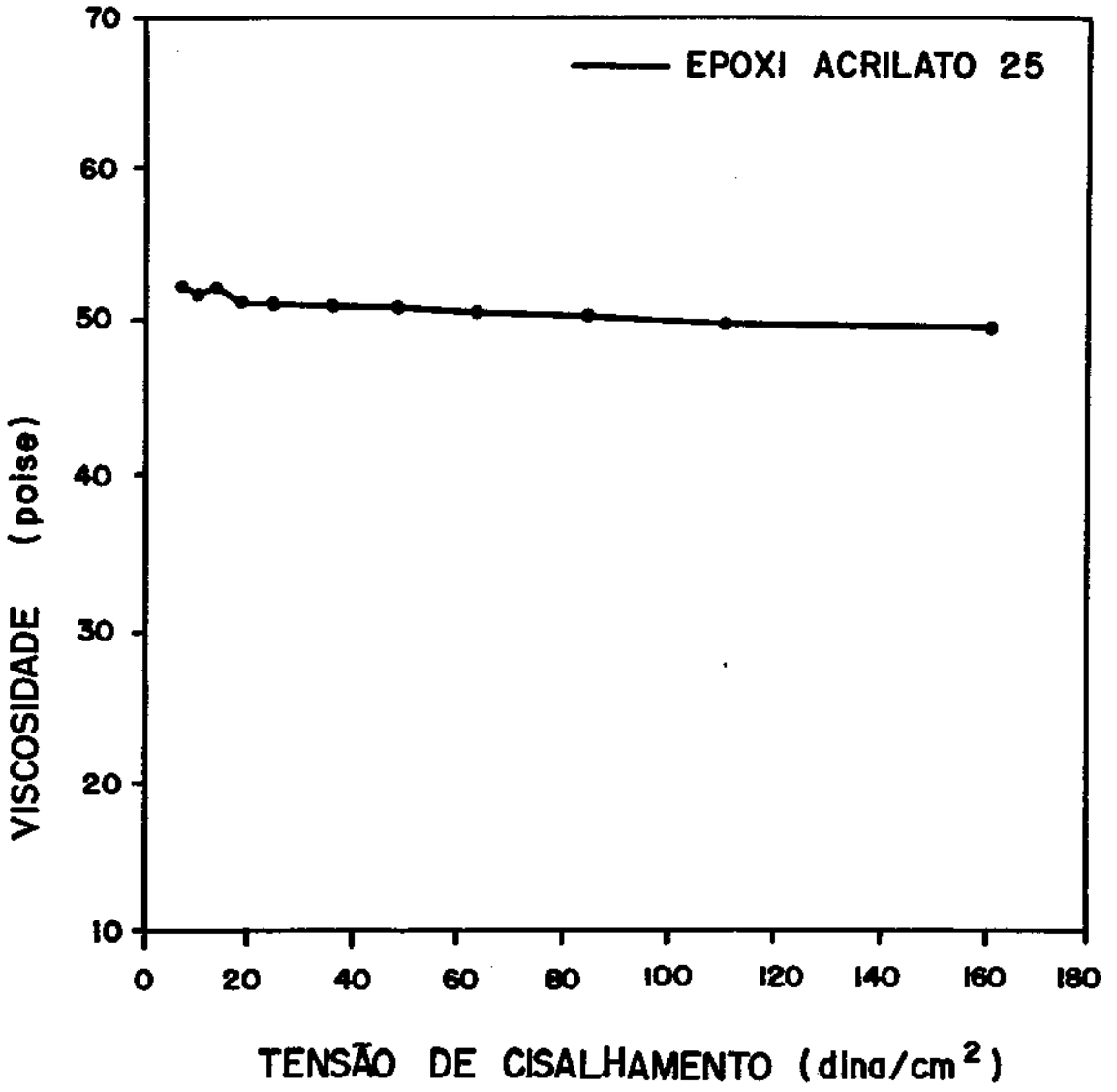



FIGURA 5.22 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO OLIGÔMERO EPÓXI-ACRILATO

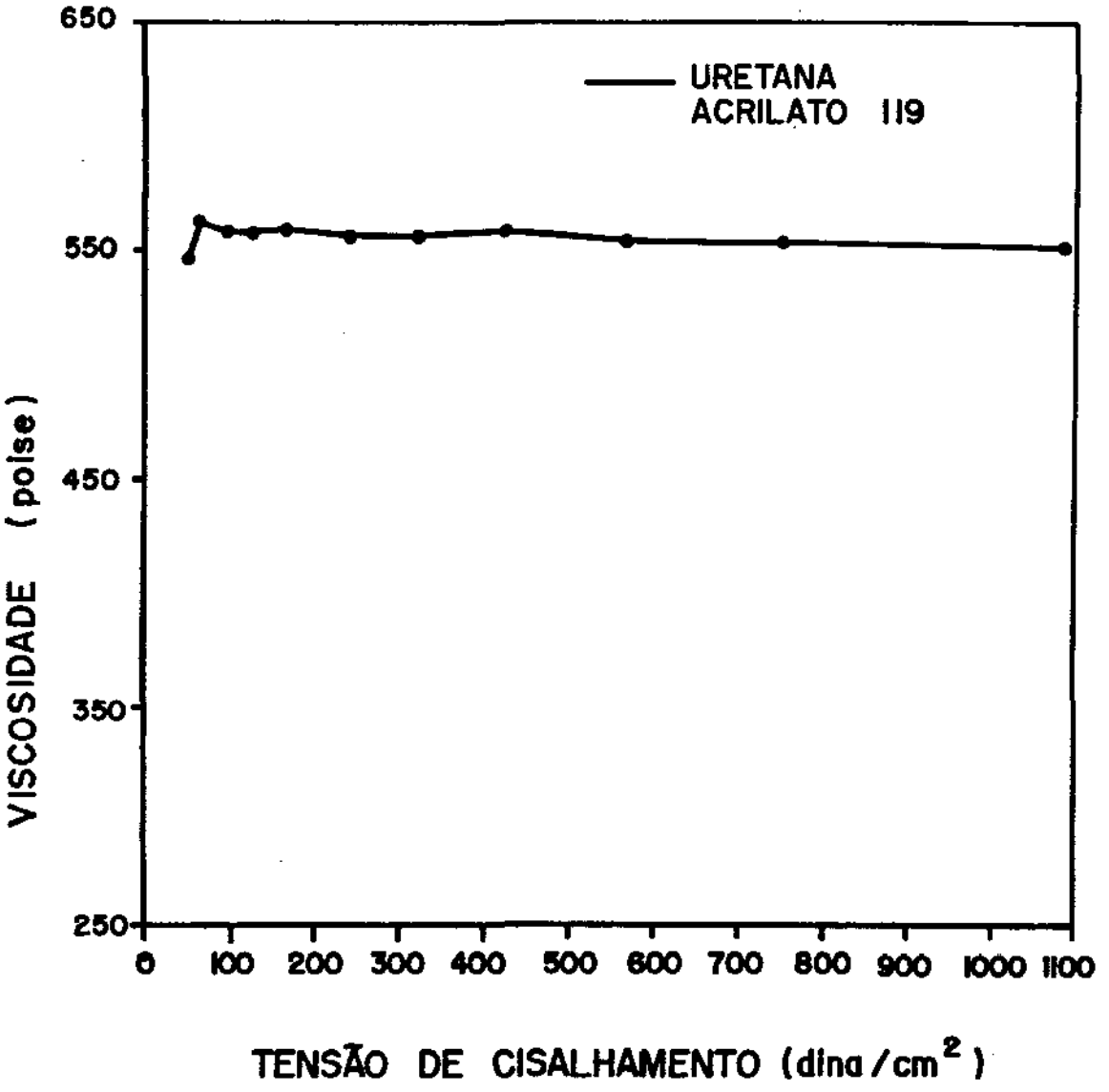



FIGURA 5.23 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO OLIGÔMERO URETANO-ACRILATO

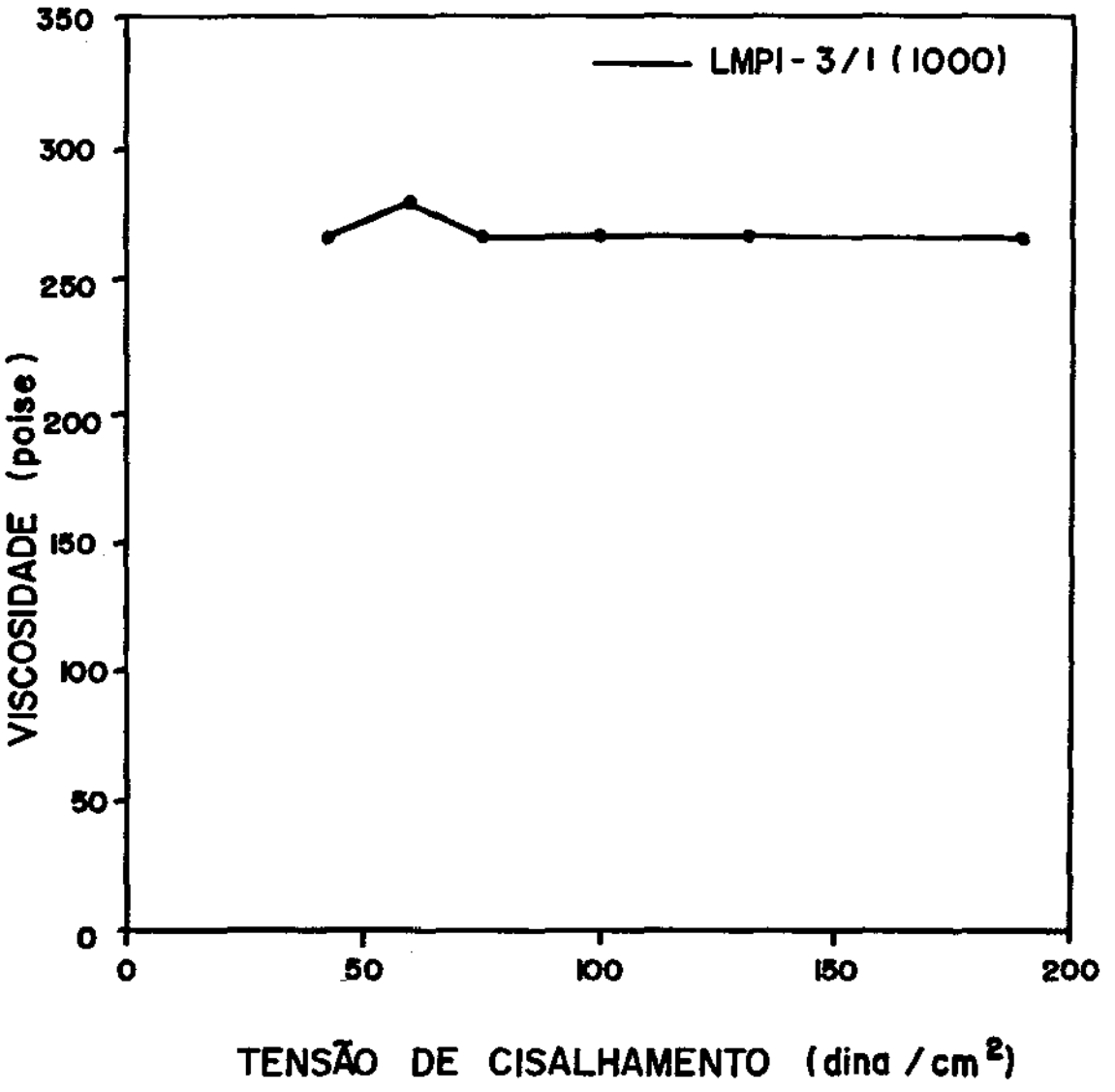



FIGURA 5.24 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO COMPOSTO LMPI-3/1(1000)

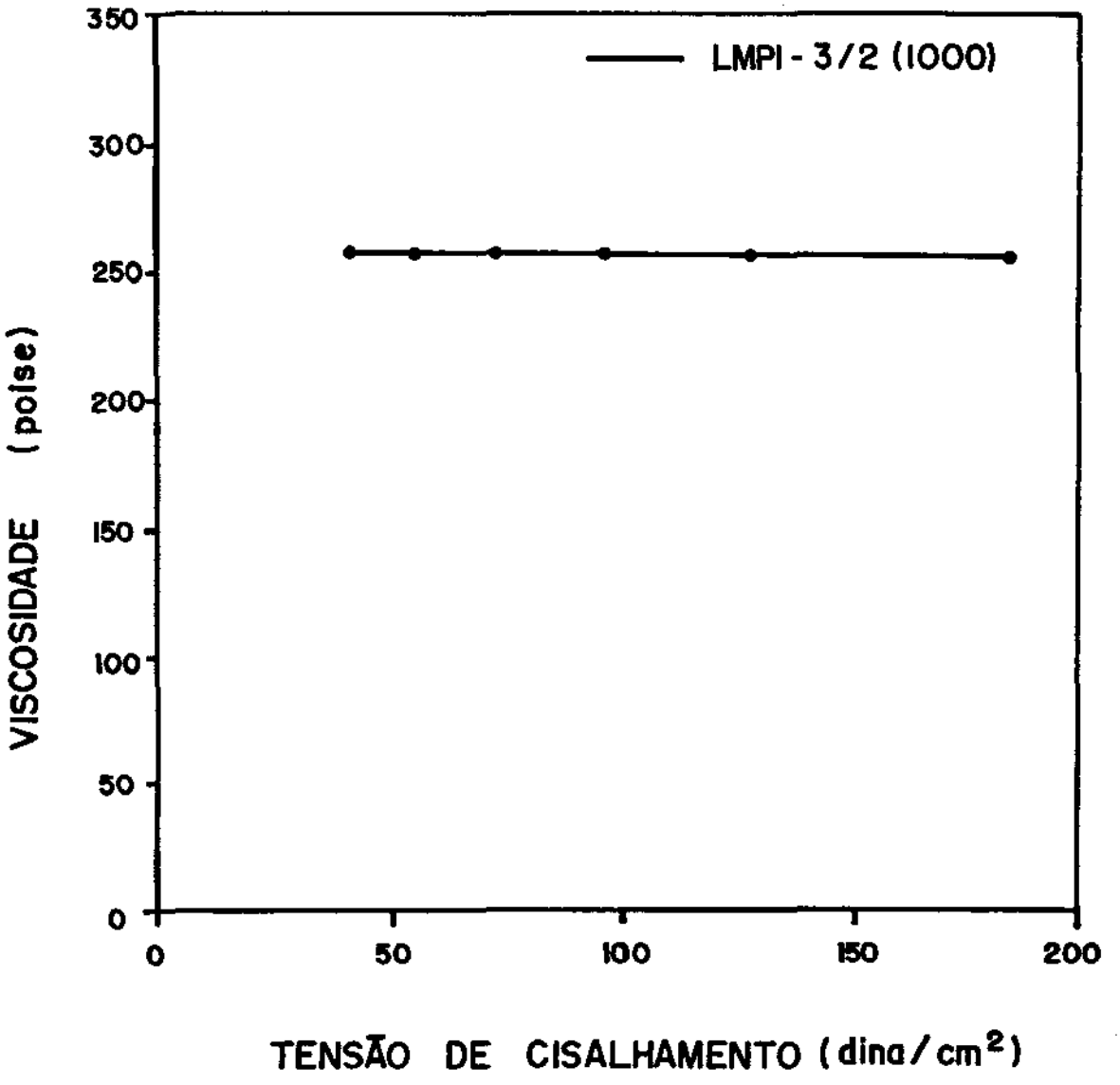



FIGURA 5.25 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO COMPOSTO LMPI-3/2(1000)

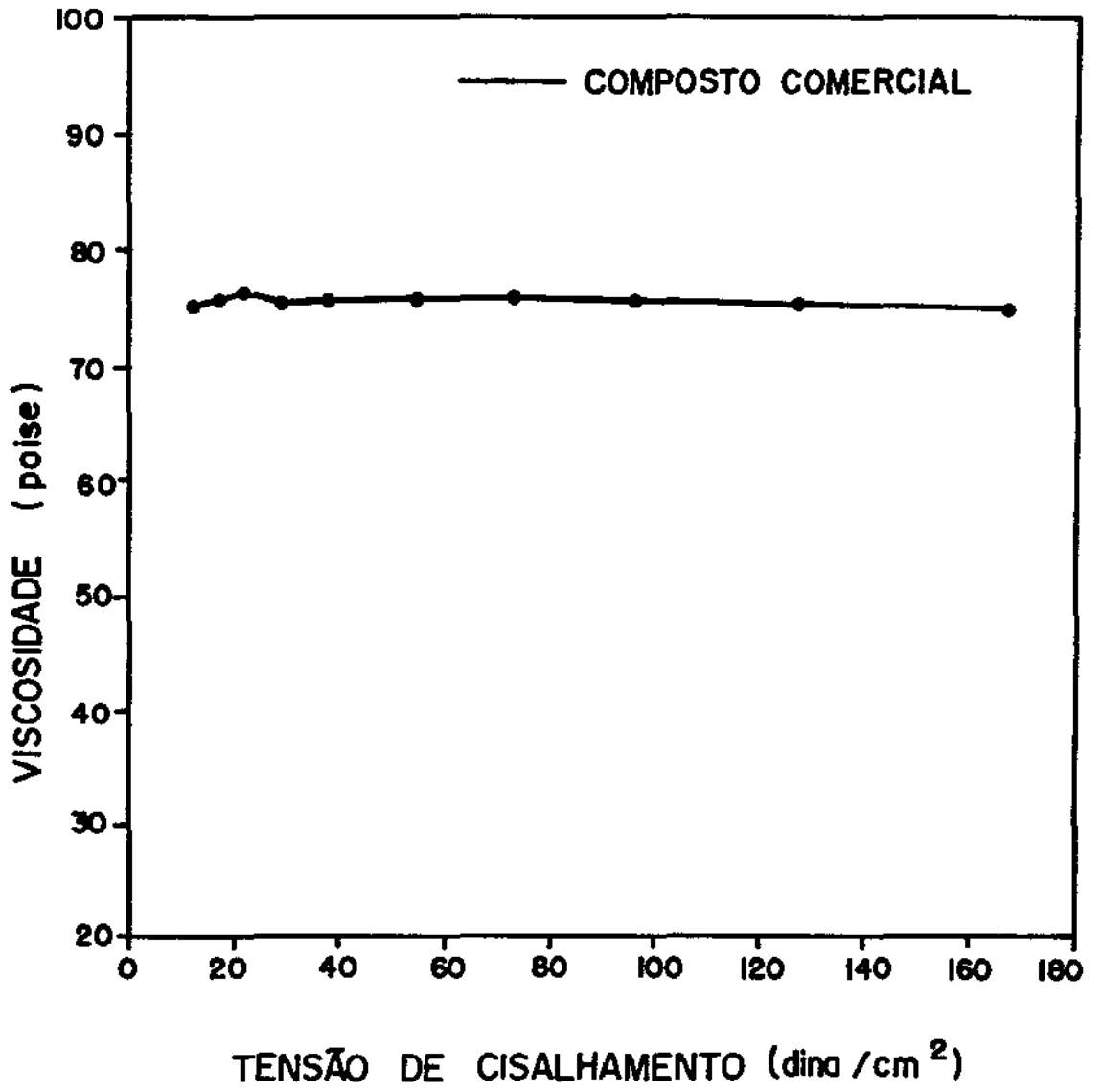



FIGURA 5.26 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO COMPOSTO COMERCIAL

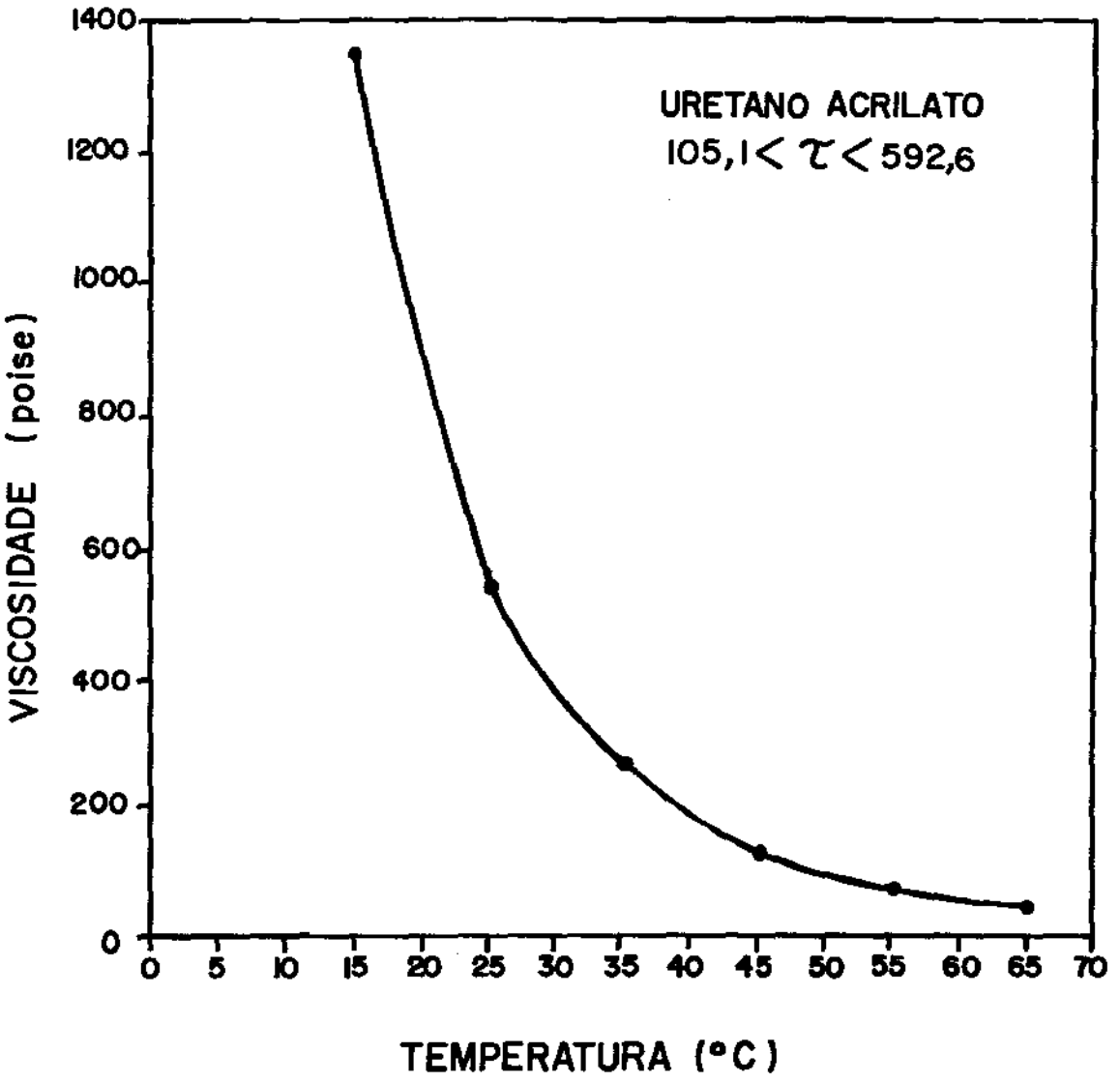



FIGURA 5.27 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O OLIGÔMERO UA

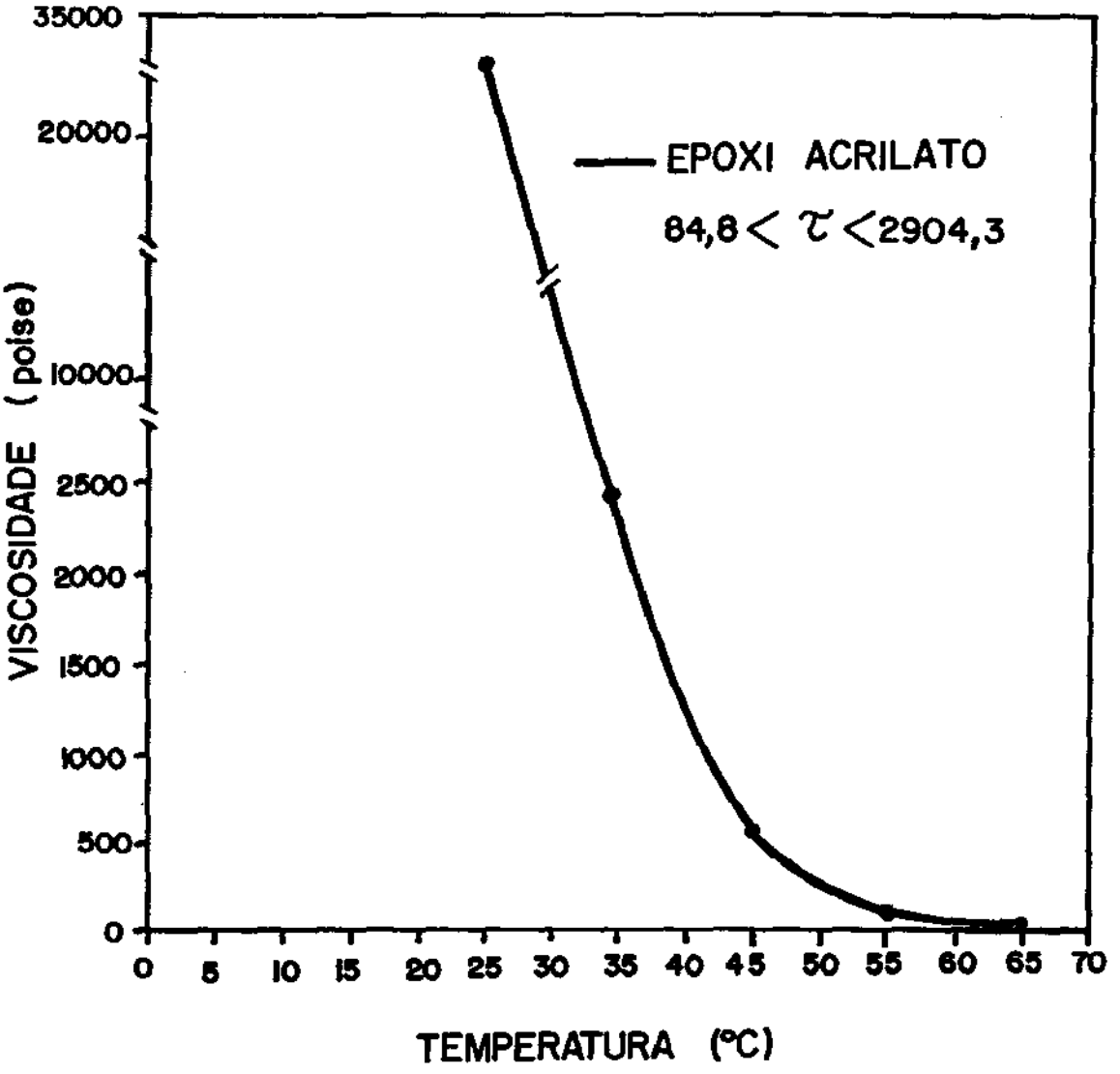



FIGURA 5.28 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O OLIGÔMERO EA

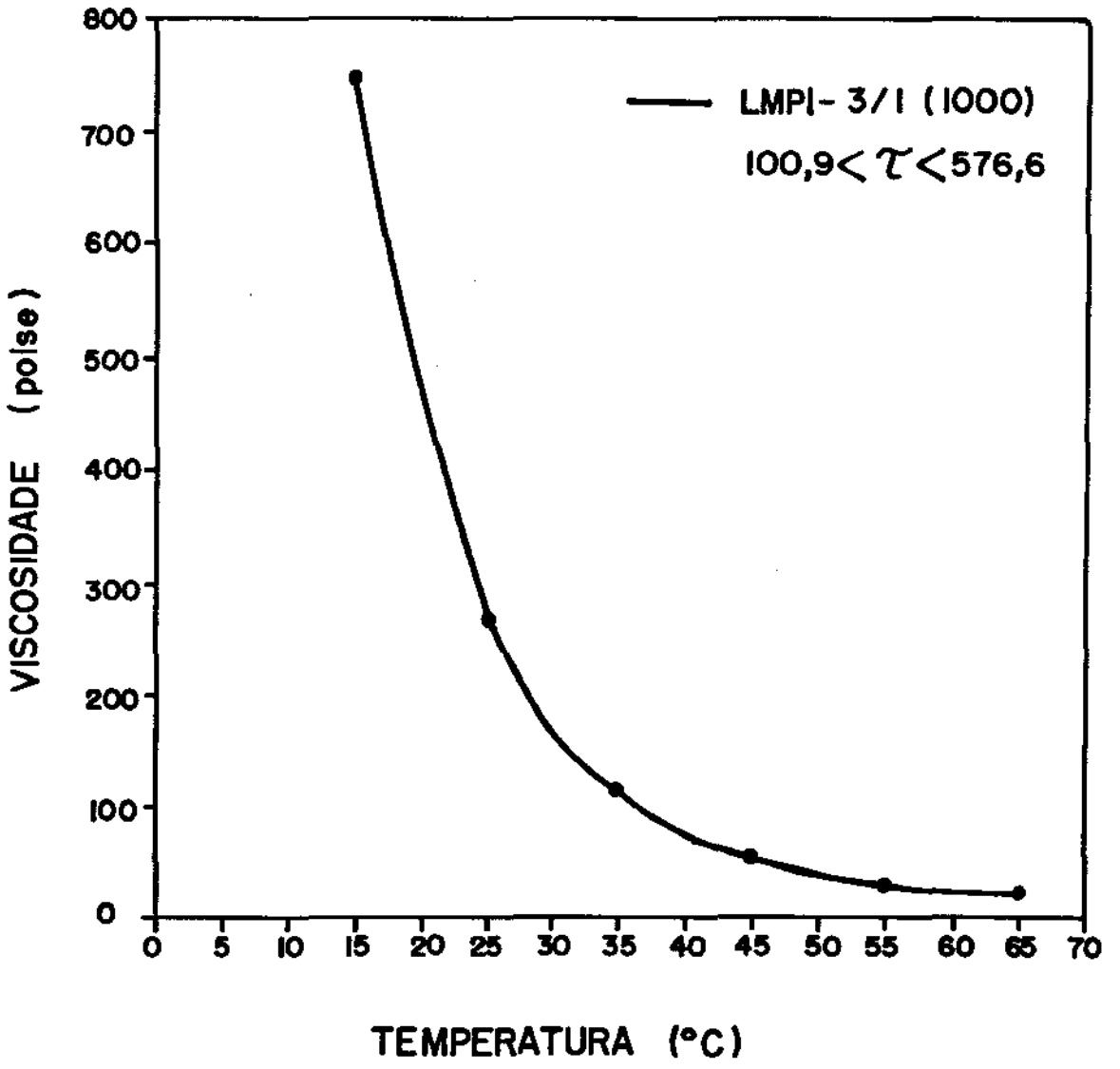



FIGURA 5.29 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA PARA O COMPOSTO LMPI-3/1(1000)

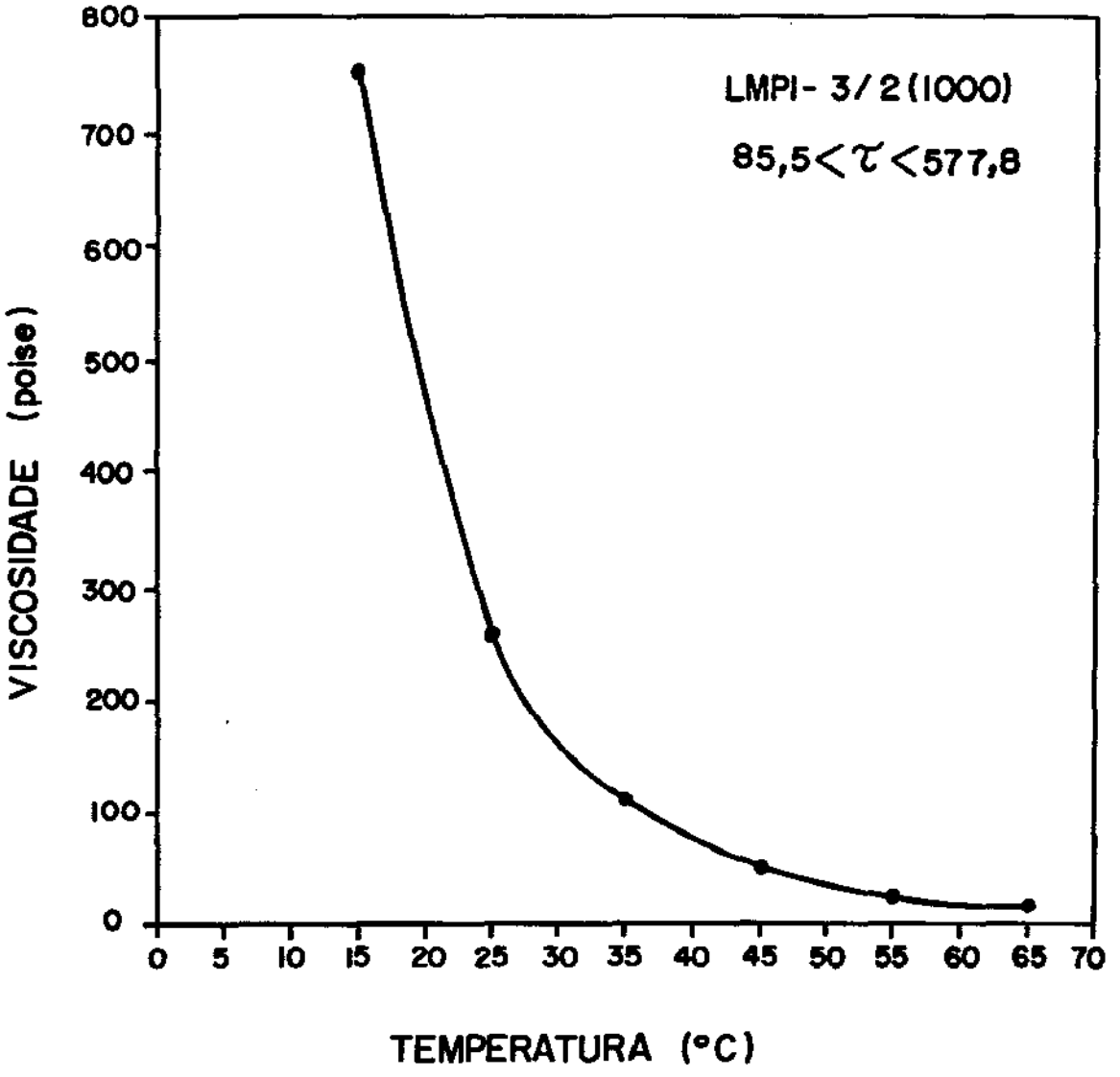



FIGURA 5.30 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA PARA O COMPOSTO LMPI-3/2(1000)

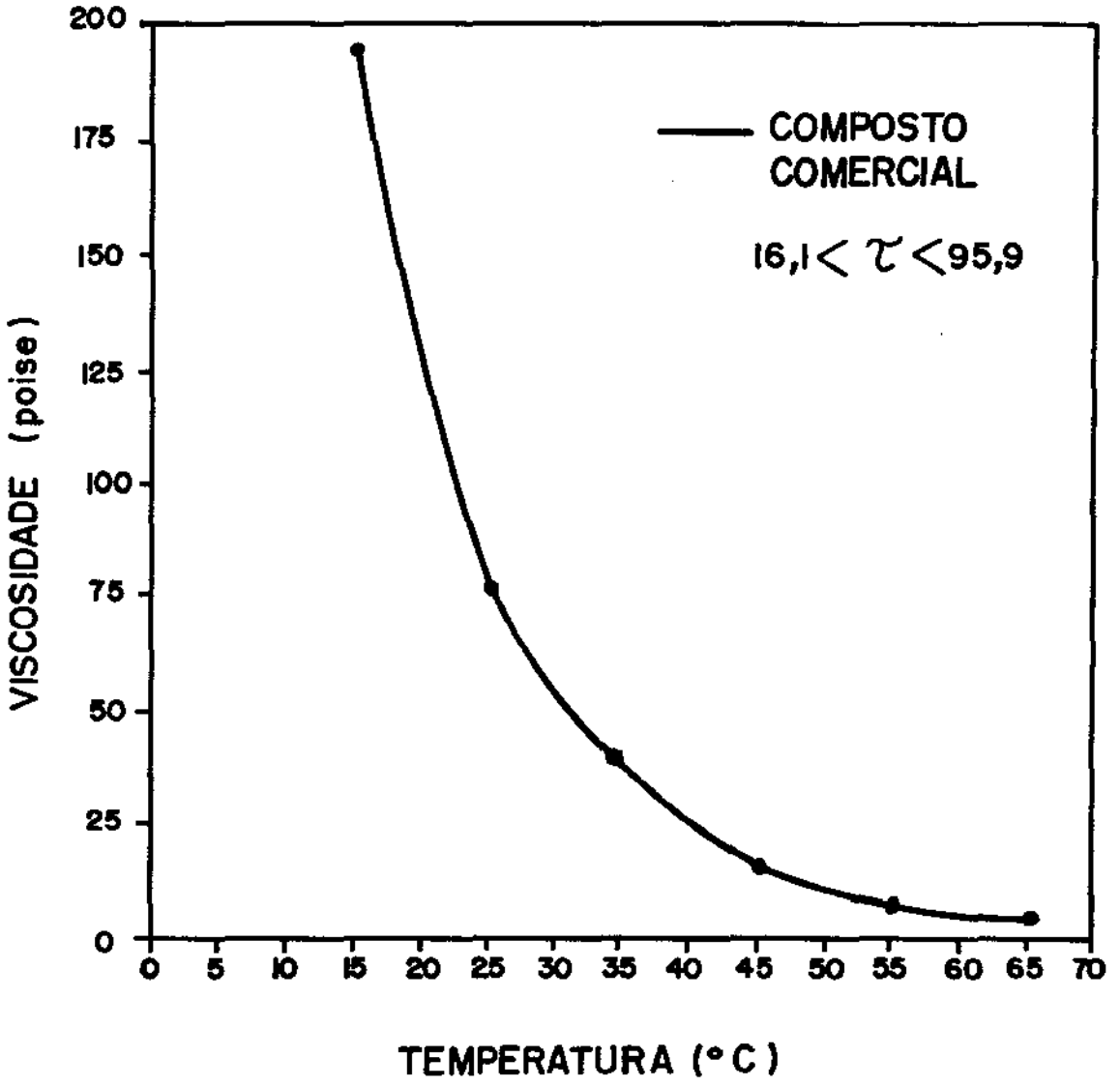



FIGURA 5.31 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE COM A TEMPERATURA PARA O COMPOSTO COMERCIAL

| composto / propriedade mecânica | LMPI - 3/1 (1000) | LMPI - 3/2 (1000) | revestimento comercial |
|---|---|---|---|
| Deformação na ruptura (%) | 25,4 | 25,2 | 42,1 |
| Tensão de ruptura (MPa) | 6,4 | 6,4 | 7,9 |
| Módulo de tração em 2,5% de deformação (MPa) | 78,7 | 79,9 | 31,1 |

TABELA 5.5 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS FORMULAÇÕES OTIMIZADAS NESTE TRABALHO E UM REVESTIMENTO INTERMEDIÁRIO COMERCIAL

| peso molecular / material | Mw (médio) | Mn (médio) |
|---|---|---|
| UA | 13391 | 4611 |
| EA | 573 | 438 |
| LMPI - 3/0 | 5349 | 636 |
| revestimento comercial | 3425 | 444 |

TABELA 5.6 - PESOS MOLECULARES DOS OLIGÔMEROS UA E EA, A FORMULAÇÃO LMPI-3/0 E UM COMPOSTO COMERCIAL

| material / propriedade | LMPI - 3/1 (1000) | LMPI - 3/2 (1000) | Comercial |
|---|---|---|---|
| massa específica ($g/cm^3$) | 1,09 | 1,09 | 1,10 |
| tensão superficial (dina/cm) | 34,17 | 34,38 | 23,00 |
| estabilidade à 93°C | > 40 horas | > 40 horas | |

TABELA 5.7 - MASSA ESPECÍFICA, TENSÃO SUPERFICIAL E ESTABILIDADE PELO MÉTODO DE SPI DAS FORMULAÇÕES LMPI-3/1(1000), LMPI-3/2(1000)

| material / propriedade | LMPI - 3/1 (1000) | LMPI - 3/2 (1000) | Composto Comercial |
|---|---|---|---|
| Consumo de Bromo (mg Br/g amostra) | 5,9 - 6,5 | 5,3 - 5,7 | 6,5 - 7,5 |

TABELA 5.8 - GRAU DE CURA DO REVESTIMENTO NA FIBRA

# 6. DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente este trabalho visa obter tempos de armazenamento de compostos fotocuráveis para revestimentos de fibras ópticas compatíveis com aplicação industrial, considerando que os produtos comerciais apresentam tempo de armazenamento ("shelf life") mínima de 6 meses.

Basicamente o estudo envolve a utilização dos sistemas anteriormente estudados[4], baseados em oligômeros uretano e epóxi acrilatos e monômeros do tipo acrilato, aditivados com diferentes fotoiniciadores e agentes estabilizantes.

Este estudo foi feito através do desenvolvimento de metodologia adequada para avaliação e controle da estabilidade destes compostos.

Os efeitos da utilização de diferentes fotoiniciadores e inibidores foram caracterizados através do acompanhamento da reação de polimerização destes compostos por calorimetria diferencial de varredura, acompanhamento da viscosidade por observação visual do aparecimento de gel e medidas do comportamento de cura por espectroscopia de infravermelho.

## 6.1. EFEITOS DO AUMENTO DE ESCALA NA PRODUÇÃO DE OLIGÔMEROS

A ampliação de escala na produção de oligômeros, à nível de laboratório, foi necessária devido ao grande número de ensaios de estabilidade que seriam realizados, e à não disponibilidade dos oligômeros nacionais à nível industrial. Este aumento de escala acarretou alguns problemas.

O estudo se iniciou pela síntese de epóxi-acrilato.

No aumento de 50 para 250 g por batelada ocorreu uma exotermia acentuada provocando um grande aumento da viscosidade e o aparecimento de gel, além de uma forte mudança de coloração. Assim sendo foi necessário levantar a curva de temperatura versus o tempo de reação para que se pudesse detectar onde ocorria o início do pico de exotermia. Além disso foi estabelecido um controle dos oligômeros via infravermelho.

O passo seguinte foi otimizar a troca de calor para controlarmos a exotermia da reação e assim evitar uma autoaceleração do sistema.

No entanto o resultado ainda não era satisfatório já que o pico residual de epóxi ainda era apreciável no espectro de infravermelho mesmo para valores de acidez* bem baixos, indicando que deveriam estar ocorrendo reações paralelas ou perda do ácido acrílico por evaporação.

A partir destes resultados optou-se por iniciar a síntese com o banho pré aquecido e utilizando um condensador para evitar a perda do ácido.

Observa-se que o resultado obtido na síntese de epóxi-acrilato, com as devidas modificações foram satisfatórios e pode ser visto na figura 5.1, além do que este está de acordo com o espectro obtido no trabalho anterior[4], demonstrando que o processo de reação foi satisfatório.

---

*NOTA: Foram realizados alguns índices de acidez para se verificar o desaparecimento dos grupos ácidos na formação do epóxi-acrilato.

Quanto à síntese de uretano-acrilato, o aumento da escala de produção de 50 para 250g por batelada não apresentou problemas como os encontrados na síntese de epóxi-acrilato. O resultado está representado na figura 5.2.

## 6.2. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE FOTOINICIADOR E INIBIDOR POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A análise calorimétrica foi utilizada na tentativa de se relacionar a temperatura da exoterma de polimerização com a estabidade térmica dos compostos fotocuráveis de acordo com o estudo desenvolvido por Shama[35].

Os termogramas nas figuras 5.3. a 5.7 apresentam o comportamento das formulações propostas na seção 4.3.2. quando estas foram expostas à uma taxa de aquecimento de 20°C/min. em atmosfera de nitrogênio.

A partir destes termogramas determinou-se as temperaturas do final do primeiro pico exotérmico ($T_1$ = 220 ± 7°C) e a temperatura inicial do segundo pico exotérmico ($T_2$ = 266 ± 10°C).

Cada formulação foi testada cinco vezes. As três primeiras medidas foram o registro direto dos termogramas para se verificar a reprodutibilidade dos mesmos. As duas medidas restantes foram interrompidas em $T_1$ e $T_2$ respectivamente para que fosse realizada uma análise tátil, visual das amostras, já que os termogramas não apresentaram um pico de exotermia tão acentuado como o esperado. Os resultados se encontram na tabela 5.1.

Acredita-se que esta exoterma suave seja o resultado de uma taxa de polimerização lenta devido à menor densidade de ligações cruzadas. No composto comercial esta exoterma é mais acentuada (Figura 6.1). Acredita-se que esta diferença de comportamento é

devido ao conteúdo de monômeros: na nossa formulação só existe 10% em peso de monômero monofuncional, nas formulações comerciais se utilizam de 25 a 35% de monômeros multifuncionais.

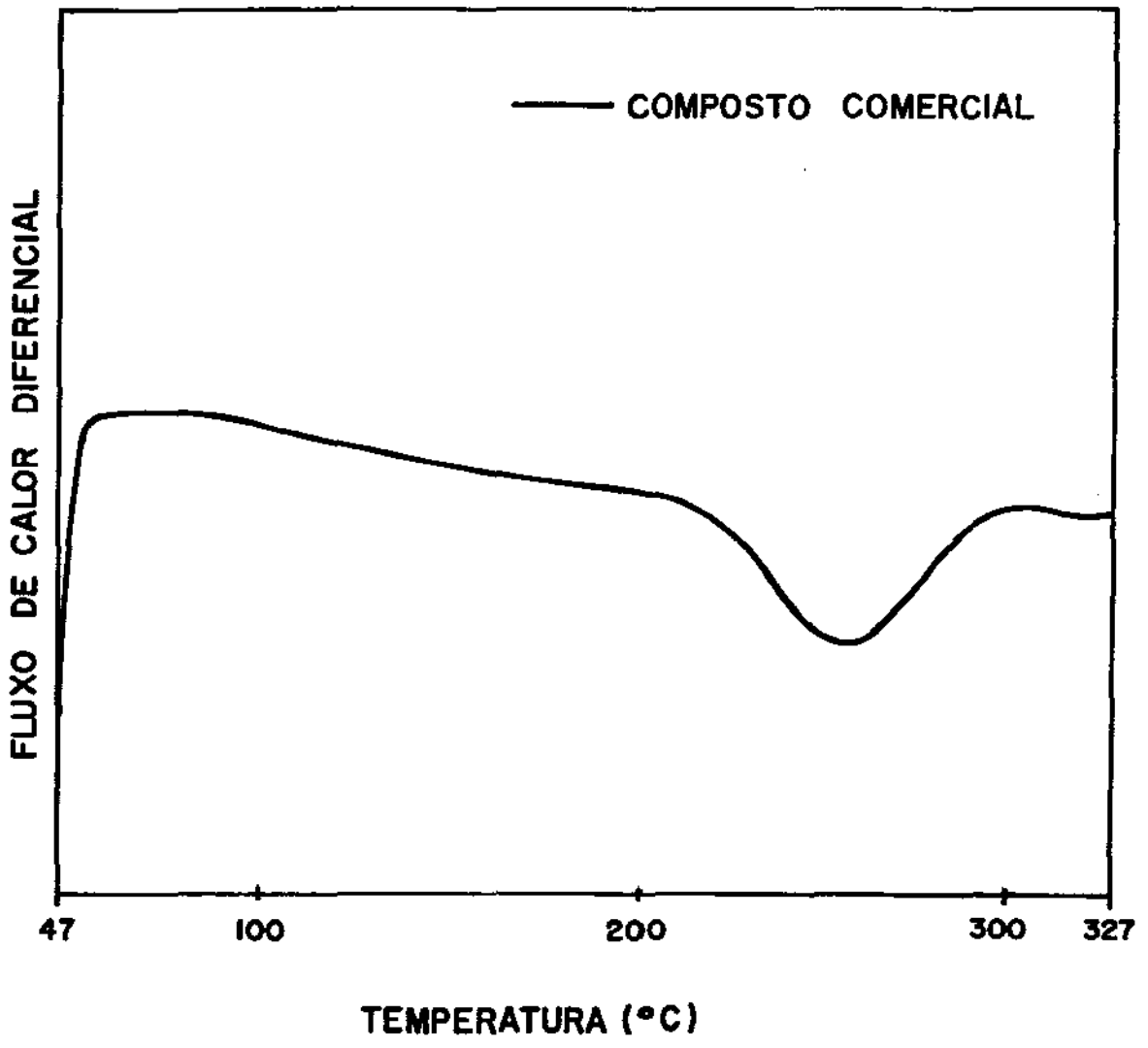



FIGURA 6.1 - TERMOGRAMA DO COMPOSTO COMERCIAL

Foram realizados ainda testes calorimétricos com os oligômeros, separadamente, para se avaliar a influência destes na forma dos termogramas e verificou-se que o oligômero epóxi-acrilato apresenta um pico de exoterma bem acentuado após o qual a formulação se encontra polimerizada. Assim o oligômero UA resiste a temperaturas mais altas enquanto que o EA polimeriza rapidamente.

A figura 6.2. apresenta os termogramas do oligômero UA e do oligômero EA respectivamente.

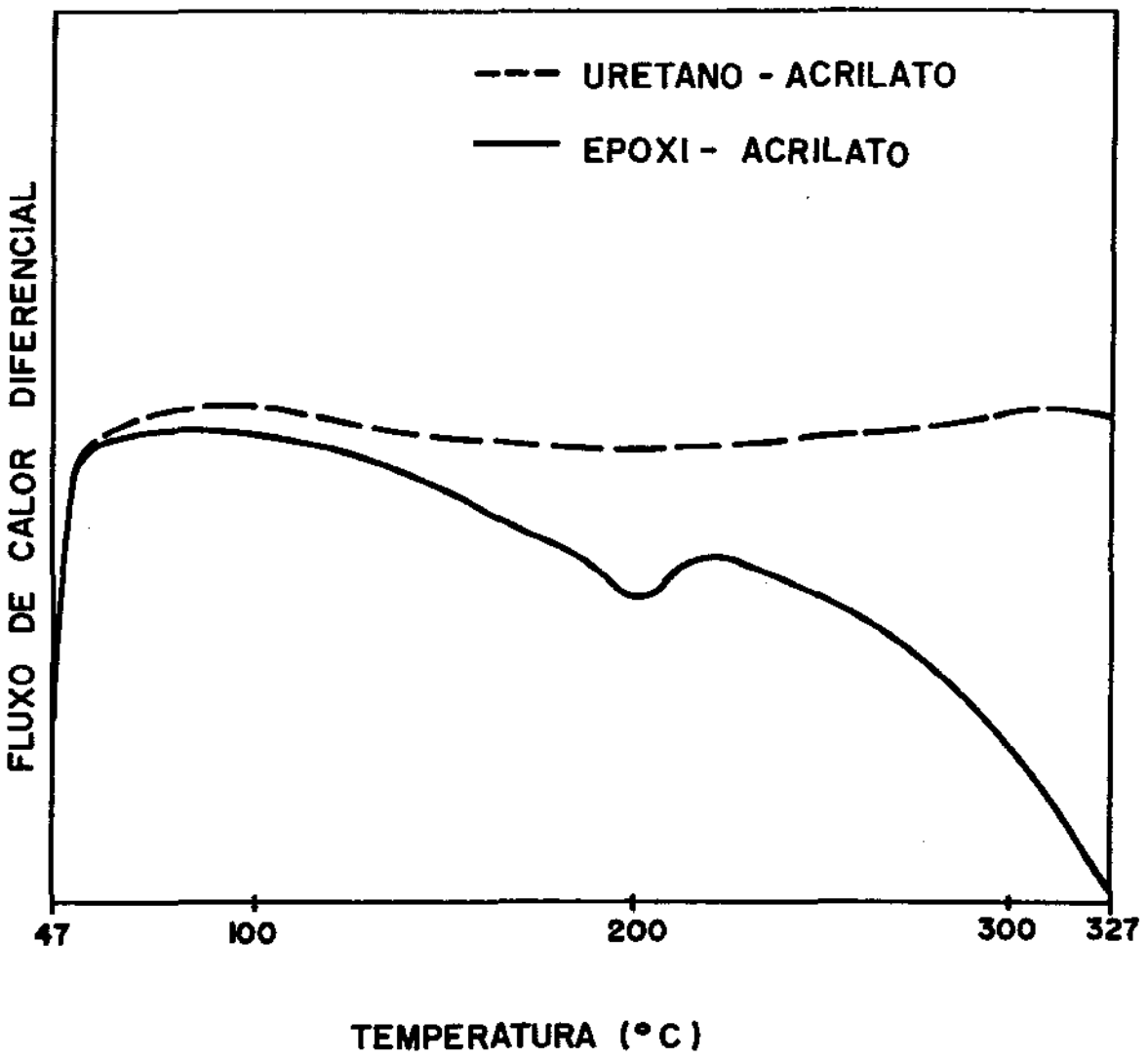



FIGURA 6.2 - TERMOGRAMAS DOS OLIGÔMEROS URETANO ACRILATO E EPóXI-ACRILATO

Podemos atribuir esta maior estabilidade do UA ao seu peso molecular, bem elevado, e consequentemente ao menor número de ligações cruzadas.

Verificou-se que os termogramas nas figuras 5.3 a 5.7 apresentam pequenas diferenças e que a variação mais significativa

de comportamento é atribuída ao tipo de fotoiniciador e não ao tipo ou concentração de inibidor.

Os dados indicam que a temperatura de ativação térmica do fotoiniciador MEB é menor do que a do BDK, pois quando estas formulações foram aquecidas até a temperatura $T_1$ = 220 ± 7°C e resfriadas rapidamente para que se pudesse avaliar o estado físico destas, verificou-se que todas as formulações que continham o MEB como fotoiniciador estavam na forma de gel, líquida + viscosa ou polimerizada, enquanto todas as formulações preparadas com o BDK estavam líquidas à esta mesma temperatura.

Esta constatação experimental confirma as afirmações de Pappas[11] quanto a instabilidade da benzoína e seus éteres substituídos, comportamento este que ele atribui à presença de um átomo de hidrogênio benzílico que pode ser extraído por um radical e que induz a polimerização prematura de compostos estocados ao abrigo da luz, e as de Vesley[21] quanto à alta estabilidade térmica do BDK que permite que formulações contendo o fotoiniciador sejam estocadas por longos períodos de tempo ao abrigo da luz.

## 6.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE FOTOINICIADOR E INIBIDOR POR OBSERVAÇÃO VISUAL DO APARECIMENTO DE GEL

Uma forma de verificar a estabilidade térmica dos compostos fotocuráveis à temperatura ambiente é pelo acompanhamento da viscosidade que pode ser feito pela observação visual até o aparecimento de gel.

Muitos autores[5,6,10] consideram que a verificação da formação de gel em formulações contidas em recipientes fechados e armazenados à temperaturas maiores que a ambiente é um método

conveniente para se obter um índice de estabilidade aceitável para estes materiais.

O teste deste trabalho foi realizado à duas temperaturas diferentes, $T_1$ = temperatura do laboratório e $T_2$ = 60°C com a finalidade de acelerar o processo.

As formulações com o fotoiniciador MEB quando submetidas à temperatura de 60°C gelificavam no mesmo dia da preparação. Já as formulações com o BDK apresentaram gel a partir de 8 dias de armazenamento à 60°C.

A temperatura do laboratório (23 ± 2°C) as formulações com o fotoiniciador MEB gelificam em torno de 1 a 4 dias, com o BDK as formulações não apresentaram gel por 5 meses.

Outras modificações foram observadas, como o aparecimento de opacidade e mudança de coloração em algumas formulações,possivelmente decorrentes de algum processo de degradação ou formação de micro-géis. No entanto estas hipóteses devem ser melhor estudadas em futuros trabalhos.

Os dados da tabela 5.2 nos permitem afirmar novamente que o fotoiniciador tem importante papel na estabilidade destes compostos.

Com estes resultados foram escolhidas duas formulações LMPI-3/1 (1000) e LMPI-3/2 (1000) preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.2 como as mais adequadas quanto à estabilidade térmica, já que o terceiro inibidor apresentou gel em curto espaço de tempo.

## 6.4. CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE CURA DAS DIVERSAS FORMULAÇÕES POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho se mostrou um método bastante adequado para o acompanhamento da conversão das insaturações quando estes materiais são expostos à radiação ultravioleta, ou melhor, na determinação da dose de radiação UV necessária para cura destes materiais, visto que não faz sentido desenvolver um material bem estável que não possa ser curado à uma velocidade coerente com o processo.

O comportamento de cura das diversas formulações está representado nas figuras 5.8 a 5.12.

Na tentativa de se verificar qual o fotoiniciador mais efetivo foram testadas duas formulações sem inibidor. O resultado deste teste está representado na figura 5.8. Observa-se neste gráfico que a velocidade de cura do BDK é maior que a do MEB.

A tabela 5.3 apresenta os valores da dose de radiação UV acumulada necessária para que o filme não apresente pegajosidade (verificação tátil), e a porcentagem de conversão das insaturações para uma dose mínima de $1,88 \times 10^{-2} J/cm^2$.

A análise desses dados indica que a porcentagem de conversão na dose mínima do fotoiniciador MEB é aproximadamente 50% do valor obtido para o BDK, além do que a dose necessária para se atingir 80 ± 5% de conversão nas formulações que utilizam o MEB como fotoiniciador é quase o dobro da dose necessária para as formulações contendo BDK, confirmando a observação inicial que a velocidade de cura do BDK é maior que a do MEB.

Comparando-se as figuras 5.8, 5.9 e 5.10 ou 5.8, 5.11 e 5.12 observa-se que existe uma tendência da diminuição da velocidade de cura com a adição de inibidor e aumento de sua concentração

como era esperado.

No entanto a dose necessária para cura com até 1000 ppm de inibidor é de qualquer forma aceitável dentro do processo no qual estes revestimentos são aplicados.

A partir da análise dos resultados obtidos neste teste optou-se por utilizar o BDK como fotoiniciador e um concentração de 1000 ppm de inibidor visto que até esta concentração não ocorreram efeitos adversos no comportamento de cura das formulações estudadas.

Após a escolha das formulações mais adequadas quanto à estabilidade e comportamento de cura, estes compostos e mais um revestimento comercial foram expostos à 3,57 $J/cm^2$ e verificou-se que a porcentagem de conversão das insaturações neste ponto é em torno de 87 ± 4% como pode ser visto nas figuras 5.15, 5.18 e 5.21, indicando claramente que o desaparecimento da pegajosidade na superfície não é um bom indicativo do término da cura do material.

A estabilidade térmica dos compostos fotocuráveis em estudo foi otimizada conforme o objetivo deste trabalho.

Algumas outras propriedades de interesse foram medidas para caracterização das formulações otimizadas.

A adição de inibidores poderia ter afetado propriedades como grau de cura do filme e do revestimento na fibra. Como pode ser visto nas tabelas 5.4 e 5.8 tal fato não ocorreu pois os resultados são semelhantes.

As propriedades mecânicas de fibras revestidas com as formulações LMPI-3/2(1000) e LMPI-3/1(1000) foram superiores a de fibras recobertas com o composto comercial. Para a tensão média em 50% os valores obtidos para as formulações são superiores em torno de 21%.

As outras propriedades já estudadas no trabalho anterior[4] e cujos valores não variam em função da adição dos aditivos não foram objeto de estudo no presente trabalho, e os resultados apresentados servem como referência para estudos posteriores.

## 7. CONCLUSÕES

Para avaliação da estabilidade de armazenamento de compostos fotocuráveis tipo um componente foram utilizados os métodos: de calorimetria diferencial na faixa de 47º a 327ºC, e de acompanhamento temporal do aparecimento de gel em formulações mantidas a 23ºC e a 60ºC.

Para a determinação da influência dos fotoiniciadores e dos possíveis efeitos deletérios dos inibidores sobre a taxa de polimerização mediu-se a evolução de bandas específicas no infravermelho com a dose acumulada de UV sobre a amostra.

O método de síntese dos oligômeros epóxi-acrilato e uretano-acrilato utilizados na preparação das formulações foi aperfeiçoado em relação ao trabalho anterior[4], para atender a demanda do razoável número de ensaios.

Foram testadas várias formulações com dois tipos de fotoiniciadores e três tipos de inibidores à duas concentrações diferentes 100 e 1000 ppm.

A análise calorimétrica forneceu resultados satisfatórios,além de apresentar a vantagem de ser rápida e utilizar pequena quantidade de amostra.

Os termogramas não revelaram picos exotérmicos bem definidos - indicativos do processo de polimerização. Porém o acompanhamento tátil/visual do estado da amostra, quando estas são submetidas à uma taxa de aquecimento de 20ºC/min. de 47º a 220 ± 7ºC, foi mais efetivo para qualificar o efeito dos inibidores e fotoiniciadores sobre a cura ativada termicamente das formulações.

Por esta análise visual e tátil pode-se verificar quais os limites de temperatura para ativação térmica das várias formulações. Constatou-se que a formulação contendo o metil éter de ben-

zoína como fotoiniciador é a mais instável térmicamente: neste caso todas as formulações transformavam-se em gel ou em líquido mais viscoso. Já as formulações contendo o BDK como fotoiniciador não gelificavam nem apresentavam aumento da viscosidade.

Pela técnica da observação visual do aparecimento de gel (teste de longa duração) constatou-se que as formulações mantidas à 23°C contendo BDK como fotoiniciador gelificavam em tempos maiores que 5 meses enquanto que as formulações contendo MEB como fotoiniciador gelificavam em tempos menores que 4 dias. As formulações mantidas à 60°C contendo BDK gelificavam em tempos maiores que 8 dias enquanto que as formulações contendo MEB gelificavam em tempo menor que 1 dia.

Dos resultados obtidos com o acompanhamento do processo de fotopolimerização por espectroscopia de infravermelho constatou-se que o BDK apresenta uma velocidade de cura maior que a do MEB, e que embora a adição de inibidor e o aumento da concentração deste causem uma diminuição na velocidade de cura das formulações tanto com BDK quanto com o MEB, este efeito não inviabiliza a utilização destes compostos.

Com este estudo verificou-se que o tipo de fotoiniciador é determinante na otimização da estabilidade destes compostos.

O fotoiniciador considerado mais eficiente foi o α,α - dimetóxi - α - fenilacetofenona ou BDK que embora seja altamente sensível ao UV (alta velocidade de cura) é bem estável termicamente, permitindo que formulações contendo o fotoiniciador sejam estocadas ao abrigo da luz por 5 meses à temperatura ambiente sem o aparecimento de gel.

Outrossim devemos abordar que segundo a equação de Stahel[18].

$$\theta_c = [\ \gamma\ .\ \sigma\ .\ Y_w]^{-1} \qquad (3.15)$$

Um dos fatores que afeta o valor da conversão necessária para produzir gel ($\theta_c$) é a fração de moléculas que são multifuncionais ($\sigma$).

A partir desta equação deve-se fazer um estudo mais aprofundado do efeito do aumento da concentração de moléculas multifuncionais sobre a estabilidade térmica dos compostos fotocuráveis visto que neste trabalho foi utilizado um monômero monofuncional na preparação das formulações.

## 8. SUGESTÕES

1. Síntese de oligômeros uretano-acrilato com maior número de sítios reativos objetivando substituir o epóxi ou reduzir sua concentração na formulação.

2. Estudo da influência da multifuncionalidade dos monômeros na taxa de polimerização e propriedades dos filmes.

3. Estudar os possíveis mecanismos de degradação que ocorre nos compostos fotocuráveis líquidos quando armazenados.

4. Investigar a partir da equação proposta por Stahel a influência da multifuncionalidade dos monômeros na estabilidade térmica de compostos fotocuráveis tipo um componente.

5. Estudo da ação combinada de inibidores com diferentes energias de ativação.

6. Correlacionar o tempo para o aparecimento de gel à temperatura de 60$^{o}$C com o tempo à 25$^{o}$C.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS


1. KAO, K.C., HOCKHAN, G.A. Dieletric-fibre surface waveguides for optical frequencies. Proceedings IEE, july 1966.

2. BRANCO, P.R.A.S. Relatório de estágio - Laboratório de Materiais Poliméricos. CPqD/Telebrás, 1980.

3. MARTINI, A.H.R. Recobrimentos poliméricos fotocuráveis para fibras ópticas. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, UFSCar,1984

4. MALDONADO, L. Síntese, caracterização e aplicação de resinas fotocuráveis para revestimento de fibras ópticas.Tese de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, 1986.

5. SHERMAN, A.M. Balancing formulation storage stability and cure behavior through the of use photoinitiator blends. Radcure'86 Conf. on Radiation Curing, Baltimore, Maryland, sept., 1986.

6. ASTM D4144-82. Standard Method for estimating package stability of coatings for ultraviolet curing. 1982.

7. Pappas, S.P. UV Curing: science and technology. Stamford Technology Marketing Corporation, 1978, 255 p.

8. BASSI,G.L., LAMBERTI, F. Photoinitiators of polymerization: recent developments and evolution. Journal of Radiation Curing, 14(3): 18-31, 1987.

9. HASHIMOTO, K. The chemistry of radiation curable inks and coatings. Journal of Radiation Curing, 8(1): 4-15, 1981.

10. HUEMMER, T.F. The status of UV curable coatings. Journal of Radiation Curing, 1(3): 9-23, 1974.

11. LAWSON, K.R. New applications developing for radiation curable coatings. Modern Paint and Coatings, p. 38-41, ago 1986.

12. HOLMAN, R.(ed.). UV and EB curing formulation for printing inks, coatings and paints. London, SITA - Technology, 1984, 239 p.

13. LAWSON, K., CUTLER, D.R. UV cured coating for optical fibers. Journal of Radiation Curing, 9(2): 4-10, 1982.

14. VAN OOSTERHOUT, A.C.J., VAN NEERBOS, A. Parameters in UV - Curable coatings wich influence cure and adhesion. Journal of Radiation Curing, 9(1): 19-36, 1982.

15. PAPPAS, S.P. Photoiniciated radical polymerization. Journal of Radiation Curing, 14(3): 6-16, 1987.

16. KINSTLE, J.F. Polymerization by UV radiation. Part I. Principles. Journal of Radiation Curing, 1(1): 1-10, 1974.

17. LENZ, R.W. Organic chemistry of synthetic high polymers. New York, Interscience Publishers, 1967.

18. STAHEL, E.P., ALLEN, C.C., SQUIRE, D.R., STANNETT, V. Non-polluting coatings & coating processes. New York, Plenum Press, 1973, p. 159.

19. PASTERNACK, G. Fundamental aspects of ultraviolet lights and electron beam curing. Journal of Radiation Curing, 9(3):12-29, 1982.

20. GATECHAIR, L.R., WOSTRATZKY, Don. Photoinitiators : An overview of mechanisms and applications. Journal of Radiation Curing, 10(3): 4-18, 1983.

21. VESLEY, G.F. Mechanism of the photodecomposition of initiators. Journal of Radiation Curing, 13(1): 4-10, 1986.

22. DE POORTERE, M. et allii. Photoiniciated problems in clear coatings. J. Oil Col. Chem. Assoc., 61: 195-203, 1978.

23. BIKALES, M.N.(ed.). Encyclopedia of polymer science and technology. Interscience Publishers, 7:644-664, 1967.

24. ODIAN, G. Principles of polymerization. New York.McGraw Hill, 1970, 652 p.

25. WALLING, C. Free radicals in solution. New York, John Wiley & Sons Inc., 1957, 631 p.

26. FLORY, P.J. Principles of polymer chemistry. London, Cornell University Press, 1983. 672 p.

27. VOLMERT, B. Polymer chemistry.New York, Springer Verlag Inc., 1973, 652 p.

28. KURLAND, J.J. Quantitative Aspects of synergistic inhibition of oxygen and p - methoxyphenol in acrylic acid polymerization. Journal of Polymer Science: Polym. Chem. 18: 1139-1145, 1980.

29. WIGHT, F.R. Oxygen inhibition of acrylic photopolymerization. Journal of Polym. Sci: Polymer Letters Edition, 16: 121-127, 1978.

30. U.S. PATENT nº 4, 125, 644. Radiation cured coatings for fiber optics, 14 Nov., 1978.

31. CALDWELL, R.G., IHRIG, J.L. The reactivity of phenols toward peroxy radicals I. Inhibition of the oxidation and polymerization of methyl methacrylate by phenols in the presence of

air. J. Am. Chem. Soc. 84:2878, 1962.

32. Procedimento SPI, The society of the plastics industries Inc. (informações fornecidas pela RDD/Resana, março 86).

33. MCNAUGHTON, J.L., MORTIMER, C.T. IRS physical chemistry serie 2. London, Butterworths, 1975. vol. 10.

34. SLADE, P.E.,JENKINS, T.L.Thermal characterization techniques. New York, Marcel Dekker Inc., 1970, 371 p., vol. 2.

35. WENDLANDT, W.WM. Thermal methods of analysis. New York, John Wiley, 1974. 505 p., vol. 19.

36. KE, B.(ed.) Newer methods of polymer characterization. New York, Interscience Publishers, 1964, 722 p., vol. 6.

37. LE, D.D.Z. Monitoring UV - Photopolymerization in real-time. Effects of curing parameters on cure rate & extent.Journal of Radiation Curing, 12(2): 2-8, 1985.

38. SHAMA, A.S., BISHOP, T.E. Shelf stability testing of UV cured coating using differential scanning calorimetry. In: Radtech 88 - Radiation Curing Conference and Exposition. New Orleans, Louisiana, april 1988, p:187-192.

39. ALPERT, N.L., KEISER, N.E., SEYMANSKI, H.A. IR theory and practice of infrared spectroscopy. New York, Plenum Press, 1970, 380 p.

40. PARIKH, V.M. Absorption spectroscopy of organic molecules. New York, Addison - Wesley, 1974, 325 p.

41. KALLENDORF, C.J. PANSING, H.E. Practical use of modern analytical techniques for radiation curable materials. Journal of Radiation Curing, 12(2): 18-28, 1985.

42. BECKMAN. Modern practices in infrared spectroscopy. Laboratory Manual.

43. COLLINS, G.L., YOUNG, D.A., COSTANZA, J.R. Reactions of UV curable resin formulations and neat multifunctional acrylics. Journal of Coatings Technology, 48: 48-51, 1976.

44. LEE, G.A., DOOROKIAN, G.A. Simplified analysis of UV curable compositions using infrared spectroscopy. Journal of Radiation Curing, 4(1): 2-7, 1977.

45. ANDERSON, D.G. Development of a method to measure the relative cure rate of radiation curable coating for quality assurance purposes. In: Radtech "88 - North America Conference Papers, New Orleans, Louisiana, april 1988, p: 24-28.

46. Catálogo Comercial da Ciba Geigy - Irgacure 651, 1987.

47. ASTM E 168-67. Standard recommended practices for general techniques of infrared quantitative analysis.

48. COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E. Introduction to infrared and raman spectroscopy. New York, Academic Pres, 1964.

49. ASTM D1239. Standard test method for resistance of plastic films to extraction by chemicals.

50. REGGIANI, A.E., SIGRIST, T.A. Desenvolvimento de método para caracterização de cura do revestimento primário de fibras. 2º Encontro sobre Materiais na Indústria eletrônica e de Telecomunicações. Telebrás, Junho de 1986.