

## Capítulo 3

### *Polimerização Fotoiniciada*

#### 3.1. Introdução

Segundo Phillips (1984), os processos de fotopolimerização podem ser divididos em duas grandes classes: a primeira classe se refere à formação de ligações cruzadas entre polímeros através da ativação fotoquímica dos grupos cromóforos (grupos funcionais) presentes nas cadeias poliméricas (“*photocross-linking*”); a segunda classe de processos de fotopolimerização se refere às reações de polimerização de monômeros insaturados iniciada fotoquimicamente.

De acordo com Rabek (1987) a formação de ligações cruzadas pode ocorrer segundo as seguintes reações:

- Absorção de radiação UV pelos polímeros e formação de macroradicais que reagem entre si formando as ligações cruzadas;
- Formação de ligações cruzadas iniciadas por um radical livre produzido a partir da fotodecomposição de um fotoiniciador;
- Formação de ligações cruzadas através de um grupo funcional fotosensível ligado à macromolécula;
- Formação de ligações cruzadas resultante da interação do grupo doador de elétrons e do aceitador de elétrons ligados à macromolécula. Nesta reação forma-se sob irradiação um complexo doador-aceitador excitado, no qual ocorre uma transferência de hidrogênio resultando na formação de ligações cruzadas através dos radicais livres formados;
- Formação de ligações cruzadas através da fotoiniciação catiônica.

A formação de ligações cruzadas apresenta uma grande variedade de aplicações, como por exemplo, a produção de foto-resistores, tratamento de superfícies, manufatura de placas de impressão, chapas de circuito impresso e integrado, etc.

As reações de fotopolimerização de monômeros insaturados são iniciadas por radicais livres formados a partir da fotodissociação de um iniciador sensível a radiação ultravioleta ou visível. Estes radicais livres podem ser gerados por intermédio de um sensibilizador (“*sensitizer*”), que absorve a radiação incidente e atinge seu estado excitado. A partir deste estado o sensibilizador transfere sua energia para um outro componente que irá gerar os radicais primários. Industrialmente emprega-se tais processos para polimerização rápida de superfícies e de tintas para impressão, processos de cura, também conhecidos como: “*UV curing*”.

Segundo Teixeira (2003), os primeiros processos industriais de cura fotoquímica de superfícies foram desenvolvidos no início da década de 60. Nestes processos eram empregadas resinas de poliéster insaturado junto com estireno e um fotoiniciador (cloreto de sulfonila e éter de benzoína). No entanto, estes processos tinham baixo rendimento devido às baixas taxas de reação. Na década de 70 novos processos foram desenvolvidos, nos quais empregavam-se monômeros de acrilato. Estes processos apresentam grande flexibilidade em relação ao tipo de fotoiniciador empregado e, conseqüentemente, produtos com distintas características finais são obtidos. Ainda hoje, estes processos são os mais utilizados. Entre os acrilatos, os metacrilatos são os mais utilizados, pois seus polímeros apresentam ótimas características físicas e químicas. O processo convencional de cura rápida de superfícies é um dos métodos mais importantes para produção de peças acrílicas de alta qualidade, como por exemplo, “*Plexiglas*”, “*Perspex*” ou “*Vedril*” (Stickler, 1992). A produção do aditivo empregado no processo final de conformação de peças com estes materiais, é o objetivo principal do presente trabalho.

A seguir apresenta-se, de forma sucinta, o mecanismo cinético de polimerização por radicais livres fotoquimicamente induzida.

### 3.2. Polimerização de monômeros insaturados iniciada fotoquimicamente

Na polimerização por radicais livres produzidos fotoquimicamente existem quatro etapas cinéticas principais, a saber: (a) produção fotoquímica dos radicais iniciais, (b) iniciação das cadeias poliméricas, (c) propagação (crescimento das cadeias poliméricas) e (d) terminação das cadeias poliméricas em crescimento.

De acordo com Braun (1991), as reações fotoquímicas de primeira e segunda ordem são também mecanismos importantes de desativação do estado excitado da molécula. Assim, uma molécula de fotoiniciador após absorver radiação pode gerar radicais e íons através da dissociação homolítica e heterolítica da molécula excitada. A etapa de produção fotoquímica dos radicais iniciais pode ser representada pela Equação 3.1, em que o fotoiniciador,  $I$ , absorve radiação e gera  $a$  radicais livres  $E^\bullet$ .



O coeficiente estequiométrico,  $a$ , depende do fotoiniciador em questão, podendo assumir valores de um ou dois de acordo com a reatividade dos radicais formados e de suas reações paralelas.

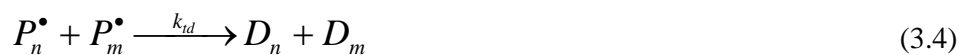
Na etapa (b) de iniciação das cadeias poliméricas, os radicais formados na etapa fotoquímica reagem com o monômero,  $M$ , formando os radicais primários  $P_1^\bullet$ .



Os radicais primários reagem sucessivamente com outras moléculas de monômero segundo a reação de propagação, responsável pelo crescimento das cadeias poliméricas,  $P_n^\bullet$ .



Na etapa (d) as cadeias poliméricas param seu crescimento devido a uma das possíveis reações de terminação. Três diferentes tipos de reação envolvem a terminação dos macrorradicais: o desproporcionamento, a combinação e a transferência de cadeia. O desproporcionamento de dois centros de radicais de duas macromoléculas envolve a reação de transferência de hidrogênio (Equação 3.4), gerando dois polímeros “mortos”,  $D_n$  e  $D_m$  (“*dead polymer*”). A combinação de duas cadeias poliméricas em crescimento gera uma única cadeia polimérica, a qual não possui um centro de radical (Equação 3.5). As reações de transferência de cadeia ocorrem quando um átomo de hidrogênio do centro de radical de um polímero em crescimento se transfere para uma molécula pequena presente no meio ou para uma cadeia polimérica desativada (sem centros de radical) (Equação 3.6 (a) e (b)). As reações de transferência de cadeia não alteram o número de radicais totais presentes no sistema. Quando esta transferência é feita para uma molécula pequena, o radical polimérico formado é de menor tamanho, isto pode afetar a taxa de terminação bimolecular se estas reações forem controladas por difusão. No caso em que a transferência é feita para uma cadeia polimérica desativada, ocorre a formação de ramificações. Normalmente as reações de transferência de cadeia para cadeias poliméricas desativadas só são importantes para altas conversões de monômero (Hamilec e Tobita, 1992).



Nas representações das equações cinéticas, as constantes cinéticas de reação são consideradas independentes do tamanho dos radicais poliméricos.

### 3.2.1. Distribuição de massas moleculares (MWD)

De acordo com os diferentes mecanismos cinéticos das reações de polimerização, o tipo de reator empregado, o monômero utilizado e outras variáveis do processo, polímeros de diferentes massas moleculares serão produzidos. A Figura 3.1 exemplifica uma distribuição de massas moleculares para a polimerização fotoinduzida do metacrilato de metila, onde  $X_i$  é fração de polímeros com massa molecular  $M_w$ . Esta distribuição de massas moleculares foi obtida experimentalmente empregando-se o primeiro sistema experimental que será detalhado mais adiante no texto.

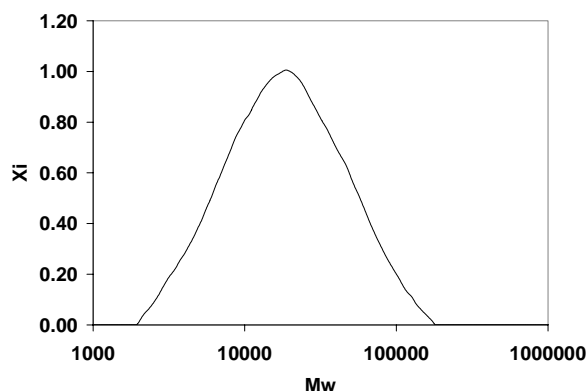


Figura 3.1: Distribuição de massas moleculares do PMMA produzido através da polimerização fotoinduzida do metacrilato de metila.

Esta distribuição pode ser caracterizada em termos de médias. De acordo com Wittcoff (1996), existem duas médias de grande importância que caracterizam essa distribuição: a massa molecular numérica média  $\overline{M}_n$  e a massa molecular mássica média  $\overline{M}_w$ . Os possíveis valores de massa molecular para uma dada cadeia polimérica,  $M_w$ , são múltiplos da massa molecular do monômero  $M_0$ . Logo apenas valores discretos de  $M_w$  são possíveis e a distribuição de massas moleculares não é uma função contínua de  $M_w$ . Valores de  $M_w$  consistem em um conjunto de números com valores discretos denotados  $M_i$ . Assumindo que  $n_i$  é o número de cadeias poliméricas com massa molecular  $M_i$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ), a massa total do polímero é:

$$\sum_{i=1}^n n_i M_i \quad (3.7)$$

A massa molecular numérica média  $\overline{M}_n$  é dada pela relação entre a massa total do polímero e o número de cadeias poliméricas.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i M_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (3.8)$$

Assumindo-se que  $w_i$  é a massa (g) total de uma cadeia polimérica de massa molecular  $M_i$ , a massa molecular mássica média pode ser calculada pela Equação 3.9.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (3.9)$$

Como  $w_i$  é por definição igual a  $n_i M_i$ , a Equação 3.9 pode ser escrita da seguinte formas:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n n_i M_i} \quad (3.10)$$

Outro importante parâmetro que caracteriza a distribuição de massas moleculares é a polidispersidade. Esta é definida como a relação entre  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$ .

$$P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (3.11)$$

A massa molecular mássica média,  $\overline{M}_w$ , é maior que a massa molecular numérica média,  $\overline{M}_n$ . Se todas as macromoléculas têm massa molecular igual a  $M_w$ ,  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$  são iguais e a polidispersidade,  $P$  é igual a 1. A polidispersidade é maior para as distribuições mais dispersas.

### 3.3.Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores são normalmente moléculas orgânicas de baixa massa molecular que absorvem radiação de comprimento de onda definido e geram fotoprodutos altamente reativos. De acordo com Cunningham (1994), as pesquisas de interesse industrial das últimas décadas levaram ao desenvolvimento de uma grande quantidade de fotoiniciadores que absorvem radiação na faixa que inclui a radiação UV até a visível.

A maioria dos fotoiniciadores utilizados industrialmente na polimerização por radical livre apresentam uma característica em comum, que é o grupo carbonilo, responsável pela absorção de radiação, pela estabilidade térmica e pela alta reatividade fotoquímica (Teixeira, 2003). A boa reatividade fotoquímica destes fotoiniciadores se deve a eficiência de transição entre o primeiro estado excitado da molécula ( $S_1$ ) e o estado excitado tripleto. Como o tempo de meia vida do estado tripleto é mais longo que o do estado singleto, as reações ocorrem a partir do estado tripleto de mais baixa energia.

Os compostos que apresentam o grupo carbonilo têm em sua estrutura o átomo de oxigênio ligado ao de carbono. Este átomo possui dois elétrons em cada orbital não ligante  $n$  e um elétron que participa da ligação  $\pi$  juntamente com o átomo de carbono. Quando um fóton é absorvido o grupo carbonilo se excita, assim os elétrons localizados nos orbitais  $\pi$  e  $n$  podem ser promovidos para o orbital  $\pi^*$ . A Figura 3.2 apresenta como exemplo a distribuição dos elétrons nos orbitais para os possíveis estados da molécula de benzofenona.

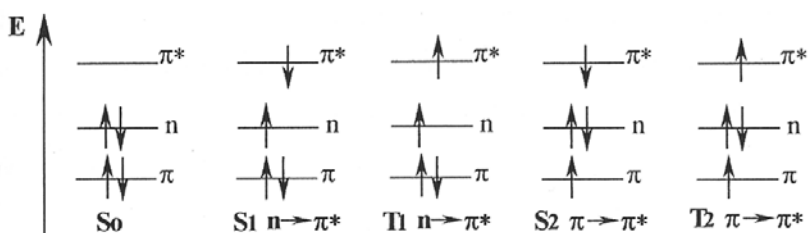


Figura 3.2: Representação esquemática das configurações eletrônicas dos orbitais da molécula de benzofenona em diferentes estados.

Para a molécula de benzofenona a transição de um elétron do orbital  $n$  para o  $\pi^*$  leva à redução da densidade eletrônica do átomo de oxigênio. Assim, o grupo carbonilo apresenta um comportamento de di-radical (Teixeira, 2003). Já a transição de um elétron de um orbital  $\pi$  para o orbital  $\pi^*$  aumenta a densidade eletrônica do átomo de oxigênio e conseqüentemente a polaridade do grupo carbonilo. A transição do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  aumenta a eficiência de conversão intersistemas do estado  $S_1$  para o estado  $T_1$ , pois a diferença de energia entre estes dois estados após a absorção do fóton é mais baixa do que no caso da transição do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Além disso, devido à disposição espacial dos orbitais  $n$  e  $\pi^*$  em planos perpendiculares, a probabilidade de a molécula voltar ao estado fundamental ( $S_0$ ) a partir do estado singlete ( $S_1$ ) é baixa, isto garante um tempo de meia vida maior para o estado  $S_1$  favorecendo a conversão intersistemas para o estado  $T_1$ , a partir do qual a reação fotoquímica ocorre.

As reações fotoquímicas de geração de radicais livres ocorrem normalmente a partir do estado tripleto das cetonas aromáticas. Dependendo do mecanismo envolvido na geração destes radicais as reações destes fotoiniciadores podem ser divididas em duas classes: reações de abstração de hidrogênio e reação de dissociação intramolecular da ligação química do átomo de carbono  $\alpha$ .

Nas reações de abstração de hidrogênio, as cetonas sofrem uma fotoredução através da reação bimolecular com um co-iniciador presente no meio reacional. Os co-iniciadores são moléculas doadoras de hidrogênio, como por exemplo, álcoois, éter, aminas, tiol e fenol, que não absorvem radiação, mas estão envolvidas na geração dos radicais. Outro processo



importante de abstração de hidrogênio é conhecido como reação Norrish do tipo II. Esta reação pode ocorrer tanto com cetonas alifáticas como para cetonas aromáticas. A abstração de hidrogênio do carbono  $\gamma$  do grupo carbonilo gera um di-radical intermediário instável. Desta forma, ocorre a cisão da ligação  $\alpha$ - $\beta$  carbono-carbono formando uma olefina e um enol, o último se tautomeriza em uma cetona mais estável. Para as cetonas alifáticas esta reação pode ocorrer a partir do estado singleto ou tripleto, já para as cetonas aromáticas ela ocorre do estado tripleto. Alguns exemplos de fotoiniciadores que sofrem este tipo de reação são: benzofenona, benzil, fluorenona, tioxantona e antraquinona.

As reações de dissociação intramolecular da ligação química do átomo de carbono  $\alpha$  são também conhecidas como reações Norrish do tipo I. Nestas reações os orbitais  $n$  (do grupo carbonilo) e  $\sigma$  (da ligação carbono-carbono) dos fotoiniciadores estão praticamente sobrepostos. Após a absorção de radiação pela molécula ocorre a transição de um elétron do orbital  $n$  para o orbital  $\pi^*$ , isto enfraquece a ligação entre o grupo carbonilo e o carbono  $\alpha$  favorecendo a ruptura desta ligação (Turro, 1982). Nos processo de polimerização fotoinduzida, os fotoiniciadores mais utilizados são: a benzoína e seus derivados.

Devido ao interesse industrial no desenvolvimento de novos fotoiniciadores com aplicações práticas um grande número de fotoiniciadores está disponível no mercado. No presente trabalho a benzoína foi escolhida como fotoiniciador para polimerização fotoinduzida do MMA, pois este é um dos compostos mais pesquisado e utilizado na polimerização fotoinduzida, e cujos mecanismos de fotólise estão bastante difundidos na literatura e seus parâmetros cinéticos estão disponíveis. Além disso, este composto apresenta uma boa absorção na região do ultravioleta e como no presente trabalho as fontes radiação utilizadas emitem nesta região, este fato foi determinante para a escolha da benzoína como fotoiniciador.

