

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

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO CINÉTICO DE SISTEMAS  
POLIMÉRICOS PARA UTILIZAÇÃO NA INDÚSTRIA DE  
DISPOSITIVOS ÓPTICOS**

**Autor: Harold Rivas León**

**Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt**

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

**Campinas - São Paulo**

**6 de setembro de 2002**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE 120  
1ª CHAMADA UNICAMP  
R523d  
✓ EX  
TOMBO BC/ 51700  
PROC. 16-833-00  
C  D   
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 07-12-02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00176926-B

13 ID 271557

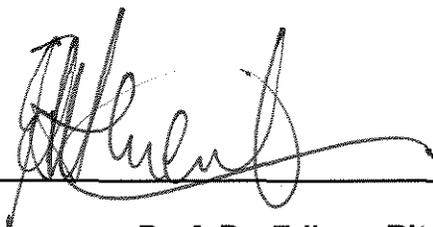
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R523d Rivas León, Harold  
Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas  
poliméricos para utilização na indústria de dispositivos  
ópticos / Harold Rivas León.--Campinas, SP: [s.n.],  
2002.

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

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

Dissertação de Mestrado defendida por Harold Rivas León e aprovada no dia 6 de setembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Edison Bittencourt



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

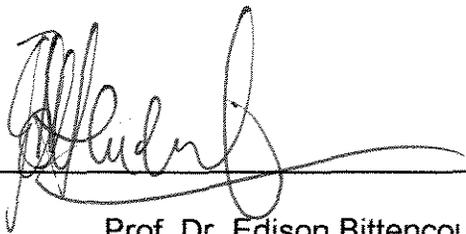


---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

07175202

Este exemplar corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



---

Prof. Dr. Edison Bittencourt

... a mi abuela Lucia...

## **Agradecimentos:**

Foram muitas as pessoas que de forma direta ou indireta fizeram possível a realização deste trabalho. Primeiramente quero agradecer a este país, Brasil, que me acolheu como um filho nos últimos três anos, e espero que seja por muitos mais. À UNICAMP e em particular ao DTP que me deram a possibilidade de ser um de seus estudantes. A FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos professores e alunos do DTP, por sua paciência e ajuda, ao professor Edison Bittencourt, meu orientador, ao Fabio, ao Alexandre, à Clara, à Zaida, e ao José Luis pelo apoio e amizade brindada.

Aos cubanos de Campinas: Raúl, Annabell, Luisma, Marta, Eduardo, Sahudy, Ania, Odalys e Oby que fizeram mais simples minha adaptação a uma nova vida fora de meu país.

Aos amigos cubanos de longe: Santiago (Alemanha), José Carlos e Melvin (Espanha), sem eles teria sido impossível chegar aqui.

À minha família, que sempre esteve presente e estimulou-me, especialmente meu pai e minha mãe, a eles agradeço a oportunidade de existir, agradeço a educação que me deram e a todo o sacrifício que já fizeram para que hoje eu estivesse aqui. E a Juan Carlos e Daynet, acho que não deveria chamar de meus segundos pais porque têm minha idade e provavelmente não gostarão, talvez poderia chamá-los irmãos, mas sem dúvida o mais corretos seria amigos, desses amigos que sempre estarão presentes, sem importar o que possa acontecer no futuro.

Agradeço a toda a família de Stela: pais, irmãs, sobrinhos e todos os outros que me acolheram, fazendo mais fácil viver com a ausência de minha família.

E não por ser a ultima deixa de ser importante, agradeço a Stela, por seu apoio, ajuda, carinho e por estar sempre presente nos dois últimos anos, espero que este sempre junto a mim.

“El amor, madre, a la patria  
No es el amor ridículo a la tierra,  
Ni a la yerba que pisan nuestras plantas;  
Es el odio invencible a quien la oprime,  
Es el rencor eterno a quien la ataca; -  
Y tal amor despierta en nuestro pecho  
El mundo de recuerdos que nos llama  
A la vida otra vez, cuando la sangre  
Herida brota con angustia el alma; -  
La imagen del amor que nos consuela  
Y las memorias plácidas que guarda”

Palavras de Abdala na obra homônima de  
José Juliano Martí y Pérez

“En un pueblo donde su gente emigra,  
los gobernantes sobran”

José Juliano Martí y Pérez

## Resumo

Na indústria de dispositivos ópticos o vidro, material tradicional, tem sido progressivamente substituído pelos materiais poliméricos por ter estes últimos melhores propriedades ópticas e mecânicas, além de menor custo de produção, e oferecer maior conforto e segurança.

O polímero mais usado na fabricação de lentes oftálmicas é obtido por polimerização do dietilenoglicol biscarbonato de alila (CR39). Os principais processos de cura deste monômero são bastante elaborados e demorados, o que eleva significativamente os custos de produção, permitem pouco controle de processo e apresentam um alto índice de rejeição. Estes processos são baseados na iniciação por calor, necessitando 60-72 horas para a cura isotérmica e 18-22 horas para quando usada uma taxa crescente de temperatura.

O objetivo deste trabalho é desenvolver e otimizar métodos de cura utilizando polimerização térmica ou iniciada por irradiação ultravioleta, apoiando-se na determinação das principais constantes cinéticas dos sistemas de monômero-iniciador assim como caracterizar os materiais obtidos em quanto a suas propriedades mecânicas, óticas e térmicas.

O estudo permitiu reduzir o tempo de cura do CR39 tanto quando realizada a polimerização por aquecimento ou por irradiação com luz UV. As lentes obtidas em estas condições têm propriedades ópticas, mecânicas e térmicas adequadas que permitem seu uso como dispositivos ópticos.

Palavras chaves: Cinética química, Polimerização, Lentes.

## **Abstract**

In the industries of optical lenses, glass, the material traditionally used, has been progressively substituted by polymeric materials, due to its better mechanical and optical properties, lower cost and higher comfort and safety.

The polymer mostly used to produce ophthalmic lenses is obtained from the polymerization of diethylene glycol bis(allyl carbonate), commercially known as CR39. Today's CR39 curing processes are elaborate and slow, have high production costs, allowing insufficient process control and presenting a high rejection of defective lenses. These polymerization processes are initiated by heat. It's demand 60-72 hours for an isothermal cure and 18-22 hours when the temperature is increased under adequate control during the polymerization process.

In this work, curing processes using both, heat and ultraviolet light initiation, were developed and optimized, determining the necessary kinetic constant for specific monomer-initiator systems and characterizing mechanical, optical and thermal properties of lenses obtained.

This study permitted the reduction of CR39 curing time both for thermal and ultraviolet initiated polymerization. Optical, mechanical and thermal properties obtained were suitable for commercial utilization of the lenses obtained.

**Keyword:** Kinetic chemistry, Polymerization, Lens.

## Sumário

	Pág.
<b>1- INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1- Processos de obtenção de materiais ópticos	4
2.2- Métodos de caracterização das propriedades dos materiais ópticos	13
2.2.1- Propriedades ópticas	14
2.2.1.1- Índice de refração e número de Abbe	14
2.2.1.2- Transmittância	17
2.2.2- Propriedades mecânicas e térmicas	19
2.2.2.1- Dureza	19
2.2.2.2- Resistência ao Impacto	20
2.2.2.3- Resistência ao Calor	20
2.2.3- Outras propriedades físicas: Índice de amarelo	24
2.3- Métodos para realizar estudo cinético das reações de polimerização	26
2.3.1- Gravimetria	30
2.3.2- Bromometria	30
2.3.3- Espectroscopia Infravermelho (IR)	32
2.3.4- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	35
2.3.5- Fotocalorimetria Diferencial (DPC)	39
2.3.6- Espectroscopia infravermelha a tempo real (RTIR)	41
2.4 - Fotoiniciadores	43
2.5 - Termoiniciadores	46
2.6 – Monômero: CR39	49
<b>3- MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>52</b>
3.1- Materiais usados	52
3.2- Preparação e cura das amostras	53
3.2.1- Termocura	53
3.2.2- Fotocura	54
3.3- Propriedades das lentes	56

3.3.1- Índice de refração e número de Abbe -----	57
3.3.2- Transmitância -----	57
3.3.3- Dureza-----	58
3.3.4- Resistência ao impacto -----	58
3.3.5- Resistência ao calor -----	60
3.4- Determinações cinéticas-----	60
3.4.1- Determinações cinéticas para a termocura-----	60
3.4.2- Determinações cinéticas para a fotocura -----	61
<b>4- RESULTADOS E DISCUSSÃO-----</b>	<b>63</b>
4.1- Termocura-----	63
4.2- Fotocura -----	73
4.3- Propriedades ópticas, mecânicas e térmicas dos materiais obtidos por termo e fotocura. -----	84
<b>5- CONCLUSÕES -----</b>	<b>90</b>
<b>6- SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS-----</b>	<b>92</b>
<b>7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----</b>	<b>93</b>

# CAPITULO 1

## INTRODUÇÃO.

A utilização de materiais poliméricos tem aumentado aceleradamente nas últimas décadas, fazendo parte de um número cada crescente de artefatos de diversas áreas do nosso cotidiano, em proporção cada vez maior nos novos produtos, substituindo materiais como madeira, metais, pedra, etc, por serem mais baratos ou por apresentar melhores propriedades que os materiais tradicionais.

O mercado de dispositivos ópticos, não tem sido diferente. Em 1994 foram comercializados aproximadamente 300 milhões de pares lentes para óculos no mundo e deles 50% foram feitos de materiais plásticos [Samson, 1996]. Nos últimos anos o mercado de dispositivos óptico está consagrado com produtos de resinas. Segundo dados publicados pela Embrapol [Embrapol, 2000] o índice de participação de materiais poliméricos na fabricação de lentes oftálmicas no Brasil no ano 1999 foi de 79% e já no ano 2000 esse valor alcançou 82%.

A demanda destes materiais plásticos aumenta constantemente no mundo todo devido às vantagens que oferecem sobre o vidro, material tradicional das lentes; como exemplo, o menor custo de manufatura devido à precisão durante a moldagem por injeção que produz lentes que não necessitam de pós-processamento, como polimento ou qualquer outro.

A maioria dos plásticos tem maior resistência ao impacto, que unida à menor densidade constituem as principais diferenças em relação ao vidro em quanto à proteção e ao conforto.

A maior porcentagem das lentes plásticas usadas em aplicações oftálmicas é feita de polímeros termorrígidos, também denominados termofixos. Estes materiais são formados por moléculas estritamente combinadas por ligações químicas. São em geral duros e rígidos à temperatura ambiente e não é possível moldá-los uma vez que a resina é polimerizada completamente. O polímero termorrígido mais usado é formado pela cura do dietileno glicol bis carbonato de alila (CR39) por apresentar as propriedades mais próximas ao vidro.

Uma pequena parte das lentes são formadas de polímeros termoplásticos, geralmente obtidos a partir do metacrilato de metila ou derivados do bisfenol A. Estes materiais consistem em uma combinação física de macromoléculas, podendo ser sólidos ou viscoelásticos à temperatura ambiente o que permite a remoldagem por aquecimento. Outra vantagem, no caso dos derivados do bisfenol A, é o maior índice de refração, mas ambos tem tendência à birrefringência quando moldados e baixa homogeneidade óptica. Por serem termoplásticos a resistência ao calor é menor, provocando defeitos nas lentes durante operações mecânicas como corte.

Por outro lado, em geral as técnicas de produção de materiais ópticos de matriz polimérica atualmente empregados no processo industrial são bastante elaboradas e demoradas, o que eleva significativamente os custos de produção, permitem pouco controle de processo e apresentam um alto índice de rejeição. Estes processos utilizam um monômero líquido, um iniciador térmico, geralmente um peróxido orgânico, e uma fonte de calor para promover a cura térmica. Os processos em uso na indústria de lentes orgânicas no Brasil são baseados quase exclusivamente na iniciação por calor. Estes processos de cura são intrinsecamente lentos por necessitarem longos tempos de cura da ordem de 72 horas a uma temperatura constante. Utilizando-se taxas crescentes de aquecimentos, os tempos são consideravelmente menores, mas ainda muito longos, necessitando de 14 a 20 horas para serem completada a polimerização.

Pelo fato de no processo de cura em massa o coeficiente global de troca térmica ser relativamente baixo devido à ausência de agitação, o coeficiente de condução ser pequeno, se comparado com o fluxo de energia gerado durante a cura e o gradiente de temperatura formado entre o polímero e o meio de aquecimento, há acúmulo de calor que provoca formação de bolhas, trincas e aberrações indesejáveis nas lentes. Portanto é a taxa de remoção do calor gerado na reação que limita a velocidade do processo de cura.

Pretende-se pesquisar novas formulações que permitam reduzir os tempos de cura das lentes, para isso se estudará a possibilidade de utilização de reações de polimerização iniciadas pela luz UV-VIS.

É muito importante o controle das propriedades ópticas, mecânicas e térmicas do produto final. As lentes devem exibir valores adequados enquanto as propriedades como dureza, resistência ao impacto, resistência ao calor entre outras.

No processo fotoquímico, a energia necessária para iniciar a reação é proporcionada pela luz, sendo o processo de iniciação independente da temperatura. Assim, é possível acelerar a cura reduzindo a temperatura do meio ao redor do molde durante a irradiação, aumentando-se a taxa de troca de calor gerado pela reação e permitindo-nos aumentar a velocidade de polimerização. Pretende-se diminuir o tempo total de cura utilizando foto-polimerização.

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Desenvolver novos métodos de cura utilizando cura térmica ou iniciada por irradiação ultravioleta.
- b) Determinar as principais constantes cinéticas dos sistemas selecionados adequados para a obtenção de materiais óticos.
- c) Desenvolver sistemas de materiais óticos orgânicos poliméricos.
- d) Caracterizar os materiais poliméricos quanto às propriedades mecânicas, óticas e térmicas.

## CAPITULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

#### 2.1 - Processos de obtenção de materiais ópticos

Um dos monômeros mais usados na fabricação de materiais ópticos é o dietileno glicol bis carbonato de alila, comercializado pela Akzo Nobel como Nouryset 200 [Akzo, 1997] e pela Ciba como CR39, sendo um éster alílico bifuncional de estrutura mostrada na Figura 2.1:

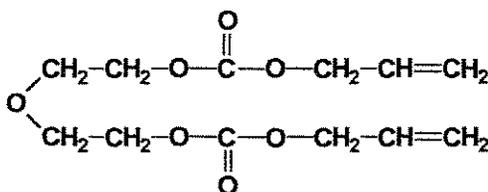


Figura 2.1: Dietileno glicol bis carbonato de alila (CR39)

O polímero produzido por este monômero é altamente transparente com um índice de refração de aproximadamente 1,50. Este monômero forma uma resina que permite sua grande utilização na indústria por seu baixo conteúdo de materiais voláteis ou tóxicos, por expressar qualidade constante de batelada em batelada e permitir a cura em lotes de tamanhos relativamente grande, e tanto em massa como em batelada. Também apresenta excelentes características ópticas e mecânicas, exigidas em materiais ópticos como:

- alta transmissão da luz;
- baixo peso específico;
- alta transparência;
- excelente resistência ao impacto;
- boa resistência à abrasão;

- excelente retenção de curvas e dimensões;
- bom tingimento;
- boa estabilidade por exposição à luz;
- boa resistência ao calor e a partículas quentes;
- fácil e conveniente maquinabilidade.

Devido a estas propriedades é fácil entender o porquê de seu grande uso na fabricação de lentes oftálmicas, dispositivos de proteção e segurança, filtros e lentes fotográficas, entre outras aplicações.

Outros monômeros são utilizados, mas em menor proporção, na obtenção de materiais ópticos. Os mais importantes entre eles são os derivados bifuncionais do bisfenol A. Estes derivados têm como grupo funcional o metacrilato e a fórmula geral a mostrada na Figura 2.2:

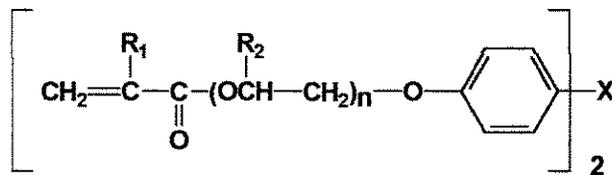


Figura 2.2: Derivados do bisfenol A.

Os compostos mais usados dentro deste grupo de monômeros são os que tem como "R" o grupo metila e como "X" o dimetil metileno e o valor de n pode ser 1 para formar o Diacryl 101 (Figura 2.3) ou 2 para o Diacryl 121 (Figura 2.4).

O primeiro tem massa molecular de 452 g/mol, sendo uma das características mais importantes o alto índice de refração do polímero a que da origem (n = 1,54) [AKZO NOBEL, 1996a].

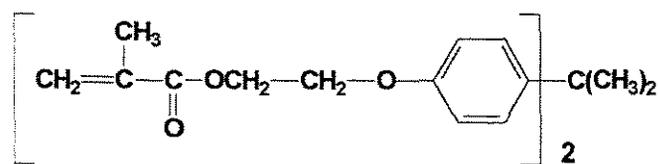


Figura 2.3: Diacryl 101.

O Diacril 121 tem massa de 540 g/mol e o índice de refração ligeiramente menor ( $n = 1,53$ ) [AKZO NOBEL, 1996b].

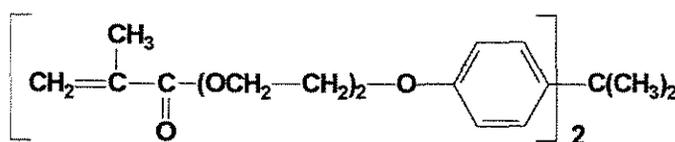


Figura 2.4: Diacryl 121.

Estes monômeros são comercializados pela Akzo Nobel que recomenda seu uso em resinas de injeção, adesivos e filamentos de vedação de canos e tanques [Akzo, 1996].

Estes monômeros já foram recomendados para uso em oftalmologia [Patels, 78], [Keita, 1994], mas os polímeros produzidos são demasiadamente amarelos para serem utilizados sem modificação. Nestes trabalhos recomenda-se a copolimerização de uma mistura majoritariamente composta por estes derivados e outros dois monômeros. O primeiro pode ser um derivado vinílico, acrílico, metacrílico mono ou polifuncional que estará em menor proporção e o segundo um derivado alílico que geralmente é álcool alílico, metálico ou crofílico.

Estas misturas reativas são polimerizadas em moldes com a forma da lente final desejada em um ciclo de polimerização térmica com duração entre 15 a 20 horas a cerca de 45-90°C preferentemente de 50-85°C. Depois de serem retiradas dos moldes são recozidas por tempo de 1 a 5 horas a uma temperatura entre 100-150°C.

Com estes copolímeros consegue-se diminuir consideravelmente o índice de amarelo, mas ainda as lentes precisam de aditivos antes de ser utilizadas com fins oftálmicos. O índice de amarelo dos polímeros puros é maior que 2 e nos copolímeros sem aditivos fica na faixa de 1,7-2,0, sendo desejado um valor o mais próximo de zero possível.

Outros monômeros, como os metacrilatos, são utilizados na obtenção de materiais ópticos, mas a principal desvantagem destes é formar polímeros lineares sem ligações cruzadas, apresentando problemas quanto à resistência ao calor.

Os primeiros processos de polimerização para produzir lentes transparentes utilizando o monômero CR39, usavam uma temperatura constante para lentes de aproximadamente de  $\frac{1}{4}$  a um  $\frac{1}{2}$  de polegada [Dial, 1955]. A temperatura utilizada é de 70°C quando o catalisador é 3% em peso de peróxido de benzoila. São necessárias de 60 a 72 horas para completar a cura do material e, finalmente, depois de retirada a lente do molde, recomenda-se uma pós-cura a 115°C por 2 horas. Com este último aquecimento deseja-se eliminar as pequenas quantidades de catalisador que não reagiram e aliviar as tensões que poderão interferir na estabilidade dimensional.

Outro catalisador recomendado neste trabalho é o peroxidicarbonato de isopropila (IPP). De 3 a 3,3% de este termo-iniciador é ótimo para polimerizar o CR39. Uma das principais vantagens deste catalisador é que permite a utilização de temperaturas mais baixas no processo de polimerização para monômeros alílicos, como neste caso, podendo-se realizar a reação a 45°C, 25°C menos que com peróxido de benzoila.

O grau de cura é proporcional à quantidade de duplas ligações que reagiram podendo ser determinado seguindo o desaparecimento da dupla ligação ou medindo propriedades como a densidade, o índice de refração, dureza ou variação da solubilidade em acetona, etc que variam proporcionalmente com a formação do polímero. A Figura 2.5 mostra uma reação de polimerização a temperatura constante, neste caso o monitoramento da densidade foi utilizado para a determinação do avanço da reação.

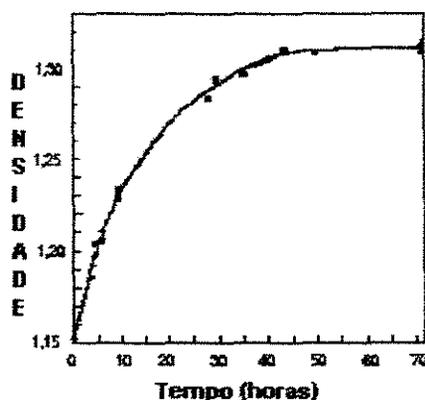


Figura 2.5: Polimerização do CR39 com 3% de peroxicarbonato de isipropila.  
Tomado de DIAL, 1955, p2448.

No gráfico é possível apreciar que a reação começa rapidamente e é cada vez mais lenta à medida que se aproxima o término da mesma. Nestes tipos de polimerização o calor desenvolvido é consideravelmente alto só no começo do processo de cura, o que permite pensar na possibilidade de utilizar uma temperatura maior na parte final do processo. Idealmente seria recomendada uma taxa constante de polimerização e de decomposição do iniciador. Isto resultaria em uma taxa constante de produção de calor pela reação. A velocidade seria determinada pelas dimensões da lente e as condições de transferência de calor existentes durante a polimerização. Também podem ser produzidos defeitos e trincas nas lentes durante a polimerização devido às mudanças de peso específico entrem a resina e o polímero que podem chegar a 13%.

No trabalho de Dial e colaboradores, não tem em conta o aumento da viscosidade que desde o inicio da reação é consideravelmente brusco, dificultando a mobilidade das cadeias em crescimento que, junto á diminuição da capacidade de condução de calor pelo material que vai solidificando, são os fatores que determinam a velocidade de cura da lente. Porém, considerando a maior mobilidade das cadeias e melhor capacidade de troca térmica do material no inicio da polimerização seria mais fácil aumentar a taxa de polimerização nas primeiras

etapas de cura, mas seria necessário um mecanismo eficiente de alívio do calor formado para evitar aquecimentos locais que produzirão aberrações nas lentes ou até quebra.

Considerando todos estes processos de formação e troca de calor assim como variação nas propriedades físicas a Akzo Nobel recomenda a utilização de uma polimerização lenta e controlada durante a cura para evitar defeitos ópticos no produto final. Com uso de Perdakox-IPP-10 (IPP) ou Trigonox ADC-NS60 na cura do CR39 [AKZO, 1997] a reação é iniciada por um gerador de radicais livres ativo, a uma temperatura entre 35 e 55°C e finalizada a 90°C. O tempo total de cura varia de 15 a 22 horas dependendo da quantidade de iniciador, espessura da lente, propriedades desejadas e o ciclo de cura utilizado. A Tabela 2.1 mostra as variações nas propriedades das lentes obtidas com diferente quantidade de iniciador.

Tabela 2.1: Propriedades das lentes por cura com diferente concentração de IPP.

Tomado de AKZO NOBEL, 1995.

Propriedades	Norma	Porcentagem de iniciador		
		2,5	3,0	3,5
Índice de refração - n	ASTM D542-50	1,499	1,499	1,499
Número de Abbe - v	ASTM D542-50	59	59	59
Transmitância 4 mm - Tr (%)	ASTM D 1003-92	92	93	93
Amarelamento - YI (%)	ASTM D1925-70	0,7	1,0	1,2
Dureza Shore D	ASTM 1044-82	82	84	84
Resistência ao impacto (KJ/m <sup>2</sup> )	ISSOR 179	20	20	18
Massa específica - (g/mL)		1,30	1,31	1,31
Resistência a solventes (%)		0,3	0,3	0,3

Trabalho como o realizado por Hungerford e Mullane [HUNGERFORD, 1962] descreve um processo de cura térmica do CR39 com 2-5% de IPP como iniciador.

Neste caso os moldes são compostos por dois cilindros de vidro ou metal. A superfície superior de um dos cilindros tem forma côncava e a inferior do outro, convexa, para dar a forma final certa da lente depois de curada. Estas superfícies

são bem polidas para garantir um bom acabamento na lente. A cura é realizada por imersão dos moldes depois de encheidos com a mistura já filtrada, em um banho de água a 100°F (37°C) e aumentando a temperatura gradualmente até 150°F (65°C) durante 11 horas, mantendo a temperatura final por mais 5 horas. As lentes são removidas dos moldes e expostas a um tratamento de pós-cura onde o ar é aquecido gradualmente durante uma hora desde temperatura ambiente até 240°F (115°C) e mantida à temperatura final por mais 2 horas para conseguir as características desejadas.

Com este procedimento são necessárias de 18 a 20 horas para obter o produto final. Com a idéia de diminuir o tempo de cura desenvolveram-se outras patentes como a descrita por Baiocchi e Giani [Biochi, 1981]. Geralmente a mistura é polimerizada em moldes com as dimensões e curvaturas desejadas o que é possível com um ciclo particular de cura obtendo-se as lentes de uma em uma. Neste trabalho descreve-se um processo onde um monômero é polimerizado com uma quantidade adicional de catalisador e com um ciclo especial de cura em moldes planos (geralmente retangulares) e de dimensões consideravelmente maiores às de uma lente. A utilização de moldes planos e a maior quantidade de iniciador favorecem o aumento da velocidade da reação de polimerização. Posteriormente, é cortado em peças de tamanho aproximadamente iguais aos da lente que desejada. Essas peças são sujeita a deformações por aquecimentos para conseguir a curvatura final desejada.

Para a cura do CR39 ou de resinas equivalentes alílicas ou vinílicas, utiliza-se 7% do peróxido de dicitohexilcarbonato (CHPC) como iniciador. Uma vez colocada a resina nos moldes é submetida a um primeiro tratamento térmico em banho de água elevando gradualmente a temperatura de 40°C até 70°C durante 3 horas. Mantendo este tratamento até que o grau de polimerização atinge um valor entre 65 a 85% da massa inicial, preferencialmente próximo a 75%. As peças formadas com o grau de cura desejado são bastante sólidos para serem manipulados e suficientemente mole para permitir a realização de operações de corte sem dificuldade.

As peças cortadas em pedaços são colocadas em suportes com a forma final desejada e são submetidos a um segundo tratamento por aquecimento em banho de água de 85 a 90°C por uma hora para completar a polimerização do material. Um terceiro tratamento térmico a 100°C por 10 minutos diminui o descarte ao ajudar a fixar a curvatura das lentes.

Neste processo são necessárias de 10-15 horas para obter uma lente. O tempo de cura utilizado é inferior ao necessário nos processos de cura isotérmica e de taxas crescentes descritos anteriormente, mas precisam de um controle muito rigoroso para determinar o momento ideal de parada da primeira etapa. Se na primeira etapa passar dos 85% de polimerização, a moldagem posterior será comprometida. Esta é a principal desvantagem que junto à dificuldade da operação de corte das peças e posterior colocação nos moldes curvados provocam muito descarte do produto final.

Os trabalhos até agora descritos [HUNGERFORD, 1962], [BAIOCHI, 1981], [GRANDPERRET, 1965] são baseados em um monômero líquido e um termo-iniciador que junto a uma fonte de calor provoca a termo-polimerização. Estes processos de polimerização levam entre 14-22 horas para serem completados. Outras tentativas posteriores fazem uso um iniciador fotossensível capaz de ser ativado por uma fonte de luz UV provocando a cura [NEEFER, 1979], [LIPSCOMB, 1989a e 1989b]. A cura utilizando luz UV em geral é mais rápida que a cura térmica, pouco mais de 2 horas são geralmente suficientes para completar a reação, mas produz lentes com aberrações ópticas inaceitáveis e problemas com tensões criadas durante a cura. Também podem produzir lentes não claras e com uma dureza inferior à necessária.

Os métodos de curas mistos, ou seja, que utilizam tanto a cura foto como térmica podem ser a solução para evitar estes defeitos nas lentes. Nos anos 90 apareceram trabalhos [BLUM, 1990], que descreve um processo utilizando uma mistura do CR39 com termo e foto iniciador ao mesmo tempo. A cura é iniciada por aquecimento da resina nos moldes por 10-20 minutos a uma temperatura entre 40-90°C provocando a formação do estado de gel da resina dentro do molde, congelando o iniciador fotossensível em todo o volume do material.

Estabelecendo um marco necessário para produzir as lentes livres de distorções ópticas e imperfeições. A cura é posteriormente completada dentro do banho de água a uma temperatura inferior a 40°C, ativando o foto-iniciador por exposição à luz UV por 45-60 minutos.

Neste trabalho utiliza-se uma concentração entre 0,5-3% de IPP como termo-iniciador e entre 1-5% de Irgacure 184 como foto-iniciador. O tratamento de pós-cura pode ser realizado neste caso por aquecimento a uma temperatura maior, por exposição direta a luz UV, ou por ambos ao mesmo tempo.

Sete anos depois apareceu outro trabalho do mesmo autor [BLUM, 1997] aonde chegou à conclusão de que é necessário manter a velocidade inicial da cura em níveis baixos enquanto a resina chega ao estado de gel e a massa cessa de fluir dentro do molde porque o risco de desenvolver aberrações ópticas é maior nos estados iniciais do processo de cura, quando os sobre aquecimentos locais podem provocar tais defeitos, sendo possível acelerar a reação por aumento da temperatura ou da intensidade da luz nas etapas finais.

A desvantagem mais importante de um processo de dois passos é a necessidade de utilizar dois dispositivos de cura para poder conseguir uma implementação eficiente, sendo este a dificuldade do processo descrito por ele em 1990 [BLUM, 1990].

Os iniciadores que são ativados pela luz visível são altamente coloridos, tornando seu uso incompatível com a fabricação de lentes oftálmicas. A aparição no mercado de compostos que inicialmente são espécies coloridas, mas depois de ativadas pela luz visível dissociam-se em fragmentos sem cores como o BAPO da Akzo Nobel, também comercializado pela Ciba Geigy corp como Irgacure 149. Este iniciador é formado por dois compostos, o primeiro um derivado de óxido de fosfina em menor proporção (5%) e 95 % de Irgacure 184.

O derivado de óxido de fosfina é capaz de absorver radiação na faixa de 400-450 nm e iniciar polimerização em resinas incorporando derivados de acrilatos, metacrilatos, vinilas ou alilas. Sob iluminação normal de uma habitação, a velocidade de cura é lenta, mas em compensação os moldes não necessitam

resfriamento ou qualquer outro controle de temperatura para atingir a geleificação. Por outro lado, se a temperatura é mantida ente 15-35°C produz-se um material mais uniforme com melhorias na consistência e no rendimento. Acredita-se que o derivado de óxido de fosfina é ativado pela luz ambiente liberando o derivado da acetofenona sem ser afetado. O derivado de óxido de fosfina proporciona branqueamento na fotodissociação, porém a massa de resina em cura será menos colorida com o progresso da reação. Depois de alcançar a gelificação, os moldes são colocados no equipamento onde serão irradiados com luz UV na faixa de 300-380 nm, sendo é ativado o derivado de acetofenona provocando aceleração da reação de cura e ao mesmo tempo a dissociação do derivado de óxido de fosfina é concluída, completando o processo de branqueamento. É necessária a adição na formulação inicial, de uma pequena quantidade de um aditivo, como o Tinopal, para corrigir a residual cor amarela.

Uma vez concluída a polimerização é necessário aquecer as lentes a uma temperatura na faixa de 90-150°C para completar o processo de cura e obter um produto com temperatura de transição vítrea (Tg) entre 100-175°C. Se não é aplicado o aquecimento da pós-cura, e a temperatura é mantida próxima à ambiente durante todo o processo, o produto final terá uma Tg entre 30-50°C. Em ambos casos a polimerização haverá concluído. O segundo passo de cura pode ser realizado por aquecimento utilizando um termo-iniciador como um peróxido, peracetato, percarbonato ou derivado azo.

## **2.2- Métodos de caracterização das propriedades dos materiais ópticos.**

As lentes oftálmicas plásticas requerem propriedades similares às lentes de vidro. A principal vantagem das primeiras é a redução do peso das lentes. O peso é proporcional à densidade dividida pelo índice de refração para uma distância focal determinada. Reduzindo o peso da lente aumenta-se significativamente o conforto de uso de óculos, além de aumentar a proteção contra a quebra, por ter uma resistência ao impacto maior e quando eles quebram

produzem fragmentos de maior tamanho que tem menos risco de danificar os olhos.

Outra vantagem dos materiais poliméricos é o baixo custo de produção em relação ao vidro, devido principalmente à possibilidade de obter lentes com superfícies que não precisam de acabamento posterior como polimento.

A principal desvantagem das lentes poliméricas é a baixa resistência à abrasão e a tolerância ao calor é consideravelmente mais baixa que a do vidro (os melhores materiais poliméricos usados em lentes têm  $T_g \sim 250^\circ\text{C}$  contra uma  $T_g > 500^\circ\text{C}$  do vidro).

## **2.2.1- Propriedades ópticas**

### **2.2.1.1- Índice de refração e número de Abbe.**

O índice de refração( $n$ ) de um material isotrópico define-se em termos da velocidade da luz ( $c$ ) no material comparado com a velocidade da luz ( $c_0 = 3,00 \times 10^8$  m/s) no vácuo [MILLS, 1981].

$$c = \frac{c_0}{n} \quad (I)$$

O índice de refração é uma função decrescente do comprimento de onda, porém é medido a comprimentos de onda padronizada, como as linhas F, D ou C no espectro de emissão atômica, mostradas na Tabela 2.2 junto a o número de Abbe e a dispersão de diferentes materiais.

Tabela 2.2: Índice de refração e outras propriedades de polímeros utilizados em aplicações ópticas. Tomado de MILLS, 1981.

	PMMA	PS	PC	NAS
Linha F, 486 nm	1,497	1,604	1,593	1,574
Linha D, 589 nm	1,491	1,590	1,586	1,504
Linha C, 651 nm	1,489	1,584	1,576	1,558
Número de Abbe $\nu$	57,2	30,8	34,0	35,0
Dispersão $D=(n_F-n_C)/(n_D-1)$	0,175	0,325	0,0297	0,0285

PMMA polimetacrilato de metila.  
 PS Poliestireno.  
 PC policarbonato.  
 NAS copolímero de estireno e metacrilato de metila.

O índice de refração é usualmente medido com um refratômetro de Abbe, segundo a norma [ASTM D542-95]. O método determina o ângulo crítico para uma total reflexão interna da luz de sódio para o comprimento de onda da linha D do espectro de absorção ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). A determinação do índice de refração de corpos sólidos e plásticos transparentes é possível com luz incidente rasante. A Figura 2.6 mostra um esquema da posição da fonte luminosa (1), o corpo de prova (2), o prisma de medição (3) e o ponto de observação (4). Neste caso é imprescindível que o corpo de prova tenha duas superfícies polidas retas formando um ângulo de  $90^\circ$  entre elas. Uma das faces polidas (b) é apoiada sobre o prisma de medição e a segunda (a) dirige-se à fonte luminosa. A fina camada de ar entre o prisma de medição e o corpo de prova (5) deve ser preenchida com um líquido de maior índice de refração para evitar refração da luz pelo ar, o  $\alpha$ -bromonaftaleno é uns dos líquidos mais usados para estes fins por seu alto índice de refração ( $n = 1,6570$ ).

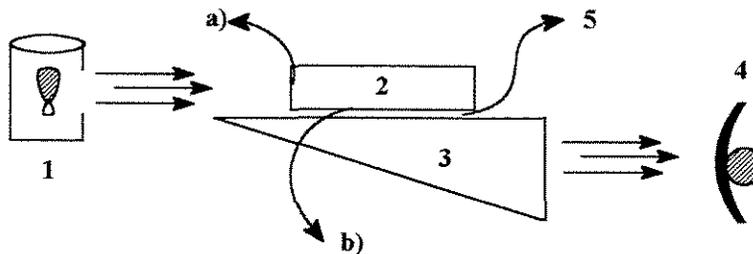


Figura 2.6: Esquema de medição do índice de refração de corpos sólidos com luz incidente rasante.

O número de Abbe é uma medida da dispersão cromática, que é causada pelo fato que o índice de refração dos materiais é dependente do comprimento de onda da radiação incidente. Se  $n_{\lambda_1}$  e  $n_{\lambda_2}$  são dois índices de refração a dois comprimentos de onda diferentes,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , e  $n_{\lambda_v}$  é o índice de refração de um comprimento de onda médio, isto é, no amarelo, o número de Abbe ( $v$ ) é definido como:

$$v = \frac{n_{\lambda_v} - 1}{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}} \quad (2)$$

Um índice de refração alto é especialmente desejado por contribuir diretamente para diminuir a espessura das lentes, mas também provoca um aumento na dispersão da cor. As lentes feitas de materiais com índice de refração acima de 1,50 têm uma alta dispersão da cor, como por exemplo, policarbonato de bisfenol A, que possui um índice de refração de 1,58, além de outras propriedades desejáveis na fabricação de lentes, como alta resistência ao impacto. Mas para este material o número de Abbe varia de 28 a 32, dependendo do processamento e dos grupos terminais do monômero. Portanto, enquanto o bisfenol A é amplamente usado na fabricação de óculos de segurança, seu uso é enormemente limitado a prescrições baixas, porque aumentando a espessura, aumenta a dispersão da cor, levando à indesejável separação das cores [KEITA, 1994].

Quando se ilumina o corpo de prova sólido, com uma fonte de luz branca, na mesma posição usada para medir índice de refração observando-se a separação das cores pelos prismas. Para determinar o número de Abbe é necessário ajustar a posição dos prismas até fazer coincidir as imagens coloridas na forma de luz branca novamente, o valor observado no tambor denomina-se Z. Com o índice de refração ( $n$ ) e o valor de Z é possível determinar a dispersão média ( $n_f - n_c$ ), com o auxílio de uma tabela que nos fornece os valores de A, B,  $v$  através da Equação 3.

$$n_f - n_c = A + B\sigma \quad (3)$$

O número de Abbe ( $v$ ) calcula-se como:

$$v = \frac{n-1}{n_f - n_c} = \frac{n-1}{A + B\sigma} \quad (4)$$

As lentes feitas de vidro ou plástico que possuem um número de Abbe entre 25-60, são em geral relativamente livres de dispersões de cor incômoda. Os números de Abbe maior que 40 são especialmente desejados.

Para prescrições maiores que  $\pm 4,00$ , em geral, exigem o uso de outros materiais de índice alto, geralmente caros e não possuem uma boa resistência ao impacto. Estes materiais foram desenvolvidos com dispersão da cor aperfeiçoada, mas mesmo o melhor destes materiais com índice maior que 1,57 tem um número de Abbe na faixa de 30-50.

Com o objetivo de fabricar lentes com número de Abbe maiores criaram-se processos de recobrimento das lentes de potência e índice de refração predeterminado com resinas de potência oposta, que depois de curadas diminuirão a dispersão da cor da lente.

Por exemplo, uma lente substrato de visão +4,00, com número de Abbe de 30, e uma camada de resina adicional de potência -1,00 e número de Abbe 20 formarão uma lente com potência final de +3,00 e número de Abbe de 50 [BLUM, 1996].

### 2.2.1.2- Transmitância.

Transmitância define-se como a relação entre o fluxo de luz transmitido e o fluxo incidente. A intensidade da luz incidente pode ser reduzida durante a passagem através do corpo polimérico por processos de reflexão na interface ar-plástico, por dispersão e absorção da luz pelo material [MILLS, 1981].

Para a luz incidente normal na interface entre dois materiais 1 e 2 com índice de refração  $n_1$  e  $n_2$ , a relação entre a luz que se reflete e a incidente chama-se refletividade ( $R$ ) e esta é determinada pela expressão (5):

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (5)$$

Considerando a interface ar – plástico onde o índice de refração do ar  $n_1 = 1$  e o do material polimérico tem aproximadamente  $n_2 = 1,50$ , temos que 4% da luz incidente é refletida em cada interface. A quantidade da luz refletida depende do ângulo de incidência, mas pode-se reduzir a intensidade da luz refletida também com um tratamento anti-reflexo na superfície da lente. Os tratamentos deste tipo são cada vez mais procurados pelos clientes, segundo dados da MacPrado [MACPRADO, 2000], uma das maiores indústrias produtoras de lentes no país, o mercado destes tipos de tratamentos aumento em um 100% no ano 2000 em relação ao ano 1999.

Os processos de absorção interna causam a queda da intensidade transmitida ( $I$ ) de forma exponencial com o incremento da espessura da lente ( $L$ ).

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-AL} \quad (6)$$

onde  $I_0$  – intensidade da luz incidente.

$A$  - constante

A transmitância ( $Tr$ ) define-se como:

$$Tr = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

As medidas da transmitância são realizadas segundo a norma [ASTM D 1003-92], segundo a qual determina-se o valor da intensidade da luz incidente e a transmitida pelo material, calculando posteriormente  $Tr$  pela Equação 7 e expressa-se geralmente em porcentagem.

A transmitância varia com o comprimento de onda, em geral os plásticos absorvem fortemente na faixa ultravioleta e no infravermelho (IR), as bandas de absorção neste último podem ser usadas na sua identificação.

Os dispositivos preparados neste projeto têm como finalidade principal o uso como lentes oftálmicas, porém faz-se necessário a medida da transmitância na região visível do espectro (400-700 nm) em amostras de 2 mm de espessura

em um Espectrofotômetro Lambda Serie 1645 da Perkim-Elmer usando uma esfera integradora.

## **2.2.2- Propriedades mecânicas e térmicas.**

Além das propriedades ópticas das lentes temos as mecânicas e as térmicas, entre elas a dureza superficial, a resistência ao impacto e a resistência ao calor. Estas características são as que determinam as possibilidades de pós-processamento das lentes. As lentes antes de serem usadas geralmente são submetidas a operações de corte e outros tratamentos superficiais que poderiam provocar deformações nas mesmas, além de estarem expostas a golpes acidentais que podem provocar a quebra.

### **2.2.2.1- Dureza.**

A dureza da superfície é uma das medidas mais importantes junto à resistência ao impacto e ao calor.

A primeira destas propriedades será quantificada seguindo a norma [ASTM D2240-95], onde se descrevem sete tipos de durômetros (A, B, C, D, DO, O, OO) e os procedimentos para determinar durezas de superfícies diversas como borracha, material celular, materiais elastoméricos, elastômeros termoplásticos e plásticos duros. As medidas de dureza são baseadas na penetração de um tipo especial de indutor em condições controladas de temperatura (25°C) e umidade (50%). Esta dureza é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo de elasticidade e o comportamento viscoelástico do material. Usar-se-á em nossas medições a dureza Shore D, medida em um durômetro modelo Microtest 720-SB.

Em princípio seriam desejados valores de dureza o mais elevado possível, mas como com o aumento da dureza aumenta a rigidez do material, ficando mais

quebradiço, comprometemos outra a resistência ao impacto. Neste caso, os valores de dureza Shore “D” adequados para aplicações em lentes oftálmicas serão aqueles maiores de 75 unidades, sendo os mais desejados os maiores que 79-80.

#### **2.2.2.2- Resistência ao Impacto.**

A resistência ao impacto é uma medida da resistência dos materiais à quebra por choque flexoral, através da quantificação da variação da energia cinética armazenada em pêndulos padrões tipo martelo e liberada ao chocar com os corpos de prova em forma de prismas, procedimento como descrito pela norma [ASTM D 256-93<sup>a</sup>].

Existem dois tipos de métodos diferentes de medir a resistência ao impacto, o tipo Izod e o Charpy. Eles diferem no desenho do equipamento, o método de segurar e quebrar a amostra. No primeiro, Izod, a amostra é segurada em forma vertical em um ponto só e é quebrada por um só golpe do pêndulo na mesma face da marca a uma distância fixa da mesma. No tipo Charpy a amostra é segurada por dois pontos ao mesmo tempo em forma horizontal e é quebrada por um único golpe de pêndulo na face oposta da marca e no ponto médio entre os suportes que seguram a amostra.

#### **2.2.2.3- Resistência ao Calor.**

A resistência ao calor é fundamental durante os processos de pós-processamento, onde se eleva a temperatura por aquecimentos para modificar a superfície das lentes ou durante operações de polimento ou corte. Portanto, é necessário determinar a Temperatura de Amolecimento do material, ou a Temperatura de Calor de Distorção (HDT), ou a Temperatura de Deflexão sobre Carga (DTUL) ou em outras palavras a temperatura mais alta na qual o polímero

pode ser utilizado como um material rígido. Para polímeros cristalinos uma boa aproximação seria a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e para sólidos amorfos estará próxima da temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) caracteriza a temperatura na qual materiais amorfos ou semicristalinos sofrem mudanças bruscas nas suas propriedades provocadas por amolecimento da parte amorfa e aumento do volume livre, podendo ser usada como uma indicação da temperatura máxima à que pode ser aquecida a lente durante o pós-processamento; temperaturas maiores que esta podem provocar modificações na estrutura do material e nas propriedades.

A  $T_g$  pode ser determinada por monitoramento da variação do volume específico, índice de refração, densidade ou qualquer outra propriedade que este relacionada com a expansão térmica que sofrida. Por exemplo, seguindo o fluxo de calor entre uma amostra do material e um corpo de referência quando são aquecidos ou esfriados a uma velocidade controlada, usando um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) [ASTM 1356-91]. Com ajuda do DSC é possível determinar variações na capacidade específica de troca de calor ( $C_p$ ) em materiais homogêneos, manifestando-se a transição vítrea como uma variação brusca na capacidade calorífica do material. Os resultados podem ser afetados por impurezas que interferem na transição, pela taxa de aquecimento ou resfriamento e por possíveis reações do polímero com o ar; por isso, aconselha-se utilizar atmosfera de nitrogênio durante o teste. Como só são usados poucos miligramas do material no teste (10-20 mg) é essencial que a mesma seja homogênea e representativa.

Recomenda-se uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C} / \text{minuto}$  e mantê-la até  $20^\circ\text{C}$  acima da temperatura na qual termina a transição, enquanto para o esfriamento a taxa recomendada será de igual magnitude mantendo-a em uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de transição.

O gráfico de fluxo de calor terá uma forma aproximada à mostrada na Figura 2.7 onde se determina  $T_f$  como a temperatura de interseção entre a linha base que segue a transição, a tangente ao ponto onde começa a transição; a  $T_m$  como o ponto médio na curva térmica correspondente à metade da quantidade de

calor que fluiu entre as temperaturas  $T_f$  e  $T_e$ , esta última representa a temperatura de intersecção entre a linha base que segue a transição e a tangente ao ponto onde termina a mesma. É importante que a linha base que acompanha a transição, cruza a mesma na temperatura  $T_i$ , que é o ponto de máximo da primeira derivada da curva com respeito ao tempo e corresponde a ponto de inflexão da curva térmica.

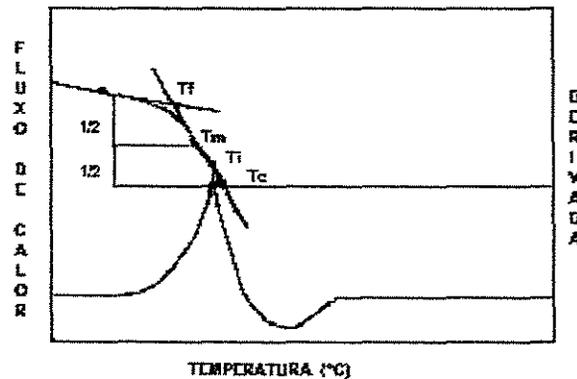


Figura 2.7: Medição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Tomado da norma ASTM 1359-91.

A  $T_g$  também pode ser determinada utilizando um equipamento de Análise Dinâmico - Mecânico (DMA) por três tipos de testes. Estes testes são baseado na localização da DTUL de materiais amorfos ou semicristalinos por monitoramento de propriedades viscoelásticas como função da temperatura e da frequência. As amostras podem ser fixadas em dois ou três pontos e submetidas a uma força ou carga de livre ressonância oscilatória. A força pode ser aplicada como flexão [ASTM D 648-95], torção [ASTM D 1053-92a] ou uma combinação de tensão e compressão [ASTM D 1640-94].

O primeiro envolve a aplicação de uma carga de flexão de 455 ou 1820 kpa em uma amostra em forma retangular de 3 mm de espessura em quanto a temperatura sofre um aumento contínuo de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , a temperatura à que a barra de polímero sofre uma deformação de 0,25 mm considera-se a DTUL do material.

No segundo caso os corpos de prova com geometria conhecida são submetidos à oscilação fixa à frequência de ressonância e a resposta viscoelástica do material é monitorada contra a variação de temperatura. Em condições ideais a região de transição é marcada por um rápido decrescimento do módulo de armazenagem e um rápido incremento do módulo de perda. A temperatura de transição será determinada pela extrapolação da linha que descreve o decrescimento do módulo de armazenagem antes e depois da transição, ou seja, nos estados de vidro e sólido borrachudo.

No terceiro caso as amostras retangulares de 1 mm de espessura e com dimensões que oscilam entre 5x20 a 10x50 mm são fixadas em três pontos e submetidas à força combinada de tensão e compressão ao mesmo tempo.

As medidas de largura, comprimento e espessura das amostras devem realizar-se com um erro não maior a  $\pm 0,01$ mm. Os testes devem ser realizados com uma taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C} / \text{minuto}$  e a frequência da oscilação de 1 Hertz. Outros valores podem ser utilizados nestes testes, mas devem ser reportados. Nos casos em que se use uma frequência diferente de 1 Herzt calcula-se a  $T_g$  segundo a equação seguinte:

$$T_1 = T + \frac{TT'}{K} \log \frac{F}{1\text{Hz}} \quad (8)$$

$$T' = T + \frac{T^2}{K} \log \frac{F}{1\text{Hz}} \quad (9)$$

onde  $k$  – fator pré-determinado de frequência =  $-12,417 \text{ K}$

$F$  – frequência de medição.

$T$  –  $T_g$  à frequência  $F$ .

$T'$  - Primeira aproximação à  $T_g$  a 1 Hz.

$T_1$  -  $T_g$  a 1 Hz.

Outro tipo de determinação é o teste de penetração, normalmente referido como Temperatura de Amolecimento de Vicat (TAV) [ASTM D 1525-95]. Este teste mede a temperatura à que uma determinada agulha (de  $1 \text{ mm}^2$  de secção) penetra

um milímetro no material sujeito a condições controladas. As amostras devem ter no mínimo 3 mm de espessura, podendo-se aplicar uma força de 10 N (teste 1) ou 50 N (teste 2). O aumento da temperatura será a uma velocidade de  $50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{h}$  (velocidade A) ou  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  (velocidade B). A decisão da massa que será aplicada sobre a agulha e a taxa de aumento de temperatura dependerá das características do material. A TAV será aquela quando a agulha penetre  $1 \pm 0,01$  mm no plástico, e deverão realizar-se no mínimo duas medidas em amostras diferentes, descartando aquelas que diferenciam em  $2^\circ\text{C}$ .

### **2.2.3- Outras propriedades físicas: Índice de amarelo.**

Por razões óbvias é necessário que as lentes tenham um baixo (ou nenhum) índice de amarelo (YI), que é o desvio na cor da lente da brancura da água. Esta magnitude geralmente é relativa ao óxido de magnésio e pode-se determinar tanto espectroscópica como visualmente.

O índice de amarelo é medido espectroscópicamente [ASTM D1925-63], usando medidas relativas ao óxido de magnésio para CIE fonte C e calcula-se segundo a equação:

$$YI = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y} \quad (10)$$

Onde X, Y, Z são as coordenadas tricromáticas [ASTM E 308-95] da amostra medidas com o uso de um espectrofotômetro UV-VIS.

A magnitude assim medida correlaciona razoavelmente com a magnitude de amarelamento percebida sobre iluminação natural do dia. O valor de YI é dependente da espessura da amostra e só é possível realizar comparações com lentes de dimensões próximas.

Os valores das coordenadas tricromáticas são determinados pela integração numérica ou automática. Mas é possível calcular diretamente o YI a partir da leitura dos filtros do fotômetro como:

$$YI = \frac{100(X_0fx - Z_0fz)}{Y_0fy} \quad (11)$$

$$\text{Onde} \quad X = 0,7832X_0fx + 0,197Z_0fz \quad (11a)$$

$$Y = 1,000Y_0fy \quad (11b)$$

$$Z = 1,18103Z_0fz \quad (11c)$$

Onde  $X_0$ ,  $Y_0$  e  $Z_0$  são os valores dos filtros instrumentais para a cor verde, azul e âmbar, relativos às referências padrão do instrumento;  $fx$ ,  $fy$  e  $fz$  correspondem às relações entre a refração do instrumento com referência ao óxido de magnésio para cada filtro respectivamente.

Esta equação permite calcular  $YI$  a partir das leituras diretas dos filtros tricromáticos sem necessidade de calcular os valores tricromáticos ( $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ).

O processo visual de quantificação do índice de amarelo usa quatro amostras padrões contendo quantidades crescentes de corante amarelo. As amostras são classificadas de acordo com seus níveis respectivos por comparação visual.

Nível 0 – Cor de Orma sem adição de corante.

Nível 1 – Orma + 0,0025% de corante.

Nível 2 – Orma + 0,01% de corante.

Nível 3 – Orma + 0,025% de corante.

Orma é o nome comercial de um polímero usado como referência, fabricado pela ESSILOR, obtido por polimerização do dietileno glicol biscarbonato de alila (CR39), e como corante amarelo é geralmente usado o Neosapon 157.

O uso de orma (polímero do CR39) como referência do nível 0 de amarelo no trabalho de Keita e Renaudineau [Keita, 1994] é uma afirmação mais da qualidade do CR39 como monômero em aplicações ópticas.

### 2.3- Métodos para realizar estudo cinético das reações de polimerização.

A obtenção de lentes oftálmicas por polimerização realiza-se através de uma reação em cadeia por radicais livres. Estes radicais podem ser formados a partir da ruptura homo ou heterolítica de compostos químicos denominados iniciadores, geralmente peróxidos orgânicos. A formação destes radicais é possível por vários métodos, como por aquecimento ou por exposição à radiação como à luz UV, emissão de elétrons, etc. Estes processos de polimerização consistem em três etapas denominadas: iniciação, propagação e terminação.

O processo de iniciação envolve duas reações, a primeira é a produção dos radicais (Equação-12) e a segunda corresponde à adição destes radicais à primeira molécula de monômero para formar a espécie iniciadora da cadeia polimérica ( $M_1^*$ ) representada na Equação-13.



onde  $k_d$  – constante de dissociação de I.



onde  $k_i$  – constante de iniciação.

A etapa de propagação consiste no crescimento de  $M_1$  por adição sucessiva do monômero segundo a reação:



onde  $k_p$  – constante de propagação.

De maneira geral ficaria:



A cadeia portadora do radical pode parar de crescer, este processo denomina-se terminação. A terminação pode acontecer por combinação de dois radicais que reagem entre si ou por desproporção onde um hidrogênio beta a um centro radicálico é transferido a outro centro reativo, resultando em duas cadeias poliméricas, uma insaturada e a outra saturada. As equações 17 e 18 representam ambos processos de terminação.

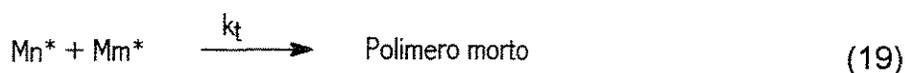


onde  $k_{tc}$  - constante de terminação por combinação.



onde  $k_{td}$  - constante de terminação por desproporção.

Em geral a terminação pode ser representada por a Equação 19:



onde  $k_t$  – constante de terminação.

A velocidade de reação é igual à taxa com que é consumido o monômero ( $-d[M]/dt$ ) e é dada por:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (20)$$

onde  $R_i$  – taxa de iniciação.

$R_p$  – taxa de propagação.

$[M]$  – concentração do monômero.

Mas como a quantidade de monômero consumida na iniciação pode ser depreciada por ser pequena se comparada com a consumida na propagação para formar polímero de alto peso molecular, ou seja,  $R_i \ll R_p$ , pode-se expressar a velocidade de reação como:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (21)$$

A taxa de propagação expressa-se como:

$$R_p = k_p[M][M^*] \quad (22)$$

onde  $[M^*]$  – concentração do radical.

Como é muito difícil medir a variação da concentração do radical no tempo faz-se necessárias algumas considerações, por exemplo, a concentração do radical aumenta nos primeiros instantes da reação, mas torna-se rapidamente constante, que é o mesmo que considerar que são formados tantos radicais como os que são eliminados por qualquer processo de terminação. Quando a reação cumpre com estas condições diz-se que se encontra no estado estacionário. A velocidade de terminação pode expressar-se como:

$$R_t = 2k_t[M^*]^2 \quad (23)$$

No estado estacionário cumpre-se que  $R_i = R_t$ , então  $R_i$  fica como:

$$R_i = 2k_t[M^*]^2 \quad (24)$$

e  $[M^*]$  pode-se determinar como:

$$[M^*] = \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

que substituindo em 24:

$$R_p = k_p \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (26)$$

equivalente a

$$R_p = k[M] \quad (27)$$

$$\text{onde: } k = k_p \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Existem muitos procedimentos para determinar a velocidade de reação por medidas experimentais de propriedades que difiram do monômero para o polímero. Como por exemplo, solubilidade, densidade, índice de refração ou absorção espectral.

Os métodos analíticos que permitem um estudo cinético das reações de polimerização podem ser baseados em medidas discretas das modificações químicas ou físicas ocorridas há diferentes tempos como no caso de espectroscopia infravermelho (IR) [DECKER, 1984], [PAPPAS, 1992], MORCILLO, 1974, fotoacústica [DAVINSON, 1988], bromometria [ASTM D 234-90] ou gravimetria [PAPPAS, 1992]. Ou baseados no monitoramento contínuo de propriedades físicas [PAPPAS, 1992] como da redução do volume ou encolhimento (dilatometria), variações no índice de refração (interferometria). Apesar de serem medidas contínuas e não discretas estes métodos só proporcionam informações qualitativas por ter longos tempos de resposta. Outros métodos de monitoramento contínuo, como espectroscopia infravermelha a tempo real (RTIR) [SIGIA, 1972], [DECKER, 1989a, 1989b, 1990a, 1990b, 1990c], Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) [PAPPAS, 1992] e Fotocalorimetria diferencial (DPC) [PAPPAS, 1992] são mais úteis enquanto a determinação dos valores das variáveis cinéticas porque o monitoramento ocorre enquanto a polimerização acontece.

### **2.3.1- Gravimetria.**

Durante a polimerização de monômeros multifuncionais como em nosso caso, a resina inicialmente líquida será transformada em um polímero sólido com muitas ligações cruzadas fazendo-o insolúvel. Um dos métodos mais simples de avaliar a extensão da cura consiste em medir a quantidade de material insolúvel formado em uma amostra depois de um tempo determinado de iniciada a reação [SIGIA, 1954], [SETO, 1985]. Por tratamento de uma amostra com um solvente orgânico, geralmente acetona, é possível separar a fração solúvel (sol) da insolúvel (gel), e determinar a relação entre ambas. Este é uma determinação qualitativa porque não permite calcular a quantidade real de grupos reativos que polimerizaram, já que os fragmentos pequenos podem formar a parte sol e nos estágios mais avançados formarão parte da fração gel um numero elevado de grupos sem reagir uma vez atingida a completa gelificação. Este método proporciona uma representação qualitativa do progresso de entrecruzamentos da polimerização.

Quando é usado este método junto à espectroscopia IR, medições da fração de gel permitem realizar uma correlação entre o progresso da insolubilização com o grau de cura.

### **2.3.2- Bromometria.**

Na obtenção de lentes poliméricas por cura por conversão de uma resina inicial 100% líquida em um polímero sólido utilizam-se monômeros que têm como grupo funcional uma ou várias insaturações (grupos etilenos). Principalmente ésteres acrílicos ou derivados do alilo. Durante a polimerização são estas duplas ligações as encarregadas da formação da cadeia do polímero diminuindo a concentração delas com o avanço da cura. É possível realizar o seguimento da reação determinando o número destes grupos etilenos consumidos depois de um tempo de iniciada a reação.

Um dos métodos que permite quantificar o número destas duplas ligações consumidas é a bromometria [ASTM D 234-90], que consiste em fazer reagir as instaurações que não participaram da polimerização com uma quantidade conhecida, porem em excesso, do reagente de Rosenmund-Kuhnhenh, que é uma mistura de brometo, piridina, ácido sulfúrico e ácido acético, também conhecida como sulfato de dibromopiridina (PSDM). É conveniente a adição de acetato de mercúrio ( $\text{HgAc}_2$ ) como catalisador porque em ausência dele a reação é lenta, passando de 24 horas de reação normal para 30 minutos da reação catalisada. O excesso de bromo faz-se reagir com iodeto de potássio liberando iodo em forma de  $\text{I}_2$  em quantidades equivalentes ao excesso de  $\text{Br}_2$ . O  $\text{I}_2$  é determinado por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio de concentração 0,1 N.

O número total de bromo (NTB) em um tempo determinado calcula-se segundo a equação:

$$NTB(t) = \frac{7,991(a - b)N}{w} \quad (29)$$

onde

- a – volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sem amostra.
- b – volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  com amostra.
- N – normalidade do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
- w – massa em gramas da amostra.

Repetindo esta operação para amostras a diferentes tempos de polimerização, incluindo tempo zero, é possível determinar o grau de cura depois de um tempo t determinado dividindo o numero total de bromo ao tempo t com o número total de bromo ao tempo zero.

$$\text{grau\_de\_cura}(t) = \frac{NTB(t)}{NTB(t_0)} \quad (30)$$

A necessária manipulação de compostos químicos altamente tóxicos e corrosivos como brometo, ácido sulfúrico e ácido acético constitui uma das principais desvantagens do método que junto ao grande consumo de tempo para cada análise e o fato de ser um método destrutivo da amostra limita o seu uso nas determinações cinéticas das reações de polimerização diante da disponibilidade de outras técnicas como IR, RTIR ou DSC.

Mas desconsiderando os erros de manipulação o método proporciona confiabilidade e permite uma descrição do processo nas mesmas condições que realizado na bancada.

### 2.3.3- Espectroscopia Infravermelho (IR).

A espectroscopia infravermelha (IR) é uma das técnicas mais usadas na análise de reações de polimerização por sua sensibilidade e exatidão. É possível quantificar por IR o avanço da reação monitorando o consumo das funções reativas do monômero e proporciona dados quantitativos tanto da velocidade da reação como do grau de cura.

Segundo a lei de Lambert-beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (31)$$

Onde

- A – absorvância.
- $\epsilon$  - coeficiente de Lambert-Beer.
- l – largura da amostra.
- c – concentração da amostra.

A absorvância da amostra é proporcional à concentração da espécie que absorve. Como se mostra na Figura 2.8, depois de irradiada uma resina, neste caso poliuretana diacrílica, as bandas que caracterizam a absorção da dupla ligação diminuem proporcionalmente a seu consumo.

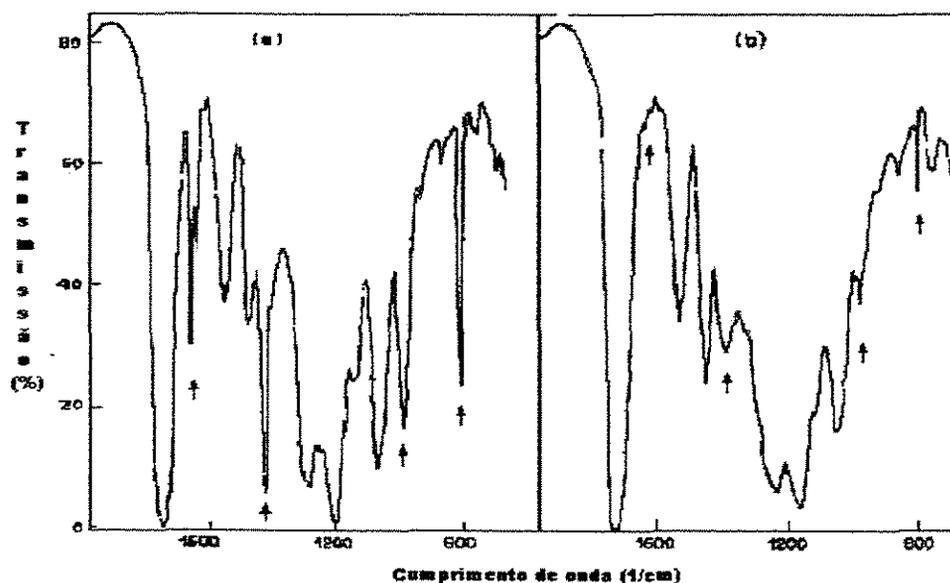


Figura 2.8: Espectro de absorção de uma resina diacrílica: (a) antes e (b) depois de exposição à luz UV. Tomado de Decker, 1984.

As duplas ligações têm de maneira geral três bandas que a caracterizam que podem ser utilizadas no estudo cinético das reações de polimerização:

$810\text{ cm}^{-1}$	torção $\text{CH}_2 = \text{CH}$
$1408\text{ cm}^{-1}$	deformação $\text{CH}_2 =$
$1635\text{ cm}^{-1}$	elongação $\text{C} = \text{C}$

A seleção da banda a utilizar no estudo depende das características do espectro infravermelho da resina. De maneira geral, as bandas mais usadas são a de  $812\text{ cm}^{-1}$  e seguidamente a que aparece em  $1408\text{ cm}^{-1}$ . Como durante a polimerização acontece uma diminuição do volume que em alguns casos é maior de 10%, é necessário realizar uma correção na concentração à medida que aumenta o grau de cura e para isso utiliza-se uma banda que não deve variar durante a reação. A banda utilizada varia de acordo ao monômero e ao comprimento de onda selecionado para fazer o monitoramento da polimerização,

já que é conveniente que estas sejam próximas no espectrograma para diminuir possíveis erros no cálculo da linha base.

O grau de conversão ( $\alpha$ ) depois de um tempo  $t$  de iniciada a cura poderá calcular-se diretamente a partir de:

$$\alpha = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (32)$$

onde  $A_0$  – é a absorção da amostra inicial.  
 $A_t$  – absorção da amostra no tempo  $t$ .

O gráfico de  $\alpha$  contra o tempo de irradiação descreverá o comportamento da cura da resina. A velocidade da reação ( $R_p$  ou  $d\alpha/dt$ ) se determinará a qualquer tempo pela inclinação da curva:

$$R_p = \frac{[M]_0(\alpha_1 - \alpha_2)}{(t_2 - t_1)} \quad \text{ou} \quad R_p = \frac{[M]_0(A_2 - A_1)}{A_0(t_2 - t_1)} \quad (33)$$

onde  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  – conversão nos tempos  $t_1$  e  $t_2$   
 $A_1$  e  $A_2$  – absorção nos tempos  $t_1$  e  $t_2$

No caso em que a reação seja iniciada pela exposição à luz ultravioleta, temos uma variável que expressa a eficiência fotoquímica da reação denominada rendimento quântico ( $\Phi_p$ ) que se define como o número de moléculas que reagem por fóton que foi absorvido, e pode ser calculado como a relação entre a velocidade reação ( $R_p$ ) e a intensidade da luz absorvida ( $I_a$ ):

$$\Phi_p = \frac{R_p}{I_a} \quad (34)$$

onde  $I_a = 10^3 (1 - e^{-2,3A}) I_0 / l$   
 $A$  – absorbância da amostra em UV.  
 $I_0$  – intensidade da luz incidente.

Esta técnica é muito útil para o estudo da cura de filmes, mas a desvantagem principal é que requer medidas discretas a diferentes tempos de cura e além do tempo que é consumido nesta operação, temos os possíveis erros que são introduzidos ao incluir a pós-polimerização que acontece no intervalo de tempo entre a medida e o momento em que se finaliza a irradiação (fotopolimerização) ou aquecimento (termopolimerização). Outra importante limitação é a seleção do suporte onde será curada e lida a amostra, que não deve absorver radiação no comprimento de onda do infravermelho (KBr, NaCl, polietileno).

### 2.3.4- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

A calorimetria tem sido usada na pesquisa das transformações físicas e químicas dos materiais. É um dos métodos mais fortes na determinação de intervalos ou temperaturas de transições e calores envolvidos nas mesmas, mas em muitos casos o conhecimento da velocidade de reação e a variação desta velocidade com a temperatura são de maior utilidade. A obtenção das informações cinética desejada envolve cálculos extremamente complicados, mas a introdução do computador facilita o trabalho.

A amostra e a referência são expostas a aquecimento para provocar a polimerização ao mesmo tempo e o fluxo de calor gerado é gravado como função do tempo. O valor da taxa de polimerização ( $R_p$ ) pode ser determinada a qualquer instante de tempo a partir do gráfico de fluxo de calor ( $dH/dt$ ) no tempo, conhecendo o valor do calor de polimerização ( $\Delta H_0$ ), que corresponde à área total do pico exotérmico também chamado de entalpia de polimerização.

$$R_p = \frac{[M_0]}{\Delta H_0} (dH / dt) \quad (35)$$

A introdução do computador permitiu o cálculo da ordem da reação ( $m$ ), da energia de ativação do processo ( $E_a$ ) e da constante de velocidade ( $K$ ).

Um dos métodos mais usados é o descrito por Borchart e Daniels [BORCHARDT, 1957] que permite o cálculo da energia de ativação, o fator pré-exponencial (Z), a ordem da reação e o calor de reação ( $\Delta H$ ) partindo de um único experimento simples de calorimetria.

O método Borchart e Daniels parte da consideração que a reação tem ordem “m” e a dependência da constante de reação com a temperatura tem comportamento de Arrhenius ou que em geral pode-se expressar pelas equações seguintes:

$$d\alpha / dt = K(t)[1 - \alpha]^m \quad (36)$$

onde  $d\alpha/dt$  – velocidade de reação

$K(t)$  – constante na temperatura t

$\alpha$  – fração de conversão

m – ordem da reação

$$K(t) = Ze^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (37)$$

onde R- constante dos gases = 8,314 J/mol

Substituindo 2 em 1:

$$d\alpha / dt = Ze^{-\frac{Ea}{RT}} [1 - \alpha]^m \quad (38)$$

e fazendo logaritmo natural (ln) fica:

$$\ln d\alpha / dt = \ln Z - \frac{Ea}{RT} + m \ln[1 - \alpha] \quad (39)$$

Esta expressão pode ser resolvida com uma regressão linear múltipla, na qual, dois parâmetros básicos ( $d\alpha/dt$  e  $\alpha$ ) são determinados a partir de um experimento simples de DSC, onde a amostra é aquecida com uma taxa constante de temperatura.

Como para realizar estes cálculos assume-se que a massa permanece constante, é recomendado colocar as amostras em painéis de metal, hermeticamente fechadas para não ter perdas de massa durante o aquecimento. Deve-se tomar o peso da amostra e da panela antes e depois do teste e comparar. A velocidade de aquecimentos deve estar entre 1 e 20°C por minuto.

A Figura 2.9 mostra a leitura típica de DSC exotérmico. O modelo de Borchart e Daniels usa 20 segmentos sobre a região que vai desde 10% do pico máximo até 50% da área e os parâmetros  $E_a$ ,  $m$  e  $Z$  são obtidos a partir da regressão linear múltipla.

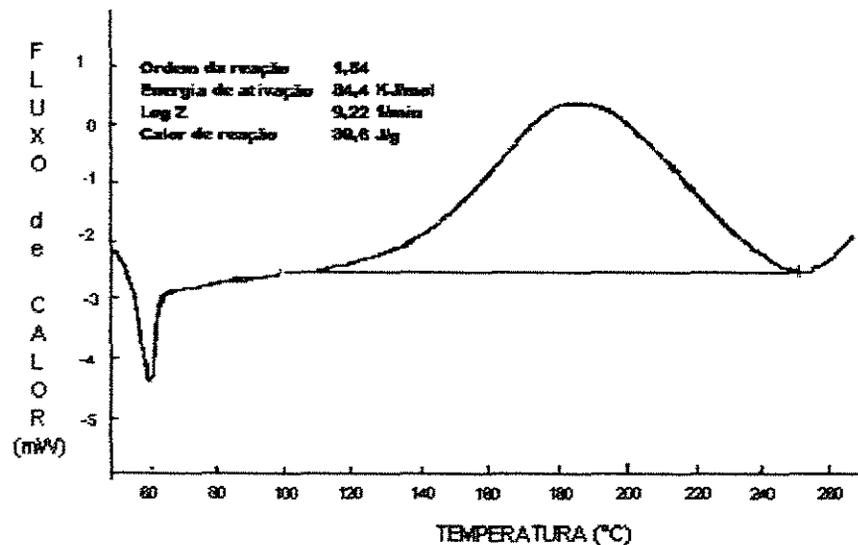


Figura 2.9: Termograma e cálculos para uma resina epóxica pelo modelo de Borchart e Daniels. Tomado da Applications Library da TA Instruments número TA-075 [TA, 2000].

O programa permite a construção de duas curvas de predição: a primeira, curva isotérmica (Figura 2.10), que proporciona informações enquanto a tempo e grau de conversão para uma temperatura específica e a segunda, curva de isoconversão (Figura 2.11), que das condições de tempo e temperatura para um nível específico de conversão. As Figuras 10 e 11 foram tomado da Applications Library da TA Instruments número TA-075 [TA, 2000].

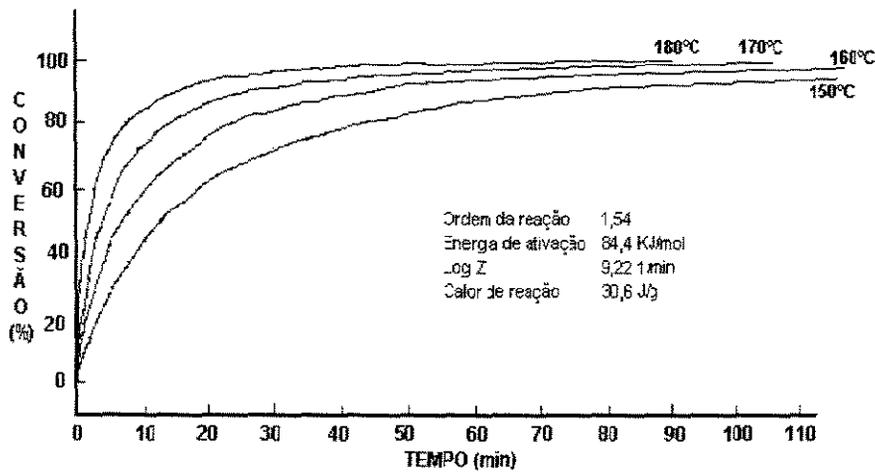


Figura 2.10: Curva isotérmica de conversão.

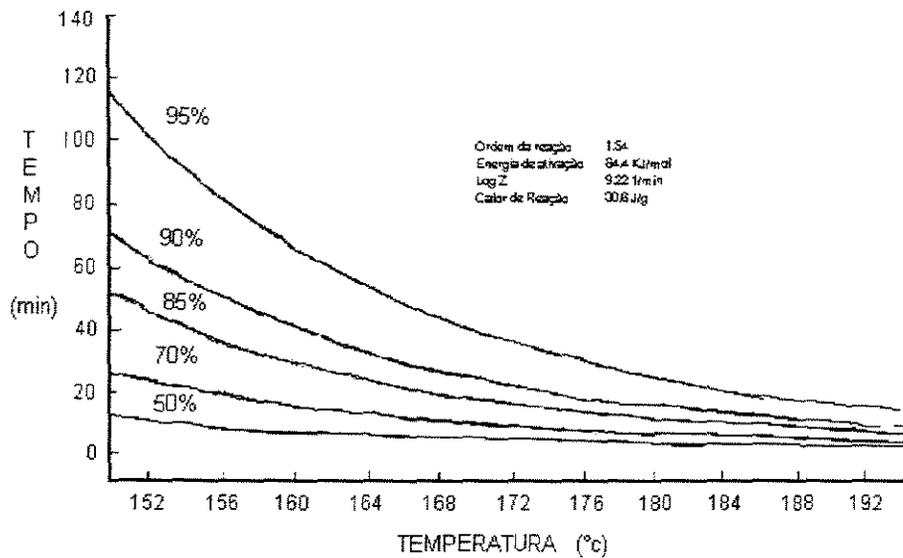


Figura 2.11: Curva de iso-conversão.

Outro método para determinar os parâmetros cinéticos é descrito na norma ASTM E 698 [OZAWA, 1970], este método requer de três ou mais experimentos de DSC.

A Equação 38 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\beta(d\alpha/dT) = Ze^{\frac{Ea}{RT}} [1 - \alpha]^m \quad (40)$$

onde  $\beta = dT/dt$ .

Fazendo logaritmo natural temos:

$$\ln \beta = \ln Z - \ln(d\alpha / dT) + m \ln[1 - \alpha] - \frac{Ea}{RT} \quad (41)$$

O método assume que a ordem da reação é  $m = 1$  e o avanço da reação no pico máximo exotérmico ( $\alpha_p$ ) é constante e independente da taxa de aquecimento.

Realizando medidas a diferentes taxas de aquecimento entre 1 e 20°C/minuto e fazendo um gráfico  $\ln \beta$  contra  $1/T_p$  ( $T_p$  – temperatura do pico máximo), que teria forma de reta ( $Y = Ax + B$ ), é possível calcular os valores de  $E_a$ ,  $K$  e  $Z$  por determinação da interceptação da reta com o eixo  $Y$  ( $B$ ) e a inclinação da mesma ( $A$ ) a partir de que:

$$A = -\frac{Ea}{R} \quad (42)$$

$$B = \ln Z + \ln[1 - \alpha] - \ln(d\alpha / dt) \quad (43)$$

A simplicidade dos métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos  $K$ ,  $m$ ,  $Z$  e  $E_a$  faz dele uma ferramenta importante em todo trabalho de otimização de cura térmica, mas a baixa condutividade de monômeros e polímeros e a demora na resposta a variações de calor do calorímetro são as principais limitações do método.

### 2.3.5- Fotocalorimetria Diferencial (DPC).

A Fotocalorimetria Diferencial é uma ferramenta analítica muito importante para a caracterização de materiais fotocuráveis e mecanismos de fotopolimerização [ABADIE, 1991].

Uma reação exotérmica, como é a polimerização por radicais livres iniciada pela exposição à luz UV-VIS, pode ser estudada por análise térmica, mas o calorímetro deve estar acoplado a uma fonte de iluminação capaz de iniciar a reação como uma lâmpada de vapor de mercúrio ou xenônio [MOORE, 1976].

No caso do fotocalorímetro, a luz é focalizada sob a célula de medida do DSC, onde estarão a amostra e a referência, passando primeiramente por um espelho intermediário a um ângulo de 45°, e depois por lentes que focalizam os raios e filtros que impedem a chegada de irradiação infravermelha à amostra, a qual provocaria aquecimento. O tempo de exposição à irradiação é controlado por um obturador que é comandado pelo computador.

Depois de iniciada a reação isotérmica é possível obter um fotograma semelhante aos descritos para análise térmica. A partir do estudo destes fotogramas isotérmicos podem ser obtidos os parâmetros essenciais da fotopolimerização, como a entalpia de reação ( $\Delta H$  em J/g ou J/mol) correspondente à integral da curva de fluxo de calor contra tempo, conversão no tempo ( $\alpha$ ), tempo de indução que corresponde à conversão de 1% de monômero.

A reação de fotopolimerização cumpre com a Equação 44:

$$d\alpha / dt = K[1 - \alpha]^m \quad (44)$$

Como é possível determinar  $1-\alpha$  e  $d\alpha/dt$  de um fotograma, pode-se então calcular  $n$  e  $K$  para a temperatura em que foi realizada a polimerização a partir do gráfico de  $\ln d\alpha/dt$  vs  $\ln [1-\alpha]$ , onde a inclinação da reta formada corresponde à ordem da reação e a interceptação com o eixo Y, com o  $\ln K$ .

É recomendado realizar as medições à temperatura na qual o processo de polimerização aconteceria durante a obtenção das lentes.

Podemos notar que uma mistura fotoreativa é mais reativa quando apresenta um pico exotérmico estreito e menor tempo até a velocidade máxima de reação.

Como no caso de cura por irradiação a cinéticas da reação depende da funcionalidade do monômero, da natureza e da concentração do iniciador, da intensidade da luz, do comprimento de onda, da temperatura, do efeito da presença de oxigênio, e da espessura da amostra, é muito difícil reproduzir as condições reais de polimerização, mas os valores ajudam na escolha das condições ótimas de cura. Variáveis como a presença de oxigênio é possível minimizar proporcionando uma atmosfera de nitrogênio. Mas outras como a espessura da amostra e a intensidade da luz incidente terão mais diferença com a cura real.

### **2.3.6- Espectroscopia infravermelha a tempo real (RTIR).**

Entre todas as técnicas de análise cinética a espectroscopia infravermelha é a que proporciona maior precisão e informações quantitativas sobre a velocidade de polimerização e extensão da cura. A sua maior limitação é a necessidade de realizar muitas medidas discretas, a RTIR transforma esta técnica que permite obter a dependência da conversão com o tempo à medida que acontece a reação, Figura 2.12.

Esta técnica permite o estudo de polimerização em tempo real até em sistemas que curam em poucos e incluso frações de segundo de resinas acrílicas, vinílicas ou epóxicas [DECKER, 1988, 1990a, 1990b].

A amostra é colocada no espectrofotômetro e irradiada simultaneamente com luz UV para provocar a polimerização e pelos raios de infravermelho no comprimento de onda necessário para a análise da amostra. A Figura 2.13 mostra um gráfico típico da leitura por esta técnica da polimerização de um monômero acrílico. Os 50% da cura acontecem em menos de 0,2 segundos, mas a rápida resposta do espectrofotômetro permite a análise de reações onde a máxima velocidade é alcançada em 0,03 segundos, contra 3 segundos do DSC.

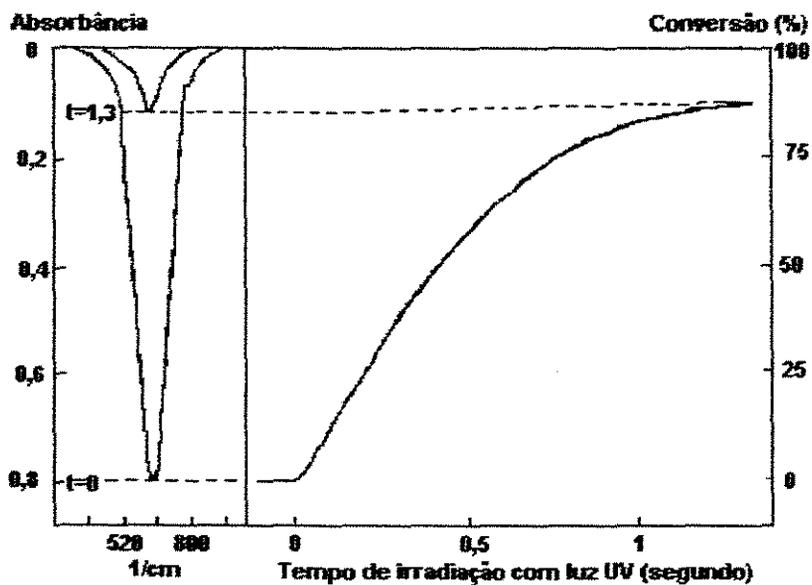


Figura 2.12: Infravermelho a tempo real. Tomado de Decker, 1989a.

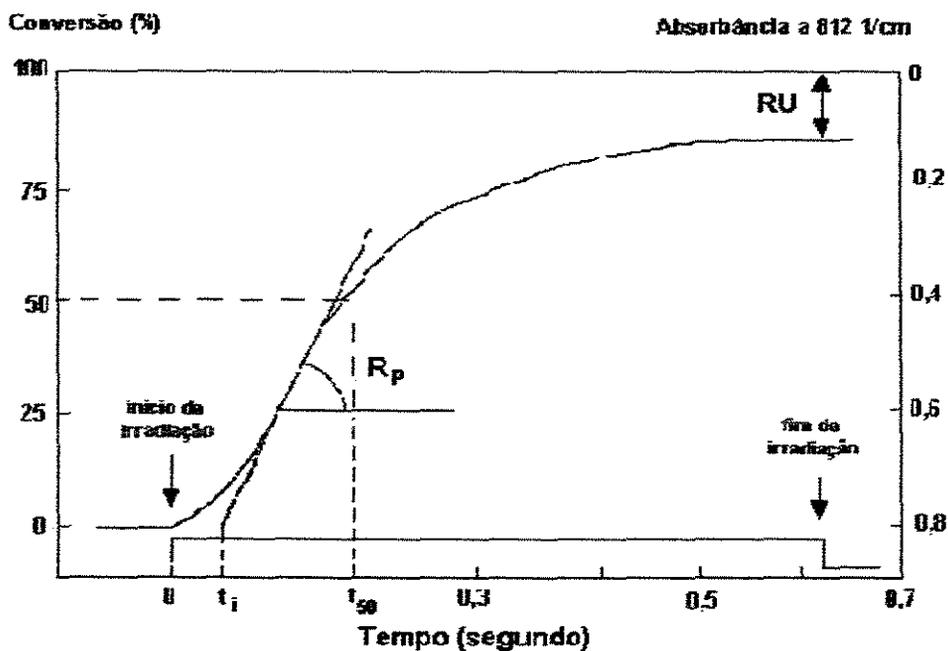


Figura 2.13: Curva da cura de um acrilato por exposição à luz UV obtida pelo RTIR. Tomado de Decker, 1989b.

Os parâmetros cinéticos, como o tempo de indução ( $t_i$ ), devido à presença de inibidores da reação, como oxigênio, correspondendo aproximadamente a 1% de polimerização; a velocidade de polimerização ( $R_p$ ) pode ser determinada a

qualquer momento pela tangente da curva; o rendimento quântico ( $\Phi_p$ ) pode ser calculado pela razão entre  $R_p$  e a intensidade da luz absorvida ( $I_a$ ); a fotosensibilidade ( $S$ ) corresponde à quantidade de energia necessária para polimerizar a metade das funções reativas e corresponde ao tempo no qual atinge 50% de conversão e o conteúdo residual de insaturações (RU) determinado a partir da absorbância do produto final.

A maior vantagem desta técnica está na sensibilidade que permite detectar variações de até 1% na concentração do monômero e basta um só experimento para obter todas informações necessárias.

## 2.4- Fotoiniciadores

Um dos fotoiniciadores mais usados na cura de materiais ópticos é o 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, conhecido com o nome comercial de Irgacure 184 (Figura 2,14) distribuído pela Ciba [CIBA, 1997b]. Este tem um peso molecular: 204,3 g/mol, sendo um pó cristalino branco, com temperatura de fusão 45-49 °C e temperatura de ebulição maior de 225 °C, solúvel em solventes orgânicos como acetona, metanol, tolueno, acrilatos e outros compostos em quantidades iguais ou superiores a 40% em peso e pouco solúvel em água (<0,01 g/L).

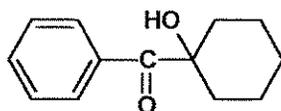


Figura 2.14: 1-hidroxi ciclohexilfenilcetona.

É capaz de absorver radiações de até 300nm com uma concentração de 0,1 %, o que permite que seja utilizado, depois de testado, em recobrimentos fotocuráveis baseados em acrilatos para papel, metal e plásticos. É especialmente recomendável quando o recobrimento exige a exibição de um mínimo de amarelo.

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

Outro fotoiniciador muito utilizado é o 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-one comercializado pela Ciba como Darocur 1173 (Figura 2.15) [CIBA, 1997a] cujo peso molecular é de 164,2 g/mol, sendo um líquido transparente a ligeiramente amarelo, com temperatura de fusão de 4°C e temperatura de ebulição de 80°C, densidade 1,08 g/mL. Solúvel nos mais comuns solventes orgânicos, acrilatos e outros compostos em quantidades iguais ou superiores a 50% em peso e praticamente insolúvel em água (0,1 g/L).

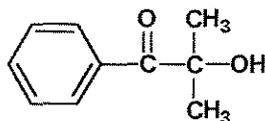


Figura 2.15: 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona.

Este iniciador é capaz de absorver radiações até 300nm com uma concentração de 0,1 %. O Darocur 1173 pode ser utilizado, depois de testado, como recobrimentos fotocuráveis baseados em acrilatos para papel, metal e plásticos. Por ser um agente de cura líquido com excelentes propriedades físico-químicas é fácil de incorporá-lo nas misturas a curar. Especialmente recomendável para formar blendas com outros fotoiniciadores. E quando o recobrimento exige só um mínimo de amarelo inclusive depois de uma exposição prolongada à luz solar.

O 4-(2-hidroxietoxi)-fenil-(2-hidroxi-isopropil)-cetona também comercializado pela Ciba é conhecido como Iragcure 2959 (Figura 2.16) [CIBA, 1997c]. Tem um peso molecular: 224,3 g/mol e é um pó branco, com temperatura de fusão 86,5-89,5 °C, solúvel em solventes orgânicos como acetona (15%), metanol(>50%), etanol (10%), mas pouco solúvel em tolueno, acrilatos (<1 %) e com solubilidade na água de aproximadamente 1%.

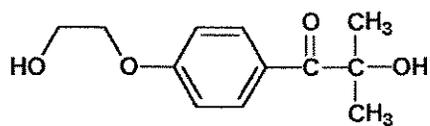


Figura 2.16: 4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil-(2-hidroxi-isopropil)-cetona.

É capaz de absorver radiações de até 320nm com uma concentração maior a 0,1 %. Este iniciador é sensível à luz visível e deve-se evitar qualquer exposição à luz solar.

O Irgacure 2959 pode ser utilizado depois de testado em formulações curáveis em substratos como madeira, papel, metal e plásticos. A presença de um grupo hidroxila realça a compatibilidade do Irgacure 2959 com curas em presença de água. O Irgacure 2959 tem baixa volatilidade e odor como substância pura e em filmes curados.

A característica mais importante deste iniciador é a potencialidade de reagir do grupo hidroxila para formar fotoiniciador grafitizado, resultando em sistemas onde a possibilidade de extração do iniciador é reduzida ao mínimo. Por ter esta segunda propriedade é especialmente recomendado quando se requer altas temperaturas e circulação de ar para evaporar água durante a cura e para formulações que precisam de um mínimo de odor, exemplo em impressões para embalagem de alimentos.

As concentrações recomendadas pelos fornecedores são entre 2-5 % em peso.

A Akzo Nobel comercializa o metil-fenil-glioxilato (Figura 2.17) como Vicure 55 [AKZO NOBEL, 1998]. Substância líquida ligeiramente amarela de peso molecular: 164,15 g/mol, com temperatura de fusão 16 °C, temperatura de ebulição 246-248 °C e densidade de 1,160g/mL. Solúvel em solventes orgânicos como acetona, metanol, tolueno, acrilatos e insolúvel em água.

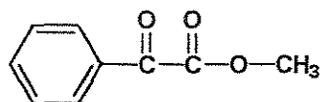


Figura 2.17: Metilfenilgloxilato.

O Vicure 55 absorve radiações de até 300nm com uma concentração maior a 0,1 % em acetonitrila, e é desenvolvido especialmente para cura ultravioleta de formulações baseadas em acrilatos e também em poliéster e epóxi-acrilatos. Quando é utilizado em sistemas adequados providencia 100% de desenvolvimento em velocidade de cura.

As principais características dele são a alta velocidade de cura, a excelente estabilidade em formulações baseadas em acrilatos, a não contribuição no amarelamento após a cura e a possibilidade curas em presença de ar.

As concentrações recomendadas pelos fornecedores são entre 1-5 % em peso.

## 2.5- Termoiniciadores

Comercialmente temos o dos termoiniciadores que por suas características são os mais utilizados na cura de materiais ópticos, são eles o Perkadox IPP-NS10 (IPP) e o Perkadox (CHPC) distribuídos pela Akzo Nobel.

O primeiro corresponde ao peroxidicarbonato de isopropila (Figura 2.18) com peso molecular de 206,2 g/mol, mas é comercializado diluído um 10% em dietileno glicol bis carbonato de alila (CR39), sendo líquido incolor de densidade 1,170 g/mL.

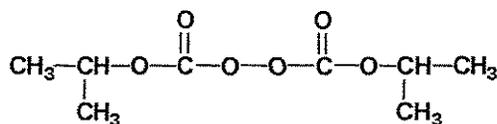


Figura 2.18: Peroxidicarbonato de di-isopropila.

O IPP pode ser utilizado na polimerização do dietileno glicol-bis-alilcarbonato, um dos monômeros mais utilizado na obtenção de plásticos com aplicações ópticas. A bem controlada e lenta polimerização, característica deste iniciador, é necessária para prevenir defeitos ópticos no polímero final. A polimerização é iniciada a uma temperatura entre 35-55°C com aumento gradual de temperatura até 80-100°C durante 15-20 horas. O tempo e o intervalo de temperatura exata depende da espessura da peça a moldar. O IPP também pode ser utilizado na copolimerização de CR39 com outros monômeros alílicos, metacrilatos ou vinilacetato.

A continuação apresenta-se os valores de algumas variáveis cinéticas para este iniciador [AKZO NOBEL, 1999a]:

Temperatura	82 °C	64 °C	47 °C
Tempo de vida media	0,1 h	1 h	10 h

$$K_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad A = 3,347 \times 10^{15} s^{-1} \quad E_a = 1240,01 KJ/mol$$

Este iniciador é apreciado por sua reatividade, eficiência, fácil manipulação, alta transparência e por produzir polímeros incolores.

As concentrações recomendadas pelos fornecedores são:

Filmes entre 5-20  $\mu m$  (0,005 - 0,02 mm)                      2-4 %

Filme entre 20-200  $\mu m$  (0,02 - 0,2 mm)                      1-3 %

Os peróxidos orgânicos em geral são compostos instáveis à temperatura ambiente, porém detecta-se perdas de qualidade com o tempo por armazenagem imprópria. Para manter estas perdas de qualidade no mínimo possível, os distribuidores recomendam a temperatura máxima de armazenagem ( $T_s$ ), sendo que normalmente esta temperatura menor que a temperatura de controle do produto ( $T_c$ ).

Os peróxidos orgânicos são substâncias termicamente instáveis, podendo ter uma decomposição exotérmica auto-acelerada. A temperatura menor à que acontece esta decomposição auto-acelerada (*SADT*) é determinada basicamente pelo teste de calor acumulado, para o IPP obtém-se [AKZO NOBEL, 1999a]:

Temperatura de controle:  $T_c = -10^\circ\text{C}$

Temperatura de emergência:  $T_{em} = 0^\circ\text{C}$

Temperatura de transporte:  $SADT = 10^\circ\text{C}$

O outro termoiniciador disponível é o peroxidicarbonato de dicitclohexila ou CHPC (Figura 2.19) com peso molecular de 274,2 g/mol, sendo um sólido branco fino.

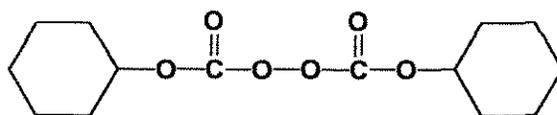


Figura 2.19: Peroxidicarbonato de dicitclohexila.

O CHPC pode ser utilizado na polimerização de estireno, cloreto de vinila, acrilatos, metacrilatos e derivados alílicos, como o dietileno glicol-bis-carbonato de alila. A polimerização é iniciada a uma temperatura entre 40-65°C com aumento gradual de temperatura até 80-100°C. O tempo e o intervalo de temperatura exato depende da espessura da peça a moldar.

A continuação apresenta-se os valores de algumas variáveis cinéticas para este iniciador [AKZO NOBEL, 1999b]:

Temperatura	82°C	64°C	48°C
Tempo de vida media	0,15 h	1,2 h	12 h

$$K_d = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad A = 7,44 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad E_a = 1326,38 \text{ KJ/mol}$$

Para este peróxido recomenda-se a temperatura máxima de armazenagem ( $T_s$ ) deve ser menor ou igual a 20°C. A temperatura menor à que acontece a decomposição auto-acelerada ( $SADT$ ), determinada pelo teste de calor acumulado, para o CHPC os resultados foram [AKZO NOBEL, 1999b]:

Temperatura de transporte:  $SADT = 40^\circ\text{C}$

Temperatura de emergência:  $T_{em} = 35^\circ\text{C}$

Temperatura de controle:  $T_c = 30^\circ\text{C}$

A decomposição deste peróxido é mais lenta que para o IPP, o que obriga a utilização de maiores temperaturas para promover a reação de polimerização, mas os controles de temperatura para manter sua boa qualidade são menores e por ser um sólido facilita a manipulação.

## 2.6- Monômero: CR39.

O monômero mais usado na fabricação de lentes oftálmicas é o dietileno glicol-bis-carbonato de alila, este composto químico é comercializado pela Akzo Nobel como Nouryset 200 e por a Ciba como CR39 ou DADC, sendo um carbonato bifuncional do alila.

As propriedades físicas deste composto são relacionadas abaixo [AKZO NOBEL, 1997]:

Massa molecular - 274,3 g/mol.

Viscosidade a 20 C - 16,5-18,5 mPa.s.

Índice de refração  $n_D^{20}$  - 1,4505-1,4515.

Densidade 20°C - 1,150 g/cm<sup>3</sup>.

pH - 7,0-9,0

Ponto de fusão - -4 a 0°C

Conteúdo máximo de:

Água	0,1 %
Álcool alílico	0,01 %
Acroleína	0,001 %
Dicarbonato de alila	0,1 %

Composição:

Monômero	90 - 92 %
Dímero	5,7 - 7,0 %
Trímero	1,2 - 2,3 %
Meta carbonato de alila	0,7 - 1,2 %

O CR39 é solúvel em acetona, metanol, etanol, metilmetacrilatos, vinilacetato e insolúvel em água, glicol e glicerol.

Os distribuidores do produto recomendam a armazenagem a uma temperatura inferior a 20°C porque temperaturas maiores podem provocar uma lenta polimerização, resultando em um ligeiro aumento da viscosidade.

Como já vimos, o polímero produzido por cura deste monômero é altamente transparente com índice de refração ~1,5 e exibe excelentes propriedades ópticas e mecânicas, o que fazem dele uns dos monômeros mais usados na obtenção de materiais ópticos.

A reatividade característica [SCHILDNECHT, 1980], [SANDLER,1975], durante a polimerização, de compostos alílicos contrasta com os monômeros vinílicos como estireno, acrílicos e ésteres vinílicos. O grupo etilénico de compostos alílicos não tem um substituinte que ative a dupla ligação como no caso de haletos de vinila, em seu lugar tem um terceiro carbono que carrega um ou mais átomos de hidrogênio ativo como mostra a Figura 2.20:

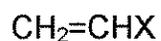


Figura 2.20: Grupos vinila e alila.

Um radical em crescimento pode remover um desses hidrogêneos, o que provoca o término do crescimento da cadeia, o que explica porque por reações convencionais de polimerização de monômeros monoalílicos não é possível obter polímeros de peso molecular maior a  $10^4$  Dalton, sendo que em iguais condições monômeros vinílicos alcançam  $10^4$ - $10^7$  Dalton. O radical formado depois da transferência de cadeia tem possibilidade de estabilização por ressonância como mostra a Figura 2.21. Este novo radical formado é muito menos reativo por ser mais estável provocando a diminuição da velocidade da reação.

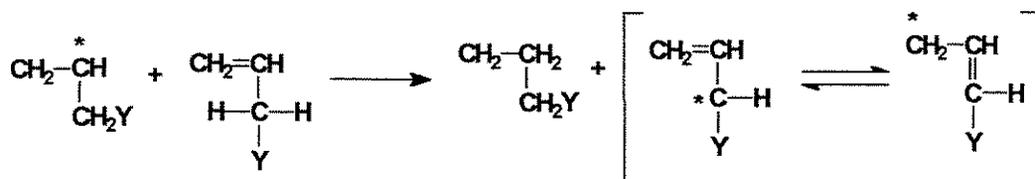


Figura 2.21: Estabilização do radical alílico.

## Capítulo 3:

# MATERIAIS E MÉTODOS.

### 3.1- Materiais usados.

No presente trabalho estudou-se a cura do CR39 tanto por reações iniciadas com calor como por irradiação com luz ultravioleta. Os processos de polimerização foram de otimizados usando como iniciadores o peróxidicarbonato de diciclohexila e o Irgacure 184 por proporcional ao material final as melhores propriedades. Uma vez otimizada as condições de cura para estes iniciadores pré-selecionados foram testados os processos com outros iniciadores como o peróxidicarbonato de diisopropila (térmico) e o Darocur 1173, Vicure 55 e Irgacure 2959 (fotossensíveis).

Sabe-se de trabalhos anteriores (TROCHMANN, 00) que se aquecido o monômero durante 18 horas a 80°C sem presença de iniciador, terá uma diminuição no tempo de polimerização. Depois de realizar o pré-aquecimento do monômero constatou-se que aumentava a viscosidade do líquido e por estudos realizados de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foi possível determinar que o aumento da viscosidade e da velocidade da polimerização durante a cura era devido à formação de oligômeros pela reação do monômero com ele mesmo, correspondendo aproximadamente a 5% da reação de polimerização completa. O aquecimento do monômero pode ser considerado como uma pré-estocagem da matéria prima, possibilitando que não seja considerado como parte do tempo de cura da lente.

Depois de testes no laboratório e na indústria demonstrou-se que utilizando o monômero assim tratado e igual concentração de iniciador, o tempo de cura reduz-se há 9 horas.

O monômero utilizado em este trabalho é sempre pré-aquecido a 80°C por 18 horas em estufa de ar quente.

### 3.2- Preparação e cura das amostras.

As resinas reativas foram preparadas por dissolução no CR39 das quantidades necessárias dos iniciadores segundo a cura a ser realizada. Para garantir a total homogeneidade das misturas agitou-se por 30 minutos e posteriormente filtrou-se a vácuo para eliminar possíveis resíduos sólidos não solúveis. Depois de filtradas foram submetidas a vácuo por 30 minutos para extrair o ar antes de encher os moldes com a mistura reativa com ajuda de pressão produzida com nitrogênio gasoso. É importante manter um fluxo laminar no bico durante o enchimento para evitar a formação de bolhas. Depois de enchidos os moldes estão prontos para realizar a cura por aquecimento ou exposição à luz UV.

#### 3.2.1- Termocura.

A cura térmica foi realizada por aquecimento em um banho de água de 5 L de capacidade com controle de temperatura entre 30 e 100°C. A Figura 3.1 representa como foram realizadas as termopolimerizações.

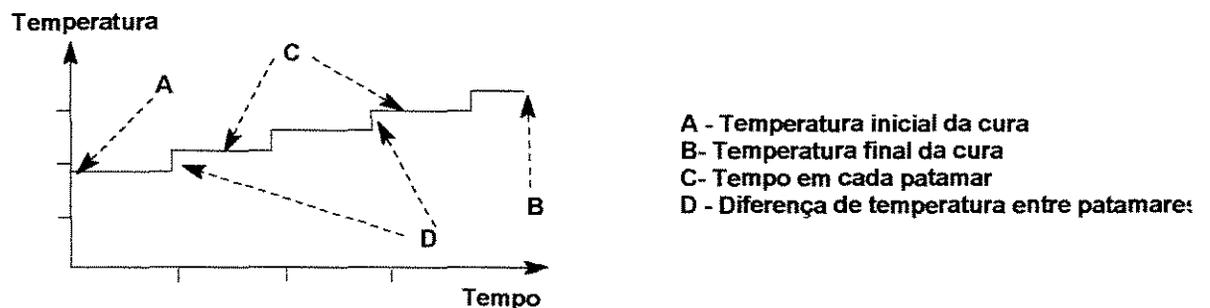


Figura 3.1: Esquema da cura térmica.

A cura é iniciada à temperatura de 40, 50 ou 60°C segundo o caso (A) e concluída a 80°C, temperatura final da cura (B). O tempo de aquecimento em cada patamar (C) e a diferença de temperatura entre eles (D) são fixados para cada

experiência e variam entre 0,30 e 1,25 horas (20 e 75 minutos) o primeiro e o segundo pode tomar os valores de 5 ou 10°C.

A duração da cura pode variar entre 1-14 horas dependendo da seleção da temperatura inicial, da diferença de temperatura entre os patamares e o do tempo de aquecimento em cada um deles.

### **3.2.2- Fotocura.**

Em trabalhos anteriores, não publicados, realizados em nosso departamento pelo grupo do professor Edson Bittencourt, com o objetivo de desenvolver e otimizar processos de fotocura de resinas para a obtenção de matérias com aplicações na indústria, irradiavam-se as amostras com luz UV utilizando uma montagem de laboratório como a mostrada na Figura 3.2, colocando as amostras (1) deitadas sobre uma esteira (2) com controle de velocidade entre 2,8 e 12,8 m/s, que possibilita a entrada e saída das amostras na área de irradiação (3) sem necessidade de o operário se expor à irradiação. A esteira tem em ambos extremos interruptores (4) que são ativados por contato com as amostras e invertem o sentido do movimento produzindo o vai-vem das amostras. Como a lâmpada de mercúrio (5), com potência entre 100 e 1000 watts, encontra-se na parte superior e na região central da esteira, durante o movimento de ida e volta das amostras sobre a esteira recebe irradiação frontal, mas só por um dos lados, sendo necessário cada certo intervalo de tempo inverter o lado das amostras que recebe a irradiação diretamente. Nesta montagem pode-se incluir uma placa intermédia transparente entre a lâmpada e as amostras contendo uma camada fina de água, para absorver a irradiação infravermelha proveniente da lâmpada e que provocaria um aquecimento adicional indesejado. Ao mesmo tempo pode-se usar uma segunda placa metálica que conter aberturas de diferentes tamanhos que ajudarão no controle da luz incidente. Pela parte superior (6) extrai-se o ar, provocando uma corrente que esfriará a lâmpada.

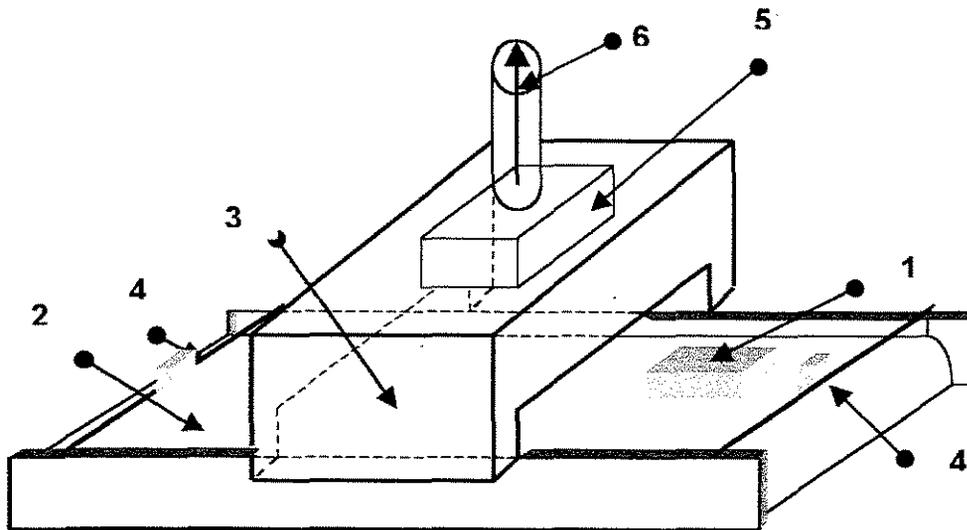


Figura 3.2: Montagem para irradiação superior.

Com o objetivo de melhorar o processo de exposição à luz UV modificou-se a montagem do equipamento de irradiação para permitir a irradiação por ambas as caras dos moldes utilizando com duas lâmpadas com potencia entre 100-1000 watts (em nosso trabalho foram utilizadas lâmpadas de 400 watts) situadas eqüidistantes e em lados opostos do ponto de irradiação como mostrado na Figura 3.3.

A utilização da esteira e dos dois interruptores nos extremos desta que invertem a direção do movimento permitem a entrada e saída da amostra da área de irradiação. Os intervalos de claro (exposição à luz UV) e escuro (ausência de irradiação) foram fixados em 6 segundos determinados pela velocidade da esteira selecionada (4,3 m/s). Com o objetivo de estimular a troca de calor entre o meio e o molde mantém-se a temperatura do ar ao redor da amostra em 15°C.

Os tempos de cura foram definidos como o tempo que durou o processo de polimerização e não pelo tempo real de exposição à luz UV que é realmente menor devido a os intervalos de claro e escuro. Os tempos de cura variam entre 2-6 horas.

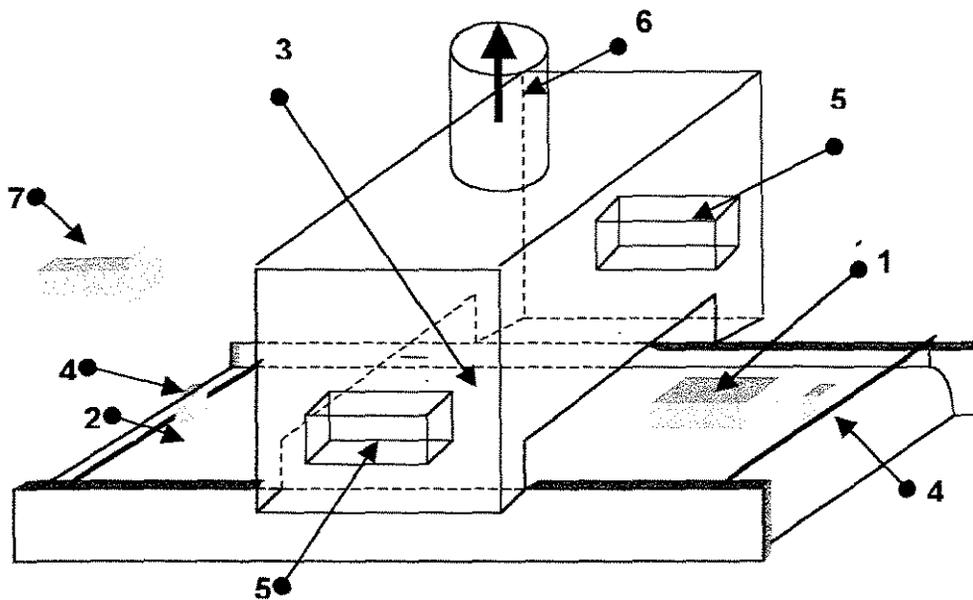


Figura 3.3: Montagem para irradiação lateral

### 3.3- Propriedades das lentes.

Os moldes utilizados para realizar o estudo formam lentes cilíndricas planas de 30 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Com o objetivo de obter os corpos de prova necessários para realizar as medições das propriedades é necessário realizar dois cortes paralelos entre si e perpendiculares às caras das lentes como indicado na Figura 3.4 pelos cortes a e b e mais um indicado como corte c. A lente fica dividida em 4 partes, a marcada com o número 1 será utilizada na determinação de índice de refração e o número de abbe, a parte marcada com o número 2 primeiramente na medição da transmitância e depois a resistência ao impacto e as duas partes marcadas com o 3 na determinação da temperatura de vicat (resistência ao calor). As áreas que sofreram a operação de corte foram limpas e polidas antes de serem usadas. A medição da dureza é realizada antes de realizados os cortes descritos anteriormente.

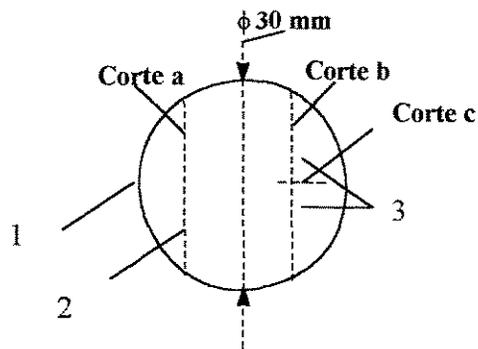


Figura 3.4: Vista frontal da lente.

### 3.3.1- Índice de refração e número de Abbe.

O índice de refração foi medido em um refratômetro de Abbe segundo a norma ASTM D 542-95. As medições devem ser realizadas a uma temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa controlada em  $50 \pm 5\%$ . O corpo de prova para o teste necessita apresentar no mínimo uma face plana e mais uma arista perpendicular a ela. Como não é um teste destrutivo pode ser usada qualquer uma das peças obtidas pelos cortes realizados, mas será usada a peça marcada com o número 1 na Figura 3.4. Para evitar a difusão da luz na interface entre o corpo e o prisma do refratômetro preenche-se com  $\alpha$ -bromonaftaleno ( $n = 1,6570$ ). As medidas de índice de refração foram realizadas utilizando a linha D do espectro de emissão de uma lâmpada de sódio com comprimento de onda  $\lambda = 589,29 \text{ nm}$  e para o número de abbe luz branca.

### 3.3.2- Transmitância.

As medidas de transmitância foram realizadas segundo a norma ASTM D 1003-92 utilizando um Espectrofotômetro Lambda Serie 1645 da Perkim-Elmer usando uma esfera integradora. Como as dimensões do corpo de prova devem ser maiores que a entrada da esfera integradora e o teste não é destrutivo utilizou-se o fragmento marcado com o número 2 na Figura 3.4 com 2 mm de espessura e

15 mm de largura. As medições devem ser realizadas na região do espectro visível (400-700nm) a uma temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e uma umidade relativa de  $50\pm 5\%$ .

### **3.3.3.-Dureza.**

A dureza é medida em um durômetro modelo Microtest 720-SB segundo a norma ASTM D 2240-95. A medida de dureza utilizada é a Shore D correspondente a plásticos duros baseada na penetração de um indutor em condições controladas de temperatura ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) e umidade relativa ( $50\pm 5\%$ ). O corpo de prova para realizar esta determinação deve ter no mínimo 20mm de diâmetro, recomendando-se a utilização de toda a lente cilíndrica, antes de realizar os cortes indicados na Figura.3.4.

### **3.3.4- Resistência ao impacto.**

A resistência ao impacto foi medida em um aparelho modelo AIC-1 da EMIC, pelo método IZOD sem rasgo em forma de cunha (unnotched) utilizando um pêndulo de 0,5J segundo a norma ASTM D 256-93a. Durante o teste é necessário manter a temperatura em  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e a umidade relativa em  $50\pm 5\%$ . O corpo de prova utilizado é o marcado com o número 2 na Figura 3.4 com 2 mm de espessura e 15 mm de largura.

A energia lida no aparelho de impacto não corresponde diretamente à energia absorvida pelo corpo ensaiado. A força de resistência do ar que atua a longo da trajetória do pêndulo a força de inércia para movimentar o ponteiro indicador e outras forças realizam um trabalho oposto à força gravitacional absorvendo parte da energia total disponível no pêndulo no início do ensaio. Assim, o valor indicado na escala durante a medição deve ser corrigido e para isso antes de realizar os ensaios é necessário determinar:

- Altura de queda do centro de percussão do pêndulo em metros ( $hm$ )
- Comprimento efetivo do pêndulo em metros ( $L$ )
- Energia nominal do pêndulo em joule ( $Em$ )
- Energia lida sem corpo de prova em joule ( $Ea$ )
- Valor da energia quando o ponteiro de arrasto não sofre acréscimos de posição repetindo o teste sem corpo de prova, em joule ( $Eb$ )
- Energia marcada para o corpo de prova em joule ( $Es$ )
- Calcular o máximo ângulo final atingido pelo pêndulo em uma oscilação livre em graus ( $\beta_{max}$ ) segundo a Equação 45:

$$\beta_{max} = \arccos \left[ 1 - \left( \frac{hm}{L} \right) \left( 1 - \frac{Ea}{Em} \right) \right] \quad (45)$$

- Calcular o ângulo atingido pelo pêndulo após a quebra do corpo de prova em graus ( $\beta$ ) segundo a Equação 46:

$$\beta = \arccos \left[ 1 - \left( \frac{hm}{L} \right) \left( 1 - \frac{Es}{Em} \right) \right] \quad (46)$$

- Calcular a correção total da energia ( $Et$ ) em joule segundo a Equação 47:

$$Et = \left( \frac{Ea - \frac{Eb}{2}}{\beta_{max}} \right) \beta + \frac{Eb}{2} \quad (47)$$

- A resistência ao impacto real do corpo de prova ensaiado ( $Is$ ) expressada em  $J/m^2$  determina-se segundo a Equação 48:

$$Is = \frac{Es - Et}{TsTl} \quad (48)$$

onde  $Ts$  – espessura da amostra em metros  
 $Tl$  – largura da amostra em metros

### **3.3.5- Resistência ao calor.**

A medida de resistência ao calor será quantificada como a temperatura em que uma agulha de  $1\text{mm}^2$  de secção penetra 1mm no material, e denomina-se Temperatura de Amolecimento de Vicat (*TAV*) e será determinada segundo a norma ASTM D 1525-95. Como as amostras devem ter no mínimo 3 mm de espessura foram usadas no teste as duas peças marcadas com o número 3 na Figura 3.4, uma encima da outra para totalizar 4 mm de espessura. A força aplicada sobre o polímero foi de 10N (teste 1) e a taxa de aumento da temperatura foi de  $120^\circ\text{C}/\text{hora}$  (velocidade B) começando a  $50^\circ\text{C}$  até  $400^\circ\text{C}$ . As medições foram realizadas em um Analisador Dinâmico-Mecânico DMA 2980 da TA Instrument.

### **3.4- Determinações cinéticas.**

#### **3.4.1- Determinações cinéticas para a termocura.**

Para as determinações cinéticas das reações de termopolimerização utilizou-se o método de Borchart e Daniels [BOCHARDT, 1957]. Com este método calculam-se a energia de ativação ( $E_a$ ), a ordem da reação ( $m$ ) e o fator pré-exponencial ( $Z$ ) a partir de um experimento simples de calorimetria. Utilizou-se um Sistema de Análise Térmica "DSC 2920" da TA Instrument. A amostra, entre 10-20mg da resina reativa preparada de forma idêntica à utilizada para o enchimento das lentes, é submetida a aquecimento com uma taxa constante de  $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . Monitora-se o fluxo de energia entre a amostra e a referencia em função do tempo e a temperatura e descrito em um gráfico como o da Figura 3.8 entre as temperaturas de  $30^\circ\text{C}$  e  $140^\circ\text{C}$ .

Calcula-se a partir da informação deste experimento o valor de  $\alpha$  em um tempo  $t$  como a energia acumulada até esse tempo  $t$  no gráfico (equivalente a

integral do intervalo de 0 a  $t$ ) dividido pelo calor da reação ( $\Delta H_0$ ) segundo Equação 49, e a derivada  $d\alpha/dt$  segundo a Equação 50:

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_0} \quad (49)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha(t_2) - \alpha(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (50)$$

Utilizando como base à expressão da velocidade da Equação 39 pode-se determinar os valores de energia de ativação ( $E_a$ ), a ordem da reação ( $m$ ) e o fator pré-exponencial ( $Z$ ) aplicando uma regressão linear múltipla aos dados obtidos da forma:

$$\ln d\alpha/dt = \ln Z - \frac{E_a}{RT} + m \ln[1 - \alpha] \quad (39)$$

$$Y = A + Bx_1 + Cx_2 \quad (51)$$

fazendo a equivalência entre as Equações 39 e 51:

$$Y = \ln d\alpha/dt \quad x_1 = \frac{1}{RT} \quad x_2 = \ln[1 - \alpha] \quad (52)$$

Como resultado da aplicação da regressão linear múltipla obtém-se as constantes de A, B e C e deles os valores da energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem da reação segundo Equação 53:

$$A = \ln Z \quad B = -E_a \quad C = m \quad (53)$$

Os valores das constantes de reação para as diferentes temperaturas são calculados a partir da Equação 37.

### 3.4.2- Determinações cinéticas para a fotocura.

Para as determinações cinéticas das reações de polimerização por irradiação com luz UV, utilizaremos um fotocalorímetro acoplado a um "Sistema de

Análise Térmica DSC 2920 da TA Instrument” que permite a irradiação das amostras e ao mesmo tempo o monitoramento do fluxo de energia entre a amostra e a referência. A amostra entre, 10-20mg da resina reativa preparada de forma idêntica à utilizada para o enchimento das lentes, é irradiada por uma fonte de xenônio de 200 watts de potência até concluída a cura da resina. O experimento é realizado a temperatura constante e em atmosfera de nitrogênio gasoso.

O fotograma obtido por monitoramento da energia liberada pela amostra durante a reação em função do tempo e a temperatura têm a forma semelhante ao descrito para a termopolimerização. A partir deste gráfico determina-se o tempo de indução da reação correspondente ao tempo necessário para atingir 1% de conversão, e utilizando as Equações 49 e 50, a conversão ( $\alpha$ ) e a derivada da conversão no tempo ( $d\alpha/dt$ ).

Partindo do logaritmo natural da equação da velocidade para uma reação iniciada por irradiação com luz UV (Equação 54) e com os valores calculados de  $\alpha$  e de  $d\alpha/dt$  determina-se o valor da constante da reação de polimerização ( $K$ ) e a ordem da reação ( $m$ ) aplicando uma regressão linear aos dados obtidos da forma:

$$\ln d\alpha / dt = \ln K + m \ln [1 - \alpha] \quad (54)$$

$$Y = A + Bx \quad (55)$$

fazendo a equivalência entre as equações 54 e 55:

$$Y = \ln d\alpha / dt \quad x = \ln [1 - \alpha] \quad (56)$$

Como resultado da aplicação da regressão linear obtém-se as constantes de A e B e deles os valores da constante da reação e a ordem da reação segundo equações 57:

$$A = \ln K \quad B = m \quad (57)$$

## CAPITULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO.

#### 4.1- Termocura.

Os estudos da reação de cura do *CR39* iniciaram-se com a determinação dos valores da energia de polimerização, ordem da reação e fator pré-exponencial a partir da Equação 39 para uma concentração do iniciador (*CHPC*) de 4%, por ser o valor geralmente usado para este iniciador térmico.

Aplicando o método de *Borchart e Daniels* a amostras de entre 10-20mg obtiveram-se os valores das constantes cinéticas mais importantes. Os resultados estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de  $E_a$ ,  $Z$  e  $m$  para concentração de 4% de *CHPC*.

Amostra	$E_a$ ( $\text{Jkmol}^{-1}$ )	Se( $E_a$ )	LnZ	Se(LnZ)	$Z \times 10^{15}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$m$	Se( $m$ )	$r^2$
1	126285	320	35,73	0,02	3,317	1,968	0,01	0,999837
2	126448	265	35,83	0,08	3,664	1,979	0,01	0,999972
3	126361	903	35,34	0,03	3,345	1,882	0,08	0,999959
Media	126365		35,76		3,441	1,943		

Com os valores médios da  $E_a$  e  $Z$  calcularam-se as constantes de reação para diferentes temperaturas entre 40 e 80°C, os resultados mostram-se na Tabela 4.2.

Integrando a expressão da velocidade da Equação 36 obteremos uma equação que nos permite calcular a conversão para um tempo dado (Equação 58) ou o tempo necessário para atingir uma conversão determinada (59).

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{1}{m-1} \ln \frac{1}{(m-1)Kt+1}} \quad (58)$$

$$t = \frac{1}{K(m-1)[1-\alpha]^{(m-1)}} - \frac{1}{K(m-1)} \quad (59)$$

Com a ajuda destas expressões podemos estudar o comportamento da cura isotérmica para as temperaturas entre 40 e 80°C (Figura 4.1).

Tabela 4.2: Valores da constante de velocidade ( $K$ ) a diferentes temperaturas para a cura do CR39 com 4% de CHPC.

Temperatura (°C)	Constante $k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )
40	0,0280
45	0,0601
50	0,1259
55	0,2581
60	0,5173
65	1,0160
70	1,9563
75	3,6969
80	6,8613

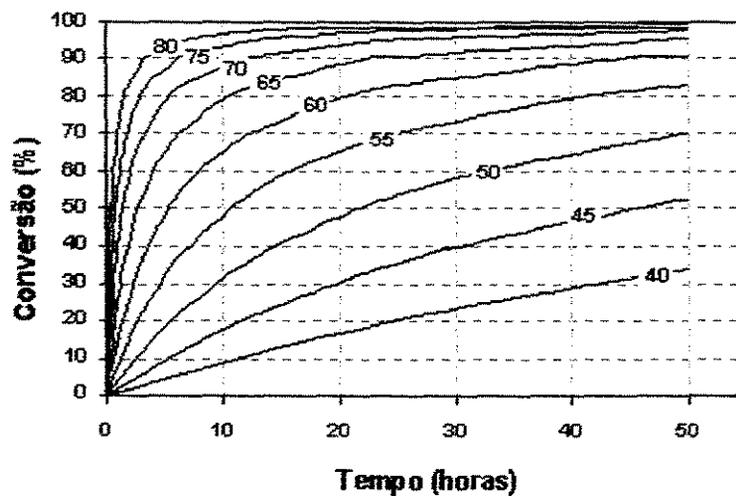


Figura 4.1: Conversão vs. Tempo do CR39 com 4% de CHPC a diferentes temperaturas entre 40-80°C.

A cura isotérmica a 50°C completaria 65% após 40 horas de iniciada a reação de polimerização e já a 55°C no mesmo tempo chegaria a 80%. A temperaturas maiores o tempo necessário reduz-se consideravelmente, mas a produção de calor no início da reação é muito grande, provocando sobre-aquecimentos locais que dão origem à formação de bolhas e trincas no material. Não sendo recomendável a utilização de temperaturas maiores a 60°C nas etapas iniciais da polimerização onde a produção de calor é maior que a capacidade da amostra de dissipá-lo.

A utilização de patamares na cura é uma solução viável para diminuir o tempo de cura sem perda do controle do calor liberado. A reação começa a uma temperatura entre 40 e 60°C e a resina é aquecida por tempos fixos em cada novo patamar separados a intervalos de temperatura determinados.

Com o apoio das expressões do tempo ( $t$ ) e da conversão ( $\alpha$ ) (equações 58 e 59) é possível prever o valor de  $\alpha$  para uma estratégia de cura predeterminada, onde seria necessário fixar a temperatura inicial, o tempo de aquecimento em cada patamar e a separação entre patamares. A Tabela 4.3 mostra os valores de  $\alpha$  calculados para curas iniciadas a 40, 50 ou 60°C, com patamares separados por 5 ou 10°C e aquecimentos em cada um deles por tempos entre 0,33-1,25 horas (20-75 minutos) para polimerização do CR39 com 4% de CHPC utilizando os valores das variáveis cinéticas determinadas anteriormente.

Estes valores de conversão são baseados em cálculos aproximados, fazendo-se necessário uma correlação com dados de curas experimentais. Com este fim, realizaram-se curas no laboratório variando as condições experimentais como indicado na Tabela 4.3. Medidas diretas da concentração de duplas ligações envolvem técnicas complexas, tomou-se como referência do avanço da reação a dureza do material formado durante a conversão da resina líquida em um material rígido. A comparação entre a conversão esperada e a dureza Shore D dos materiais obtidos em cada condição é apresentada na Tabela 4.4.

Os valores da dureza foram determinados depois das amostras serem submetidas a uma pós-cura por aquecimento durante meia hora em uma estufa de ar quente a 120°C.

Tabela 4.3: Valores calculados de conversão ( $\alpha$ ) para a cura CR39 com 4% de CHPC.

Temp. Inicial To (°C)	Tempo em cada Patamar (horas)	Diferença de temperatura entre patamares			
		5°C		10°C	
		Tempo Cura (horas)	% cura calculado	Tempo cura (horas)	% cura calculado
40	0,33	3,00	64,1	1,66	53,6
	0,50	4,50	73,2	2,50	63,9
	0,75	6,75	80,6	3,75	72,8
	1,00	9,00	84,9	5,00	78,3
	1,25	11,25	87,6	6,25	81,9
50	0,33	2,33	63,9	1,33	53,5
	0,50	3,50	73,1	2,00	63,8
	0,75	5,25	80,5	3,00	72,8
	1,00	7,00	84,8	4,00	78,2
	1,25	8,75	87,5	5,00	81,9
60	0,33	1,66	63,3	1,00	53,2
	0,50	2,50	72,6	1,50	63,5
	0,75	3,75	80,1	2,25	72,5
	1,00	5,00	84,4	3,00	78,0
	1,25	6,25	87,2	3,75	81,7

Os dados da Tabela 4.4 nos permitem realizar uma correlação entre os valores de dureza das lentes obtidas por cura do CR39 com 4% de CHPC e os valores de porcentagem de cura ( $\alpha$ ) calculados, utilizando os valores das constantes cinéticas determinadas pelo método de Borchart e Daniels. A Tabela 4.5 mostra esta relação tendo valores de dureza Shore D ótimos (78-80) para quando o valor da conversão calculada esta acima de 84%.

Tabela 4.4: Correlação entre a Dureza Shore D dos materiais e a conversão calculada para cura do CR39 com 4% de CHPC.

Temp. Inicial To (°C)	Tempo em cada Patamar (horas)	Diferença de temperatura entre patamares					
		5°C			10°C		
		Tempo cura (horas)	% cura calculado	Dureza Shore D	Tempo cura (horas)	% cura calculado	Dureza Shore D
40	0,33	3,00	64,1	70	1,25	53,6	-
	0,50	4,50	73,2	72	2,50	63,9	68
	0,75	6,75	80,6	74	3,75	72,8	70
	1,00	9,00	84,9	80	5,00	78,3	73
	1,25	11,25	87,6	-	6,25	81,9	-
50	0,33	2,33	63,9	69	1,00	53,5	-
	0,50	3,50	73,1	74	2,00	63,8	67
	0,75	5,25	80,5	76	3,00	72,8	70
	1,00	7,00	84,8	80	4,00	78,2	73
	1,25	8,75	87,5	79	5,00	81,9	73
60	0,33	1,66	63,3	-	0,75	53,2	-
	0,50	2,50	72,6	-	1,50	63,5	-
	0,75	3,75	80,1	-	2,25	72,5	-
	1,00	5,00	84,4	74	3,00	78,0	-
	1,25	6,25	87,2	77	3,75	81,7	-

"-" não realizados

Tabela 4.5: Relação entre  $\alpha$  calculado e Dureza Shore D determinada.

Valor de $\alpha$ calculado	Dureza Shore D
< 70%	$\geq 70$
70-80%	72-74
80-84%	74-77
> 84%	78-80

A dureza é uma das propriedades mais importante destes materiais, os valores acima a 75 unidades são considerados adequados para uso em aplicações óticas, sendo aqueles maiores a 78 unidades especialmente desejados.

Depois de analisado o gráfico de conversão (Figura 4.1) esperava-se que a dureza dos materiais obtidos iniciando a cura a 40°C não fosse

significativamente diferente que quando iniciada a 50°C, devido principalmente a ser pequena a constante de velocidade ( $K$ ) a temperaturas inferiores a 50°C e portanto pouca, a dissociação do iniciador a estas temperaturas. Tanto os valores de  $\alpha$  calculados, muito próximos quando só varia a temperatura inicial (40 ou 50°C) como os de dureza das lentes, nos ajudam a afirmar que a cura pode ser iniciada a uma temperatura igual ou maior que 50°C sem afetar a dureza das lentes.

A cura do CR39 com 4% de CHPC para obter lentes com dureza Shore D acima de 79 realiza-se iniciando o aquecimento a 50°C, aumentando a temperatura em 5°C depois de 1 hora em cada patamar. O tempo total para realizar a polimerização é de 7 horas.

Com o objetivo de determinar o tempo de pós-cura necessário para estabilizar as lentes e eliminar as tensões existentes estudou-se o aquecimento dos materiais depois de tirados dos moldes em estufa de ar quente a uma temperatura de 120°C por 30 ou 60 minutos e compararam os valores da dureza antes e depois de cada tratamento de pós-cura. Os resultados mostram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Dureza Shore D para diferentes tempos de pós-cura para a termopolimerização

Temperatura Inicial (°C)	Diferença entre patamares (°C)	Tempo em cada patamar (h)	Tempo de pós-cura (h)		
			0	0,5	1
40	5	0,33	59	70	70
		0,50	65	72	74
	10	0,50	55	68	67
50	5	0,33	59	69	69
		0,50	63	74	74
	10	0,50	53	68	67

O tratamento de pós-cura resultou em um aumento da dureza das lentes em todos os casos, mas não se encontraram diferenças significativas (desvio padrão nas medidas de dureza de 1,3) entre realizar o aquecimento por 0,5 ou 1

hora. Determinando-se que a pós-cura seja realizada por aquecimento com ar quente a 120°C por 0,5 horas sobre as lentes depois de retiradas dos moldes.

Para diminuir o tempo de polimerização podem realizar-se várias modificações como aumentar a temperatura da cura, mas o calor gerado no tempo nestes casos seria muito grande e os corpos formados pelos moldes e a resina reativa, não são capazes de dissipar todo esse calor produzido em menor tempo e com uma temperatura ao redor deles maior. A melhor opção seria o aumento da concentração do iniciador e manter a temperatura inicial menor a 60°C para facilitar a troca de calor nas primeiras etapas de reação.

A concentração neste caso foi aumentada em 50%, respeito ao estudo anterior. Utilizando o método de Borchart e Daniels em amostras de entre 10-20 mg determinaram-se as principais constantes cinéticas (energia de polimerização, ordem da reação e fator pré-exponencial) a partir da Equação 53 para uma concentração do iniciador (CHPC) de 6%. Os resultados estão na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de  $E_a$ ,  $Z$  e  $m$  para concentração de 6% de CHPC.

Amostra	$E_a$	$Se(E_a)$	$LnZ$	$Se(LnZ)$	$Z \times 10^{17}$	$m$	$Se(m)$	$r^2$
1	136772	637	39,32	0,21	1,201	0,933	0,017	0,999968
2	136292	336	39,23	0,11	1,094	0,811	0,015	0,999986
3	136622	359	39,34	0,12	1,221	0,886	0,012	0,999972
<b>Media</b>	<b>136562</b>				<b>1,172</b>	<b>0,877</b>		

"Se(x)" – desvio padrão da medida x

Com os valores da  $E_a$  e  $Z$  calcularam-se as constantes de reação para diferentes temperaturas entre 40-80°C, os resultados mostram-se na Tabela 4.8.

Como realizado anteriormente com ajuda das equações 58 e 59 construíram-se os gráficos de cura isotérmica para as temperaturas entre 40-80°C, Figura 4.2.

Tabela 4.8: Valores da constante de velocidade ( $k$ ) a diferentes temperaturas para cura do CR39 com 6% de CHPC.

Temperatura (°C)	Constante $k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )
40	0,0189
45	0,0433
50	0,0963
55	0,2089
60	0,4429
65	0,9186
70	1,8648
75	3,7097
80	7,2374

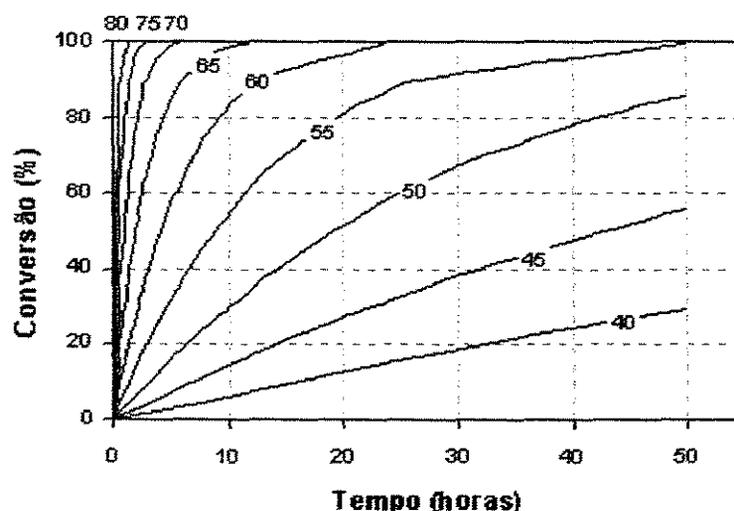


Figura 4.2: Conversão vs. Tempo do CR39 com 6% de CHPC a diferentes temperaturas entre 40-80°C.

Nas temperaturas abaixo de 50°C as diferenças são mínimas para ambas condições de cura devido à baixa dissociação do iniciador nestas temperaturas, porém, baixa concentração de radicais ativos. Mas já a 50°C, depois de 40 horas de aquecimento a reação quase completa 80% contra 65% quando realizada a cura com 4% e a 55°C no mesmo tempo a reação de polimerização alcança aproximadamente 95% quando realizada com 6% de CHPC contra apenas 80% quando utilizado 4% do iniciador.

Para evitar sobre-aquecimentos locais provocados pela impossibilidade de dissipar o calor gerado pela reação nas primeiras etapas e a baixa conversão a temperaturas baixas, a temperatura inicial deve estar entre 50 e 60°C

Com o apoio das expressões do tempo ( $t$ ) e da conversão ( $\alpha$ ) (equações 58 e 59) realizamos o cálculo do valor de  $\alpha$  para estratégias de cura predeterminada, onde a temperatura inicial seria fixada em 50 ou 60°C, o tempo de aquecimento em cada patamar varia entre 0,33 e 1,25 horas e a separação entre patamares será 5 ou 10°C. Os resultados destes cálculos mostram-se na Tabela 4.9 para polimerização do CR39 com 6% de CHPC.

Tabela 4.9: Valores calculados de conversão ( $\alpha$ ) para cura CR39 com 6% de CHPC.

Temp. Inicial To (°C)	Tempo em cada Patamar (horas)	Diferença de temperatura entre patamares			
		5°C		10°C	
		Tempo Cura (horas)	% cura calculado	Tempo cura (horas)	% cura calculado
40	0,33	3,00	85,6	1,66	70,9
	0,50	4,50	95,7	2,50	95,7
	0,75	6,75	99,5	3,75	98,9
	1,00	9,00	99,9	5,00	99,8
50	0,33	2,33	85,5	1,33	70,9
	0,50	3,50	95,7	2,00	85,8
	0,75	5,25	99,5	3,00	95,7
	1,00	7,00	99,9	4,00	98,9
60	0,33	1,66	84,8	1,00	70,5
	0,50	2,50	95,3	1,50	85,5
	0,75	3,75	99,4	2,25	95,5
	1,00	5,00	99,9	3,00	98,8

Como já tínhamos mencionado, estes valores de conversão são baseados em cálculos aproximados, fazendo-se necessário uma correlação com dados de curas experimentais reproduzindo as condições de cura descritas na Tabela 4.9 em experiências no laboratório. A Tabela 4.10 mostra os resultados da dureza Shore D para as lentes obtidas nestas condições com 6% de CHPC e os valores

de  $\alpha$  calculados. Os valores da dureza foram determinados depois de serem submetidas a uma pós-cura por aquecimento durante meia hora em uma estufa de ar quente a 120°C.

Os dados da Tabela 4.10 nos permitem realizar uma correlação entre os valores de dureza das lentes obtidas por cura do CR39 com 6% de CHPC e os valores de porcentagem de cura ( $\alpha$ ) calculados utilizando os valores das constantes cinéticas determinadas pelo método de Borchart e Daniels. Para curas iniciadas a 50°C, cumpre-se a relação  $\alpha$  calculada-dureza já descrita para a cura com 4% de iniciador (Tabela 4.5), mas para curas iniciadas a 60°C não se verificam estes valores, sendo em geral menor a dureza que a esperada nestes casos. É provável que isto aconteça porque a resina começa a solidificar desde as primeiras etapas da reação devido à alta dissociação do iniciador provocada pela alta temperatura. É importante lembrar que os cálculos cinéticos são aproximados, considerando o estado estacionário do processo (o número de radicais formados é igual ao número de radicais destruídos). Enquanto menos próximo encontrar-se das condições de estado estacionário e por mais tempo, mais longe estarão os cálculos dos valores reais. Com o aumento da solidificação diminui a mobilidade das moléculas rapidamente, provocando que a reação de propagação seja mais lenta. Como os tempos de aquecimento quando a reações são iniciadas a 60°C (3-5 patamares) são consideravelmente menores que quando iniciada a 50°C (5-7 patamares) é maior a porcentagem de tempo que a resina fica em condições longe do estado estacionário.

O comportamento dos gráficos de conversão (Figura 4.2) é semelhante aos da cura com 4% de iniciador, sendo a cura isotérmica nas temperaturas de 40 e 45°C lenta e junto a serem os valores calculados para  $\alpha$  muito próximos para as curas iniciadas a 40 e 50°C, as polimerizações foram iniciadas as temperaturas iguais ou maiores que 50°C.

A cura do CR39 com 6% de CHPC para obter lentes com dureza Shore D acima de 79 realiza-se iniciando o aquecimento a 50°C, aumentando a temperatura em 5°C depois de 0,5 hora em cada patamar. O tempo total para realizar a polimerização é de 3,5 horas.

Tabela 4.10: Correlação entre a Dureza Shore D dos materiais e a conversão calculada para cura do CR39 com 6% de CHPC.

Temp. Inicial (°C)	Tempo cada Patamar (horas)	Diferença de temperatura entre patamares					
		5°C			10°C		
		Tempo cura (horas)	% cura calculado	Dureza Shore D	Tempo cura (horas)	% cura calculado	Dureza Shore D
40	0,75	6,75	99,5	79	3,75	96,3	-
	0,33	2,33	85,5	77	1,33	70,9	75
50	0,50	3,50	95,7	79	2,00	85,8	76
	0,75	5,25	99,5	82	3,00	95,7	79
	1,00	7,00	99,9	82	4,00	98,9	80
	0,33	1,66	84,8	-	1,00	70,5	-
60	0,50	2,50	95,3	76	1,50	85,5	-
	0,75	3,75	99,4	77	2,25	95,5	75
	1,00	5,00	99,9	79	3,00	98,8	78
	0,33	1,66	84,8	-	1,00	70,5	-

A pós-cura deve ser realizada nas mesmas condições às descritas para lentes polimerizadas com 4% de iniciador, depois de retiradas dos moldes são aquecidas por 0,5 horas em estufa de ar quente a uma temperatura de 120°C para eliminar possíveis restos de iniciador que não tenha reagido e aliviar tensões formadas durante a reação. Aquecimentos por tempos maiores não provocaram aumento na dureza das lentes.

#### 4.2- Fotocura.

No processo de foto-polimerização a cura acontece por exposição à luz ultravioleta de uma mistura do monômero (CR39) com um foto-iniciador e pode ou não conter termo-iniciador. Uns dos fotoiniciadores mais usados na fabricação de lentes oftálmicas é o Irgacure 184, por a boa eficiência enquanto à capacidade de promover a reação de polimerização e não produzir cor nos corpos obtidos.

O estudo deve ser direcionado a determinar as quantidades mínimas de iniciador, o tempo de exposição à luz ultravioleta e os intervalos de claro e escuro (exposição à luz) para otimizar a velocidade máxima possível para realizar a reação sem provocar deformações nas lentes. A velocidade de polimerização

depende principalmente da velocidade de extração do calor formado durante a polimerização (troca térmica). Em nosso estudo a velocidade da esteira foi fixada em 4,3 m/minuto, equivalente a 6 segundos no escuro e igual tempo exposta à luz UV. Por tanto, uma vez fixada a velocidade da esteira, se deve determinar a quantidade de fotoiniciador e o tempo de exposição à luz mínimos, para obter materiais com as características desejadas.

De trabalhos anteriores em nosso laboratório [TROCHMANN, 2000] sabe-se que com a adição na mistura reativa, monômero-fotoiniciador, de quantidades de termoiniciador melhora a qualidade dos materiais obtidos, além de provocar uma diminuição do tempo de cura (tempo de exposição à luz). Realizaram-se determinações das variáveis cinéticas de misturas do monômero (CR39) com 2% do fotoiniciador (Irgacure 184) e várias concentrações de termoiniciador (0, 2 e 4% de CHPC).

Podemos obter algumas variáveis como o tempo de indução ( $T_I$ ) que corresponde ao tempo necessário para atingir 1% da conversão total, o tempo até o pico máximo ( $T_{pm}$ , que deve ser corrigido tirando do valor extraído do gráfico o tempo de indução), o calor total desenvolvido pela cura ( $\Delta Ht$ ) e a conversão total alcançada. Os valores das constantes cinéticas mais importantes (ordem  $m$  e constante de reação  $K$ ) são calculados segundo o método de Borchart e Daniels. Foram realizadas duas determinações para cada concentração e os resultados obtidos mostram-se nas Tabelas 4.11–4.13.

Tabela 4.11: Valores de algumas variáveis cinéticas que caracterizam a fotocura do CR39 com 2% de Irgacure 184, variando a concentrações do CHPC.

% CHPC	Tempo Indução $T_I$ (s)	Tempo pico max. no gráfico (s)	Tempo pico max. $T_{pm}$ (s)	$\Delta Ht$ (J/g)	Conversão $\alpha$ (%)
0 (a)	6,37	39,96	33,59	304	68,3
0 (b)	6,56	38,77	33,21	297	66,7
2 (a)	6,36	39,16	32,80	324	72,8
2 (b)	6,54	38,77	32,23	325	73,0
4 (a)	6,57	37,36	30,79	347	78,0
4 (b)	6,42	36,37	30,95	336	75,5

Tabela 4.12: Valores de  $m$  e  $K$  para fotocura do CR39 com 2% de Irgacure 184, variando a concentrações do CHPC.

% CHPC	Ordem $m$	Se ( $m$ )	Constante $K$ ( $s^{-1}$ )	Se $K$ ( $s^{-1}$ )	$r^2$
0 (a)	2,04	0,05	0,00532	0,00004	0,949
0 (b)	2,18	0,05	0,00546	0,00004	0,950
2 (a)	1,70	0,04	0,00508	0,00003	0,957
2 (b)	1,74	0,04	0,00527	0,00003	0,953
4 (a)	1,52	0,03	0,00541	0,00003	0,963
4 (b)	1,60	0,03	0,00525	0,00003	0,962

Tabela 4.13: Valores médios das variáveis cinéticas para a fotocura do CR39 com 2% de Irgacure 184, variando a concentração do CHPC.

%CHPC	$T_{pm}$ (s)	Conversão (%)	Ordem $m$	Constante $K$ ( $s^{-1}$ )
0	33,40	67,5	2,11	0,00539
2	32,51	72,9	1,72	0,00518
4	30,87	76,8	1,56	0,00533

Enquanto menor seja o tempo até atingir o pico de máximo ( $T_{pm}$ ), mais rápida será a reação. Segundo o resultados obtidos com a adição de termoiniciador (CHPC) na mistura reativa aumenta a velocidade de cura. Este resultado é devido a que o calor desenvolvido pela reação de fotopolimerização não é totalmente dissipado e provoca dissociação do CHPC incrementando a concentração de radicais reativos que propagam a reação.

Os gráficos da Figura 4.3 representam a cura no tempo e foram construídos com ajuda das expressões da conversão e o tempo (Equação 58 e 59).

Segundo os cálculos realizados, com o aumento da concentração de CHPC na mistura reativa para realizar a fotocura, o tempo de reação para atingir uma conversão acima de 80% varia de 8,17 minutos quando usado 4% de CHPC para 13,86 minutos quando não se adiciona o termoiniciador, representando um aumento de aproximadamente 70%. Quando a concentração do termoiniciador é

de 2% de CHPC, o aumento do tempo em relação ao de 4% é de 20%. Este resultado justifica o uso de termoiniciador na cura por irradiação com luz UV, mas a quantidade só será fixada depois de realizados testes de cura no laboratório.

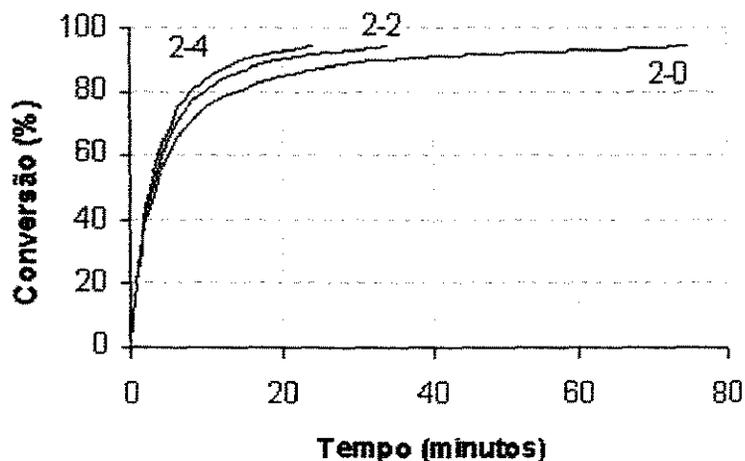


Figura 4.3: Conversão vs. Tempo da fotocura do CR39 com 2% de Irgacure 184 e diferentes concentrações de CHPC (0, 2 e 4%).

Também é possível variar a quantidade de fotoiniciador utilizada e para estudar o quanto esta variação afeta a cura realizou-se, utilizando o método Borchardt-Daniels, a determinação da ordem e da constante de reação para misturas do monômero (CR39) com concentrações do fotoiniciador (Irgacure 189) que variam de 1 a 4,5% e em presença de 4% de termoiniciador (CHPC). As Tabelas 4.14 a 4.16 mostram os valores obtidos.

Como era de esperar, com o aumento da concentração do fotoiniciador diminui o tempo até o pico de máximo da curva de fluxo de calor, mostrando o aumento da velocidade da reação.

Tabela 4.14: Valores de algumas variáveis cinéticas que caracterizam a fotocura do CR39 para várias concentrações de Irgacure 184 e 4% de CHPC.

% CHPC	Tempo Indução <i>TI</i> (s)	Tempo pico max. no gráfico (s)	Tempo pico max. <i>T<sub>pm</sub></i> (s)	$\Delta H_t$ (J/g)	Conversão $\alpha$ (%)
1 (a)	5,07	39,37	34,32	271	60,9
1 (b)	5,07	39,15	34,08	282	63,4
3 (a)	6,16	37,79	31,63	366	82,2
3 (b)	5,57	37,84	32,27	328	73,7
4,5 (a)	5,37	38,57	33,20	444	100
4,5 (b)	5,77	38,76	32,99	445	100

Tabela 4.15: Valores das constantes cinéticas para fotocura do CR39 com várias concentrações de Irgacure 184 com 4% CHPC.

% CHPC	Ordem <i>m</i>	Se ( <i>m</i> )	Constante <i>K</i> ( $\times 10^3$ )	Se ( <i>K</i> ) ( $\times 10^3$ )	$r^2$
1	1,89	0,02	2,803	0,006	0,986
1	1,85	0,02	3,046	0,006	0,988
2	1,52	0,03	5,41	0,03	0,963
2	1,60	0,03	5,25	0,03	0,961
3	1,40	0,03	5,93	0,03	0,966
3	1,38	0,02	4,203	0,012	0,975
4,5	1,021	0,004	5,047	0,006	0,996
4,5	1,055	0,007	4,877	0,013	0,982

Tabela 4.16: Valores médios das variáveis cinéticas para a fotocura do CR39 variando a concentração do Irgacure 184 e com 4% de CHPC.

% IRG 184	<i>TPM-TI</i>	Conversão $\alpha$ (%)	Ordem <i>m</i>	Constante <i>K</i>
1	34,20	62,2	1,876	0,00292
2	32,51	76,8	1,561	0,00533
3	31,95	78,0	1,394	0,00507
4,5	31,59	100	1,038	0,00496

Utilizando os valores da ordem e da constante de velocidade e com ajuda das equações 58 e 59, construíram-se as curvas de reação que estão representadas na Figura 4.4.

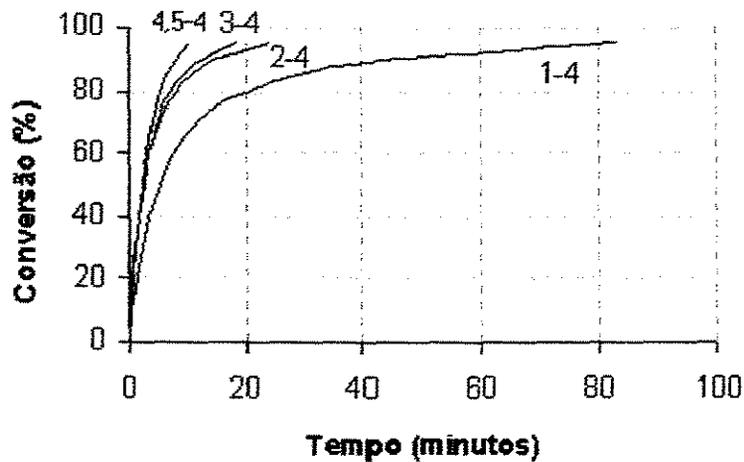


Figura 4.4: Conversão vs. Tempo da fotocura do CR39 com diferentes concentrações de Irgacure 184 (4,5-3-2-1%) e 4% de CHPC.

Os cálculos realizados nos permitem afirmar que, como esperado, com o aumento da concentração de Irgacure 184 diminui o tempo de cura necessário. São necessárias mais de 8 horas para alcançar uma conversão acima de 80%, enquanto se diminuimos a concentração na metade (1%), seriam necessárias mais de 20 horas (um aumento de aproximadamente 140%). Quando é aumentada a concentração na mesma proporção (3%), o tempo necessário é de 7,4 horas, uma redução de aproximadamente 10%. Nas duas concentrações utilizadas acima de 2% (3 e 4,5%), a diminuição do tempo aconteceu em menor proporção que na concentração, na primeira aumentou 50 e 125% por uma diminuição do tempo em 10 e 45%.

Diferentemente da termocura, onde é possível reproduzir nos testes as principais condições de cura, no caso da cura por irradiação a cinética da reação, além de depender da funcionalidade do monômero, da natureza e da concentração do iniciador e das condições de troca térmica, também depende da intensidade da luz incidente, do comprimento de onda desta, da temperatura ao redor da amostra, do efeito da presença de oxigênio e da espessura da amostra, sendo difícil reproduzir as condições reais nos testes de fotocalorimetria (DPC).

Por estas razões, os valores das constantes cinéticas obtidas por este método não podem ser usados para predizer tempos de cura, como foram usados no caso da cura por calor, mas ajudam na comparação de diferentes condições de cura como concentração dos iniciadores.

Fatores que afetam a reação podem ser minimizados acertando-se a escolha das condições de reação. Durante a preparação das resinas reativas, é importante submeter a vácuo a mistura antes de encher os moldes, para eliminar o ar e evitar a formação de bolhas, como também eliminar o oxigênio, principal inibidor da reação de polimerização. Uma vez escolhida a fonte de raios UV e o iniciador capaz de absorver a energia na faixa de comprimentos de onda de emissão da fonte, a intensidade da irradiação pode ser controlada variando a intensidade da lâmpada ou a distância entre ela e o molde ou também variando-se a velocidade da esteira que determina os tempo de exposição ou não à luz UV.

Outras medidas como o controle da temperatura no contorno dos moldes durante a reação, contribuem para melhorar a troca térmica ao estabelecer um gradiente de temperatura maior entre o meio e os moldes. Em nosso estudo, as curas foram realizadas mantendo esta temperatura em 15°C.

Na Tabela 4.17 mostram-se os resultados da dureza Shore D das lentes obtidas por fotocura a diferentes tempos de exposição à luz UV, variando-se a concentração do fotoiniciador (Irgacure 184) entre 1-4,5% e do termoiniciador (CHPC) entre 0-4%. Os valores da dureza foram determinados depois de serem submetidas a uma pós-cura por aquecimento durante meia hora em uma estufa de ar quente a 120°C.

Para a concentração de 2% de Irgacure 184 realizaram-se testes de cura utilizando 0-2-4% de CHPC, confirmando-se que ao aumentar a concentração do termoiniciador diminui o tempo de exposição à luz UV para alcançar a mesma dureza. Quando não é usado CHPC depois de 6 horas de irradiação, a dureza dos corpos foi de 59, quando usado uma concentração de 2% de CHPC a dureza alcançada foi de 76 depois de 5 horas de irradiação enquanto com 4% do termoiniciador são necessárias 4 horas para atingir os 79 de dureza. Resultados semelhantes obtiveram-se quando se aumentou a concentração do fotoiniciador

de 2 para 3 ou 4,5%, aonde com 2% de CHPC a dureza chegou a 76 (5 horas de cura) e 78 (4 horas de cura) respectivamente. O aumento do tempo de exposição à luz UV nestes casos não provocou um aumento da dureza. Quando se usou 4% de CHPC em amostras com 3 e 4,5% de Irgacure 184 atingiu-se uma dureza Shore D de 79 unidades depois de 4 horas de irradiação, melhorando-se o alcançado com menor concentração do termoiniciador.

Tabela 4.17: Dureza Shore D para fotocura do CR39 com diferente concentração de Irgacure 184 e CHPC.

Irgacure 184 (%)	CHPC (%)	Tempo de irradiação (horas)					
		2	2,5	3	4	5	6
1	4	63	66	68	-	-	68
1,5	4	70	71	73	-	-	75
2	0	48	40	56	-	-	59
	2	65	68	72	-	76	76
	4	72	75	77	79	79	79
3	2	-	-	63	65	70	75
	4	-	74	78	79	80	81
4,5	2	-	-	-	78	78	78
	4	-	77	78	79	79	80

“-“ não realizados

É importante apreciar que com o aumento da concentração do fotoiniciador de 2 para 3 ou 4,5 % (com igual concentração de termoiniciador 4%) o tempo de irradiação para que a dureza Shore D chegue ao valor de 79 unidades é o mesmo nos três casos (4 horas), enquanto para menores concentrações (1 ou 1,5%) depois de seis horas a dureza é inferior (68-75).

Após analisados os resultados da Tabela 4.17, podemos concluir que para obter lentes com dureza Shore D igual ou acima de 79 unidades bastam 4 horas de exposição à luz UV, utilizando 2% de Irgacure 184 e 4% de CHPC.

No caso da fotocura também é necessário determinar o tempo de pós-cura necessário para estabilizar as lentes e eliminar as tensões existentes estudou-se o aquecimento dos materiais depois de tirados dos moldes em estufa

de ar quente a uma temperatura de 120°C por 30 ou 60 minutos e compararam os valores da dureza antes e depois de cada tratamento de pós-cura. Os resultados mostram-se na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Dureza Shore D para diferentes tempos de pós-cura para a fotopolimeização.

Irgacure 184 (%)	CHPC (%)	Tempo de cura (horas)	Tempo de pós-cura (horas)			
			0	0,5	1	
1	4	2	21	62	63	
		2,5	35	66	66	
		3	39	69	67	
1,5	4	2	38	70	70	
		2,5	60	70	71	
		3	66	73	74	
2	0	2	47	48	48	
		2,5	46	52	50	
		3	51	55	56	
	2	2	2	47	64	65
			2,5	67	68	68
			3	69	72	72
	4	4	2	46	72	74
			2,5	54	75	75
			3	59	77	76

Da mesma forma ao ocorrido com a termopolimerização o tratamento de pós-cura resultou em um aumento da dureza das lentes em todos os casos, mas não se encontraram diferenças significativas entre os valores quando realizado o aquecimento por 0,5 ou 1 hora. Determinando-se que a pós-cura também será realizada por aquecimento em estufa de ar quente a 120°C por 0,5 horas sobre as lentes depois de retiradas dos moldes.

Foram estudados outros três fotoiniciadores, o Vicure 55, o Darocur 1173 e o Irgacure 2959, nas mesmas condições descritas para o Irgacure 184 (2% de Irgacure 184 e 4% de CHPC). Primeiramente se determinaram pelo método de Borchart e Daniels os valores das principais variáveis como tempo de indução (TI), tempo até o pico máximo (T<sub>pm</sub>), calor desenvolvido ( $\Delta H_t$ ), conversão total ( $\alpha_t$ ), a

ordem ( $m$ ) e a constante de polimerização ( $K$ ) para cada iniciador assim como os erros padrões para os cálculos da ordem (Se  $m$ ) e as constantes (Se  $K$ ), os resultados mostram-se nas Tabelas 4.19 a 4.21.

Tabela 4.19: Valores das constantes cinéticas para fotocura do CR39 com 2% de fotoiniciador e 4% de CHPC.

Fotoiniciador	Tempo Indução $T_I$ (s)	Tempo pico max. no gráfico (s)	Tempo pico max. $T_{pm}$ (s)	$\Delta H_f$ (J/g)	Conversão $\alpha$ (%)
Vicure 55 (a)	7,37	45,97	38,60	187	42
Vicure 55 (b)	7,16	45,37	38,21	179	40
Darocur 1173 (a)	5,76	38,16	32,40	369	83
Darocur 1173 (b)	6,12	39,45	33,33	364	82
Irgacure 2959 (a)	5,52	45,96	40,44	171	40
Irgacure 2959 (b)	5,54	46,86	41,32	178	38

Tabela 4.20: Valores das constantes cinéticas para fotocura do CR39 com 2% do fotoiniciador com 4% CHPC.

Foto iniciador	Ordem $m$	Se ( $m$ )	Constante velocidade $K$ ( $s^{-1}$ )	Se ( $K$ ) ( $\times 10^3$ )	$r^2$
Vicure 55 (a)	4,38	0,13	0,00387	0,04	0,919
Vicure 55 (b)	4,74	0,14	0,00387	0,04	0,920
Darocur 1173 (a)	1,12	0,02	0,00462	0,02	0,958
Darocur 1173 (b)	1,18	0,03	0,00466	0,02	0,952
Irgacure 2959 (a)	5,183	0,13	0,00436	0,04	0,944
Irgacure 2959 (b)	5,722	0,16	0,00460	0,05	0,934

Tabela 4.21: Valores médios das variáveis cinéticas para a fotocura do CR39 com 2% do fotoiniciador com 4% de CHPC.

Foto iniciador	$TPM-T_I$	Conversão (%)	Ordem $m$	Constante velocidade $K$ ( $s^{-1}$ )
Vicure 55	38,40	41	4,56	0,00448
Darocur 1173	32,86	82,5	1,16	0,00464
Irgacure 2959	40,88	39	5,45	0,00387
Irgacure 184	32,51	76,8	1,561	0,00533

Com a ajuda das equações 58 e 59 e utilizando-se os valores das ordens e das constantes de velocidade calculados, construíram-se as curvas de conversão contra o tempo para cada iniciador e estão representadas na Figura 4.5

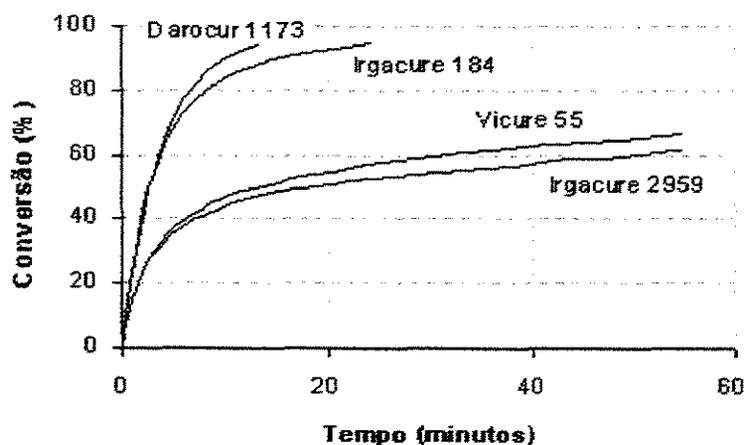


Figura 4.5: Conversão vs. Tempo da fotocura do CR39 com diferentes fotoiniciadores e 4% de CHPC.

Segundo os resultados dos cálculos realizados para estes três iniciadores espera-se um comportamento semelhante ao obtido para o Irgacure 184 se utilizarmos o Darocur 1173, por terem valores próximos para as variáveis calculadas, resultado que é confirmado pelo comportamento das curvas de conversão contra o tempo da Figura 4.6, onde os valores de conversão calculados para um mesmo tempo são próximos para estes iniciadores.

Para os casos do Vicure 55 e o Irgacure 2959, espera-se um comportamento bem diferente ao do Irgacure 184, porque segundo os cálculos são necessárias mais de 30 e 48 horas respectivamente para atingir uma conversão maior de 60% contra menos de 4 horas para o Irgacure 184 e o Darocur 1173.

Realizaram-se testes de cura utilizando os iniciadores anteriores nas mesmas condições descritas para a cura do CR39 com 2% Irgacure 184 na presença de 4% de CHPC, utilizando moldes cilíndricos de 2 mm de espessura e

30 mm de diâmetro. O tempo de exposição à luz UV foi de 4 horas mantendo-se a velocidade da esteira em 4,3 m/s (intervalos iguais de claro e escuro a cada 12 segundos), os valores da dureza Shore D das lentes obtidas depois de realizado o tratamento de pós-cura em estufa de ar quente a 120°C por 0,5 horas mostram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22: Dureza Shore D para fotocura do CR39 com 2% de diferentes iniciadores e 4% de CHPC.

<b>Fotoiniciador</b>	<b>Dureza Shore D</b>
Vicure 55	62
Darocur 1173	79
Irgacure 2959	50
Irgacure 184	79

Como era esperado, a dureza das lentes obtidas utilizando o Irgacure 2959 e o Vicure 55 e menor que é que se obtém quando utilizado o Darocur 1173 que é a sua vez igual à obtida pela cura do CR39 com o Irgacure 184, sendo possível utilizar com resultados semelhante ambos fotoiniciadores.

#### **4.3- Propriedades ópticas, mecânicas e térmicas dos materiais obtidos por termo e fotocura.**

Para completar a caracterização das lentes obtidas pelas curas realizadas durante a otimização dos processos de termo e fotopolimerização do CR39 com 4 e 6% de CHPC e Irgacure 184, foram determinadas as propriedades como dureza Shore D [ASTM D 2240-95], Resistência ao Calor [ASTM D 1640-94], Transmitância [ASTM D 1003-92], Índice de Refração e Numero de Abbe [ASTM D 542-95] para a termocura do CR39 com 4% de CHPC (Tabela 4.23), com 6% de CHPC (Tabela 4.24) e da fotocura com Irgacure 184 (Tabela 4.25).

Tabela 4.23: Propriedades dos materiais para cura do CR39 Com 4% de CHPC.

Temp. inicial (°C)	Diferencia entre patamar (°C)	Tempo cada patamar (horas)	Dureza Shore D	Resistência ao calor (°C)	Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Transmitância (%)	Índice refração	Número de Abbe
40	5	0,33	70	295	25,4	92,4	1,4937	59,4
		0,50	72	316	20,7	92,5	1,4962	58,5
		0,75	74	324	22,5	93,1	1,4980	68,9
		1,00	80	328	20,7	92,9	1,4983	54,9
	10	0,50	68	278	26,3	93,6	1,4920	59,5
		0,75	73	316	22,5	92,3	1,4925	55,7
1,00		74	319	20,7	93,2	1,4951	57,5	
50	5	0,33	69	291	25,4	92,5	1,4970	55,5
		0,50	74	328	21,6	93,1	1,4949	52,3
		0,75	76	323	21,6	93,6	1,5010	52,1
		1,00	80	328	18,8	93,3	1,4928	42,7
		1,25	79	319	19,8	93,1	1,500	52,2
	10	0,50	67	276	28,1	93,6	1,4920	55,7
		0,75	73	315	22,5	92,8	1,4900	55,7
		1,00	70	301	27,2	92,7	1,4925	53,6
60	5	1,00	74	322	22,5	92,8	1,4946	59,1
		1,25	77	328	21,6	92,9	1,4952	53,6
	10	1,25	70	320	26,3	92,4	1,4937	59,4
Desvio Padrão			1,3	4	0,8	0,3	0,0016	0,7

Tabela 4.24: Propriedades dos materiais para cura do CR39 com 6% de CHPC.

Temp. inicial (°C)	Diferencia entre patamar (°C)	Tempo cada patamar (horas)	Dureza Shore D	Resistência ao calor (°C)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Transmitância (%)	Índice refração	Número de Abbe
50	5	0,33	77	328	23,5	92,5	1,4970	55,5
		0,50	79	326	21,6	93,1	1,4949	52,3
		0,75	82	323	20,7	93,6	1,5010	52,1
		1,00	82	328	21,6	93,3	1,4928	42,7
	10	0,33	75	302	25,4	92,4	1,4905	56,2
		0,50	76	277	24,4	93,6	1,4920	55,7
		0,75	79	315	20,7	92,8	1,4900	55,7
60	5	1,00	80	303	18,8	92,7	1,4925	53,6
		0,50	76	322	25,4	92,8	1,4946	59,1
		0,75	77	328	23,5	92,9	1,4952	53,6
	10	1,00	79	326	20,7	93,1	1,4955	54,1
		0,75	75	323	24,4	92,2	1,4933	59,8
		1,00	79	320	21,6	92,4	1,4937	59,4
Desvio Padrão			1,3	4	0,8	0,3	0,0016	0,7

Os valores destas propriedades têm em geral comportamentos similares para as três curas estudadas e inclusive quando a polimerização é iniciada por calor ou por irradiação com luz UV. Durante o estudo para otimizar os processos de cura estudados, analisou-se o comportamento da dureza Shore D. Esta propriedade tem vital importância porque determina a possibilidade de tratamentos das lentes depois de curadas, como polimentos e cortes, por ser uma medida da dureza superficial do material. Em todos os casos, com o aumento do tempo de polimerização aumenta a dureza superficial. Os valores desejados da dureza Shore D são aqueles maiores que 75 unidades, para permitir a sua utilização como materiais poliméricos na fabricação de lentes oftálmicas, sendo os valores entre 78-82 os ideais para tais aplicações.

Dispositivos de pouca espessura (entre 1-3 mm) exigem uma dureza maior que a de lentes mais grossas (acima de 5 mm) por serem as primeiras mais susceptíveis a quebras ou rachaduras.

Durante o pós-processamento das lentes realizam-se operações de cortes e tratamentos superficiais (recobrimento como o tratamento anti-reflexo, anti-umectante, etc) para os quais é necessário o aquecimento das mesmas, sem provocar modificações das características das lentes. A resistência a estes aquecimentos (Resistência ao calor) quantificou-se como a Temperatura de amolecimento de Vicat (TAV), que é a temperatura máxima a que o corpo estudado comporta-se como um material rígido.

É necessário que estes materiais possam resistir a temperaturas entre 100-150°C, dependendo principalmente dos tipos de pós-tratamentos realizados. As lentes obtidas com dureza maior ou igual a 75 unidades (mínimo requerido para seu uso) conseguiram manter um comportamento rígido a temperaturas bem acima da mencionada anteriormente. Em todos os casos, quando a dureza foi igual ou maior que 75 unidades, a TAV foi maior que 300°C. O valor da TAV foi menor que 150°C para os casos em que a cura não foi completada e as lentes não atingiram valores de dureza maiores que 60 unidades.

Tabela 4.25: Propriedades dos materiais para cura do CR39 com Irgacure 184.

Irgacure 184 (%)	CHPC (%)	Tempo irradiação (horas)	Dureza Shore D	Resistência ao Calor (°C)	Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Transmitância (%)	Índice refração	Número de Abbe	
1	4	2	63	155	-	88,82	1,4879	55,8	
		2,5	66	196	30,1	89,87	1,4905	55,7	
		3	68	276	31,0	91,51	1,4908	59,6	
		6	68	275	30,1	91,39	1,4907	59,3	
1,5	4	2	70	298	26,3	92,98	1,4948	60,8	
		2,5	71	298	26,3	92,60	1,4950	58,2	
		3	73	298	24,4	93,15	1,4950	56,3	
		6	75	318	22,6	92,78	1,4963	55,5	
2	0	2	48	66	-	78,75	1,4923	41,3	
		2,5	50	67	-	78,79	1,4941	42,5	
		3	56	84	-	86,70	1,4942	43,0	
		6	59	83	-	85,98	1,4951	42,6	
	2	2	65	272	-	91,48	1,4942	57,9	
		2,5	68	273	31,0	91,49	1,4980	55,5	
		3	72	325	27,3	93,83	1,4999	54,7	
		5	76	319	29,1	92,88	1,4999	54,7	
	4	6	76	331	26,3	93,67	1,4999	55,4	
		2	72	316	24,4	93,19	1,4971	56,9	
		2,5	75	311	21,6	92,54	1,4980	57,6	
		3	77	312	23,4	92,74	1,4985	59,2	
	3	2	4	79	325	18,8	93,46	1,4960	56,5
			5	79	324	19,7	93,52	1,5030	52,1
			6	79	325	20,7	93,21	1,5010	59,0
			3	63	156	28,2	87,03	1,4930	55,6
4		4	65	195	26,3	87,46	1,4951	59,5	
		5	70	332	24,4	93,45	1,4962	63,4	
	6	75	317	20,7	92,57	1,4975	63,3		
	2,5	74	326	25,4	93,25	1,4972	55,5		
4,5	2	3	78	317	22,5	92,68	1,4991	56,9	
		4	79	321	19,7	92,21	1,4991	61,5	
		5	80	328	20,7	92,61	1,5050	55,2	
	4	6	81	327	20,7	92,66	1,4991	58,4	
		4	78	332	23,5	92,36	1,5002	58,9	
		5	78	324	23,5	92,85	1,5020	57,3	
Desvio Padrão	1,3	4	0,8	0,3	0,0016	0,7	0,3	0,7	

Uma das principais vantagens mencionada no início deste trabalho foi a maior resistência à quebra oferecida pelos materiais poliméricos em relação ao vidro, material tradicional, que junto ao fato que os fragmentos após a quebra são maiores proporciona uma maior segurança. Para quantificar esta propriedade utilizou-se a medida da resistência ao impacto pelo método Izod sem rasgo em forma de cunha (“unnotched”). Os valores de resistência ao impacto determinados oscilam entre 18 e 22 kJ/m<sup>2</sup> ficando dentro dos valores reportados pela literatura [AKZO NOBEL, 1997] para este material, entre 18-20 kJ/m<sup>2</sup>. A resistência à quebra do polímero obtido é maior que a do material tradicional, vidro, que tem uma resistência ao impacto entre 13-15 J/m<sup>2</sup>.

Por serem dispositivos utilizados em aplicações oftálmicas é de vital importância quantificar propriedades ópticas como Transmitância, índice de refração e número de Abbe por estar diretamente relacionadas ao seu desempenho posterior.

A transmitância (T) quantifica a porcentagem de luz que consegue passar através de um corpo transparente como em nosso caso. Foi determinado seu valor em porcentagem, para os comprimentos de onda correspondentes à luz visível, entre 400-700 nm. Os valores obtidos de T, para os corpos dentro da faixa permitida de dureza para sua utilização, estão acima de 91%, sendo que a maior parte das perdas acontece por reflexão nas duas superfícies e que corresponderiam a um valor entre 6-8% do total da luz incidente. Quando as lentes têm valores de dureza abaixo de 65 unidades, a T fica entre 78-90%.

Outras propriedades físicas são muito importantes, como Índice de refração (n) e o número de Abbe. O primeiro é inversamente proporcional à espessura da lente selecionada segundo a prescrição médica a corrigir por ela. Em outras palavras, enquanto maior seja o valor de n do material, menor será a espessura da lente a ser utilizada para uma mesma prescrição. O CR39 dá origem por polimerização a um material com n ao redor de 1,50, sendo proporcional ao grau de cura, o que permite seu uso para quantificar o avanço da reação depois de um tempo de cura (interferometria). Os valores determinados para a cura do CR39 nos três casos cumprem com o comportamento esperado, tendo valores

maiores quando aumenta o tempo de polimerização. Os valores de  $n$  para as lentes com dureza acima de 75 oscilam entre 1,49-1,51, valores normais para este tipo de material.

O número de Abbe é uma medida da dispersão cromática, para valores acima de 40 esta dispersão é mínima. Em geral, o número de Abbe para as lentes obtidas foi igual ou maior que o mínimo de 40, valor necessário para evitar separação de cores por dispersão da luz. Para as lentes com valores de dureza acima de 75, o número de Abbe é maior que 50 unidades.

Os materiais obtidos pelos processos de cura estudados neste trabalho têm propriedades adequadas para seu uso como materiais poliméricos em aplicações oftálmicas.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES.

O presente trabalho foi direcionado à otimização de novos processos de polimerização do CR39, utilizando-se a cura iniciada por calor ou por irradiação com luz UV. Podemos concluir que:

a)- Foram realizadas as determinações das principais constantes cinéticas dos sistemas adequados para a obtenção de materiais ópticos.

- Determinaram-se a constante de velocidade e a ordem da reação e no caso das reações termoiniciadas, a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius.

b)- Foram otimizadas as condições de cura para vários sistemas monômero (CR39) – iniciador, tanto para processos termo como fotoiniciados.

- O estudo cinético facilitou a predição das condições ideais para realizar a cura.

c)- Foram desenvolvidos novos métodos de cura do CR39, utilizando-se tanto iniciação térmica como por irradiação com luz UV.

- Quando utilizado 4% de CHPC para realizar a cura do CR39, os melhores resultados obtiveram-se iniciando a polimerização a 50°C, com patamares separados de 5°C e aquecimento durante 1 hora em cada patamar, obtendo-se lentes de dureza igual ou maior que 79. O tempo de cura reduziu-se para 7 horas.

- Quando utilizado uma concentração maior de CHPC (6%) os melhores resultados da cura do CR39 obtiveram-se iniciando a

polimerização a 50°C, com patamares separados 5°C e aquecendo-se durante 0,5 hora em cada patamar, obtendo-se lentes de dureza igual ou maior que 79. O tempo de cura reduziu-se para 3,5 horas.

- As melhores condições da fotocura do CR39 com o Irgacure 184 como fotoiniciador obtiveram-se quando utilizados 2% da espécie fotoreativa, é irradiando com luz UV por 4 horas em presença de 4% de CHPC.

d)- Os materiais poliméricos obtidos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas (dureza, resistência ao impacto), ópticas (índice de refração, número de Abbe e transmitância) e térmicas (resistência ao calor).

- A pós-cura deve ser realizada após de retiradas as lentes dos moldes, por aquecimento em estufa de ar quente a uma temperatura de 120°C por 30 minutos.

Além dos processos otimizados para a cura do CR39 com 4 e 6% de CHPC e com Irgacure 184, neste trabalho foram desenvolvidas outras opções de cura resultando materiais com diferenças nas propriedades determinadas, as quais poderão ser úteis dependendo das exigências da aplicação à que serão destinados os materiais.

Com apoio na metodologia descrita neste trabalho para as determinações cinéticas, é possível estudar, de forma rápida, o comportamento de outros iniciadores na termo ou fotopolimerização do CR39, de forma comparativa como realizado para o Darocur 1173, Vicure 55 e Irgacure 2959.

## CAPITULO 6

### SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.

O processo de fotocura é o mais eficiente nas etapas iniciais da cura por melhorar a troca térmica com o meio, porque permite a diminuição da temperatura ao redor dos moldes durante a irradiação. Mas nas etapas finais (depois de gelificar a resina), a velocidade do processo passa a ser determinada pela mobilidade dos centros ativos em crescimento e do monômero livre no meio que vai solidificando, neste caso a polimerização poderia ser beneficiada aumentando-se a temperatura para diminuir a viscosidade da resina e que favoreceria a mobilidade das moléculas no meio de reação.

Também sabemos que a igual temperatura, a troca térmica é maior em um meio líquido que no ar, por ter o primeiro uma maior capacidade calórica, por tanto é de esperar que seja mais eficiente a troca térmica em banho de água que no ar.

Baseado nesta análise recomenda-se o estudo da cura mista como outra alternativa para diminuir o tempo da reação. Uma mistura do CR39 que contenha ao mesmo tempo quantidades determinadas de termo e fotoiniciador pode ser primeiramente submetida à irradiação com luz UV (aproveitando-se as vantagens que oferece o processo de fotocura por facilitar a troca térmica ao diminuir a temperatura ao redor da amostra) para promover a fotopolimeização, ativando o composto fotossensível, até atingir o estado de gel. Quando gelificada, a resina seria aquecida para ativar o termoiniciador e concluir a cura a uma temperatura maior que aquela em que acontece a fotocura, para diminuir a viscosidade e facilitar a mobilidade das moléculas em crescimento.

Este processo poderia diminuir as quantidades de iniciadores utilizados e o tempo de cura para obter-se os materiais desejados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abadie, M.J.M.** *Europeam Coating Journal*, No 11, p 788-795, 1991.
- Akzo Nobel**, *Polymer Chemicals*: RCD 92.061.02/0395, 3p, 1995.
- Akzo Nobel**, *Product Information: Diacryl 101*, UC 43618.05/1196, 2p, 1996.
- Akzo Nobel**, *Product information: Diacryl 121*, UC43635.05/0895, 2p, 1996.
- Akzo Nobel**, *Technical Bulletin, "Monomers"* RCD 97.175.01/0797, 15p, 1997.
- Akzo Nobel**, *Product Information: Vicure 55*, UC 05700-79120, 4p, 1998.
- Akzo Nobel**, *Polymer Chemicals:Perdakox IPP-NS10*, HP 66144.05/0700, 4p, 1999.
- Akzo Nobel**, *Polymer Chemicals:Perkadox*, HP 66145.06/0900, 3p, 2000
- American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Total Number of Unsaturated Aliphatic Chemicals", ASTM D 234, 4p, 1990.
- American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics", ASTM D 1925, 3p, 1990.
- American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics", ASTM D 1003, 4p, 1992.
- American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Rubber Property – Stiffening at Low Temperature: Flexible Polymers and Coated Fabrics", ASTM D 1053a, 8p, 1992.
- American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics", ASTM D 256a, 18p, 1993.

**American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis", ASTM D 1640, 5p, 1994.

**American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System", ASTM E 308, 31p, 1995.

**American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load", ASTM D 648, 5p, 1995.

**American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Index of Refraction of Transparent Organic Plastics", ASTM D 542, 3p, 1995.

**American Society for Testing and Material**, Philadelphia, "Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics", ASTM D 1525, 6p, 1995.

**Blum, R.D, and Gupta, A.**, *Patente PI 9710482-5 A*, 1996.

**Blum, R. D.**; Silver Fox, California, USA; **Blum, R.D.; Reid, S. and Silverman, H. P.** "Method for Curing Plastic Lenses"; Appl.No.190,856; *USPatent 4,919,850*; Apr 24, 1990.

**Borchardt, H.J. and Daniels, F.J.** "The Applicatons of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics", *J Am. Chem. Soc.*, 79, p 41-46, 1957.

**CIBA Specialty Chemicals Additives**, *Darocur 1173*, April 1997a.

**CIBA Specialty Chemicals Additives**, *Irgacure 184*, April 1997b.

**CIBA Specialty Chemicals Additives**, *Irgacure 2959*, April 1997c.

**Davinson, R.S. and Lowe, C.** "Use of UV/Visible photoacoustic spectroscopy to study the photoinduced crosslinking of oligomers containing chalcone units". *Eur. Polym. J.*, Vol 25, No 2, p.159-165, may 1988.

**Davison, R. S., Ellis, R. J., Wilkinson, S. A. and Summersgill, C.A.** "A Study of the Polymerization of Acrylates Using Electron Beam Radiation", *Eur. Polym. J.* Vol.23, No.2, p105-108, 1987.

**Decker, C. and Moussa, K.** *J. Coat. Technol.*, 62 (1990) p 55.

**Decker, C. and Moussa, K.** *Makromol. Chem.*, 189 (1988) p 2381.

**Decker, C. and Moussa, K.** "Photopolymerisation de Monomeres Multifonctionnels-III. Analyse Cinetique par Spectroscopie Infrarouge Resolue Dans le Temps (RTIR)", *Eur. Polym. J.*, Vol.26, No 4, p.393-401, Juillet 1989.

**Decker, C. and Moussa, K.** "Real-Time Kinetic Study of Laser-Induced Polymerization", *Macromolecules*, 22, p. 4455-4462, April 1989.

**Decker, C. and Moussa, K.** *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, ed 28 (1990) p 3429.

**Decker, C. et Berdaikha, T.** "Photopolymérisation de Macroméres Multifonctionnels-I: Étude Cinétique", *Eur. Polym. J.*, Vol 20, No 8, p 753-758, janeiro 1984.

**Decker, C.** "Real-Time Monitoring of Polymerization Quantum Yields", *Macromolecules*, 23, p.5217-5220, Maio 1990.

**Dial, W.R., Bissinger, W.E., DeWitt, B.J. and Strain, F.** "Polymerization Control in Casting Thermosetting Resin"; *Ind. Eng. Chem.* V47, No 12, p2447-2451, Dezembro 1955.

**Embrapol** Disponível em: <[www.embrapol.com.br](http://www.embrapol.com.br)>. Acesso em: 21 janeiro 2000.

**Essilor International, France, Keita, G e Renaudineau, J.** "Composição de polímeros para lentes de óculos, e processo para preparação de uma lente acabada ou semiacabada", *patente PI 9305174-3 A*, julho 26, 1994.

**Hoya Lens Corporation, Japon. Terumi, N., Tsuchiya, M., Komiya, S. and Masuhara, E.** " Copolymère fortement réfringent pour Lentilles et Lentilles Fabriquées à partir de Celui-ci", *Appl.No.79,18386, FR-A-2-41-31.511*, 16 de julho de 1979.

**Intercast Europe S.p.A.**, Parma, Italy, **Baiocchi, P. and Giani, G.G.** "Process for the Manufacture of Spectacle Made of Diglycol Allyl Carbonate or the Like", Appl.No.67,060. *USPatent 4,260,564*, 7 Abril, 1981.

**Trochmann, J. L.** "*Uso de Modelo de Predição para Massa Especifica, Índice de Refração, Temperatura de Transição Vítrea, Modulo de Cisalhamento, Comprimento e Densidade de Reticulação em Copolímeros Fotocuráveis*" São Paulo, Faculdade de Engenharia Química da Universidade estadual de Campinas, junho, 2000, 100p. Dissertação de Mestrado.

**Kenyon & Kenyon**, Washington, DC, **Blum, R.D.** "Method and Composition for the Manufacture of Ophthalmic Lenses", Appl. No. PCT/US96/14098, *WO 97/09170*, 13 de Março, 1997.

**Lentilles Ophtalmiques Rationnelles**, Saint-Maur, Seine, France; **Grandperret, R.**; "Method of Producing Optical and Ophthalmic Lense from Thermosetting Resin Materials"; Appl.No.764067; *USPatent 3,222,432*; 7 de Dezembro, 1965.

**MacPrado**. Disponível em: <[www.macprado.com.br](http://www.macprado.com.br)>. Acesso em: 21 Janeiro, 2000.

**Mills, N.J.**, "*Encyclopedia of polymers*", Vol 10, cap. "Optical properties", p.494-540, 1981.

**Moore, J. E., Schroeter, S.H., Shultz, A.R., Stang, L.D.** "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers" (S. Labada ed) ASC Symp. Ser., 25, *Am.Chem. Soc.*, Washington, D.C. p 90, 1976.

**Morcillo-Rubio, J.** *Espectroscopia Infrarroja*, OEA, Washinton, D.C., 74p, 1974.

**Neefter, C.W.**, "Method of Making High Quality Plastic Lenses", Appl. No. 877,081. *USPatent 4,166,088*, 28 de Agosto, 1979.

**Ophthalmic Research Group International Inc.**, Louisville, Ky, USA, **Lipscomb,N.T., Buazza, O.M., Luetke, S.C.** "Apparatus for Production of Plastic Lenses", Appl.No.180,836. *USPatent 5,364,256*, 15 de Novembro, 1994.

**Ophthalmic research Group International, Inc;** Louisville, Ky, USA;  
**Lipscomb, N. T. e Buazza, O.M.;** "Plastic Lens Composition and Method for the Production Thereof"; Appl.No.273,428; *USPatent 4,879,318*; 7 de Novembro, 1989.

**Ozawa, T.J.** "*Thermal Anal.*", 2 p 301, 1970. Norma **ASTM E698**.

**Pappas, S.P.** *Radiation Curing: Science and technology*, Plenum Press, New York and London, 448p, 1992.

**Parmelee Plastics Company,** Kansas City, Missouri, USA, **Hungerford, A.O. e Mullane, P.J.** "Method of Producing Plastic Lenses", *USPatent 3,038,210*, 12 de junho, 1962.

**Patels-Eurogel,** London, UK; "Crosslinked Polymers"; Appl.No..35331/75; Patentes: *GB-A-1.514.810*; 21 de junho, 1978.

**Samson, F.**, "Ophthalmic lens Coating", *Surface & Coating Technology*, 81, p 79-86, 1996.

**Sandler, S.R.**, "*Polymer Syntheses: A Series of Monographs*", Vol 29-III, cap 8: "*Polimerization of allyl esters*", p248-294.

**Schildknecht, C. E.** *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", 2da Ed, Vol 4 "Diallyl and Related Polymers", p779-811, 1980.

**Seto, J.; Nagai, T.;Nogushi, I.; Arawaka, S.; Shibata, A.; Ishimoto, C. and Miyashita, M.** "Electron Beam Curing of Acrylic Oligomers" *Radiat. Phys. Chem.*; v.25, No.4-6, p 567-579, 1985.

**Siggia, S.** "*Instrumental Methods of Organic Functional Group Analyses*", John Wiley & Sons, Cap. 7, "Absorption Spectrophotometric Methods", p 68-77, 1972.

**Siggia, S.** "*Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*", 2da Ed., New York, John Wiley & Sons Inc., Cap. 6 "Unsaturation", p.68-77, 1954.

**Tsunooka, T. and Tanaka, M.** *Proc. Radcure Asia '88 Conf.*, Radtech Japan, Tokyo, p 403, 1988.