

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

EFEITO DA MISTURA DE FOTOINICIADORES ACILFOSFÍNICOS E
CANFORQUINONA NA EFICÊNCIA DA POLIMERIZAÇÃO

Marco Antonio Horn Junior

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São Carlos
da Universidade de São Paulo para
a obtenção do Título de Mestre em
Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2007

Dedicatória.

Aos meus pais e avós pelos
ensinamentos inestimáveis e
pelo incentivo constante.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Miguel G. Neumann;

A Dra. Carla C. Schmitt Cavalheiro;

A Dra. Alessandra L. P. Leves;

A Laís Calixto Santos;

A minha família;

A todos amigos do curso de Química, ano 2001, em especial ao Edgar Egawa, Willy Glen, Paulo Henrique Leuteviler, Vinicius Pichelli;

A todos amigos do Laboratório de Fotoquímica;

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho;

A USP – IQSC;

Ao CNPq;

Obrigado.

Sumário

1. Introdução.....	10
1.1. Princípios básicos de Fotoquímica.....	10
1.1.1. Supressão de Fluorescência	15
1.2. Polimerização.....	17
1.2.1. Cinética de polimerização.....	20
1.3. Polimerização fotoiniciada	22
1.3.1. Fotoiniciadores	23
1.3.2. Resinas Dentárias	25
1.4. Sinergia.....	29
2. Objetivos	31
3. Experimental.....	32
3.1. Principais reagentes.....	32
3.2. Equipamentos utilizados.....	33
3.3. Técnica de acompanhamento de polimerização fotoiniciada: Dilatometria.....	33
3.4. Rendimento Quântico e Actinometria	36
3.6. Purificação dos reagentes	40
4. Resultados.....	41
4.1. Determinação de coeficientes de extinção molar.....	41
4.2. Cinéticas de polimerização	48
4.3. Estudos Fotofísicos: Supressão de Fluorescência.....	64
5. Conclusão	69
6. Referências Bibliográficas.....	71

Lista de Figuras

Figura 1: Interpretação mecânico-quântica do princípio de Franck-Condon.	12
Figura 2: Diagrama de Jablonski ilustrando as diversas possibilidades de desativação do estado excitado.....	13
Figura 3: Diagrama ilustrando os mecanismos de supressão de fluorescência. Em verde, o dinâmico, Em azul o estático.	16
Figura 4: Peróxido de Benzofla, um iniciador para polimerização radicalar.	20
Figura 5: Iniciadores utilizados em polimerizações iônicas.....	20
Figura 6: Estrutura do monômero BisGMA.....	26
Figura 7: Estrutura do monômero BisEMA.	27
Figura 8: Estrutura do monômero TEGMA.	27
Figura 9: Estrutura do monômero UDMA.	27
Figura 10: Estrutura do fotoiniciador Canforquinona (CQ).....	28
Figura 11: Mecanismo de formação de radicais do fotoiniciador Canforquinona (CQ). 28	
Figura 12: Fotografia do sistema de fotodilatometria.....	34
Figura 13: Espectros de absorção do fotoiniciador Canforquinona em MMA em diferentes concentrações.....	42
Figura 14: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de Canforquinona em MMA. ...	43
Figura 15: Espectros de absorção do fotoiniciador MAPO em MMA em diferentes concentrações.....	44
Figura 16: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de MAPO em MMA.	44
Figura 17: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de BAPO em MMA.	45
Figura 18: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de BAPO em MMA.	45
Figura 19: Comparação dos espectros de UV-Vis de CQ, MAPO e BAPO em MMA, com ênfase no comprimento de onda do filtro de corte.	47
Figura 20: Espectros de UV-Vis para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores.....	51

Figura 21: Concentrações de monômero convertido em função do tempo para os diferentes sistemas fotoiniciadores.	52
Figura 22: Espectros de UV-Vis para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores.	55
Figura 23: Concentrações de monômero convertido em função do tempo para os diferentes sistemas fotoiniciadores.	56
Figura 24: Mecanismo de geração de radicais pelo fotoiniciador MAPO.	58
Figura 25: Mecanismo de geração de radicais pelo fotoiniciador BAPO.	59
Figura 26: Rendimentos Quânticos de Polimerização das diferentes composições de sistemas fotoiniciadores em função da fração molar de Canforquinona.	62
Figura 27: Principais reações dos fotoiniciadores acilfosfínicos durante a fotopolimerização.	63
Figura 28: Espectros de emissão de fluorescência de MAPO em presença de concentrações variáveis de CQ.	64
Figura 29: Gráfico de Stern-Volmer para o sistema MAPO/CQ.	65
Figura 30: Espectros de emissão de fluorescência de BAPO em presença de concentrações variáveis de CQ.	66
Figura 31: Gráfico de Stern-Volmer para o sistema BAPO/CQ.	67

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais processos fotofísicos de desativação dos estados excitados.....	14
Tabela 2. Coeficientes de extinção molar dos fotoiniciadores CQ, MAPO e BAPO.....	46
Tabela 3. Condições das amostras e concentrações de fotoiniciadores.....	50
Tabela 4. Velocidade de Polimerização (R_p), o Fluxo de Fótons e o Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol}) experimental.....	53
Tabela 5. Condições das amostras e concentrações de fotoiniciadores.....	54
Tabela 6. Velocidade de Polimerização (R_p), o Fluxo de Fótons e o Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol}) experimental.....	57
Tabela 7. Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol} (experimental)) experimental e Calculado (Φ_{pol} (calculado)).....	61

Resumo

Foi estudado o processo de fotopolimerização iniciado através de misturas dos fotoiniciadores, acilfosfínicos (MAPO e BAPO), com canforquinona (CQ). Também foi investigada a existência de um possível efeito sinérgico durante a fotoiniciação. A eficiência de polimerização das duas misturas, MAPO/CQ e BAPO/CQ, foi determinada por actinometria. A fotodilatometria foi a técnica utilizada para o acompanhamento das cinéticas de polimerização. A adição do co-iniciador EDB não apresentou efeito nas velocidades de polimerização iniciadas pelos fotoiniciadores acilfosfínicos. Do ponto de vista do rendimento quântico de polimerização, um efeito antagonístico foi observado devido a transferência de energia a partir dos fotoiniciadores mais eficientes (MAPO ou BAPO) para o menos eficiente, canforquinona (CQ).

Abstract

The photopolymerization processes involving two different photoinitiators: acylphosphine oxides (MAPO and BAPO) and camphorquinone (CQ) were studied in order to determine possible synergistic effects. The polymerization efficiency of the two mixtures, MAPO/CQ and BAPO/CQ, was studied using actinometry. The polymerization kinetics was followed by photodilatometry. The presence of the co-initiator EDB had no effect in the polymerization rate initiated by the acylphosphine oxides. From the point of view of photopolymerization quantum yields, an antagonistic effect is observed due to the energy transfer from the more efficient initiator (MAPO or BAPO) to the less efficient (CQ).

1. Introdução

1.1. Princípios básicos de Fotoquímica

Para um processo fotoquímico ocorrer deve-se observar que apenas a radiação eletromagnética absorvida pelo sistema pode ser efetiva em causar mudança química na molécula, lei enunciada por Grotthus e Draper.¹

Em uma primeira aproximação, pode-se considerar os elétrons em um sistema molecular, associados a um conjunto de orbitais moleculares, resultantes da interação entre os orbitais atômicos dos átomos constituintes da molécula. Cada um desses orbitais moleculares pode ser descrito matematicamente por uma função de onda que contém toda a informação necessária para descrever as propriedades observáveis desse elétron no orbital.

O elétron em um orbital apresenta um valor fixo ou quantizado de energia, um ganho ou perda de energia em um sistema molecular pode somente ocorrer quando um elétron passa por uma transição entre dois orbitais, que devem ter a diferença de energia igual à energia ganha ou perdida pelo elétron.²

A absorção de um feixe de radiação eletromagnética monocromática por um sistema homogêneo é usualmente descrita pela lei de Lambert-Beer, sendo uma medida experimental da probabilidade de uma molécula absorver um *quantum* de radiação eletromagnética durante sua interação com o fóton.

Cada nível de energia eletrônico tem associados níveis de energia vibracional e rotacional. Na excitação eletrônica, mudanças nos números quânticos correspondentes

aos estados vibracionais e rotacionais ocorrem originando a estrutura fina nos espectros de absorção. A forma da banda de absorção está associada com as intensidades das transições vibracionais. A temperatura ambiente a maioria das moléculas está no nível vibracional zero.

A função de onda para o zero vibracional tem um máximo no centro, indicando a região de máxima probabilidade. Por isto, a transição de maior probabilidade no ato da absorção de radiação eletromagnética é aquela originada do centro do nível vibracional zero.

O tempo para uma transição eletrônica é da ordem de 10^{-15} s, e o tempo para um período de vibração é 10^{-13} s, aproximadamente 100 vezes mais lento. Como consequência, a distância internuclear não muda significativamente durante a absorção de radiação eletromagnética. Este fato leva à formulação do princípio de Franck-Condon: *“As transições eletrônicas são tão rápidas em comparação com os movimentos nucleares que imediatamente após a transição, os núcleos têm aproximadamente a mesma posição relativa e momento que tinham antes da transição”*. Isto implica que as transições mais prováveis entre estados eletrônicos e níveis vibracionais são aquelas onde o momento e a posição do núcleo não mudam significativamente.

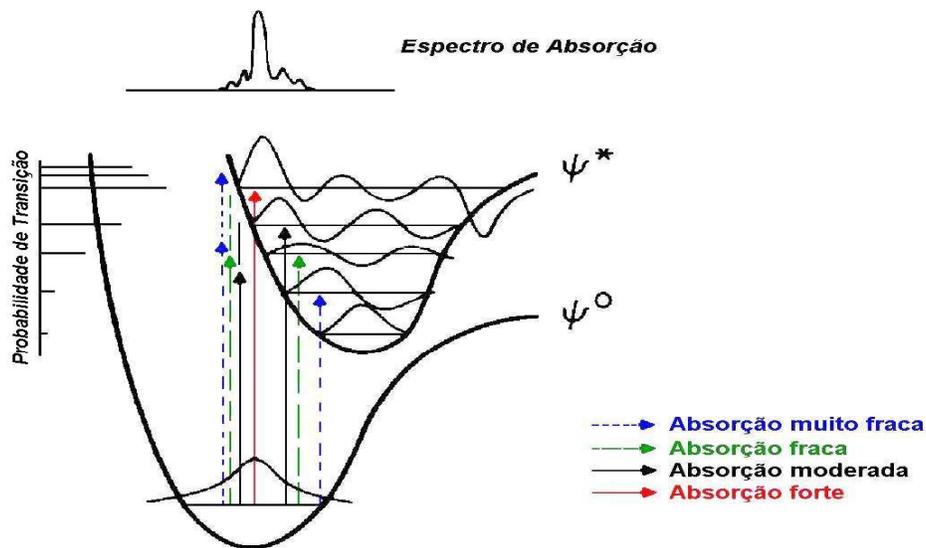


Figura 1: Interpretação mecânico-quântica do princípio de Franck-Condon.

Assumindo que a absorção se inicia no nível vibracional $v = 0$, Figura 1, com uma função de onda ψ_0 , a transição radiativa mais provável de $v = 0$ de ψ_0 para ψ^* corresponde à transição na qual as funções de onda vibracionais (χ_0 e χ^*) são máximas. Pode-se observar que na Figura 1 esta transição corresponde a $v_0 = 0$ e $v^* = 4$. Outras transições podem ocorrer, mas com menor probabilidade. A transição de maior probabilidade corresponde ao máximo da banda de absorção.

Após a absorção de radiação eletromagnética a molécula passa a um estado excitado, e por não estar em equilíbrio térmico com a vizinhança, possuirá geralmente, um tempo de vida muito curto, até que aconteçam processos que levem à desativação da molécula excitada para um estado de menor energia.

Uma molécula em um estado eletronicamente excitado pode ser completamente diferente quimicamente, com sua própria função de onda e geometria nuclear. Sendo

assim, muitas propriedades físicas como momento de dipolo, pK, potencial redox, diferem dos valores do sistema no estado fundamental.¹

O diagrama de Jablonski, Figura 2, ilustra os processos de absorção e desativação de radiação eletromagnética em um sistema molecular. Os processos radiativos são denotados por linhas retas, tanto absorção como emissão, e os não radiativos são denotados como linhas onduladas.³

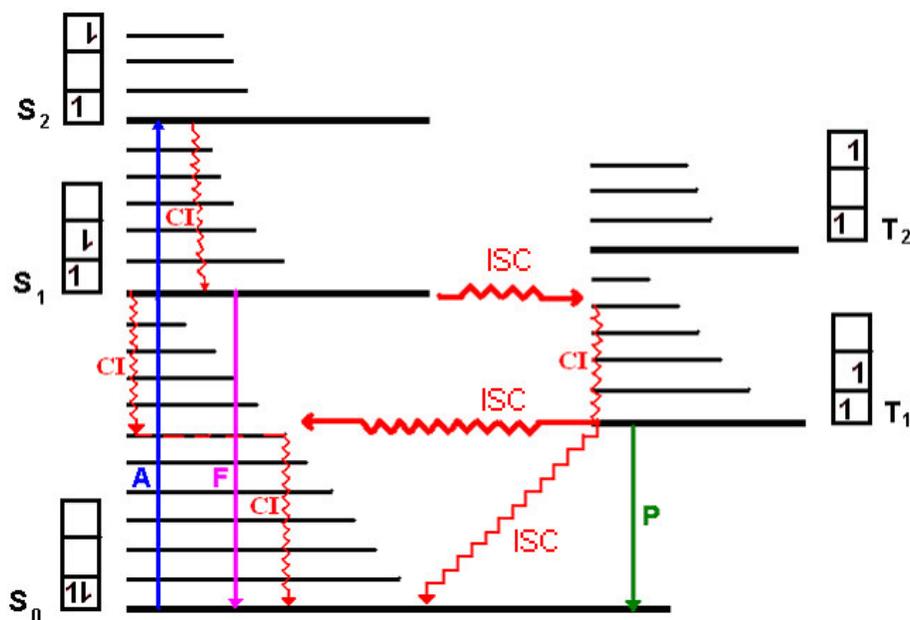


Figura 2: Diagrama de Jablonski ilustrando as diversas possibilidades de desativação do estado excitado.

Nas transições radiativas, como absorção, fluorescência e fosforescência, a energia total da molécula é alterada. Transições não radiativas são aquelas onde existe uma mudança de estado eletrônico sem mudança de energia.

Assim, a energia eletrônica pode ser convertida totalmente em calor, pode ser parcialmente convertida em calor e a outra parte irradiada, usada em reações fotoquímicas, ou ser transferida para outras moléculas próximas com ou sem conversão de parte da energia em calor.⁴ A Tabela 1, ilustra os principais processos de desativação dos estados excitados.

Tabela 1. Principais processos fotofísicos de desativação dos estados excitados.

Processos Unimoleculares	Processos Bimoleculares
<p>Conversão Interna</p> $S_n \rightarrow S_1 + calor$ $S_1 \rightarrow S_0 + calor$	<p>Supressão pelo Solvente</p> $S_1 + Solv. \rightarrow S_0 + Solv. + calor$
<p>Cruzamento Intersistemas</p> $S_1 \rightarrow T_1 + calor$ $T_1 \rightarrow S_0 + calor$	<p>Supressão por Supressor</p> $S_n + Q \rightarrow S_n'$
<p>Fluorescência</p> $S_1 \rightarrow S_0 + h \nu_f$	<p>Auto-supressão</p> $S_1 + S_0 \rightarrow S_0 + S_0 + calor$
<p>Fosforescência</p> $T_1 \rightarrow S_0 + h \nu_p$	<p>Transferência de Energia</p> $S_1 + B \rightarrow S_0 + B^*$

1.1.1. Supressão de Fluorescência ^{4,5}

A de fluorescência é definida como sendo uma transição entre estados de mesma multiplicidade ($S_n \rightarrow S_0$) com emissão de luz. O tempo de vida de fluorescência para moléculas orgânicas está compreendido, normalmente, no intervalo entre 10^{-7} e 10^{-9} segundos.

A intensidade de fluorescência pode ser diminuída pela adição de certas substâncias ao meio, as quais são chamadas de supressores. A supressão é um processo que compete com o processo de emissão espontânea de tal modo que o tempo de vida da molécula no estado excitado é reduzido. Ou seja, é um processo que diminui a intensidade de fluorescência de um dado emissor. Basicamente, estas reações de supressão envolvem processos de transferência de energia ou de elétron. Em muitos casos pode estar envolvida a formação de um complexo no estado excitado.

Uma das formas de supressão é devida à associação entre o supressor e a substância fluorescente no estado fundamental, formando um complexo não fluorescente. Este processo é denominado supressão estática e é representado na Figura 3 em azul.

A supressão de fluorescência dinâmica consiste no retorno de uma molécula excitada ao estado fundamental, influenciado pela presença de um supressor localizado em suas vizinhanças (o processo é representado na Figura 3 em verde).

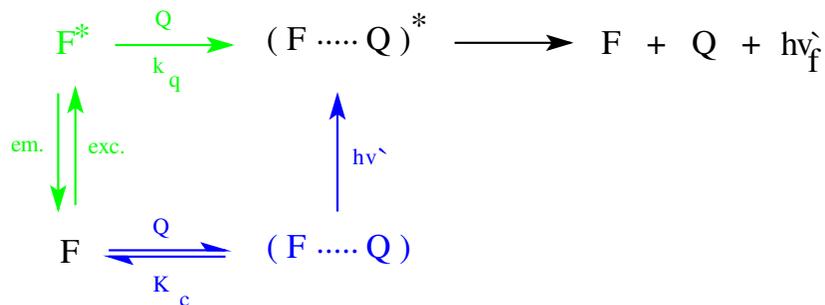


Figura 3: Diagrama ilustrando os mecanismos de supressão de fluorescência. Em verde, o dinâmico, Em azul o estático.

A intensidade de fluorescência é proporcional à concentração do fluoróforo no estado excitado, F^* . Sob condição de iluminação constante, a concentração das espécies excitadas fluorescentes é constante, $d[F^*]/dt = 0$. Na ausência do supressor, a equação que descreve o comportamento de $[F^*]$ é dada por:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - \gamma[F^*]_0 = 0 \quad (1)$$

E na presença de supressor:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - (\gamma + \kappa_q[Q])[F^*] = 0 \quad (2)$$

sendo $f(t)$ é uma função da constante de excitação, $\gamma = \tau_0^{-1}$ é a velocidade de decaimento do fluoróforo na ausência do supressor, $\kappa_q[Q]$ representa o processo de decaimento na presença do supressor.

A equação de Stern-Volmer é obtida pela divisão das equações na ausência e presença de supressor.

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\gamma + \kappa[Q]}{\gamma} = 1 + K_D \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad (3)$$

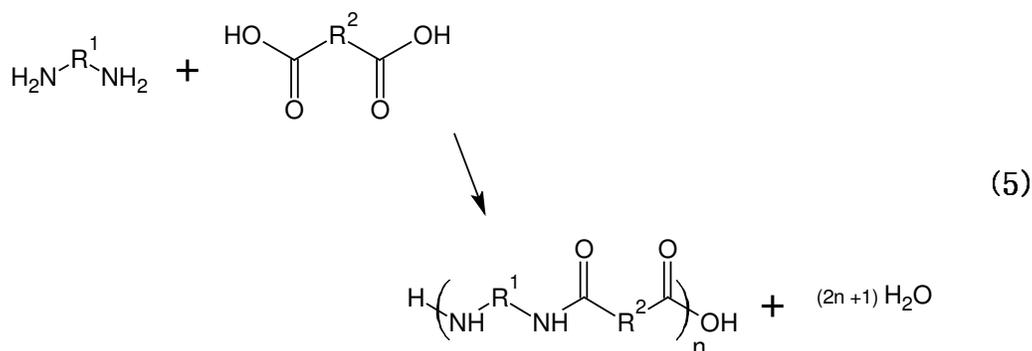
Sabendo que F/F_0 é proporcional à razão dos tempos de vida na presença e ausência do supressor, τ/τ_0 . Então a equação final para os tempos de vida torna-se:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_D [Q] \quad (4)$$

1.2. Polimerização ^{6,7}

Polímeros foram originalmente classificados em dois grupos principais, polímeros de condensação e polímeros de adição. Esta classificação proposta por Carothers, baseia-se nas diferenças de quantidade de átomos entre os monômero e as unidades repetitivas do polímero sintetizado. Polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais, através de reações de condensação com a eliminação de alguma molécula pequena, como por exemplo, água. Assim, devido à eliminação de uma molécula durante a polimerização a unidade repetitiva do polímero tem uma quantidade diferente de átomos do que os monômeros utilizados na reação. Um exemplo de

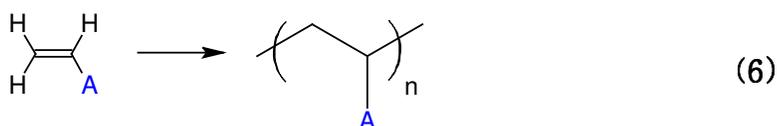
polímero de condensação é a poliamida formada a partir de diaminas e diácidos com a eliminação de água de acordo com a reação:



sendo R^1 e R^2 são grupos alifáticos ou aromáticos. A unidade entre parênteses na estrutura da poliamida é a unidade repetitiva. A poliamida sintetizada a partir da hexametildiamina, ($\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_6$), e o ácido adípico, ($\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$), é usada como fibra e é conhecida como Nylon 6,6. Outros exemplos de polímeros de condensação são os poliésteres, poliuretanas e os policarbonatos.

Polímeros de adição foram classificados por Carothers como sendo aqueles formados a partir de monômeros sem a perda de pequenas moléculas. Ao contrário dos polímeros de condensação, a unidade repetitiva dos polímeros de adição possui a mesma quantidade de átomos do monômero. Os polímeros de adição mais importantes são aqueles formados a partir de monômeros vinílicos.

Esses monômeros reagem entre si para formar polímero pela conversão da dupla ligação de acordo com a reação:



sendo A um substituinte como os grupos alquila, grupo arila, nitrila, éster, ácido, cetona, éter, hidrogênio ou halogênio. Alguns exemplos de polímeros de adição são polietileno, poliestireno, poliacrilatos.

Entretanto a classificação como de adição ou condensação é difícil, pois um mesmo polímero pode ser sintetizado tanto por processo de adição como de condensação. Para evitar a ambigüidade, as reações de polimerização são atualmente classificadas pelo mecanismo; polimerização em cadeia, caracterizada pelo crescimento da cadeia pela adição sucessiva de monômeros; e polimerização por etapas, caracterizada pela formação de dímeros, trímeros e espécies maiores, tendo-se no final da reação a formação da cadeia polimérica.⁸

Em função da natureza da espécie iniciadora pode-se estabelecer uma classificação dos tipos de polimerização em cadeia:⁹ polimerização radicalar, polimerização iônica e polimerização por coordenação (usando catalisadores de Ziegler-Natta, baseados em $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$).

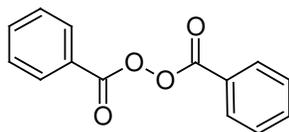


Figura 4: Peróxido de Benzoíla, um iniciador para polimerização radicalar.

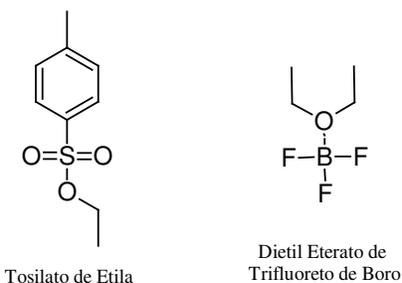


Figura 5: Iniciadores utilizados em polimerizações iônicas.

1.2.1. Cinética de polimerização ^{6,8,10}

As polimerizações por via radicalar, são processos de polimerização em cadeia (adição) caracterizados por serem rápidos, nos quais se obtém polímeros de alta massa molar, chegando a conversões próximas de 100%. No decorrer da polimerização existe uma mistura de polímero e monômero. Em uma primeira aproximação, a polimerização em cadeia envolve geralmente três processos cinéticos; iniciação, propagação e terminação.

Na etapa de iniciação tem-se a geração de radicais livres no meio reacional, que reagem com o monômero formando um novo radical, agora monomérico. Os processos de fotoiniciação podem ser divididos em unimoleculares; onde a produção de radicais livres envolve apenas o fotoiniciador, ou bimoleculares; onde a produção de radicais

livres é resultante da interação entre uma molécula excitada e uma molécula no estado fundamental. Estes processos bimoleculares podem ter poucas etapas ou serem extremamente complexos.¹¹

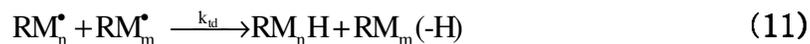
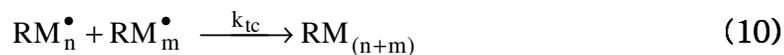
A fotoclivagem mais simples que leva a formação de radicais livres pode ser representada por:



Na etapa de propagação, o radical monomérico formado na iniciação se adiciona a monômeros, propagando assim a cadeia polimérica.



Na etapa de terminação podem ocorrer dois processos: combinação ou desproporção.



onde **In** corresponde ao iniciador, **R[•]** a radicais livres, **M** ao monômero, e **M_n** ao polímero.

Com este mecanismo simplificado e usando o tratamento de estado estacionário para as espécies radicalares, e assumindo que as constantes de terminação sejam independentes do tamanho do macrorradical, se pode deduzir que a taxa de polimerização (R_p) está dada por:

$$R_p = \left(\frac{fk_i[I]}{k_t} \right)^{1/2} k_p [M] \quad (12)$$

sendo, R_p a taxa de polimerização, f eficiência de iniciação dos radicais formados na iniciação, k_i a constante de iniciação, k_t a constante de terminação, $[I]$ a concentração de iniciador, k_p a constante de propagação e $[M]$ concentração do monômero.

1.3. Polimerização fotoiniciada

Radiação eletromagnética, ultravioleta (UV), visível ou infravermelha (IV) também é utilizadas para a iniciação das reações polimerização, sendo neste caso falado em fotopolimerização. Fontes de maior energia a menores comprimentos de onda, p. ex. feixes de elétrons, tem sido também utilizadas.¹²

Polimerizações radicalares, catiônicas e aniônicas podem ser iniciadas pela excitação de sistemas fotoiniciadores adequados, através de radiação eletromagnética. Muitos dos sistemas usados na polimerização térmica são originalmente sensíveis à luz

UV, mas existem também fotoiniciadores com sensibilidade espectral em regiões visíveis. Como geralmente os monômeros têm baixo coeficiente de extinção molar é necessário adicionar à formulação um sistema fotoiniciador que absorva luz e produza as espécies reativas, radicais ou íons, que iniciem a polimerização¹³.

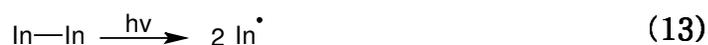
Atualmente tem-se uma grande gama de aplicações nas mais variadas áreas (tintas, adesivos, compósitos) para as polimerizações por via fotoquímica. Polímeros obtidos através deste método apresentam uma série de vantagens frente a outros sistemas: tempo de cura rápido, baixa demanda de energia, utilização a temperatura ambiente, formulações com solventes não poluentes ou livres de solvente e baixo custo. Também são de grande importância as aplicações em odontologia (resinas fotopolimerizáveis para restaurações) e em óptica, onde vários tipos de lentes de contato envolvem materiais poliméricos.^{8,17}

1.3.1. Fotoiniciadores ^{11, 14, 17}

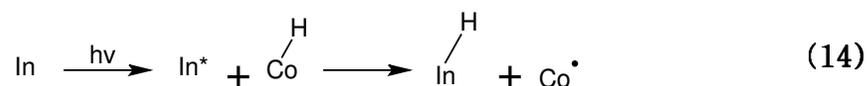
Um fotoiniciador é uma molécula, geralmente orgânica, que através da absorção de radiação eletromagnética gera espécies ativas para a etapa de iniciação da polimerização. Estas espécies ativas podem ser, por exemplo, radicais livres, cátions radicais ou espécies iônicas. Os fotoiniciadores são classificados em *Tipo I* e *Tipo II*.

Os fotoiniciadores do *Tipo I* absorvem radiação eletromagnética e sofrem uma cisão homolítica ou heterolítica de alguma ligação. Assim, o iniciador do *Tipo I* gera

diretamente a espécie ativa que irá iniciar a polimerização, em um processo unimolecular.



Os fotoiniciadores do *Tipo II* absorvem radiação eletromagnética e em seu estado excitado interagem com uma outra molécula, doadora ou acceptora de elétrons, para que a espécie ativa seja gerada. Esta molécula doadora de elétrons é o co-iniciador, definido como uma espécie que não absorve radiação eletromagnética mas participa do mecanismo de geração de radicais. O iniciador de *Tipo II*, comumente reage a partir do estado triplete de mais baixa energia, e sua eficiência depende do cruzamento intersistemas (ISC). Os co-iniciadores, por exemplo aminas terciárias e arilsulfínatos, devem possuir algumas propriedades,^{15,16} como: ter alto potencial de oxi-redução, alta reatividade de adição radicalar ao monômero, não absorver luz no mesmo comprimento de onda em que o fotoiniciador é irradiado e não interagir com as outras espécies presentes (monômeros, fotoiniciadores) no estado fundamental.



As propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fotoiniciadores são extremamente importantes para desencadear o processo reacional e, se possível, devem preencher alguns requisitos como; alta absorção na região espectral; alta capacidade de

gerar espécies ativas; ser solúvel no meio reacional; ter baixa degradação química antes e após a reação; ser inodoro e não provocar amarelamento, ser atóxico e de fácil manuseio.^{17,18}

Nas reações de polimerização por adição, as espécies ativas geradas a partir das substâncias fotoiniciadoras são os radicais livres, caracterizados pela presença de um elétron livre em um dado orbital. Na reação, o radical livre age sobre o monômero presente no meio reacional induzindo a formação, o crescimento e terminação das cadeias poliméricas.

1.3.2. Resinas Dentárias

Antigamente, quando um dente sofria um dano por cárie ou trauma, o procedimento padrão consistia em repor o tecido por uma amálgama, prótese metálica ou uma cerâmica dentária. Entretanto, o uso de amálgamas e de próteses metálicas, não só é antiestético, como pode ser perigoso no caso das amálgamas, pela presença de mercúrio. As cerâmicas dentárias, embora satisfatórias esteticamente, sofrem restrições devido à fragilidade e diminuição de tecido do dente. As resinas dentárias tornaram-se populares por terem características positivas em ambos aspectos, estéticos e de propriedades mecânicas.¹⁹

A fotocura ou fotopolimerização é o principal método utilizado em aplicações de restaurações dentárias. Entretanto, a utilização da fotocura tem condições a serem respeitadas como a absorção do sistema fotoiniciador; a eficiência do sistema fotoiniciador; e as considerações de toxicidade dos reagentes das formulações.^{20,21}

A absorção do sistema de fotoiniciação deve, preferencialmente, ocorrer na região do visível (400-550 nm) do espectro eletromagnético, uma vez que radiação eletromagnética na região do ultravioleta pode causar queimaduras nos tecidos da cavidade oral, bem como reações alérgicas e risco de transformações mutagênicas. A radiação na região do infravermelho pode causar desconforto pelo aumento de temperatura local.

A eficiência no processo de fotoiniciação influi diretamente na cinética de fotocura, afetando diretamente a velocidade de polimerização, que deve ser suficientemente rápida para não tornar o processo de restauração incômodo para o paciente. O processo de fotocura não deve formar intermediários ou espécies que venham a ser tóxicas, alergênicas ou mutagênicas ao paciente.

Uma resina dentária geralmente é composta de monômeros orgânicos, “fillers” (carga) inorgânicos e o fotoiniciador.^{22,23} Dentre os monômeros, são comumente utilizados BisGMA, BisEMA, UDMA e TEGDMA. A concentração em peso de cada monômero em uma formulação de resina comercial como, Filtek™ Z250 (3M Innovative Properties Co.): BisGMA 34%; BisEMA 29%; UDMA 29%; TEGDMA 7%.

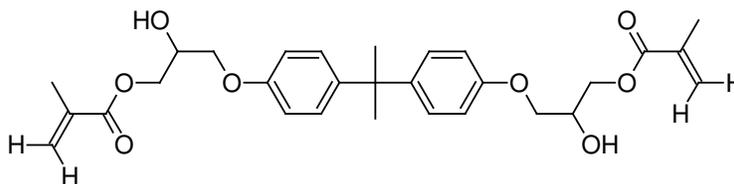


Figura 6: Estrutura do monômero BisGMA.

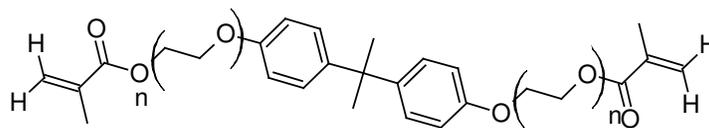


Figura 7: Estrutura do monômero BisEMA.

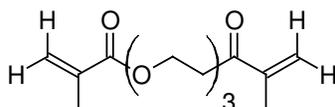


Figura 8: Estrutura do monômero TEGMA.

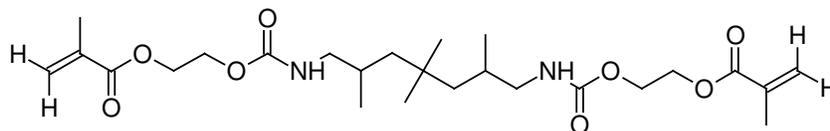


Figura 9: Estrutura do monômero UDMA.

O fotoiniciador mais utilizado é a canforquinona,¹⁹ Figura 10, (CQ, 1,7,7-trimetilbicyclo-[2.2.1]-heptano-2,3-diona). A canforquinona é um composto que com a adição de um co-iniciador, sofre um mecanismo de iniciação do tipo II. Recentemente, foram desenvolvidas formulações de resinas dentárias nas quais foram adicionados diferentes tipos de fotoiniciadores, para atuar sozinhos ou sinergisticamente com a CQ.^{24,25}

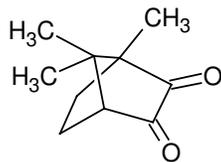


Figura 10: Estrutura do fotoiniciador Canforquinona (CQ).

O mecanismo de iniciação da CQ é mostrado na Figura 11:

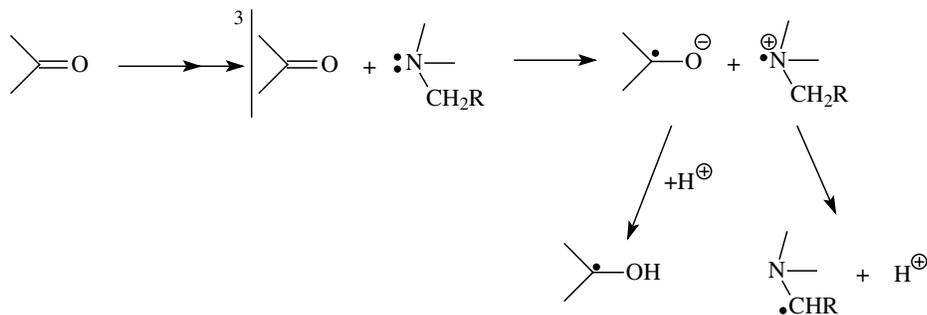


Figura 11: Mecanismo de formação de radicais do fotoiniciador Canforquinona (CQ).

Após a ativação fotoquímica, a CQ interage com uma molécula de amina por um processo difusional, ou a través de uma associação pré-existente, para formar um exciplexo (complexo no estado excitado). Neste exciplexo, a amina pode doar um elétron à CQ para formar o par iônico, e depois transferir um próton para gerar o radical livre. Este radical amino iniciará a polimerização.²⁶

1.4. Sinergia

O termo sinergia é bastante utilizado em diferentes áreas do conhecimento científico. A utilização dos conceitos de sinergia em áreas de ciências humanas, ciências biológicas e exatas é muito comum, principalmente em áreas biológicas. Uma definição clara e concisa está longe de ser atingida. O conceito remonta a filósofos gregos de mais de 2200 anos, como Aristóteles, que proferiu a seguinte frase “o todo é algo superior e maior que as partes, e não apenas a soma delas”. Assim uma definição interessante de sinergia ou sinergismo pode ser: “o comportamento do sistema como um todo é imprevisível a partir da observação de suas partes”.

Em Química pode-se separar o conceito de sinergia em dois tipos, o sinergismo físico e o químico. No primeiro a interação sinérgica entre os constituintes do sistema se dá através de processos físicos. No segundo tem-se uma interação química entre os constituintes do sistema.

Como exemplo ilustrativo, tem-se sinergismo físico em uma mistura de fotoiniciadores devido à maior faixa espectral de absorção do sistema, proporcionando um maior número de fótons absorvido pelo sistema. No caso do sinergismo químico, pode-se separá-lo ainda em duas possibilidades:

1. Transferência de energia entre os fotoiniciadores.
2. Mecanismo adicional de polimerização.

No primeiro caso ter-se-ia um aumento considerável no rendimento quântico de polimerização (Φ_p), se porventura houvesse transferência de energia do fotoiniciador menos eficiente para o mais eficiente.

No segundo caso ocorreria uma interação entre os fotoiniciadores proporcionando um novo mecanismo para a iniciação da polimerização, não sendo apenas a soma dos mecanismos individuais.

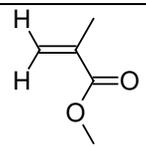
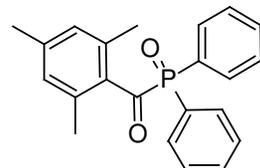
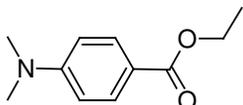
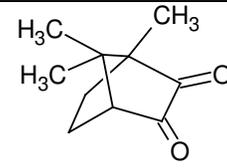
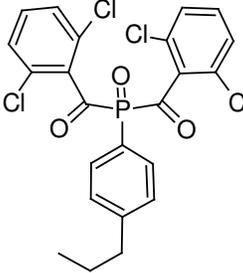
A sinergia química nos processos de fotoiniciação aqui estudados poderia ocorrer tanto na interação dos fotoiniciadores acilfosfínicos e a CQ (Tipo I e Tipo II, respectivamente), como por uma interação dos fotoiniciadores do Tipo I com o co-iniciador, no caso a amina (EDB).^{27,28,29}

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo da eficiência da fotopolimerização através de misturas de fotoiniciadores acilfosfínicos (MAPO e BAPO) com canforquinona e a ocorrência de um possível efeito sinérgico durante a fotoiniciação.

3. Experimental

3.1. Principais reagentes

Reagente	Estrutura	MM (g/mol)	Procedência
Metacrilato de metila (MMA)		100	Aldrich
2,4,6-Óxido Trimetilbenzoil- difenilfosfínico (MAPO)		348.48	BASF
Etil- <i>p</i> -dimetil aminobenzoato (EDB)		193.24	Aldrich
Canforquinona (CQ)		166.2	Fluka
Óxido Bis(2,6- diclorobenzoil)-(4- propilfenil) fosfínico (BAPO)		415.5	Ciba

3.2. Equipamentos utilizados

Espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U-2000.

Espectrofluorímetro Hitachi F-4000.

Fotodilatômetro, composto por dilatômetro, sistema de irradiação e acessórios para a determinação de rendimentos quânticos.

Sistema Single Photon Counting, Edinburgh Instruments.

3.3. Técnica de acompanhamento de polimerização foto iniciada:

Dilatometria

Geralmente a densidade de um polímero é maior que a do seu monômero, logo ao polimerizar um monômero ocorre uma diminuição do volume da solução do meio reacional. Acompanhando esta variação de volume pode-se determinar a velocidade de polimerização. Assim, a velocidade de polimerização (R_p) pode ser seguida observando a contração do volume da massa reacional durante a polimerização. A técnica permite obter valores confiáveis, já que o sistema é constantemente agitado, e há controle contínuo da temperatura e da intensidade da luz incidente.

Para o acompanhamento da cinética de polimerização, utilizou-se um sistema montado sobre um banco ótico, que permite a irradiação na cela do dilatômetro,

simultaneamente à tomada de medidas de variação de volume no capilar. O sistema é composto de uma lâmpada de Hg/Xe (200 W), com respectiva fonte de tensão; filtro de infravermelho, lente focalizadora, monocromador ou filtro de corte, dilatômetro em banho termostatzado, agitador magnético e catetômetro de precisão. A Figura 12 mostra o sistema dilatométrico utilizado.

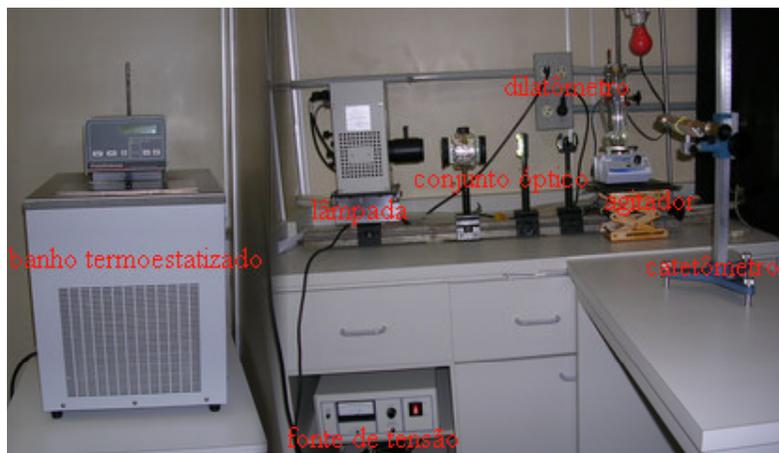


Figura 12: Fotografia do sistema de fotodilatometria.

A velocidade de polimerização, R_p , pode ser determinada utilizando a expressão:

$$R_p = \frac{\Delta V}{F \cdot f \cdot t} [M] \quad (15)$$

na qual:

ΔV é a variação de volume do capilar relacionada com sua área e é determinada através da relação:

$$\Delta V = 2.\Delta h.\pi.r^2 \quad (16)$$

sendo é Δh variação na altura da solução no capilar e r o raio do capilar;

F , é a contração de volume relacionada com as densidades segundo a expressão:

$$F = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad (17)$$

d_m e d_p são respectivamente, as densidades do monômero e do polímero;

f é o volume do monômero na solução, determinado pela relação:

$$f = \frac{m_m}{d_m} \quad (18)$$

sendo m_m a massa e d_m a densidade do monômero, e $[M]$ a concentração de monômero.

Para determinar os parâmetros de interesse, foram fixadas certas condições. A concentração dos fotoiniciadores está especificada nos resultados. A concentração do co-iniciador EDB foi fixada em 3×10^{-2} M. As polimerizações foram conduzidas em monômero puro (*bulk*). Todas as polimerizações foram conduzidas a temperatura de 25°C, controlada por banho termostático, e foram degasadas por fluxo de N₂ durante 30 minutos. Utilizou-se um filtro de corte para comprimentos de onda menores que 395 nm. As amostras foram irradiadas por 1 hora.

3.4. Rendimento Quântico e Actinometria ³⁰

O rendimento quântico é um parâmetro fundamental e de extrema utilidade no estudo de sistemas fotoquímicos. A definição de rendimento quântico leva à existência de diversas variantes do mesmo como: primário, de fotoluminescência, de produtos, de fotodecomposição, entre outros.

A partir da reação:



Pode-se definir rendimento quântico primário como:

$$\Phi_B = \frac{d[B]/dt}{I_a} = \frac{\text{número de moléculas, íons ou radicais de B formados}}{\text{número de } \textit{quanta} \text{ absorvidos por A}} \quad (20)$$

O número de *quanta* absorvidos pelo sistema pode ser determinado pela medida da intensidade total de radiação absorvida pelo sistema. As variantes do rendimento quântico podem ser definidas de forma análoga.

Devido à freqüente complexidade das fotorreações, os rendimentos quânticos observados variam da ordem de 10^6 até frações muito pequenas da unidade. No caso de reações em cadeia, como nos processos de polimerização, o rendimento quântico pode ser muito grande, e valores em torno de 10^4 são muito comuns.

Actinômetros químicos são sistemas fotoquímicos, orgânicos e inorgânicos, utilizados para medir a intensidade de luz. A intensidade de luz absorvida por uma

actinômetro pode ser determinada por dois métodos gerais. Um deles é pela medida da concentração do actinômetro fotolisado

$$\frac{d[A]}{dt} = -I_a \frac{\Phi_a}{V} \quad (21)$$

sendo, [A], a concentração do actinômetro; I_a a intensidade de luz absorvida (*quantals*), Φ_a o rendimento quântico de A.

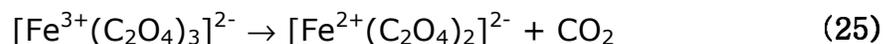
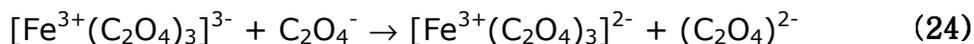
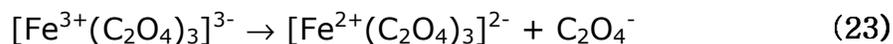
A outra é pela concentração dos produtos de fotólise formados:

$$\frac{d[B]}{dt} = I_a \frac{\Phi_b}{V} \quad (22)$$

sendo, [B], a concentração do actinômetro; I_a a intensidade de luz absorvida (*quantals*), Φ_b o rendimento quântico de A.

O ferrioxalato de potássio é um actinômetro muito utilizado devido a sua facilidade de uso e grande sensibilidade em comprimentos de onda entre 253 e 577 nm.

Quando uma solução de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ em solução aquosa de ácido sulfúrico é irradiada por luz de comprimento de onda apropriado, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} :



O produto $[Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-}$ não absorve a luz incidente e o Fe^{2+} pode ser determinado espectrofotometricamente como complexo formado com 1,10-fenantrolina.

O número de íons Fe^{2+} formados durante a fotólise pode ser calculado a partir de:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 \log(I_0/I)}{V_2 l \epsilon} \quad (26)$$

sendo, $n_{\text{Fe}^{2+}}$, número de íons Fe^{2+} formados durante a fotólise; V_1 , volume de solução de actinômetro irradiado; V_2 , volume de alíquota utilizada na análise; V_3 , volume final no qual V_2 é diluído; $\log(I_0/I)$, medida da densidade ótica da solução; l , caminho ótico da cela; ϵ , coeficiente de extinção molar do Fe^{2+} .

O número de *quanta* absorvidos, n_a , pelo actinômetro é obtido por:

$$n_a = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (27)$$

sendo, $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$, o rendimento quântico de formação de Fe^{2+} para o comprimento de onda utilizado (para o qual existem tabelas conhecidas)

O fluxo de fótons, n_t , é obtido a partir do número de *quanta* absorvidos:

$$n_t = \frac{n_a}{N_A t} \quad (28)$$

sendo, N_A , o número de Avogadro e t , o tempo de irradiação da solução de actinômetro.

A partir destas formulações define-se o rendimento quântico de polimerização, como número de monômeros polimerizados pelo fluxo de fótons:

$$\Phi_p = \frac{R_p}{n_i} \quad (29)$$

sendo Φ_p , o rendimento quântico de polimerização e R_p , a velocidade de polimerização.

A preparação do sal de $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ foi feita pela mistura de três volumes de uma solução de 1,5 M de $K_2C_2O_4$ e um volume de uma solução 1,5 M de $FeCl_3$ sob agitação e na ausência de luz. O precipitado de $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ foi recristalizado em água morna em banho de gelo por três vezes, seco e armazenado em um dessecador na ausência de luz.

Para a determinação da intensidade de luz nas irradiações, pipetou-se 3 mL de solução previamente preparada, composta por 0,15 M de ferrioxalato de potássio e 0,05 M de ácido sulfúrico, em uma cela de 1 cm de caminho óptico. A solução foi irradiada por 1 minuto. A seguir, transferiu-se 2 mL da solução irradiada para um balão volumétrico de 10 mL, adicionando-se ao mesmo, 3 mL de solução de tampão acetato e 1 mL de uma solução 0,1% de fenantrolina, completando o volume com água Milli-Q. O branco utilizado nas medidas foi preparado nas mesmas condições, porém sem irradiação do actinômetro. As soluções foram mantidas em repouso e no escuro por uma hora para total complexação dos íons Fe^{+2} . Após esse período obtiveram-se os espectros de absorção das amostras.

3.6. Purificação dos reagentes

O monômero metilmetacrilato (MMA) possui hidroquinona como inibidor. Para a retirada do mesmo foi utilizado o seguinte procedimento:

Em um funil de separação foram adicionadas $\frac{1}{2}$ parte do monômero MMA e $\frac{1}{2}$ parte de NaOH 5%. A mistura foi agitada e após a separação das fases retirou-se o NaOH que ficou na parte inferior do funil de separação ($d_{H_2O} = 1,0$; $d_{MMA} = 0,936$). Seguiu-se a lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e por mais três vezes com água destilada para retirar o excesso da base. O monômero foi seco com $CaCl_2$ por um período de 12 horas, filtrado e armazenado sob refrigeração.

O etil-*p*-dimetilaminobenzoato (EDB) foi destilado a vácuo e armazenado em frasco protegido da luz e sob refrigeração. Os demais reagentes foram utilizados sem maiores purificações.

4. Resultados

O sistema fotoiniciador Canforquinona/Etil-*p*-dimetil aminobenzoato (CQ/EDB) é largamente utilizadas em formulações de resinas dentárias. Além disso, 2,4,6-Óxido Trimetilbenzoil-difenilfosfínico (MAPO) e Óxido Bis(2,6-diclorobenzoil)-(4-propilfenil) fosfínico (BAPO), são fotoiniciadores de alta performance para tintas e vernizes que têm sido adicionados a formulações de resinas dentárias com o intuito de atuarem sinergisticamente com a CQ. Os coeficientes de extinção molar foram determinados em solução de Metacrilato de Metila (MMA) pois o mesmo foi o monômero escolhido para as fotopolimerizações.

4.1. Determinação de coeficientes de extinção molar

O conhecimento das propriedades espectroscópicas de um sistema é de fundamental importância em fotoquímica. Assim, as propriedades espectroscópicas dos sistemas na região do espectro eletromagnético de interesse são o primeiro passo experimental a ser dado. Os coeficientes de extinção molar (ϵ) dos fotoiniciadores Canforquinona, MAPO e BAPO foram determinados em solução de MMA.

Como metodologia para determinação do coeficiente de extinção molar (ϵ) adotou-se o máximo do espectro de absorção para a aplicação da lei de Beer, que postula:

$$A = \epsilon bc \quad (30)$$

sendo A a absorvância em um determinado comprimento de onda; ϵ o coeficiente de extinção molar nesse comprimento de onda; b , o caminho óptico da luz; c , a concentração da solução.

Na Figura 13 estão mostrados os espectros de absorção da canforquinona em MMA em diferentes concentrações.

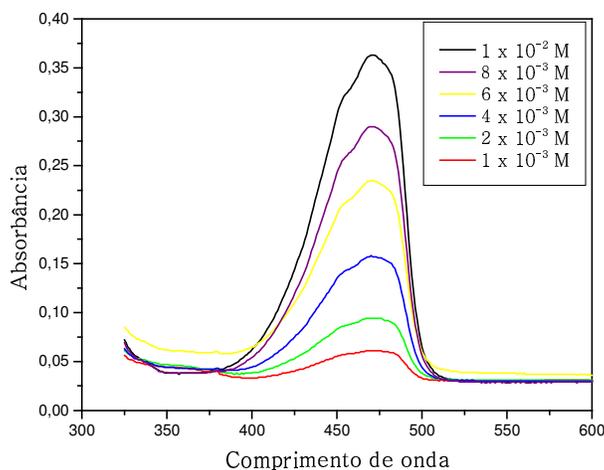


Figura 13: Espectros de absorção do fotoiniciador Canforquinona em MMA em diferentes concentrações.

O gráfico da Figura 14, apresenta a aplicação da lei de Beer aos espectros da Canforquinona, Figura 13.

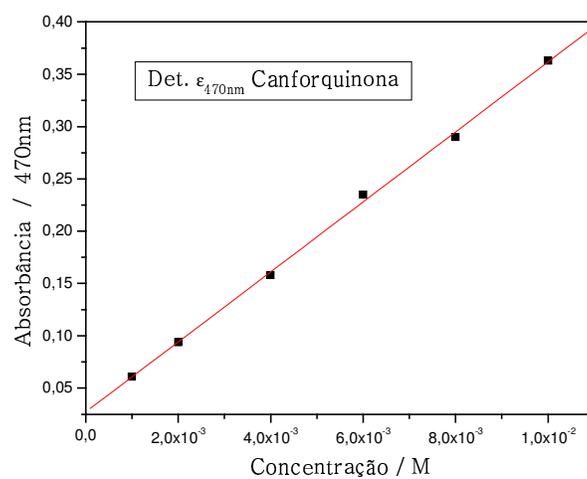


Figura 14: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de Canforquinona em MMA.

De igual modo determinou-se o ϵ do fotoiniciador MAPO. A Figura 15 apresenta os espectros de absorção em MMA em diferentes concentrações:

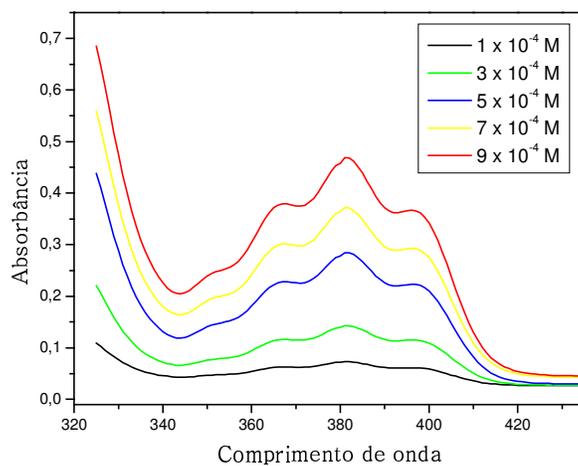


Figura 15: Espectros de absorção do fotoiniciador MAPO em MMA em diferentes concentrações.

O gráfico na figura 16 apresenta a aplicação da lei de Beer aos espectros do MAPO, Figura 15.

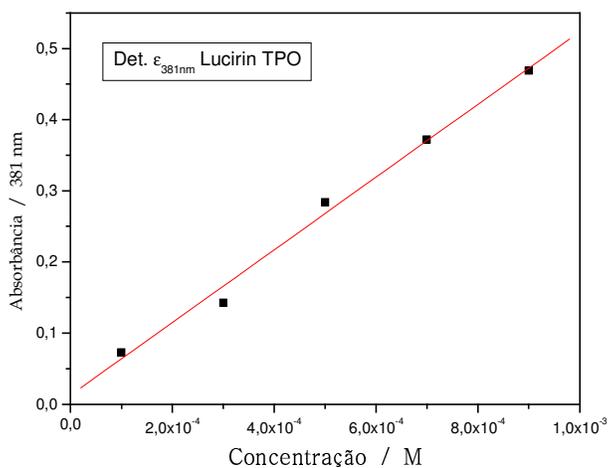


Figura 16: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de MAPO em MMA.

De igual modo determinou-se o ϵ do fotoiniciador BAPO. A Figura 17 apresenta os espectros de absorção em MMA em diferentes concentrações:

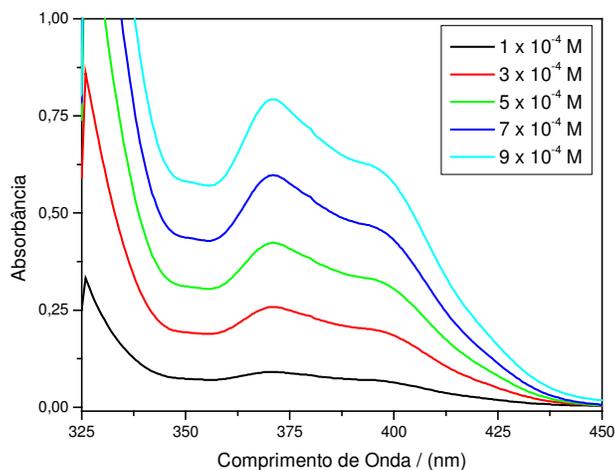


Figura 17: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de BAPO em MMA.

O gráfico da figura 18, apresenta a aplicação da lei de Beer aos espectros do BAPO, Figura 17.

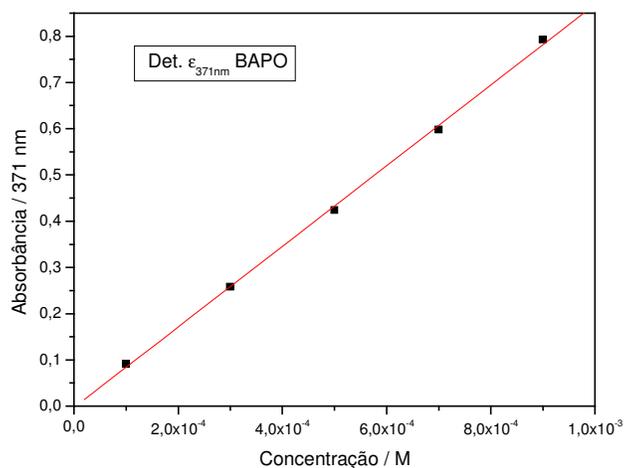


Figura 18: Aplicação da Lei de Beer para as soluções de BAPO em MMA.

Os gráficos da aplicação da Lei de Beer são utilizados para o cálculo dos coeficientes de extinção molar. Através do coeficiente angular da reta formada pelos pontos do gráfico, que seguem a Lei de Beer, se obtém os coeficientes de extinção molar para cada sistema no máximo de absorção. A Tabela 2 apresenta os coeficientes de extinção molar calculados.

Tabela 2. Coeficientes de extinção molar dos fotoiniciadores CQ, MAPO e BAPO.

Fotoiniciador	λ max. de absorção (nm)	ϵ (L/mol.cm)
CQ	470	33
MAPO	381	510
BAPO	371	870

Dentre os fotoiniciadores utilizados neste trabalho, a canforquinona apresentou o menor coeficiente de extinção molar, seguido de MAPO e com o maior coeficiente BAPO, todavia crê-se que as transições nesta região do espectro dos fotoiniciadores sejam do tipo proibidas, $n \rightarrow \pi^*$.^{14,31} Deve-se lembrar que durante a fotopolimerização utiliza-se radiação eletromagnética com comprimentos de onda maiores que 395 nm, ou seja, acima dos comprimentos de absorção máxima dos fotoiniciadores MAPO e BAPO.

Na Figura 19 estão mostrados os espectros de absorção na região do UV-Vísível dos três fotoiniciadores.

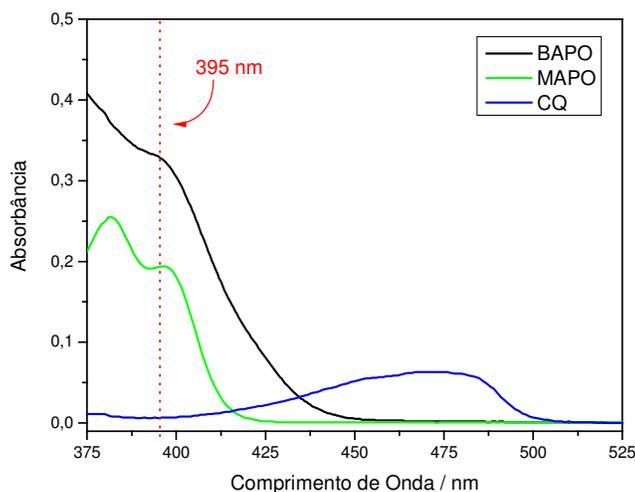


Figura 19: Comparação dos espectros de UV-Vis de CQ, MAPO e BAPO em MMA, com ênfase no comprimento de onda do filtro de corte.

Em 395 nm a linha pontilhada representa o filtro de corte utilizado durante as fotopolimerizações, assim comparando as integrais dos espectros dos fotoiniciadores têm-se; MAPO, 2,5; BAPO, 7,0; CQ, 3,8. Ou seja, a absorção dos sistemas é comparável na faixa espectral do trabalho e os fotoiniciadores absorvem quantidades de luz da mesma ordem de grandeza. Vale lembrar que a fonte de iniciação terá papel fundamental nesta comparação.³² Os fótons emitidos pela fonte têm uma faixa espectral que deverá se sobrepor aos espectros de absorção dos fotoiniciadores para a formação das espécies iniciadoras da polimerização. Esta sobreposição espectral da fonte de irradiação e o fotoiniciador afetará o fluxo de fótons nos sistemas fotoiniciadores.

4.2. Cinéticas de polimerização

Para avaliar a eficiência do processo de fotoiniciação e possíveis efeitos sinérgicos na fotopolimerização iniciada por mistura de fotoiniciadores é necessário conhecer as velocidades de polimerização, bem como, os rendimentos quânticos de polimerização.

No caso das velocidades de polimerização deve-se discutir alguns pontos, tais como; a escolha do monômero, do filtro de corte, dos reagentes e do tipo de polimerização.

O metacrilato de metila (MMA), foi o principal monômero utilizado no começo das restaurações dentárias por fotopolimerização,³³ mas devido a problemas de resistência foi substituído por outros monômeros que basicamente são monômeros acrílicos di- ou trifuncionais com longas cadeias entre as duplas ligações (item 1.3.2. *Resinas Dentárias*). A medida da velocidade de polimerização destes monômeros di- e trifuncionais não é praticável. Sendo, portanto utilizado o MMA para as medidas comparativas.

O tipo de polimerização escolhida foi *bulk*, em que o monômero se encontra puro. Este tipo de polimerização apresenta vantagens, como ser simples e não necessitar a adição de solventes, que poderiam vir a ser contaminantes. Como desvantagem, nestas condições poderia haver uma elevação da temperatura devido a que a reação de polimerização é muito exotérmica. Para evita este problema a temperatura da solução foi controlada com o banho termostático. Outra desvantagem é que a solução pode

tornar-se altamente viscosa, se o polímero for solúvel no monômero, o que foi evitado irradiando-se as amostras por apenas uma hora, limitando a conversão de monômero.

A escolha do filtro de corte ($\lambda < 395\text{nm}$) deve-se ao fato de que a maioria das fontes de irradiação utilizada em odontologia emite em regiões do espectro visível da luz. Assim, emula-se o comportamento de uma fonte utilizada em odontologia.

Quanto à escolha dos reagentes, como CQ, EDB, MAPO e BAPO. A CQ e EDB são largamente utilizadas em formulações de resinas dentárias.²⁴ Por outro lado, MAPO e BAPO, são fotoiniciadores de alta performance para tintas e vernizes que tem sido adicionados a formulações de resinas dentárias com o intuito de atuarem sinergisticamente com a CQ.

Os dados obtidos por dilatométrica permitem o acompanhamento da cinética de polimerização através da variação da altura do capilar em função do tempo de irradiação. Como descrito anteriormente (item 3.1. *Técnica de acompanhamento de polimerização fotoiniciada: Dilatometria*), a velocidade de polimerização é proporcional à variação de volume, ΔV ; a concentração de monômero, $[M]$; e a fatores que dependem das propriedades físicas do monômero e do polímero. Assim durante o processo de polimerização acompanha-se a variação de altura do capilar, que é diretamente proporcional à variação de volume da solução.

$$R_p t = \frac{\Delta h 2 \pi r^2}{F f} [M] \quad (31)$$

Construindo um gráfico da concentração de monômero polimerizado em função do tempo pode-se obter a velocidade de polimerização para a reação em estudo.

Cinéticas de polimerização MAPO/CQ

Foram feitas fotopolimerizações dos sistemas **MAPO**, **MAPOEDB**, **CQ**, **CQ25MAPO75**, **CQ50MAPO50**, **CQ75MAPO25**, relacionados na Tabela 3. A partir destas amostras, pode-se analisar o comportamento dos fotoiniciadores sozinhos, em misturas e no caso do MAPO, também, o efeito da adição da amina usada como co-iniciador.

Tabela 3. Condições das amostras e concentrações de fotoiniciadores.

Amostra	[MAPO] (M)	[CQ] (M)	[EDB] (M)
MAPO	5×10^{-4}	0	0
MAPOEDB	5×10^{-4}	0	3×10^{-2}
CQ	0	5×10^{-3}	3×10^{-2}
CQ25MAPO75	$3,75 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}
CQ50MAPO50	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}
CQ75MAPO25	$1,25 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}

Na Figura 20, estão mostrados os espectros de UV-Vis para as fotopolimerizações dos sistemas MAPO/CQ.

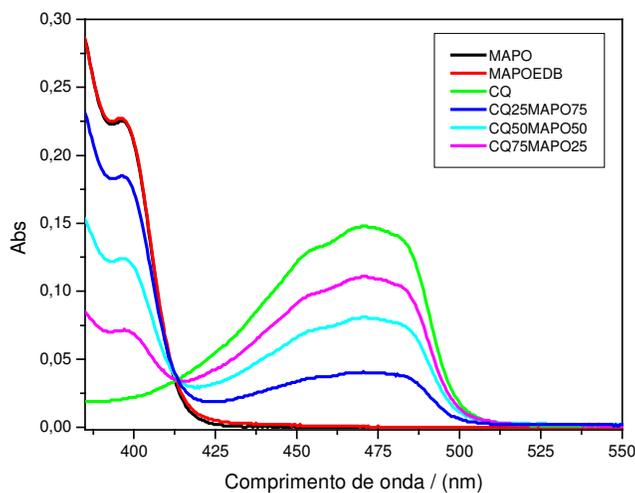


Figura 20: Espectros de UV-Vis para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores.

Observa-se na Figura 20 que as amostras MAPO e MAPOEDB não possuem variação espectral devido à adição de EDB a amostra. Observa-se também, a variação de absorção devido às diferentes proporções dos fotoiniciadores utilizados nas formulações de fotopolimerização.

As concentrações de monômeros convertidas em função do tempo para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores permitem a construção de um gráfico. A partir da pendente destas curvas obtêm-se as velocidades de polimerização. A Figura 21 apresenta este gráfico:

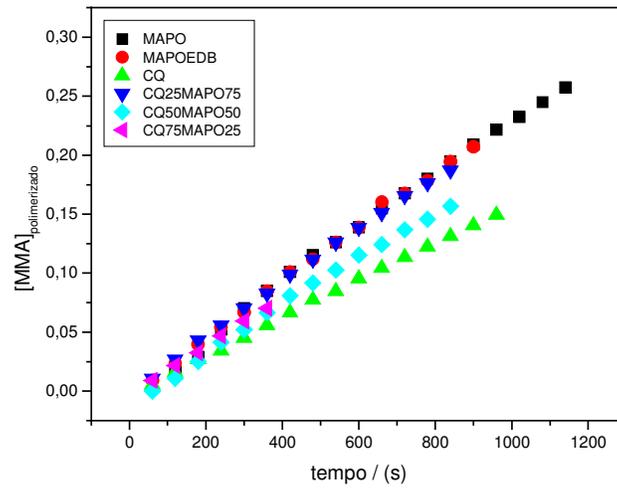


Figura 21: Concentrações de monômero convertido em função do tempo para os diferentes sistemas fotoiniciadores.

A partir do coeficiente angular calcula-se a velocidade de polimerização (R_p) para os sistemas reacionais. Os fluxos de fótons e os rendimentos quânticos foram calculados a partir dos experimentos de actinometria. A Tabela 4 apresenta as velocidades de polimerização, fluxos de fótons e os rendimentos quânticos de polimerização.

Tabela 4. Velocidade de Polimerização (R_p), o Fluxo de Fótons e o Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol}) experimental.

Amostra	R_p (10^{-4} M/s)	Fluxo de Fótons	Φ_{pol} experimental
<i>MAPO</i>	2,34	0,71	3300
<i>MAPOEDB</i>	2,36	0,72	3300
<i>CQ</i>	1,6	3,30	480
<i>CQ25MAPO75</i>	2,27	1,50	1500
<i>CQ50MAPO50</i>	2,03	2,20	940
<i>CQ75MAPO25</i>	2,07	2,65	780

A partir dos resultados de velocidade de polimerização conclui-se que a presença do co-iniciador EDB na fotopolimerização de MAPO não altera a velocidade de polimerização ou o rendimento quântico.

A medida que a concentração de CQ aumenta nas misturas com MAPO tem-se uma diminuição das velocidades de polimerização e inversamente tem-se o aumento de fluxo de fótons absorvidos pela amostra levando a diferentes rendimentos quânticos de polimerização. Assim quanto maior a concentração de MAPO na mistura com CQ, maior será a velocidade de polimerização e o rendimento quântico de polimerização.

Cinéticas de polimerização BAPO/CQ

Também foram feitas fotopolimerizações com os sistema iniciadores **BAPO**, **BAPOEDB**, **CQ**, **CQ25BAPO75**, **CQ50BAPO50**, **CQ75BAPO25** (As composições dos mesmos está descrita na Tabela 5). com estas amostras, pode-se analisar o comportamento dos fotoiniciadores sozinhos, em mistura e no caso do BAPO, o efeito da adição do co-iniciador EDB.

Tabela 5. Condições das amostras e concentrações de fotoiniciadores.

Amostra	Concentração de MAPO (M)	Concentração de CQ (M)	Concentração de EDB (M)
<i>BAPO</i>	3×10^{-4}	0	0
<i>BAPOEDB</i>	3×10^{-4}	0	3×10^{-2}
<i>CQ</i>	0	5×10^{-3}	3×10^{-2}
<i>CQ25BAPO75</i>	$2,25 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}
<i>CQ50BAPO50</i>	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}
<i>CQ75BAPO25</i>	$0,75 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-3}$	3×10^{-2}

Na Figura 22, estão mostrados os espectros de UV-Vis para os sistemas usados nas fotopolimerizações desenvolvidas entre BAPO/CQ.

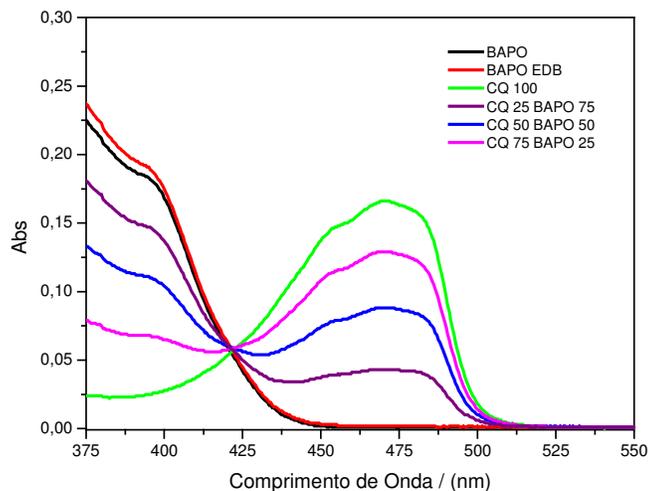


Figura 22: Espectros de UV-Vis para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores.

Observa-se na Figura 22 que as amostras BAPO e BAPOEDB não mostram variação espectral devido à adição de EDB, como no caso de MAPO. E também, nota-se a variação de absorção devido às diferentes proporções de fotoiniciadores utilizados nas formulações de fotopolimerização.

As concentrações de monômeros convertidas em função do tempo para as diferentes composições de sistemas fotoiniciadores permitem a construção de um gráfico, a partir do qual se obtêm as velocidades de polimerização. A Figura 23 apresenta este gráfico:

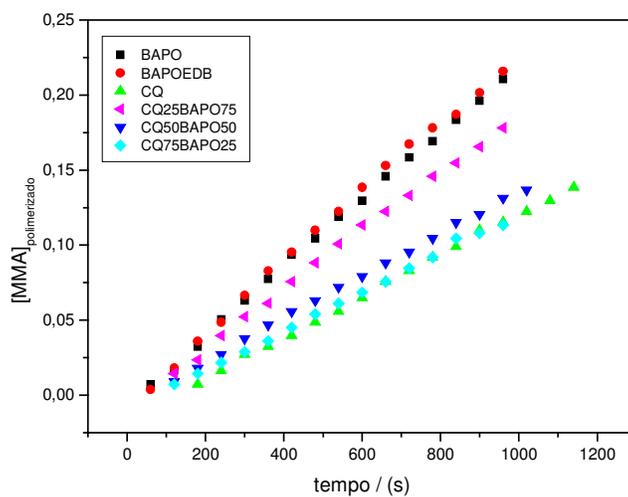


Figura 23: Concentrações de monômero convertido em função do tempo para os diferentes sistemas fotoiniciadores.

A partir do coeficiente angular calcula-se a velocidade de polimerização (R_p) para os sistemas reacionais. O fluxo de fótons e o rendimento quântico foram calculados a partir dos experimentos de actinometria. A Tabela 6 apresenta as velocidades de polimerização, fluxo de fótons e o rendimento quântico de polimerização.

Tabela 6. Velocidade de Polimerização (R_p), o Fluxo de Fótons e o Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol}) experimental.

Amostra	R_p (10^{-4} M/s)	Fluxo de Fótons	Φ_{pol} experimental
<i>BAPO</i>	2,27	0,86	2650
<i>BAPOEDB</i>	2,35	0,91	2600
<i>CQ</i>	1,40	2,77	500
<i>CQ25BAPO75</i>	1,95	1,92	1010
<i>CQ50BAPO50</i>	1,42	1,40	1020
<i>CQ75BAPO25</i>	1,32	2,40	550

Foram obtidos resultados muito similares aos dos sistemas MAPO/CQ. Conclui-se novamente que a presença do co-iniciador EDB, na fotopolimerização de BAPO não altera a velocidade de polimerização ou o rendimento quântico. A medida que a concentração de CQ aumenta nas misturas com BAPO tem-se uma diminuição da velocidade de polimerização e, inversamente, tem-se o aumento de fluxo de fótons absorvidos pela amostra levando a diferentes rendimentos quânticos de polimerização. Assim quanto maior a concentração de BAPO na mistura com CQ, maior será a velocidade de polimerização e o rendimento quântico de polimerização. É interessante notar que o rendimento quântico de polimerização para o MAPO utilizado puro (3300 M/E) é maior que o do BAPO puro (2650 M/E), que, em princípio teria a possibilidade de gerar até quatro radicais a partir de uma molécula, frente a dois radicais produzidos pelo MAPO.

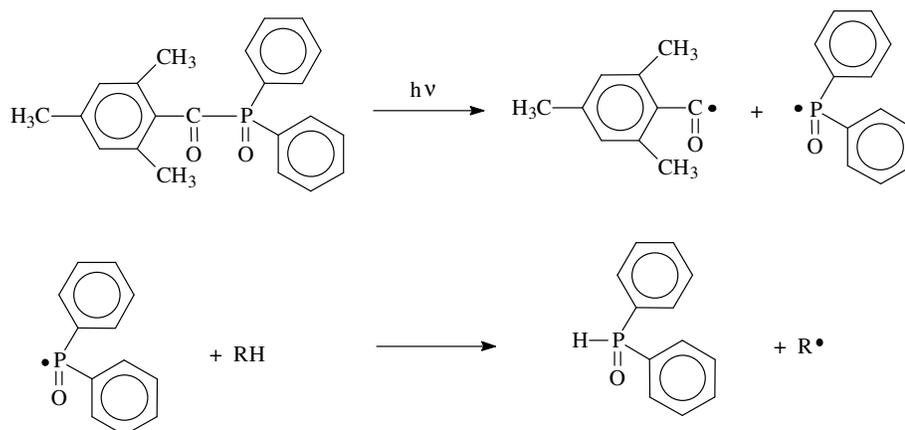


Figura 24: Mecanismo de geração de radicais pelo fotoiniciador MAPO.

O mecanismo da Figura 24, mostra a possibilidade da formação dos dois radicais do MAPO, o radical acila e o radical fosfínico. Este último possui uma maior reatividade que o radical acila.³⁴ Os radicais poderiam, ainda, abstrair um próton do solvente, o que não ocorre neste trabalho devido à polimerização ser em *bulk*. Ou ainda, abstrair um próton da amina presente no meio reacional, formando um novo radical amino que teria uma maior reatividade frente à dupla ligação do monômero, aumentando a velocidade de reação e causando o efeito sinérgico. Nos experimentos desenvolvidos, este efeito de sinergia da adição de co-iniciador nos fotoiniciadores acilfosfínicos não foi observado.

Na Figura 25, o mecanismo de formação de radicais do BAPO, mostra as possíveis clivagens e reações, sendo importante notar que, para a formação de 4 radicais é necessária a absorção de dois fótons e reações de abstração de prótons do meio. Assim, a cada fóton absorvido pelo fotoiniciador ter-se-ia dois radicais com

possibilidade de iniciar a polimerização.^{26,35} Novamente o efeito da adição de um co-iniciador foi estudado e o resultado de sinergia foi nulo.

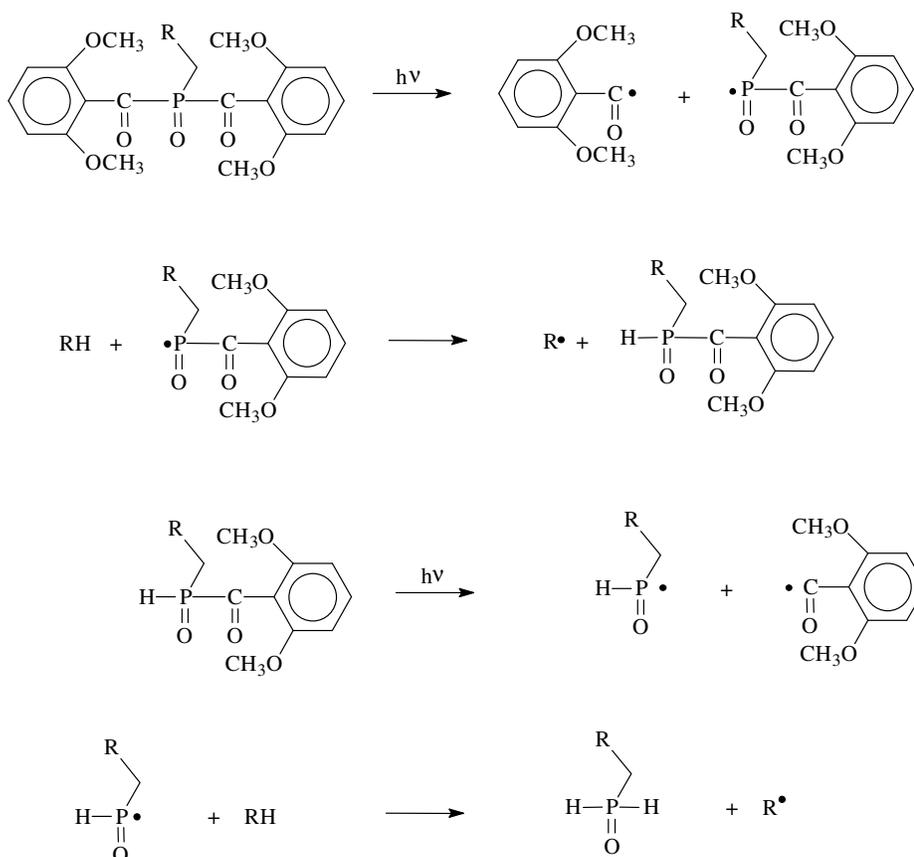


Figura 25: Mecanismo de geração de radicais pelo fotoiniciador BAPO.

Nos dois casos MAPO/CQ e BAPO/CQ, o rendimento quântico de polimerização para as misturas é menor que aquelas onde as acilfosfinas são usadas sozinhas. E ainda, as misturas têm um rendimento quântico maior que a CQ utilizada sozinha. Assim chega-se ao ponto principal deste trabalho, ou seja, definir se existe uma

maior eficiência das misturas na fotoiniciação devido a algum efeito sinérgico frente à utilização dos fotoiniciadores utilizados individualmente.

Rendimentos Quânticos de Polimerização Experimentais e Calculados.

Assumindo que os fotoiniciadores iniciam a fotopolimerização individualmente e sem interação entre si, e que o rendimento quântico possa ser obtido das contribuições individuais, o rendimento quântico teórico pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$\Phi_M = X_{AP} \times \Phi_{AP} + X_{CQ} \times \Phi_{CQ} \quad (32)$$

Sendo, Φ_M , o rendimento quântico de polimerização calculado; X_{AP} e X_{CQ} , as frações molares dos fotoiniciadores acilfosfina e canforquinona, respectivamente; e Φ_{AP} e Φ_{CQ} , os rendimentos quânticos de polimerização experimentais para as acilfosfinas e canforquinona, respectivamente. A Tabela 7, apresenta os rendimentos quânticos de polimerização experimentais e calculados a partir da equação 32.

Tabela 7. Rendimento Quântico de Polimerização (Φ_{pol} (**experimental**)) experimental e Calculado (Φ_{pol} (**calculado**)).

Amostra	Φ_{pol} (experimental)	Φ_{pol} (calculado)
	M / Einstein	M / Einstein
CQ média	490	---
MAPO	3300	---
CQ25MAPO75	1500	2600
CQ50MAPO50	940	1900
CQ75MAPO25	780	1200
BAPO	2650	---
CQ25BAPO75	1010	2100
CQ50BAPO50	1020	1575
CQ75BAPO25	550	1040

Observa-se que nos dois casos MAPO/CQ e BAPO/CQ o rendimento quântico de polimerização experimental é menor que o calculado, que seria o caso ideal. Se construirmos um gráfico do rendimento quântico em função da canforquinona pode-se ter uma melhor visualização do desvio.

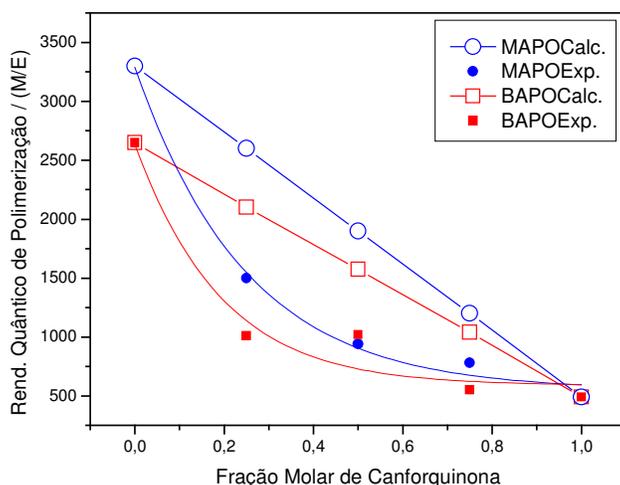


Figura 26: Rendimentos Quânticos de Polimerização das diferentes composições de sistemas fotoiniciadores em função da fração molar de Canforquinona.

O gráfico da Figura 26 apresenta os rendimentos quânticos de polimerização de MAPO/CQ e BAPO/CQ, experimentais e calculados pela equação 32, em função da fração molar de canforquinona na mistura de fotoiniciadores. A curva MAPO Calc. é a reta que representa os valores ideais calculados pela equação 32, já a curva MAPOExp. mostra os resultados de rendimento quântico de polimerização experimental, podendo-se observar que a curva experimental difere bastante da teórica, sugerindo a presença de um efeito antagônico. No caso de ocorrência de um efeito sinérgico ter-se-ia uma curva experimental com desvios positivos, ou seja, com valores experimentais de rendimento quântico de polimerização maiores que aqueles calculados. Situação semelhante ocorre com as amostras BAPO/CQ.

O desvio para menores rendimentos quânticos de polimerização das retas experimentais nos dois casos MAPO/CQ e BAPO/CQ indica que ao invés de ocorrer

um efeito sinérgico entre os fotoiniciadores durante o processo de fotopolimerização existe um efeito antagônico. Assim pode-se sugerir que exista uma transferência de energia entre os fotoiniciadores, mais especificamente entre os mais eficientes MAPO e BAPO para a canforquinona, menos eficiente. A Figura 27, apresenta um resumo das reações das acilfosfinas durante o processo de fotopolimerização. A clivagem da ligação C – P é representada em verde, sendo a principal reação durante a fotopolimerização. A reação em vermelho representa a suposta sinergia envolvendo a acilfosfina e o co-iniciador, estudada neste trabalho. Esta reação não apresenta evidências experimentais de ocorrer. A reação em azul mostra o processo de transferência de energia entre o fotoiniciador mais eficiente, acilfosfina e o menos eficiente, canforquinona, CQ.

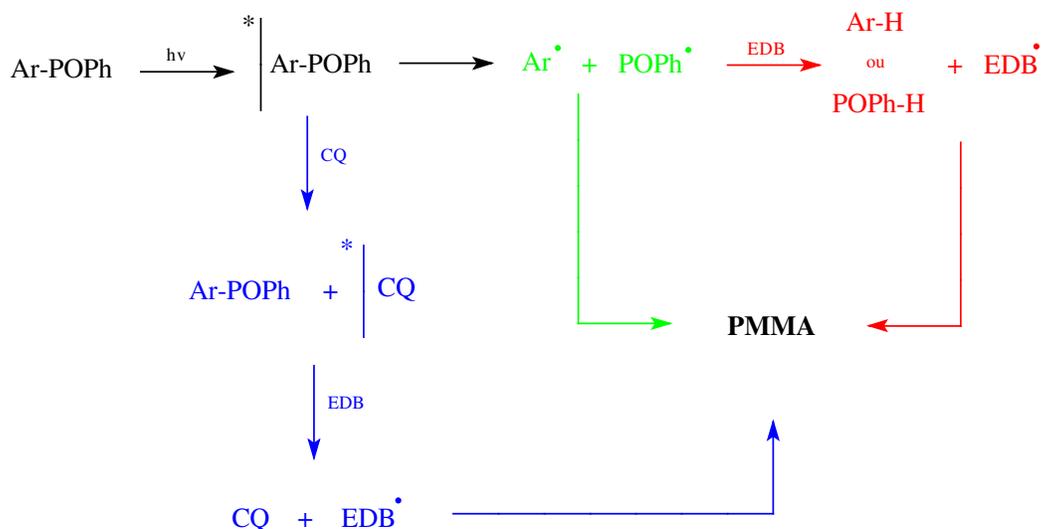


Figura 27: Principais reações dos fotoiniciadores acilfosfínicos durante a fotopolimerização.

A partir da sugestão de transferência de energia entre os fotoiniciadores foram realizados experimentos de supressão de fluorescência, a fim de se obter evidências experimentais da ocorrência destas reações.

4.3. Estudos Fotofísicos: Supressão de Fluorescência

Experimentos de supressão da fluorescência dos fotoiniciadores acilfosfínicos por canforquinona foram realizados usando a formulação de Stern-Volmer. A emissão de fluorescência de MAPO em presença de CQ é apresentada na Figura 28. A amostra foi excitada em 380 nm e sua emissão medida em 430 nm.

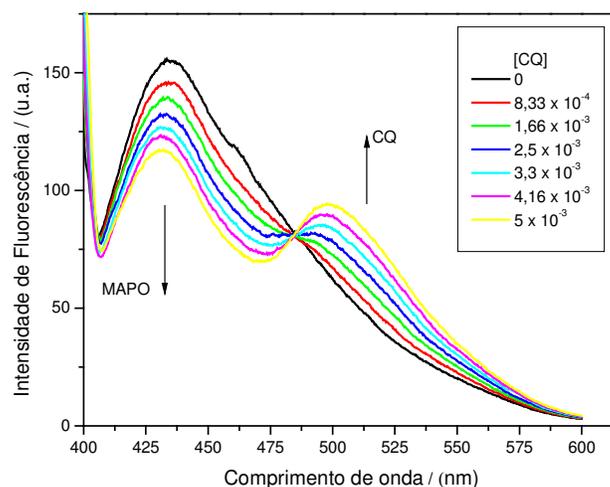


Figura 28: Espectros de emissão de fluorescência de MAPO em presença de concentrações variáveis de CQ.

A partir das intensidades medidas nos máximos de emissão foram construídos os gráficos de Stern-Volmer, que correspondem à relação entre a emissão inicial dividida pela emissão na presença de canforquinona, em função da concentração de canforquinona.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_c [Q] \quad (33)$$

sendo, I_0 , a emissão inicial, I , a emissão na presença do supressor, K_c , a constante de supressão de Stern-Volmer e $[Q]$, a concentração de supressor.

A Figura 29, apresenta o gráfico de Stern-Volmer para o sistema MAPO/CQ.

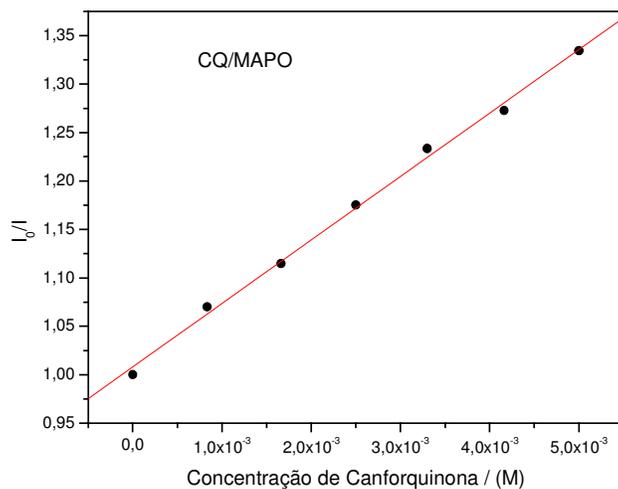


Figura 29: Gráfico de Stern-Volmer para o sistema MAPO/CQ.

A pendente da reta do gráfico fornece a constante de Stern-Volmer, que no caso MAPO/CQ foi de $65,5 \text{ M}^{-1}$.

De modo análogo, a emissão e a constante de Stern-Volmer foram determinados para o sistema BAPO/CQ. A emissão de fluorescência de BAPO em presença de CQ é apresentada na Figura 30. A amostra foi excitada em 370 nm e a emissão foi medida em 465 nm.

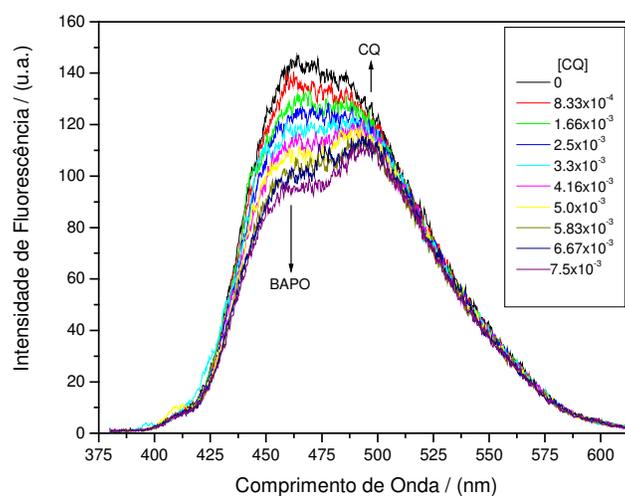


Figura 30: Espectros de emissão de fluorescência de BAPO em presença de concentrações variáveis de CQ.

A Figura 31 apresenta o gráfico de Stern-Volmer para o sistema BAPO/CQ.

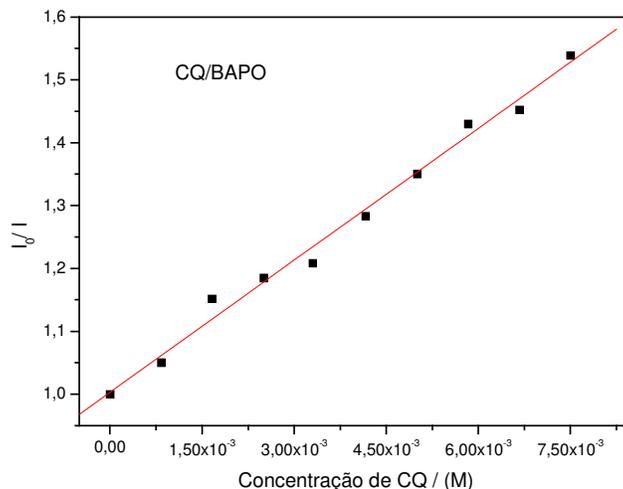


Figura 31: Gráfico de Stern-Volmer para o sistema BAPO/CQ.

A constante de Stern-Volmer para o sistema BAPO/CQ foi de 70 M^{-1} . Em conjunto aos experimentos de supressão estática, realizaram-se experimentos de medida de tempo de vida de fluorescência usando um sistema de Single Photon Counting. A medida foi realizada com o BAPO. Devido à baixa emissão do MAPO, o tempo de vida do estado singlete não pode ser determinado por esta técnica.

Para o BAPO obteve-se um tempo de vida do estado singlete de 0,34 ns. Com o tempo de vida de singlete e a constante de Stern-Volmer pode-se calcular a constante de supressão para o sistema BAPO/CQ.

$$k_q = \frac{K_c}{\tau_0} \quad (34)$$

sendo k_q , a constante de supressão, K_c , a constante de Stern-Volmer e τ_0 , o tempo de vida do estado singlete da molécula suprimida.

Para o BAPO a constante de supressão foi de $2,1 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta constante é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a constante difusional e sugere um mecanismo de transferência de energia do tipo Förster, o que é possível devido à sobreposição espectral na região de UV-Vis entre doador e aceptor.

Pode-se inferir uma situação similar para o caso de MAPO/CQ.

5. Conclusão

A partir do estudo espectroscópico na região de UV-Vis determinaram-se os coeficientes de extinção molar dos fotoiniciadores utilizados neste trabalho, obtendo-se valores indicativos de transições proibidas do tipo $n \rightarrow \pi^*$.

As velocidades de fotopolimerização e os rendimentos quânticos de polimerização de MMA usando os iniciadores CQ, MAPO e BAPO foram determinados para avaliar possíveis efeitos sinérgicos, antagônicos e a eficiência dos processos. Os resultados indicam que ao misturar-se fotoiniciadores acilfosfínicos e canforquinona, o rendimento quântico de polimerização, e portanto a eficiência, diminui, o que é classificado como um efeito antagônico.

É importante lembrar que a velocidade de polimerização quando se usam misturas pode ser próxima das acilfosfinas (que foram mais eficientes e rápidas), mas não necessariamente as misturas terão um melhor aproveitamento dos fótons incididos, diminuindo assim a eficiência, e conseqüentemente o rendimento quântico de polimerização.

Também foi comprovado que a presença do co-iniciador EDB junto com as acilfosfinas não afeta a velocidade de polimerização, nem o rendimento quântico. Isto descarta um possível mecanismo adicional nos sistemas das misturas MAPO/CQ/EDB e BAPO/CQ/EDB.

Nos estudos de supressão de fluorescência, as constantes de Stern-Volmer das acilfosfinas suprimidas por CQ foram próximas e a constante de supressão calculada para o BAPO sugere um mecanismo de transferência de energia do tipo Förster.

6. Referências Bibliográficas

¹ Rohatgi-Mukherjee, K. K.; *Fundamentals of photochemistry*, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, 1986.

² Roberts, R.; Ouellette, R.P.; Muradaz, M.M.; Cozzens, R.F.; Cheremisinoff, P.N.; *Applications of photochemistry*, Technomic Publishing Co., Lancaster, 1984.

³ Gilbert A., Baggot J.; *Essencial of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, 1991.

⁴ Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum, 1999.

⁵ Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1978.

⁶ Stevens, M. R.; *Polymer Chemistry*. Oxford University Press, 1999.

⁷ Coutinho, F. M. B.; Oliveira, C. M. F.; *Reações de polimerização em cadeia*. Editora Interciência, 2006.

⁸ Neumann, M. G., Rodrigues, M. R., *Fotopolimerização: Princípios e métodos*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, 276-286, 2003.

⁹ Guimarrães, P.I.C.; *Estudo da influência dos iniciadores na polimerização da 2-fenil-2-oxazolona*. *Polímeros*, 10, 224-229, 2000.

¹⁰ Billmeyer, F. W.; *Textbook of polymer science*, 3 ed., John Wiley & Sons, 1984.

¹¹ Encinas, M. V., Lissi E. A.; *Photoinitiators for free radical polymerization*. In: Rabek, J. F.; ed. *Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Boca Raton, v. 4, 1991.

¹² Peiffer, R.W.; *Applications of photopolymer technology*. In: Scranton, A. B., et al.; ed. *Photopolymerization: fundamentals and application* American Chemical Society Symposium Series 637, 1997.

¹³ Fouassier, J. P., Allonas, X., Burget, D.; *Photopolymerization reactions under visible light: principle, methods and examples of applications*. *Progress in Organic Coatings*, 47, 16-36, 2003.

¹⁴ Rutsch, W.; Dietliker, K.; Leppard, D.; Köhler, M.; Misev, L.; Kolczak, U.; Rist, G.; *Recent developments in photoinitiators*. *Progress in Organic Coatings*, 27, 227-239, 1996.

¹⁵ Gehlen, M.H.; Buchviser, S.F.; Rodrigues, M.R.; Neumann, M.G.; *Fotoiniciação de polimerização vinílica*. *Química Nova*, 21, 794-801, 1998.

- ¹⁶ Decker, C.; Zahouily, K.; Decker, D.; Nguyen, T.; Viet, T. *Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization*. *Polymer*, 42, 7551-7560, 2001.
- ¹⁷ Allen, N. S.; *Developments in polymer photochemistry-3*. Manchester: Applied Science Publishers, 1982. [The Developments Series, n. 3].
- ¹⁸ Allen, N. S. *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanism and properties*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 100, 101-107, 1996.
- ¹⁹ Chae, K.H., Sun, G.J.; *Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resins composites*. *Polymer*, 41, 6205-6212, 2000.
- ²⁰ Kucybala, Z.; Pietrzak, M.; Paczkowski, J.; Linden, L.-Å.; Rabek, J.F.; *Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic formulations*. *Polymer*, 37, 4585-4591, 1996.
- ²¹ Jakubiak, J.; Allonas, X.; Fouassier, J.P.; Sionkowska, A.; Linden, L.-Å.; Rabek, J.F.; *Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization*. *Polymer*, 44, 5219-5226, 2003.

- ²² Park, Y.J., Chae, K.H., Rawls, H.R.; *Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins*. Dental Materials, 15, 120-127, 1999.
- ²³ Chen, Y.-C.; Ferracane, J.L.; Prahl, S.A.; *Quantum yield of conversion of the photoinitiator Camphorquinone*. Dental Materials, 23, 655-664, 2007.
- ²⁴ Neumann, M.G. Miranda, W.G.; Schmitt, C.C.; Rueggeber, F.A.; Correa, I.C.; *Molar extinction coefficients and photon absorption efficiency of dental photoinitiator and light curing units*. Journal of Dentistry, 33, 525-532, 2005.
- ²⁵ Allen, N.S.; Edge, M.; Sethi, S.; Catalina, F.; Corrales, T.; Green, A.; *Photochemistry and photo-induced co-synergistic polymerization activities of novel N,N,-dimethylbenzoates and benzamides*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 137, 169-176, 2000.
- ²⁶ Neumann, M.G.; Schmitt, C.C.; Chimelo, G.; Correa, I.C.; *The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units*. Dental Materials, 22, 576-584, 2006.
- ²⁷ Arsu, N.; Aydin, M.; *The effect of amines on the polymerization of methyl methacrylate*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 266, 70-74, 1999.
- ²⁸ Mateo, J.L.; Bosch, P.; Lozano, A.E.; *Reactivity of radicals derived from dimethylanilines in acrylic photopolymerization*. Macromolecules, 27, 7794-7799, 1994.

- ²⁹ Macarie, L.; Petrean, A.; Ilia, G.; Iliescu, S.; Popa, A.; Abadie, M.J.M.; *Photopolymerizable systems containing organophosphorus compounds as photoinitiators*. Journal of Polymer Research, 12, 331-337, 2005.
- ³⁰ Rabek, J. F.; *Experimental methods in photochemistry and photophysics, Part 2*, John Wiley & Sons, 1982.
- ³¹ Tsai, L.; Charney, E.; *The triplets states of α -dicarbonyls, camphorquinone*. The Journal of Physical Chemistry, 73, 2462-2463, 1969.
- ³² Cook, W.D.; *Spectral distributions of dental photopolymerizations sources*. Journal of Dental Research, 61, 1436-1438, 1982.
- ³³ Braden, M.; *Some aspects of the chemistry and physics of dental resins*. Advances in Dental Research, 2, 93-97, 1988.
- ³⁴ Sluggett, G.W.; McGarry, P.F.; Koptuyg, I.G.; Turro, N.J.; *Laser flash photolysis and time-resolved ESR study of phosphinoyl radical structure and reactivity*. Journal of American Chemical Society, 118, 7367-7372, 1996.
- ³⁵ Jockusch, S.; Turro, N.J.; *Phosphinoyl radicals: Structure and reactivity. A laser flash photolysis and time-resolved ESR investigation*. Journal of American Chemical Society, 120, 11773-11777, 1998.

“ A ignorância tem cura, a estupidez não.”

Immanuel Kant.