UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**ESTUDO DE POLIMERIZAÇÃO FOTOINICIADA POR
CORANTES EM DIFERENTES MEIOS**

Beatriz Eleutério Goi

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos, 2006

**Aos meus pais *Antônio Carlos* e *Clara* que não mediram esforços
para que essa etapa se concretizasse, sempre encorajando-me para
os novos desafios da vida.**

A eles, toda gratidão, admiração, amor e respeito eterno.

À minha irmã Marina e à minha querida sobrinha Victória

Que tanta alegria trazem a minha vida.

*Ao Marcelo,
pelo amor, incentivo,
compreensão e felicidade
em todos esses anos.*

*Por todos os momentos que vivemos juntos
e que foram de grande aprendizado para mim.*

Agradecimentos

- Ao **Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann**, pela orientação, apoio e dedicação a este trabalho.
- À Dra. Carla C. S. Cavaleiro pela amizade e colaboração no trabalho desenvolvido.
- Aos amigos do Grupo de Fotoquímica do Instituto de Química de São Carlos , pela amizade e agradável convivência.
- Aos funcionários da biblioteca do IQSC e do CAQI, em especial a Silvana pela obtenção dos espectros de RMN.
- À Márcia Dib pelo auxílio nos experimentos de GPC e pela amizade.
- À Alessandra Poli pela amizade e auxílio nos experimentos.
- À espanhola Maria Jesus Garcia pela excelente receptividade e sincera amizade
- A todos os amigos do Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros de Madri.
- Aos professores do grupo de Fotoquímica do Instituto de Ciencia y Tecnologia de Polimeros, pela orientação e amizade durante o estágio.
- À Janaína Cerminaro que me auxílio nos primeiros dias no Grupo de Fotoquímica do IQSC.
- À **Mônica Vianna**, pela amizade sincera, pelo apoio e excelente convivência durante esses oito anos.
- A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.
- À Fundação de Ampara à Pesquisa do Estado de São Paulo – **FAPESP** – pela bolsa concedida e ao IQSC pela oportunidade de trabalho.

"Quando você acha que sabe todas as respostas, vem a vida e muda todas as perguntas."

*"Além do pão, o trabalho. Além do trabalho, a ação.
E, quando tudo mais faltasse, um segredo:
O de buscar no interior de si mesmo a resposta
E a força para encontrar a saída."*

Mahatma Gandhi

"É disso que é feito o para sempre:
de um dia depois do outro."

*"A coisa mais importante que você possui hoje, é o dia de hoje.
O dia de hoje, mesmo que esteja espremido entre o ontem e o amanhã, deve
merecer total prioridade.
Só hoje você pode ser feliz...
O amanhã ainda não chegou e já é muito tarde para ter sido feliz ontem.
A maior parte das nossas dores é fruto dos restos de ontem ou dos medos do
amanhã.
Viva o dia de hoje com sabedoria...
Decida como irá alimentar os seus minutos, o seu trabalho, o seu
descanso...
Faça tudo o que seja possível para que o dia de hoje seja seu, já que ele
lhe foi dado tão generosamente.
Respeite-o de tal maneira que, quando for dormir, você possa dizer: hoje eu
fui capaz de viver e amar...
Hoje fui feliz!
Sorria, mas não se esconda atrás deste sorriso. Mostre aquilo que você é,
sem medo.
Existem pessoas que sonham. Viva. Tente. Felicidade é o resultado dessa
tentativa.
Ame acima de tudo. Ame a tudo e a todos. Deles depende a felicidade
completa.
Procure o que há de bom em tudo e em todos. Não faça dos defeitos uma
distância, e sim uma aproximação.
Aceite. A vida, as pessoas..Faça delas a sua razão de viver.
Entenda os que pensam diferentemente de você. Não os reprove.
Olhe à sua volta, quantos amigos. Você já tornou alguém feliz? Ou fez
alguém sofrer com o seu egoísmo?
Não corra. Para que tanta pressa? Corra apenas para dentro de você.
Sonhe, mas não transforme esse sonho em fuga. Acredite! Espere! Sempre deve
haver uma esperança. Sempre brilhará uma estrela.
Chore! Lute! Faça aquilo que você gosta. Sinta o que há dentro de você.
Ouse. Escute o que as pessoas têm a lhe dizer. É importante.
Faça dos obstáculos degraus para aquilo que você acha supremo. Mas não
esqueça daqueles que não conseguiram subir a escada da vida.
Descubra aquilo de bom dentro de você. Procure acima de tudo ser gente. Eu
também vou tentar.
Ei, você! Não vá embora. Eu preciso lhe dizer que você pode e deve ser
feliz.
Porque você existe!"*

Charles Chaplin

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Polímeros	1
1.2. Polimerização Fotoiniciada	4
1.3. Cinética de Polimerização	5
1.4. Polimerização em bloco	7
1.5. Conceitos Básicos de Fotoquímica	11
1.5.1. Estados excitados eletronicamente	11
1.5.2. Supressão de fluorescência	14
1.5.3. Fotoiniciação por Corantes	19
1.6. Transporte de Solventes através de Sistemas Entrecruzados	24
1.6.1. Parâmetros de Inchamento	26
1.6.2. Mecanismo de Transporte	27
1.7. Hidrótipos	28
1.7.1. Obtenção de polieletrólitos por polimerização fotoiniciada por corantes	29
2. OBJETIVOS	31
3. PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1. Reagentes utilizados	32
3.2. Purificação de Reagentes	34
3.3. Procedimento para retirar o inibidor do monômero metacrilato de metila (MMA)	34
3.4. Equipamentos Utilizados	35

3.5.	Técnicas Instrumentais	36
3.6.	Procedimentos Experimentais	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
PARTE I	Polimerização do monômero Metacrilato de Metila (MMA) fotoiniciada pelo corante Vermelho Neutro (VN) na presença dos co-iniciadores Trietilamina (TEA) e 4-Anisidina.	58
I.4.1.	Estudo das Reações Elementares	58
I.4.1.1.	Interações no Estado Fundamental	58
I.4.1.2.	Interações no Estado Excitado	60
I.4.2.	Cinética de Polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / Trietilamina	67
I.4.2.1.	Efeito da concentração de co-iniciador	71
I.4.2.2.	Efeito do oxigênio	73
I.4.2.3.	Mecanismo de Polimerização	75
I.4.3.	Interações no Estado Excitado	79
I.4.4.	Cinética de Polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / 4-Anisidina	85
I.4.4.1.	Mecanismo de Polimerização	90
I.4.5.	Determinação do Rendimento Quântico de Polimerização para os Sistemas MMA / NR / TEA e MMA / NR / 4-anisidina	93
PARTE II	Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Multifuncionais	97
II.4.1.	Estudo das Reações de Polimerização por Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (Foto-DSC)	97
II.4.2.	Resultados do Acompanhamento das Reações de Polimerização por RT-FTIR	110
II.4.3.	Relação entre as Velocidades de Polimerização e os Coeficientes de Inchamento para os Copolímeros Obtidos por Fotoiniciação	125

PARTE III	Copolimerização do Estirenosulfonato de Sódio com os Monômeros Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA) Fotoiniciada por Safranina em Meio Hidrotrópico	140
III.4.1.	Caracterização dos Agregados de Estirenosulfonato de Sódio (ESS)	140
III.4.2.	Determinação da MHC (Concentração Hidrotrópica Mínima) do Estirenosulfonato de Sódio (ESS)	141
III.4.3.	Avaliação do Tamanho do Agregado de Estirenosulfonato de Sódio (ESS) na presença dos Monômeros Acrílicos Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA) por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	143
III.4.4.	Copolimerização de ESS / MMA e ESS / HEMA Fotoiniciada por Safranina	145
III.4.5.	Espectros de RMN- ¹ H dos Copolímeros ESS / MMA e ESS / HEMA	149
III.4.6.	Espectros de Emissão de Fluorescência dos Polieletrólitos	153
5.	CONCLUSÕES	156
5.1.	Polimerização do monômero Metacrilato de Metila (MMA) fotoiniciada pelo corante Vermelho Neutro (VN) na presença dos co-iniciadores Trietilamina (TEA) e 4-Anisidina	156
5.2.	Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Multifuncionais	157
5.3.	Copolimerização do Estirenosulfonato de Sódio com os Monômeros Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA) Fotoiniciada por Safranina em Meio Hidrotrópico	159
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fluxograma representando a classificação dos polímeros.	1
Figura 2 –	Representação de cadeias macromoleculares (a) Cadeia linear (b) Cadeia com ramificações (c) Cadeia reticulada.	4
Figura 3 –	Tipos de mecanismos de terminação: <i>difusão</i> e <i>difusão por reação</i> .	9
Figura 4 –	Diagrama de Jablonski.	14
Figura 5 –	Representação dos possíveis mecanismos de supressão entre um fluoróforo (F) e um supressor (Q).	18
Figura 6 –	Esquema reacional para polimerização fotoiniciada de um sistema contendo corante e co-iniciador.	20
Figura 7 –	Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.	37
Figura 8 –	Esquema do equipamento usado no sistema de fotólise por pulso de laser.	37
Figura 9 –	Esquema simplificado de um equipamento convencional de contagens de fótons. A passagem C implica na atuação de um conversor analógico-digital que converte a resposta em Volts / Tempo em Número de contagens / Número de canais que correspondem a um determinado intervalo de tempo.	41
Figura 10 –	Esquema do sistema de fotodilatometria. (A) fonte de tensão da lâmpada; (B) lâmpada de mercúrio/xenônio, Oriel (Hg/Xe 200 W); (C) filtro de infravermelho; (D) lente focalizadora; (E) suporte para filtro de corte, filtro de banda ou monocromador; (F) dilatômetro em banho termostatizado; (G) agitador magnético; (H) catetômetro 40 cm, Eberbach corporation; (I) banho termostatizado, Polyscience.	47
Figura 11 –	Sistema de fotocalorimetria utilizado a) Sistema Hanovia e b) Sistema Macam – Flexicure.	53
Figura 12 –	Esquema do acoplamento do espectrômetro de Infravermelho com o sistema Macam – Flexicure.	55
Figura 13 –	Sistema utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos.	55

Figura 14 –	Espectros de absorção do Vermelho Neutro em acetato de etila em diferentes pH.	59
Figura 15 –	Espectro de absorção do Vermelho Neutro na presença de 0,5 M de TEA.	60
Figura 16 –	Espectros de emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA (0 a 0,9 M).	61
Figura 17 –	Decaimentos de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila: (a) na ausência de TEA (b) em diferentes concentrações de TEA.	62
Figura 18 –	Gráficos de Stern-Volmer para as supressões estática e dinâmica do Vermelho Neutro por trietilamina.	63
Figura 19 –	Espectro de absorção do transiente do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila imediatamente após o pulso do laser (8 μ s).	65
Figura 20 –	Decaimentos de absorção dos transientes do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila, antes e após adições de TEA.	66
Figura 21 –	Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado triplete do Vermelho Neutro por TEA.	67
Figura 22 –	Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / TEA. [TEA] = 0,05 M (a) ; 0,10 M (b) ; 0,15 M (c) e 0,20 M (d) .	68
Figura 23 –	Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / TEA. [TEA] = 0,25 M (a) ; 0,30 M (b) ; 0,35 M (c) ; 0,40 M (d) e 0,50 M (e) .	69
Figura 24 –	Conversão de monômero na fotopolimerização de MMA na presença de Vermelho Neutro (iniciador) em várias concentrações de TEA.	70
Figura 25 –	Dependência da velocidade de polimerização do MMA com a concentração de TEA.	71

Figura 26 –	Dependência do tempo de indução (a) e da velocidade de polimerização (b) com a concentração de TEA.	74
Figura 27 –	Decaimento de absorção da espécie semirreduzida do Vermelho Neutro (350 nm) na ausência e presença de TEA.	75
Figura 28 –	Mecanismo proposto para a produção dos radicais livres fotoiniciadores do sistema VN / TEA.	76
Figura 29 –	Rendimentos dos radicais livres calculados (o) e velocidades de polimerização experimentais (■) para a polimerização fotoiniciada do MMA pelo sistema VN / TEA.	78
Figura 30 –	Espectros de emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado na ausência e presença de diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,015 M).	79
Figura 32 –	Decaimentos de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila em diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,012 M).	81
Figura 33 –	Gráfico de Stern-Volmer da razão dos tempos de vida médios para a supressão do Vermelho Neutro desprotonado em diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,012 M).	82
Figura 34 –	Decaimentos de absorção dos transientes do VN 4×10^{-5} M em acetato de etila, antes e após adições de 4-anisidina.	83
Figura 35 –	Constantes de decaimento do triplete desprotonado do Vermelho Neutro (VN) em acetato de etila em função da concentração de 4-anisidina.	84
Figura 36 –	Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / 4-anisidina. [4-anisidina] = 0,10 M (a); 0,20 M (b); 0,30 M (c); 0,40 M (d); 0,50 M (e) e 0,60 M (f).	86
Figura 37 –	Representação da concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema VN / 4-anisidina.	88
Figura 38 –	Representação da dependência da velocidade de fotopolimerização para as diferentes concentrações de co-iniciador (0,10 – 0,60 M).	89

Figura 39 –	Mecanismo para a produção de radicais livres fotoiniciadores no sistema VN / 4-anisidina.	91
Figura 40 –	Estruturas de ressonância para o cátion radical $A^{\bullet+}$ da 4-anisidina.	91
Figura 41 –	Reação entre o cátion radical ($A^{\bullet+}$) da 4-anisidina e o metanol.	92
Figura 42 –	Esquema da polimerização catiônica.	92
Figura 43 –	Espectros de absorção do Vermelho Neutro e do actinômetro (Fe^{3+}) considerando o filtro de corte para comprimentos de onda menores de 395 nm.	93
Figura 44 –	Fração da luz absorvida pelo actinômetro (Fe^{3+}) em função do comprimento de onda.	94
Figura 45 –	Curvas exotérmicas das polimerizações dos sistemas (a) 1sf5tea1, (b) 1sf5tea3, (c) 1sf5tea5 e (d) 1sfmtea1 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).	99
Figura 46 –	Curvas exotérmicas das polimerizações dos sistemas (a) 1sfmtea3, (b) 1sfmtea5, (c) 1sftea1, (d) 1sftea5, (e) 2sf5tea1 e (f) 2sf5tea3 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).	100
Figura 47 –	Curvas exotérmicas das polimerizações dos sistemas (a) 2sf5tea5, (b) 2sftea1, (c) 2sftea3, (d) 2sftea5, (e) edbsf1 e (f) edbsf2 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).	101
Figura 48 –	Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas (a) 1sf5tea1 e (b) 1sf5tea3.	102
Figura 49 –	Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas (a) 1sf5tea5, (b) 1sfmtea1, (c) 1sfmtea3 e (d) 1sfmtea5.	103
Figura 50 –	Velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão dos monômeros para os sistemas estudados.	104

- Figura 51** – Representação da reação de terminação controlada por difusão. Em (a) 105 os radicais estão fisicamente separados e incapazes de promover a terminação. Em (b) os radicais movem-se através da reação com monômeros ou ligações vinílicas pendentes. A reação de propagação é o resultado do movimento físico dos radicais.
- Figura 52** – Influência da intensidade de luz na velocidade de fotocopolimerização 108 dos monômeros (a) HEMA (50%) e PETA (50%) e (b) HEMA (80%) e PETA (20%).
- Figura 53** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 113 sistemas: (a) 2MeO-EDB2, 3MeO-EDB2 e 4MeO-EDB2 e (b) 2MeO-TEOHA2, 3MeO-TEOHA2 e 4MeO-TEOHA2.
- Figura 54** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 113 sistemas: (a) 3MeO-TEA2 e 4MeO-TEA2 e (b) 3OH-EDB2 e 4OH-EDB2.
- Figura 55** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 114 sistemas: (a) 3OH-TEOHA2 e 4OH-TEOHA2 (b) 3OH-TEA2 e 4OH-TEA2.
- Figura 56** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 114 sistemas: (a) 2MeO-EDB1, 3MeO-EDB1 e 4MeO-EDB1 (b) 2MeO-TEOHA1, 3MeO-TEOHA1 e 4MeO-TEOHA1.
- Figura 57** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 115 sistemas: (a) 2MeO-TEA1, 3MeO-TEA1 e 4MeO-TEA1 (b) 3OH-EDB1 e 4OH-EDB1.
- Figura 58** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 115 sistemas: (a) 3OH-TEOHA1 e 4OH-TEOHA1 (b) 3OH-TEA1 e 4OH-TEA1.
- Figura 59** – Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os 116 sistemas: (a) 2MeO-EDB e 3MeO-EDB (b) 2MeO-TEOHA, 3MeO-TEOHA e 4MeO-TEOHA.

Figura 60 –	Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2Me-TEA, 3MeO-TEA e 4MeO-TEA (b) 4OH-EDB.	116
Figura 61 –	Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 4OH-TEOHA (b) 4OH-TEA.	117
Figura 62 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (80%) e HDDMA (20%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.	121
Figura 63 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (80%) e HDDMA (20%) utilizando como co-iniciador: TEA.	121
Figura 64 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e HDDMA (50%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.	122
Figura 65 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e HDDMA (50%) utilizando como co-iniciador TEA.	122
Figura 66 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e DEGDMA (50%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.	123
Figura 67 –	Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e DEGDMA (50%) utilizando como co-iniciador TEA.	123
Figura 68 –	Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / EDB.	126
Figura 69 –	Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / TEOHA.	126

Figura 70 –	Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / TEA.	127
Figura 71 –	Representação de $\log (M / \text{Meq})$ <i>versus</i> $\log (t)$ para o processo de absorção de clorofórmio nos sistemas: (a) 2MeO-EDB, (b) 3MeO-EDB, (c) 4MeO-EDB, (d) 3MeO-TEOHA, (e) 4MeO-TEOHA e (f) 2MeO-TEA.	128
Figura 72 –	Representação de $\log (M / \text{Meq})$ <i>versus</i> $\log (t)$ para o processo de absorção de clorofórmio nos sistemas: (a) 3MeO-TEA, (b) 4MeO-TEA, (c) 3OH-EDB, (d) 4OH-EDB, (e) 3OH-TEOHA e (f) 3OH-TEA.	129
Figura 73 –	Representação de $\log (M / \text{Meq})$ <i>versus</i> $\log (t)$ para o processo de absorção de clorofórmio no sistema: (a) 4OH-TEA.	130
Figura 74 –	Representação de w_t / w_e <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando EDB como co-iniciador.	132
Figura 75 –	Representação de w_t / w_e <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEOHA como co-iniciador.	132
Figura 76 –	Representação de w_t / w_e <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEA como co-iniciador.	133
Figura 77 –	Representação de M_t <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando EDB como co-iniciador.	134
Figura 78 –	Representação de M_t <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEOHA como co-iniciador.	134
Figura 79 –	Representação de M_t <i>versus</i> $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEA como co-iniciador.	135
Figura 80 –	Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de EDB.	136
Figura 81 –	Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEOHA.	136

Figura 82 –	Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEA.	137
Figura 83 –	Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de EDB.	138
Figura 84 –	Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEOHA.	138
Figura 85 –	Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEA.	139
Figura 86 –	Espectros de emissão de fluorescência de ESS em diferentes concentrações em solução aquosa.	141
Figura 87 –	Razão da emissão monomol / agregados em meio aquoso, referente à razão I_{410} / I_{307} em função da concentração de ESS. $\lambda_{exc} = 255$ nm.	142
Figura 88 –	Valor do diâmetro efetivo em função da concentração de Estirenosulfonato de sódio (ESS) em meio aquoso.	142
Figura 89 –	Diâmetros efetivos dos agregados nas soluções ESS / MMA e ESS / HEMA determinados por espalhamento de luz dinâmico.	144
Figura 90 –	Mecanismo de fotopolimerização do ESS na presença do corante Safranina.	145
Figura 91 –	Relação entre tamanho dos agregados de ESS e proporção de metacrilato de metila (MMA) incorporado no copolímero.	148
Figura 92 –	Relação entre tamanho dos agregados de ESS e proporção de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) incorporado no copolímero.	148
Figura 93 –	Espectros de RMN- ^1H dos homopolímeros de ESS. O polieletrólito comercial, PSS _{com} foi obtido por polimerização térmica apresentando M_w de 262600 (dados fornecidos pelo fabricante).	150

Figura 94 –	Espectros de RMN- ¹ H dos copolímeros de MMA.	151
Figura 95 –	Espectros de RMN- ¹ H dos copolímeros de HEMA.	152
Figura 96 –	Espectros de fluorescência dos copolímeros ESS / MMA (0,025 g/L).	154
Figura 97 –	Espectros de fluorescência dos copolímeros ESS / HEMA (0,025 g/L).	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tipos de copolímeros formados por dois tipos de mero.	2
Tabela 2 –	Propriedades dos principais reagentes utilizados.	32
Tabela 3 –	Propriedades físico-químicas do monômero MMA e do solvente acetato de etila.	61
Tabela 4 –	Valores dos tempos de vida e dos fatores pré-exponenciais utilizando-se TEA como supressor.	63
Tabela 5 –	Tempos de vida obtidos dos decaimentos do triplete do Vermelho Neutro em diferentes concentrações de TEA.	66
Tabela 6 –	Tempo de indução, velocidade de polimerização, rendimento quântico de polimerização e massa molar numérica média para a polimerização do MMA fotoiniciada pelo sistema VN / TEA.	72
Tabela 7 –	Concentração de co-iniciador, velocidade de polimerização e rendimento de radical livre calculado.	78
Tabela 8 –	Valores dos tempos de vida e dos fatores pré-exponenciais utilizando-se a 4-anisidina como supressor.	81
Tabela 9 –	Tempos de vida obtidos dos decaimentos dos transientes do VN em diferentes concentrações de 4-anisidina.	83
Tabela 10 –	Tempo de indução, velocidade de polimerização, rendimento quântico de polimerização e massa molar numérica média para a polimerização do MMA fotoiniciada pelo sistema VN / 4-anisidina.	89
Tabela 11 –	Sistemas estudados, porcentagens dos monômeros HEMA e PETA, concentrações de TEA e intensidade das irradiações.	98
Tabela 12 –	Sistemas estudados, porcentagens dos monômeros HEMA e PETA, concentrações de EDB e intensidade das irradiações.	98
Tabela 13 –	Valores cinéticos da fotopolimerização dos monômeros HEMA e PETA em atmosfera de N ₂ . A Safranina foi utilizada como iniciador.	107

Tabela 14	–	Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros HEMA e HDDMA.	110
Tabela 15	–	Sistemas, iniciadores, co-iniciadores, porcentagens dos monômeros HEMA e HDDMA.	111
Tabela 16	–	Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros HEMA e DEGDMA.	112
Tabela 17	–	Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.	118
Tabela 18	–	Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.	119
Tabela 19	–	Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.	120
Tabela 20	–	Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros utilizados na preparação dos filmes poliméricos.	125
Tabela 21	–	Coeficientes de inchamento (α), valores de n e k para os sistemas estudados.	130
Tabela 22	–	Velocidades de penetração do solvente (P_r) e coeficientes de difusão (D) para os sistemas estudados.	135
Tabela 23	–	Copolimerização dos sistemas MMA / ESS e HEMA / ESS fotoiniciada por Safranina.	146

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

R_p: Velocidade de polimerização

k_p: Constante de velocidade de propagação

k_t: Constante de velocidade de terminação

φ_p: Rendimento quântico de polimerização

MMA: Metacrilato de Metila

HEMA: Metacrilato de 2-Hidroxietila

DEGDMA: Dietileno glicol dimetacrilato

HDDMA: 1,6-Hexanodiol dimetacrilato

PETA: Pentaeritritol dimetacrilato

ESS: Estirenosulfonato de Sódio

VN: Vermelho Neutro

Sf: Safranina

TEA: Trietilamina

TEOHA: Trietanolamina

EDB: Etil-p-dimetilaminobenzoato

MHC: Concentração Hidrotrópica Mínima

Pr: Velocidade de Penetração do Solvente

D: Coeficiente de difusão

RESUMO

A polimerização de monômeros vinílicos fotoiniciada por corantes foi estudada em diferentes meios (meio orgânico, ausência de solvente e meio hidrotrópico).

A polimerização fotoiniciada do MMA pelo corante Vermelho Neutro na presença de trietilamina foi estudada com o objetivo de se determinar o mecanismo que leva à formação dos radicais iniciadores. Uma expressão para o rendimento de radicais livres foi deduzida a partir do mecanismo proposto, os valores experimentais para o equilíbrio e as constantes de reação para os estados fundamental, singlete e triplete do corante na presença de outras espécies e de trietilamina (co-iniciador) foram utilizadas para simular o comportamento do sistema de polimerização. A amina aromática 4-anisidina também foi utilizada como co-iniciador.

As cinéticas de fotopolimerização de monômeros multifuncionais foram acompanhadas com as técnicas de Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (Foto-DSC) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Tempo Real (RT-FTIR). Os iniciadores utilizados foram os corantes safranina e tioxantona. Os co-iniciadores usados foram as aminas TEA, TEOHA e EDB. Todos os sistemas foram estudados na ausência de solvente. Filmes poliméricos foram preparados para verificar a absorção de clorofórmio mediante a técnica de gravimetria. Tal estudo avaliou a relação entre a densidade de entrecruzamento dos polímeros e o fotoiniciador utilizado.

Copolímeros de ESS e MMA ou HEMA foram preparados em meio hidrotrópico por polimerização fotoiniciada utilizando o corante catiônico safranina. A concentração de ESS utilizada foi de 0,5 M, pois nessa concentração há a formação de agregados de ESS, caracterizando o meio como *hidrotrópico*. As polimerizações dos monômeros MMA (*hidrofóbico*) e HEMA (*hidrofílico*) apresentaram comportamentos distintos frente ao meio hidrotrópico.

ABSTRACT

The photoinitiation of the polymerization of methyl methacrylate by the dye neutral red in the presence of thiethylamine was studied in order to determine the mechanism that leads to the formation of the initiating radicals. An expression for the yield of free radicals was deduced from the mechanism, and the experimental values for the equilibrium and reaction constants of the ground, singlet and triplet states of the dye in the presence of the other components of the formulation, were used to calculate the behaviour of the system when varying the concentration of the co-initiator triethylamine. The observed dependence fits closely the global polymerization rates obtained directly from polymerization kinetics studied by dilatometry. The amine 4-anisidine has also been used as co-initiator.

The photoinitiated polymerization of multifunctional monomers was followed by real time infrared spectroscopy (RTIR) and by photo differential scanning calorimeter (Photo-DSC). Several parameters influence this kinetic such as temperature, photoinitiator concentration, light intensity, polymerizable function concentration, and material thickness. The initiators used in this study were the dyes safranin and thioxanthone. The co-initiators used were the amines TEA, TEOHA and EDB. The swelling of films of these copolymers were determined by chloroform absorption. A good inverse relationship was found between the swelling and the polymerization rates.

Copolymers of styrenesulfonate and methyl methacrylate, or hydroxyethyl methacrylate, were prepared by photoinitiation polymerization using the cationic dye Safranin in hydrotropic medium. The reactions were carried out at Stys concentrations higher than the *MHC* (*minimum hydrotrope concentration*) where the monomer forms aggregates.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros

Polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa, formados a partir de unidades estruturais menores denominadas *monômeros*. O número de unidades estruturais repetidas em uma macromolécula é denominado *grau de polimerização*.

Os polímeros podem ser classificados em dois tipos: *sintéticos*, como o poliestireno, poliacrilamida e os *naturais*, como por exemplo, as proteínas e as enzimas. Os polímeros naturais podem ser formados pela repetição de várias unidades monoméricas diferentes, enquanto os sintéticos podem ser produzidos com um número limitado de monômeros diferentes.¹ A constituição do polímero está relacionada com a reatividade dos diferentes monômeros, que depende de fatores intrínsecos aos compostos utilizados e ao meio reacional, a forma estrutural e a afinidade química entre os monômeros presentes.² A Figura 1 ilustra a classificação dos polímeros.

Figura 1. Fluxograma representando a classificação dos polímeros.

Quando o polímero possui apenas um tipo de mero, utiliza-se a expressão *homopolímero*. Quando há mais de um tipo de mero, é denominado *copolímero* e os monômeros que lhe dão origem *comonômeros*. O termo copolímero é geral; quando há três ou mais monômeros na reação, pode-se particularizar este número, utilizando as expressões *terpolímero*, *tetrapolímero*, etc. As unidades monoméricas podem estar distribuídas de diferentes formas no copolímero, determinando a microestrutura dos mesmos, como: ao acaso, em *bloco*, *alternado* e *enxertado* ou *graftizado* (ramificação constituída de uma unidade monomérica diferente da que forma a cadeia principal).³

Tabela 1. Tipos de copolímeros formados por dois tipos de mero.

<i>Denominação do copolímero</i>	<i>Estrutura genérica</i>	<i>Definição</i>
<i>Copolímero estatístico</i>	$\sim A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B \sim$	A distribuição das unidades químicas na cadeia é, essencialmente, aleatória.
<i>Copolímero alternado</i>	$\sim A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A \sim$	As unidades químicas diferentes estão dispostas de modo alternado, perfeitamente regular.
<i>Copolímero em bloco</i>	$\sim A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B \sim$	Seqüência de um tipo de unidade química é seguida por seqüência de outro tipo de unidade química, formando blocos.
<i>Copolímero enxertado ou graftizado</i>	$ \begin{array}{c} B \\ \\ \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ (B)_n \qquad \qquad \qquad (B)_n \qquad \qquad \qquad (B)_n \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ B \qquad \qquad \qquad B \qquad \qquad \qquad B \end{array} $	Blocos de um tipo de monômero encontram-se “pendurados” no bloco formado pelo outro tipo de monômero.

A reação química que conduz à formação de polímeros é a *polimerização*. Quanto ao tipo de reação, a polimerização pode envolver reações de *adição*, ou poliadições e reações de *condensação*, ou policondensações. Os polímeros de adição em geral apresentam a cadeia regularmente constituída por apenas átomos de carbono, ligados covalentemente; por exemplo, polietileno, poliestireno, poli(metacrilato de metila). Os polímeros de condensação apresentam em sua cadeia principal não apenas átomos de carbono, mas também átomos de outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc; por exemplo, poli(tereftalato de etileno).

Considerando o mecanismo envolvido no processo, a poliadição é uma reação em cadeia, apresentando três diferentes etapas reacionais: a *iniciação*, a *propagação* e a *terminação*, todos com velocidades e mecanismos diferentes. A policondensação é uma reação em etapas, em que não há distinção entre o início da formação do polímero e o crescimento macromolecular, ou a interrupção deste crescimento.

Em relação ao crescimento da macromolécula, na poliadição, uma vez iniciada a cadeia, o crescimento é muito rápido, com alto grau de polimerização obtido logo no início do processo, mesmo com baixa conversão. O peso molecular resultante em poliadições é usualmente da ordem de 10^5 . Na policondensação, a conversão de monômeros em produtos é alta, porém o crescimento da cadeia polimérica é lento e esta somente alcança peso molecular elevado após um tempo suficiente para acontecer a reação entre os segmentos menores formados (dímeros, trímeros, tetrâmeros, oligômeros). O peso molecular resultante é comumente da ordem de 10^4 , isto é, uma ordem de grandeza menor que o peso molecular obtido nas poliadições.

Os polímeros podem possuir cadeias sem ramificações e são denominados polímeros lineares; podem apresentar ramificações, e são denominados polímeros ramificados. Podem

ainda exibir cadeias mais complexas, com ligações cruzadas (“crosslinks”), formando polímeros reticulados. A Figura 2 ilustra essas estruturas poliméricas de modo simplificado.

Figura 2. Representação de cadeias macromoleculares (a) Cadeia linear (b) Cadeia com ramificações (c) Cadeia reticulada.

1.2. Polimerização Fotoiniciada

Nas últimas décadas o estudo de polimerização radicalar tem sido tema de inúmeras pesquisas em química devido à sua importância na fabricação de novos materiais. Atualmente a maioria dos métodos industriais para se obter polímeros está baseada em processos que se iniciam pela produção térmica de radicais livres.⁴

Entretanto, muitos dos avanços recentes em materiais e tecnologias estão baseados em processos de fotopolimerização. Entre estes se pode incluir a micro-litografia⁵, as resinas fotopolimerizáveis utilizadas em odontologia, a produção de lentes oftalmológicas⁶, a produção de adesivos foto-sensíveis, os hologramas e a obtenção de objetos reais tridimensionais a partir de imagens digitalizadas.⁷ Todas estas aplicações requerem que a polimerização ocorra em regiões relativamente estreitas e bem localizadas, o que é uma das características da fotoiniciação.

Para dar início ao processo de fotopolimerização, a radiação deve ser absorvida por um dos componentes do sistema reacional. Por motivos de custo e facilidade de manipulação, é conveniente utilizar luz na região da radiação visível. Este requerimento levou ao uso preferencial de lasers e outras fontes de alta intensidade tais como arcos de xenônio (Xe) e tungstênio (W) que emitem intensamente na região do visível (420-650 nm).⁸

Os compostos que absorvem a luz devem apresentar altos coeficientes de extinção e algumas propriedades químicas apropriadas, tais como serem bons redutores e oxidantes em seus estados excitados. Na prática, os sistemas fotoquímicos terão que incluir necessariamente iniciadores que absorvam nessa faixa espectral. Para sistemas nos quais se utiliza luz na região visível, os corantes orgânicos são uma escolha bastante adequada, já que preenchem essas condições. Sistemas contendo corantes tem sido utilizados para iniciar fotoquimicamente vários tipos de polimerizações, especialmente aquelas iniciadas por radicais livres.⁹⁻¹⁵

1.3. Cinética de Polimerização

As reações de fotopolimerização são de dois tipos básicos: i) reações de foto-entrecruzamento (*foto-cura* ou *cura*), nas quais a irradiação provoca a formação de ligações cruzadas entre polímeros pré-formados formando materiais de maior massa molecular, e ii) polimerizações fotoiniciadas. Os dois tipos de processos envolvem reações em cadeia. Estas compreendem três estágios: (a) *iniciação*, (b) *propagação da cadeia* e (c) *terminação da cadeia*. Ao contrário das reações de polimerização iniciadas termicamente, as reações de fotopolimerização podem ser conduzidas à temperatura ambiente.

O mecanismo geral de polimerização vinílica por radicais livres está mostrado no seguinte esquema:

Onde **In** corresponde ao iniciador, **R•** a radicais livres, **M** ao monômero e **M_n** ao polímero. As reações de 1 a 6 são as de *iniciação*, *transferência de radicais*, *propagação* e *terminação* por *recombinação* e por *desproporcionamento*, respectivamente. Na polimerização térmica, os radicais livres que iniciam o processo são obtidos geralmente por decomposição de azo-compostos ou peróxidos, como indicado nas reações 7 e 8.

Em sistemas nos quais a iniciação é fotoquímica, podem ocorrer duas situações diferentes. No primeiro caso, denominado de *unimolecular*, a produção de radicais livres é direta e resultante da cissão homolítica ou heterolítica do iniciador fotoquímico, semelhante às reações 7 e 8.

Em geral, os mesmos iniciadores da polimerização térmica (peróxidos, azo-compostos, compostos halogenados e carbonílicos) podem ser decompostos fotoquimicamente. Neste caso, a velocidade de polimerização tem uma dependência direta com a intensidade da luz absorvida I_a e com o rendimento quântico de fotodecomposição do iniciador (ϕ_d):

$$R_p = k_p \left(\frac{I_a \phi_d}{k_t} \right)^{1/2} [\text{M}] \quad (9)$$

O segundo caso, chamado de iniciação *bimolecular*, envolve sistemas nos quais o iniciador (corantes ou cetonas aromáticas) é excitado eletronicamente, reagindo posteriormente com um co-iniciador (aminas alifáticas, arilssulfinações), levando à formação de radicais livres que desencadeiam a polimerização. Para o caso de um corante D:

Onde D e D^* correspondem ao corante nos estados fundamental e excitado, e $CoIn$ é o co-iniciador.

Neste caso, a velocidade de polimerização depende da eficiência de formação de radicais livres a partir dos estados excitados do iniciador. Esta eficiência, denominada de η , é função de todos os processos elementares envolvidos nas reações 3 e 4. Desta forma a expressão da velocidade de polimerização fotoiniciada resulta em:

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

1.4. Polimerização em bloco

A polimerização em *bloco* ou *massa* é o procedimento mais simples para se obter polímeros, sendo que para este procedimento tanto reações de poliadição quanto condensação podem ser utilizadas. A polimerização pode ser realizada via radicalar ou iônica, mas a maior parte dos procedimentos que possuem interesse industrial é realizada pelo primeiro método. Assim, a fotopolimerização em bloco de monômeros multifuncionais produz redes poliméricas altamente entrecruzadas que possuem uma grande quantidade de aplicações. A alta densidade de entrecruzamento destes sistemas aumenta a estabilidade térmica e mecânica do polímero e reduz a tendência de absorção de solventes. Devido a estas excelentes propriedades físicas e à rapidez do processo, a fotopolimerização em bloco é utilizada em aplicações como materiais dentários,¹⁶ lentes de contato,¹⁷ materiais de óptica não linear¹⁸ e recobrimentos.¹⁹

Apesar das dificuldades encontradas para controlar os processos de polimerização de forma adequada, a polimerização em bloco radicalar, tanto homogênea quanto heterogênea, possui grande importância na obtenção de diversos polímeros em escala industrial. Estas dificuldades procedem, fundamentalmente, da concorrência simultânea da baixa

condutividade térmica do monômero e do polímero, do elevado calor de polimerização e da alta viscosidade do sistema. Entretanto, o elevado rendimento que se obtém, o baixo custo do procedimento e a pureza do polímero resultante, têm impulsionado uma intensa investigação na engenharia, o que resultou no desenvolvimento de reatores que permitem realizar adequadamente este tipo de polimerização.

Em geral, as reações de polimerização de monômeros multifuncionais possuem um comportamento diferente do das polimerizações lineares, sobretudo do ponto de vista cinético. Os pontos mais característicos destes desvios são: a presença de um fenômeno de autoaceleração na velocidade de polimerização,^{20,21} denominado *efeito gel*² ou *efeito Trommsdorff*, a conversão incompleta de grupos funcionais,²² a presença de radicais “presos”,^{23,24} a heterogeneidade microestrutural^{25,26} e o retardo na contração de volume em relação ao equilíbrio.^{27,28} Tudo isto é atribuído ao grande aumento da viscosidade do meio de polimerização à medida que a conversão aumenta e à influência negativa que a viscosidade exerce sobre a reação de terminação.

A reação de terminação que ocorre pela interação de dois macrorradicais desenvolve-se em várias etapas: movimento de difusão translacional dos dois radicais até se aproximarem um do outro, difusão de segmentos moleculares, de forma que os dois extremos ativos dos macrorradicais se aproximem o suficiente para poder reagir e reação entre dois centros ativos.

Vários trabalhos^{29,30} têm descrito o mecanismo chamado de *difusão por reação* na polimerização de monômeros monofuncionais. A *difusão por reação* ocorre quando o radical polimérico “congelado” propaga-se por reação através do meio que contém os grupos funcionais que não reagiram até encontrar um segundo radical de cadeia ativo com o qual se produz a reação de terminação. O mecanismo de terminação através da *difusão por reação* é predominante em monômeros monofuncionais somente após o início da vitrificação,

normalmente entre 40 e 60% de conversão. A Figura 3 ilustra os tipos de mecanismos de terminação.

Difusão

Difusão por reação

Figura 3. Tipos de mecanismos de terminação: *difusão* e *difusão por reação*.

O conceito de *difusão por reação* ou *terminação residual* foi introduzido pela primeira vez por Schulz³¹ e implica em um mecanismo alternativo para a terminação da polimerização radicalar. Em geral, quando a *difusão translacional* e *segmental* dos macrorradicais estão muito impedidas, os radicais ativos podem terminar a uma velocidade significativa através do crescimento do macrorradical, por propagação com os grupos funcionais adjacentes que não reagiram, até encontrar um segundo radical com o qual se realiza a terminação.

Bowman e colaboradores^{32,33} observaram que em reações de polimerização de monômeros multifuncionais o mecanismo de *difusão por reação* predomina mesmo em baixas conversões (10%). Esses estudos estabelecem a importância e o significado da terminação pela difusão por reação durante a homopolimerização de monômeros multifuncionais.

Experimentalmente, diversos pesquisadores têm observado velocidades significativas de polimerização em reações que ocorrem abaixo da temperatura de transição vítrea,^{34,35} o que leva a considerar que a terminação ocorre via mecanismo de *difusão por reação*, uma vez eliminada praticamente a terminação pelos mecanismos de *difusão translacional* e *segmental*.

A estabilidade dos materiais obtida na fotopolimerização de monômeros multifuncionais depende da estrutura do polímero e das mudanças que podem ocorrer com o tempo. Por isso, é de grande importância a caracterização destes polímeros altamente entrecruzados. Entretanto, a complexidade das estruturas dos polímeros formados dificulta a descrição completa destas redes. O primeiro problema que surge está relacionado com a natureza heterogênea do processo de polimerização. Em particular, durante a polimerização de monômeros multifuncionais há a formação de microgéis de polímeros altamente entrecruzados dentro de regiões de menor grau de entrecruzamento.³⁶ Como resultado, há o surgimento de regiões altamente entrecruzadas próximas dos radicais iniciadores.

Há várias técnicas para elucidar os aspectos relacionados com o mecanismo e a cinética de formação dos sistemas poliméricos. Algumas das mais utilizadas são a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (RT-FTIR), a ressonância de spin eletrônico (RSE) e a ressonância magnética nuclear em estado sólido.

Efeito gel ou autoaceleração²: Quando a reação de polimerização ocorre em elevada concentração de monômero há o denominado *efeito gel* (*autoaceleração* ou *efeito Tromsdorff*), caracterizado por um aumento significativo da velocidade de polimerização e do peso molecular do polímero obtido a partir de um determinado ponto de conversão. Esse efeito é mais característico nos acrilatos e metacrilatos e é independente do tipo de iniciador utilizado. A *autoaceleração* é consequência da diminuição da velocidade de difusão das moléculas dos macrorradicais, provocada por um aumento da viscosidade à medida que transcorre a reação. Isto acarreta uma diminuição na constante de velocidade de terminação, k_t , a qual faz diminuir a possibilidade de que duas cadeias radiculares de peso molecular elevado se aproximem e terminem a reação.

O decréscimo da velocidade de terminação provoca um aumento da velocidade total de polimerização e do peso molecular, já que aumenta o tempo de vida das cadeias em crescimento.

1.5. Conceitos Básicos de Fotoquímica³⁷

1.5.1. Estados excitados eletronicamente

A fotoquímica é uma ciência que está relacionada com moléculas eletronicamente excitadas, que são produzidas pela absorção de radiação na região do visível e ultravioleta. Controlando-se cuidadosamente a frequência da luz utilizada é possível excitar seletivamente os elétrons associados a grupos específicos de átomos (cromóforos) em uma molécula, sem alterar significativamente os níveis energéticos dos demais elétrons. É esta seletividade que torna a fotoquímica um importante instrumento – as reações podem ser realizadas sob condições brandas e baixas temperaturas, podendo-se obter produtos que seriam inacessíveis por via térmica devido a equilíbrios desfavoráveis ou reações laterais.

A excitação eletrônica provoca uma reorganização dos elétrons da molécula, por isso a distribuição dos elétrons nos estados excitados difere do estado fundamental. As alterações na estrutura e na química são controladas principalmente pela distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares, e a reatividade das moléculas em estados eletronicamente excitados pode ser consideravelmente diferente daquela no estado fundamental.

A maioria das moléculas orgânicas possui um sistema de elétrons π , e se encontram no estado fundamental singlete (S_0), nos quais os spins estão antiparalelos. Quando a molécula absorve radiação eletromagnética sua energia aumenta em uma quantidade igual à energia absorvida.

Os estados excitados podem possuir tempos de vida extremamente curtos e podem ser desativados por algum caminho fotofísico ao estado fundamental; ou sofrer uma reação química e formar novas espécies.³⁸

Existem vários processos pelos quais uma molécula no estado excitado pode ser desativada e voltar ao estado fundamental. Os *processos fotofísicos* podem ser classificados em *processos radiativos*, que envolvem emissão ou absorção de luz, e *processos não radiativos*, que não envolvem emissão de luz. Assim, a energia eletrônica pode ser convertida totalmente em calor, pode ser parcialmente convertida em calor e a outra parte irradiada, pode ser utilizada em reações fotoquímicas, ou ainda ser transferida para outras moléculas próximas com ou sem conversão de parte da energia em calor. Tais processos são classificados em:

➤ **Processos unimoleculares**

✓ ***Conversão interna (IC)***

✓ ***Cruzamento entre- sistemas (ISC)***

✓ ***Fluorescência***

✓ ***Fosforescência***

➤ **Processos bimoleculares**

✓ *Supressão pelo solvente*

✓ *Auto-supressão*

✓ *Supressão por impurezas*

✓ *Transferência de energia eletrônica*

Todos estes processos são fortemente influenciados pela polaridade e viscosidade do meio. No diagrama da Figura 4 estão indicadas todas as possibilidades de transições que podem ocorrer entre os diferentes níveis de energia. Este é o chamado diagrama de Jablonski.³⁹

A conversão entre estados de mesma multiplicidade de spin é chamada de *conversão interna* (IC), e para estados de diferentes multiplicidades de spin é utilizado o termo *cruzamento entre-sistema* (ISC). O cruzamento entre-sistemas S_1 para T_1 deixa a molécula com excesso de energia vibracional acima do nível T_1 . Em solução, este excesso de energia é rapidamente removido por colisões com moléculas do solvente, esse processo é denominado *relaxamento vibracional* (VR).

Figura 4. Diagrama de Jablonski.³⁹

1.5.2. Supressão de fluorescência

A *emissão de fluorescência* é definida como sendo uma transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade (singleto → singleto). O tempo de vida natural de fluorescência para moléculas orgânicas está, geralmente, compreendido no intervalo entre 10^{-7} e 10^{-9} segundos.

A *supressão* é definida como sendo 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, essas reações de supressão são processos de transferência de energia ou de elétron. Em muitos casos pode estar envolvida a formação de um complexo no estado excitado (formação do exciplexo).

A supressão pode ocorrer devido a vários processos, um deles é denominado *supressão colisional* ou *dinâmica*. Neste caso o supressor tem que difundir até o fluoróforo

durante o tempo de vida do estado excitado, resultando em uma colisão bimolecular. Após o contato, o fluoróforo retorna ao estado fundamental, sem emissão de um fóton.

Devido à necessidade de difusão das moléculas, uma ao encontro da outra, este processo de supressão pode ser estudado por teorias de reações controladas difusionalmente. De acordo com o modelo de difusão de Smoluchowski,⁴⁰ quando não existe energia de ativação a velocidade de reação é controlada somente pela velocidade de difusão dos reagentes. Uma expressão aproximada da constante de difusão para reações bimoleculares em solução pode ser representada pela equação de Debye:

$$k_{\text{difusão}} \approx \frac{8.R.T}{3000.\eta} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (23)$$

Onde: η é a viscosidade do solvente e R é a constante dos gases. Em água, à temperatura ambiente, $\eta \approx 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$ e $k_{\text{difusão}} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. A supressão dinâmica próxima ao limite difusional é fortemente dependente do solvente e da temperatura.

A supressão dinâmica ou colisional envolve duas reações competitivas: a desativação unimolecular do estado excitado da molécula fluorescente (F^*) e a desativação bimolecular por meio de interações com moléculas do supressor (Q).

A concentração de F^* na ausência de supressor é dada por:

$$[F^*]^o = \frac{I_a}{k_f + k_{IC} + k_{ISC}} = \frac{I_a}{k_f + \sum k_i} \quad (24)$$

Na qual I_a é a intensidade de absorção ou a proporção da formação de moléculas excitadas, k_f é a constante de fluorescência e $\sum k_i$ é a soma de todas as outras constantes dos processos de desativação unimolecular, tais como a conversão interna (k_{IC}) e o cruzamento entre-sistemas (k_{ISC}).

A concentração da substância fluorescente $[F^*]$ na presença de supressor é dada por:

$$[F^*] = \frac{I_a}{k_f + \sum k_i + k_q[Q]} \quad (25)$$

Na qual $[F^*]^0$ e $[F^*]$ são as concentrações da substância fluorescente na ausência e na presença do supressor, respectivamente. Em termos dos rendimentos quânticos tem-se:

$$\Phi_f^0 = \frac{k_f \cdot [F^*]^0}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i} \quad (26)$$

$$\Phi_f = \frac{k_f \cdot [F^*]}{I_a} = \frac{k_f}{k_f + \sum k_i + k_q \cdot [Q]} \quad (27)$$

Dividindo-se as Equações (26) por (27) obtém-se:

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{k_f + \sum k_i + k_q \cdot [Q]}{k_f + \sum k_i} = 1 + \frac{k_q \cdot [Q]}{k_f + \sum k_i} \quad (28)$$

O tempo de vida da substância fluorescente na ausência de supressor (τ_0) é dado por:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + \sum k_i} \quad (29)$$

Substituindo-se a Equação (29) em (28) obtém-se:

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot [Q] = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (30)$$

A Equação 30 é conhecida como equação de *Stern-Volmer*, na qual K_{SV} é a constante de Stern-Volmer, Φ_f^0 e Φ_f são rendimentos quânticos de fluorescência na ausência e presença de supressor, k_q é a constante de velocidade de supressão bimolecular, τ_0 é o tempo de vida da substância fluorescente na ausência de supressor e $[Q]$ é a concentração do supressor.

Para simplificar, assume-se que os rendimentos quânticos de emissão são proporcionais às intensidades de fluorescência,

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{I_0}{I} \quad (31)$$

Onde I_0 e I representam as intensidades de fluorescência na ausência e presença de supressor, respectivamente.

O gráfico de Stern-Volmer para I_0 / I versus $[Q]$ é linear. Conhecendo-se τ_0 , pode-se calcular k_q a partir da inclinação da reta.

Um outro processo de supressão pode ocorrer devido à formação de um complexo no estado fundamental entre o supressor e a substância fluorescente. Este processo é denominado *supressão estática*.

A constante de equilíbrio para a formação do complexo (FQ) é dada por:

$$K_{est} = \frac{[(F \cdots Q)]}{[F].[Q]} \quad (32)$$

A concentração total da substância fluorescente é dada por:

$$[F]_0 = [F] + [(FQ)] \quad (33)$$

Substituindo-se a Equação (33) em (32) obtém-se:

$$K_{\text{est}} = \frac{[F]_0}{[F] \cdot [Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (34)$$

Considerando-se que as concentrações das substâncias fluorescentes $[F]_0$ e $[F]$ são proporcionais às intensidades de fluorescência I_0 e I , respectivamente, e que o complexo não emite no mesmo comprimento de onda do fluoróforo,

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{\text{est}}[Q] \quad (35)$$

A Equação 35 apresenta a mesma dependência de I_0/I com Q , obtida pela equação de Stern-Volmer (Equação 30), porém a constante de supressão será a constante de associação entre a substância fluorescente e o supressor, no estado fundamental.

Também podem ocorrer casos que apresentem supressão por ambos os mecanismos (Figura 5).

Figura 5. Representação dos possíveis mecanismos de supressão entre um fluoróforo (F) e um supressor (Q).

Para distinguir-se entre a *supressão estática* e *dinâmica* podem ser utilizados métodos como medidas dos tempos de vida, estudo da variação das constantes de supressão com a temperatura e viscosidade, e dependência com o coeficiente de difusão do meio. Na *supressão estática* o tempo de vida da substância fluorescente se mantém constante em todo o intervalo de concentração, já que o complexo é formado no estado fundamental. Um aumento de temperatura aumentará a instabilidade dos complexos no estado fundamental, diminuindo a constante de supressão estática, K_{est} , enquanto modificações em relação à viscosidade não

ocasionarão mudanças já que o processo não envolve colisões. Na *supressão dinâmica*, como o processo ocorre via difusão das moléculas, o aumento de temperatura aumentará o coeficiente de difusão e a constante de supressão de fluorescência (k_q), proporcional a T/η , aumentará. Da mesma forma, se um dado solvente é muito viscoso, a difusão das moléculas é dificultada e o processo de supressão é inibido.

1.5.3. Fotoiniciação por Corantes

Os *iniciadores* mais convenientes são os *corantes*, que possuem uma boa absorbância na região do visível. Muitas vezes é necessário também um *co-iniciador* para produzir os radicais livres. A presença destas duas espécies leva a modificações no mecanismo de polimerização mostrado nas reações de 1 a 6, assim como na expressão que descreve a cinética do processo de polimerização.

Nestes sistemas devem ser considerados os equilíbrios e reações do iniciador no estado fundamental (formação de complexos, equilíbrios ácido-base) e nos estados excitados (conversões entre os estados excitados e decaimento ao estado fundamental, as reações de supressão dos estados singlete e triplete pelo co-iniciador e pelo monômero, equilíbrios ácido-base do corante excitado e do co-iniciador). Devido à sua configuração eletrônica, o corante no estado excitado é bastante reativo e melhor redutor ou oxidante que no estado fundamental. Portanto, depois de excitado, o corante geralmente possui condições termodinâmicas favoráveis para a abstração (ou doação) de um elétron de um doador (ou aceptor) apropriado presente na solução.

Esses doadores e aceptores de elétrons são chamados de co-iniciadores e devem estar presentes na meio reacional, embora em alguns casos o elétron é transferido para o próprio monômero.⁴¹

As propriedades dos co-iniciadores devem ser: potencial de oxidação (ou de redução) relativamente alto; alta reatividade na adição do radical à dupla ligação; não absorver luz no mesmo comprimento de onda do corante e não reagir nem interagir com o corante ou com os monômeros no estado fundamental.

Um esquema simplificado das reações que devem ser consideradas em um sistema de polimerização fotoiniciada na presença de um corante D e de um doador de elétrons A é mostrado na Figura 6.⁴² Quando em presença de doadores de elétrons, como aminas alifáticas terciárias, os corantes catiônicos no estado triplete abstraem um elétron do co-iniciador para formar espécies semirreduzidas do corante e um radical cátion da amina. Em geral, as espécies semirreduzidas não são muito eficientes para a iniciação da polimerização. Pelo contrário, podem agir como agentes terminadores de cadeia, conferindo aos polímeros a mesma cor do corante. Por outro lado, a iniciação pela espécie derivada do corante também não é desejável, por resultar no consumo do corante diminuindo a absorção de luz.

Figura 6. Esquema reacional para polimerização fotoiniciada de um sistema contendo corante e co-iniciador.

Na Figura 6 estão indicadas as diferentes reações elementares que participam do processo global de iniciação fotoquímica da polimerização. Após a absorção de luz que leva o corante para o estado singlete excitado, este pode decair para o estado fundamental (etapa *g*), passar para o triplete (etapa *a*) ou ser suprimido pelo monômero (etapa *h*) ou pelo co-iniciador (etapa *j*).

Destas etapas, a única que leva à iniciação eficiente é a *a*, que origina o triplete. A supressão do estado singlete pelo co-iniciador não leva à separação de radicais livres devido a restrições de spin, acabando na volta ao estado fundamental (etapa *k*).

A supressão pelo monômero pode, em alguns casos levar à adição direta do corante (etapa *i*), mas este radical $\text{DHM}^\bullet$ também pode não ser muito eficiente na adição a outros monômeros.

Por outro lado, o estado triplete do corante pode decair para o estado fundamental (etapa *f*), ou ser suprimido pelo co-iniciador (etapa *b*) ou pelo monômero.

Quando o co-iniciador for uma amina alifática, em geral o cátion radical $A^{+\bullet}$ perde um hidrogênio em α para formar um novo radical, que em seguida se adiciona ao monômero para iniciar a cadeia de polimerização.

Desta forma, a seqüência de reações que leva à polimerização será $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$. A aplicação do estado estacionário para as espécies transientes permite deduzir a expressão da eficiência da produção de radicais iniciadores (Φ_{rad}) em função da concentração de co-iniciador:

$$\Phi_{rad} = \frac{\Phi_{isc}}{1 + {}^1k_{qA}\tau_s[A]} \cdot \frac{{}^3k_{qA}\tau_T[A]}{1 + {}^3k_{qA}[A]} \quad (36)$$

As constantes individuais da Equação 36 podem ser obtidas de experimentos independentes, que não envolvem as polimerizações. Uma comparação entre os valores calculados através da Equação 36 para Φ_{rad} e a eficiência da polimerização global resulta em informação sobre o mecanismo proposto adequado.

Na Equação 36 e no mecanismo da Figura 6 estão omitidas outras reações e equilíbrios que podem estar presentes no sistema reacional, tais como os equilíbrios de agregação dos corantes⁴³⁻⁴⁵ (importantes em meio aquoso e micelar) a formação de complexos no estado fundamental (muitas vezes presentes entre os corantes catiônicos e co-iniciadores como as aminas), os equilíbrios prototrópicos (quando os pK dos estados excitados são diferentes dos do estado fundamental), a agregação de monômeros (quando o solvente é de polaridade diferente do monômero), entre outros.

Todos estes parâmetros são passíveis de uma avaliação direta, independente do sistema real de polimerização, de forma que se pode obter um conhecimento das constantes correspondentes. Quando esses processos são levados em consideração e as constantes são introduzidas nos mecanismos, podem ser obtidos esquemas similares ao mostrado na Figura 6 e deduzidas expressões similares a Equação 36 para comparação entre os dados experimentais de polimerização com os preditos a partir das constantes dos processos elementares.

1.6. Transporte de Solventes através de Sistemas Entrecruzados

O estudo da absorção e difusão de líquidos orgânicos em polímeros é uma importante área de investigação que possui várias aplicações. Estas incluem a liberação controlada de fármacos e pesticidas, osmose reversa, microeletrônica, ultrafiltração, eletrocatalise, etc.⁴⁶ O uso de sistemas entrecruzados em membranas e recobrimentos faz com que o estudo desses materiais frente a líquidos seja de grande importância técnica. Para conhecer a capacidade de um material como membrana é essencial adquirir um amplo conhecimento das interações moleculares de líquidos em membranas poliméricas.

O fenômeno da absorção e inchamento de um sistema formado por um polímero entrecruzado e um solvente ocorre através da penetração do solvente na rede tridimensional do polímero, inchando-o.

O grau de inchamento depende da interação entre o polímero e o solvente, o que é determinado pela estrutura do polímero e pela natureza do líquido penetrante. Há dois potenciais no fenômeno de absorção:

- (1) Potencial de inchamento
- (2) Potencial elástico (determinado pela densidade de entrecruzamento)

O equilíbrio é alcançado quando esses dois potenciais, que atuam em sentidos opostos, se igualam. À medida que a rede polimérica entrecruzada vai sendo inchada pela ação do solvente, os pontos de união e as cadeias vão se forçando para acomodar o incremento de volume provocado pela entrada do solvente. Ao mesmo tempo ocorre uma força oposta que tende a levar as cadeias da rede polimérica a sua conformação mais provável. Conforme aumenta o volume de solvente no sistema entrecruzado aumenta a força de expansão e, conseqüentemente, a de contração. O equilíbrio é atingido quando estas duas forças, a força de dissolução e a força de contração da rede polimérica se igualam.

Os valores de inchamento no equilíbrio estão relacionados com a natureza do sistema polímero-solvente e informam a respeito da natureza do entrecruzamento.

Flory⁴⁷ propôs uma analogia entre o equilíbrio de inchamento e o equilíbrio osmótico. Nesta analogia a força de contração da matriz inchada é considerada equivalente à pressão osmótica. Estas considerações sobre o inchamento de redes poliméricas permitem o estabelecimento de uma relação fundamental entre o inchamento e a natureza do polímero e do solvente.⁴⁸ A intensidade do inchamento é inversamente proporcional à densidade de entrecruzamento da rede polimérica e é muito dependente da temperatura e do solvente utilizado.⁴⁹

A absorção e a dessorção de um solvente pelo filme polimérico produz mudanças estruturais que acompanham o transporte de líquidos.⁵⁰ Essas mudanças estruturais originam uma reorganização nos segmentos do polímero que afeta o comportamento cinético que, em definitivo, é consequência do volume livre total e da distribuição do solvente no sistema polimérico. Portanto, a absorção depende da mobilidade do solvente na rede polimérica bem como da disponibilidade de volume livre. Em polímeros elastômeros, acima da temperatura vítrea (T_g), as cadeias de polímero adaptam-se rapidamente à presença das moléculas de solvente e não há alterações significativas na difusão.

Há vários trabalhos no campo da difusão e permeabilidade de gases e líquidos em polímeros e também nas interações polímero-solvente.^{51,52,53,54,55} O comportamento de absorção e de difusão de vários solventes orgânicos através de uma série de membranas poliméricas tem sido bastante estudado. O método de absorção de solvente tem sido utilizado para investigar a morfologia de copolímeros em bloco, a dependência do transporte com a estrutura do polímero, o efeito da densidade de entrecruzamento na difusão^{56,57} e a influência da temperatura.^{58,59,60}

1.6.1. Parâmetros de Inchamento⁶¹

O coeficiente de inchamento (α) é um indicador da capacidade com a qual se incha a amostra. Calcula-se a partir da Equação 37:

$$\alpha = \frac{M_{eq} - M_0}{M_0} \frac{1}{d_s} \quad (37)$$

Onde M_{eq} é o peso da amostra do polímero inchado no equilíbrio de saturação, M_0 é o peso inicial do polímero e d_s é a densidade do solvente.

O equilíbrio de inchamento é alcançado quando já não se observa nenhuma alteração significativa no peso da amostra durante um grande período de tempo. Os resultados dos experimentos de difusão podem ser expressos através da Equação 38.

$$S_{eq} = \frac{M_{eq} - M_0}{M_0} \quad (38)$$

Inicialmente a velocidade de inchamento é muita elevada devido ao grande gradiente de concentração, ou seja, a amostra polimérica possui uma intensa força de dissolução que tende a dissolver o polímero. Com o tempo, o gradiente de concentração vai diminuindo e, conseqüentemente a velocidade de inchamento.

1.6.2. Mecanismo de Transporte

Há algumas teorias habituais^{62,63,64,65,66,67} que são utilizadas para o estabelecimento do mecanismo de transporte e difusão de solvente. A partir do valor do coeficiente angular da Equação 40 pode-se determinar o tipo de mecanismo de transporte do solvente.⁶⁸

$$M_t = k t^n \quad (39)$$

$$\log \left(\frac{M}{M_{eq}} \right) = \log k + n \log t \quad (40)$$

Onde M é a massa de solvente absorvida a um tempo t e M_{eq} é a massa total de solvente absorvida quando se atinge o equilíbrio, k depende das características estruturais do polímero e de sua interação com o solvente e n indica o tipo de mecanismo de transporte.⁶⁸

Para valores de $n = 0,5$ (caso I) o transporte é denominado *fickiano* e é caracterizado pela velocidade de difusão do solvente ser muito menor que a velocidade de relaxamento do polímero (o equilíbrio de absorção é alcançado rapidamente e o processo não depende da cinética de inchamento). Se $n = 1$ (caso II), a difusão do solvente é muito mais rápida que qualquer outro processo de relaxamento.^{69,49} Quando ambas as velocidades são da mesma ordem de magnitude, denomina-se de difusão *anômala* ou *não-fickiana*. Esse sistema é intermediário entre os casos I e II, e n terá um valor entre 0,5 e 1,0.

1.7. Hidrótropos

O termo *hidrotropia* foi introduzido por Neuberg em 1916 para designar uma melhora na solubilidade em água de espécies pouco solúveis causada pela adição de altas concentrações de uma outra espécie denominada *hidrótropro*. Inicialmente essa denominação era restrita a ânions de sais orgânicos como benzoato de sódio e hidroxibenzoatos, benzeno, tolueno, xileno, salicilato, etc. Contudo moléculas catiônicas como o ácido p-aminobenzóico e moléculas não iônicas como pirogalol, catecol e resorcinol também apresentam propriedades hidrotrópicas.⁷⁰

Os hidrótropos caracterizam-se por serem anfífilos, como os surfactantes, porém a parte hidrofóbica dos hidrótropos é muito menor. Entretanto, os hidrótropos receberam menos atenção na literatura do que os surfactantes formadores de micelas.⁷⁰

O aumento da solubilidade promovido pelos hidrótropos ocorre acima de uma determinada concentração denominada *concentração hidrotrópica mínima* (MHC). Em concentrações menores que a *MHC*, os hidrótropos não agregam, e em concentrações maiores, os hidrótropos formam agregados que solubilizam os compostos hidrofóbicos. Os mecanismos que descrevem a hidrotropia ainda não estão muito bem elucidados. Embora a formalidade seja similar, a hidrotropia é diferente da solubilização micelar de substâncias hidrofóbicas em água por surfactantes.

Há estudos que reportam o uso bem sucedido dos hidrótropos para aumentar as velocidades de reações em transformação de multifase. Além disso, o efeito dos hidrótropos em surfactantes e copolímeros formadores de micelas e vesículas tem sido investigado, bem como a influência em micro-emulsões óleo em água e processos de lavagem e limpeza.⁷¹

1.7.1. Obtenção de polieletrólitos por polimerização foto iniciada por corantes

Existe um grande interesse na obtenção de polieletrólitos utilizando a técnica de copolimerização.⁷² A síntese de polieletrólitos não segue um mecanismo geral. A escolha das condições de polimerização depende fundamentalmente dos monômeros de partida e das propriedades físicas desejadas para o produto final. Vários estudos mostram que a utilização de co-monômeros hidrofóbicos e hidrofílicos geram polieletrólitos com microambientes bem definidos, comparáveis aos gerados por micelas.

Entretanto, existem dificuldades para a aplicação desta técnica em meio homogêneo, devido principalmente a dois fatores: i) a copolimerização de monômeros com polaridades muito diferentes pode não ser eficiente devido à dificuldade de se encontrar solventes adequados; ii) a copolimerização pode apresentar limitações pela repulsão entre as espécies carregadas com mesma carga (o macrorradical em crescimento e os monômeros carregados) presentes em solução. Em ambos os casos, a solução poderia ser o uso de micelas durante a copolimerização.⁷³ Por outro lado, como a copolimerização requer o uso de micelas com carga oposta, o regime de concentração pode ser muito restrito para evitar a precipitação do sistema.

Copolímeros contendo alta fração de monômeros hidrofílicos apresentam propriedades de polieletrólitos com alta densidade de carga e alta solubilidade em água e, copolímeros contendo alta fração de monômeros hidrofóbicos apresentam solubilidade em água proveniente de uma auto-organização intramolecular, gerando domínios hidrofóbicos que apresentam comportamento de micelas formadas a partir de surfactantes simples.⁷⁴

A potencialidade de microambientes hidrofóbicos com características micelares normalmente é maior em copolímeros do que em homopolímeros, principalmente aqueles formados a partir de monômeros vinílicos contendo grupamentos hidrofóbicos curtos ou carregados. A abordagem cinética feita para a homopolimerização de monômeros vinílicos

pode ser estendida às reações de copolimerização. Por outro lado, a composição do copolímero é normalmente diferente da fornecida pelos co-monômeros separadamente, e pode ser determinada através da reatividade química dos monômeros envolvidos e da propagação da cadeia, juntamente com as condições da reação (solvente, temperatura e pressão).²

Outro ponto a ser considerado é a respeito da microestrutura dos copolímeros, que é diferente dos homopolímeros. Assim como ocorre na natureza, por exemplo, para as proteínas e ácidos polinucleicos, as unidades de dois ou mais monômeros diferentes podem ser incorporadas de várias maneiras determinando a microestrutura dos copolímeros. A incorporação pode ser aleatória (alternações não regulares), alternada (alternações regulares), em blocos (sequências de homopolímeros) ou “graft” (ramificações de homopolímeros). O tipo de microestrutura pode ser determinado por RMN-¹H e RMN-¹³C

A escolha do mecanismo de polimerização também é um fator importante para a adequação dos sistemas poliméricos em serem mais econômicos e atenderem algumas necessidades tecnológicas. Estas características podem ser observadas quando comparamos sistemas poliméricos térmicos e fotopoliméricos, especialmente para os casos de polimerização fotoiniciada. Neste contexto, podemos destacar a substituição da rota sintética da polimerização de estirenosulfonato de sódio, que normalmente ocorre por via térmica,⁷⁵ pela fotoiniciação por corantes, como a safranina.⁷⁶ Esta via de polimerização pode ser usada com sucesso na produção de poli(estirenosulfonato) de sódio.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi investigar a fotopolimerização de monômeros vinílicos fotoiniciada em diferentes meios. Entretanto, para alcançar essa meta, uma série de objetivos secundários foi desenvolvido. Dentre esses objetivos, destacam-se:

⇒ Investigação da cinética de fotopolimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) utilizando como iniciador o corante Vermelho Neutro (VN) e como co-iniciadores as aminas trietilamina (TEA, alifática) e 4-anisidina (aromática).

⇒ Estudo fotocalorimétrico das reações de polimerização dos monômeros HEMA e PETA fotoiniciadas por safranina / TEA e safranina / EDB.

⇒ Estudo das reações de polimerização por RT-FTIR dos monômeros HEMA / HDDMA e HEMA / DEGDMA fotoiniciadas por tioxantonas substituídas utilizando como co-iniciadores as aminas EDB, TEOHA e TEA.

⇒ Preparação de filmes poliméricos (monômeros HEMA / HDDMA). Estudo da absorção de clorofórmio por esses polímeros entrecruzados.

⇒ Copolimerizações do estirenosulfonato de sódio (ESS) com os monômeros metacrilato de metila (MMA, hidrofóbico) e metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA, hidrofílico) fotoiniciadas por safranina para a produção de polieletrólitos em microambientes hidrofóbicos semelhantes ao de micelas clássicas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes utilizados

Na Tabela 2 estão representados os principais reagentes utilizados.

Tabela 2. Propriedades dos principais reagentes utilizados.

<i>Reagentes</i>	<i>Estrutura</i>	<i>MM (g/mol)</i>	<i>Procedência</i>	<i>Pureza (%)</i>
Vermelho Neutro (VN)		288,8	Sigma	92
Safranina (Sf)		350,8	Sigma	90
Trietilamina (TEA)		101,2	Fluka	99,5
4-Anisidina		123,15	Riedel-de Haën	98
Trietanolamina (TEOHA)		149,19	Aldrich	90
Etil-p-dimetilaminobenzoato (EDB)		193,24	Aldrich	95
Metacrilato de metila (MMA)		101,1	Fluka	99
Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA)		130,15	Fluka	93

Dietileno glicol dimetacrilato (DEGDMA)		242,27	Aldrich	98
Pentaeritritol triacrilato (PETA)	$\left(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OCH}_2 \end{array} \right)_3 - \text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	298,30	Aldrich	98
1,6-Hexanodiol dimetacrilato (HDDMA)		254,33	Aldrich	98
Estirenosulfonato de sódio (ESS)		206,20	Aldrich	95
Tioxantonas (TX)		$\text{R}_1 = \text{H}$ e $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$ 2-metóxi tioxantona $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$ e $\text{R}_3 = \text{OCH}_3$ 3-metóxi tioxantona $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ e $\text{R}_4 = \text{OCH}_3$ 4-metóxi tioxantona $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$ e $\text{R}_3 = \text{OH}$ 3-hidróxi tioxantona $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ e $\text{R}_4 = \text{OH}$ 4-hidróxi tioxantona		

Outros

Água Milli-Q, acetona (Mallinckrodt), metanol (Mallinckrodt), tetra-hidrofurano (Mallinckrodt), clorofórmio (Mallinckrodt).

3.2. Purificação de Reagentes

A trietilamina foi destilada sob pressão reduzida em um sistema de microdestilação. A amina destilada foi saturada com argônio e armazenada em um frasco escuro na geladeira. O mesmo procedimento de purificação foi realizado para a trietanolamina. A 4-anisidina foi purificada por sublimação e guardada em dessecador previamente limpo. A amina EDB foi purificada dissolvendo-se uma certa quantidade da mesma em metanol e depois precipitada com água gelada, em seguida filtrou-se a vácuo.

O processo utilizado para o armazenamento dessas aminas é devido a elas se oxidarem rapidamente em presença de oxigênio.

Os corantes Vermelho Neutro e Safranina foram utilizados sem purificação. As purezas dos mesmos foram suficientes para se obter resultados reprodutíveis. As tioxantonas também foram utilizadas sem purificação.

3.3. Procedimento para retirar o inibidor do monômero metacrilato de metila (MMA)

Em um funil de separação foi adicionado 50 % em volume do monômero MMA e 50 % em volume de uma solução NaOH 5%. A mistura foi agitada e após a separação das fases retirou-se a solução de NaOH que ficou na parte inferior do funil de separação ($d_{H_2O} = 1,0$; $d_{MMA} = 0,936$). Procedeu-se a lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e por mais três com água para retirar o excesso da base. O monômero foi seco com $CaCl_2$ por um período de 12 horas, filtrado e armazenado no congelador.

3.4. Equipamentos Utilizados

- Espectrofotômetro UV-vis Hitachi modelo U-2000.
- Espectrofluorímetro Hitachi F-4500.
- Sistema de Flash Photolysis com excitação por laser. Laser de Nd-YAG, com pulso de 30 ns. Applied Photophysics.
- Sistema de Single Photon Counting para emissão de fluorescência e fosforescência, Edinburgh Instruments. Resolução temporal de 200 ps.
- Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu modelo DSC-50.
- Espectrofotômetro de Infravermelho Nicolet 520.
- Dilatômetro acoplado a um catetômetro.
- Espectrofotômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker AC200.
- Fotoreator Modelo – Te – 383 (TECNAL).
- Liofilizador Edwards – Freeze Dryer Modula.
- Cromatógrafo HPLC Shimadzu.
- Sistema da Brookhaven Instruments composto por goniômetro – BI-200SM, autocorrelador digital BI-9000AT com 400 canais de dados e uma fonte de radiação de laser [Uniphase] Nd:YAG operando em comprimento de onda de 532 nm e 125 mW.

3.5. Técnicas Instrumentais

➤ *Fotólise por Pulso de Laser*

A técnica de fotólise por pulso de laser é utilizada no estudo de processos fotoquímicos e fotofísicos, nos quais estão envolvidos espécies com tempo de vida curto ($\tau < 10^{-3}$ s), como por exemplo, tripletes e singletes excitados e radicais.

A radiação laser é altamente eficiente na produção destas espécies, pois além de apresentar elevada intensidade (10^{20} fótons), possui ainda a vantagem de ser altamente monocromática. A técnica de fotólise por pulso de laser, utilizada neste trabalho, consiste basicamente de duas etapas: a) produção de um número razoável de moléculas no estado triplete de menor energia (T_1); b) detecção espectroscópica da concentração de tripletes por absorção de luz, que leva ao estado T_2 .

Para esse sistema são necessárias duas fontes de luz. Na etapa 1, a luz do laser excita uma quantidade razoável de moléculas da amostra, que por cruzamento entre-sistemas (*ISC*) gera espécies no estado triplete T_1 com rendimento de até 20 %. Antes que as mesmas retornem ao estado fundamental, uma segunda fonte de luz é utilizada para excitar estas espécies ao segundo estado triplete (T_2) por absorção de um fóton, como ilustrado na Figura 7. Em resumo, a técnica consiste em submeter a amostra a ação de um pulso de luz de alta intensidade e de curta duração, com o objetivo de gerar uma alta concentração de transientes. Após essa etapa, as espécies transientes podem ser observadas por absorção óptica ou espectroscopia de emissão.

Figura 7. Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.

Figura 8. Esquema do equipamento usado no sistema de fotólise por pulso de laser.

O funcionamento do sistema de fotólise por pulso de laser permite a obtenção de uma constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento do triplete, que está relacionada com o tempo de vida da espécie na ausência de supressor (τ_0) e com a constante de supressão (3k_q), dada pela Equação 41. Esta expressão é a equação de Stern-Volmer dividida por τ_0 .

$$k_{obs} = 1 / \tau = 1 / \tau_0 + ^3k_q[Q] \quad (41)$$

Os estudos do estado triplete do Vermelho Neutro desprotonado foram feitos pela técnica de fotólise por pulso de laser.

As soluções de Vermelho Neutro foram preparadas em acetato de etila, mantendo-se fixa a concentração do corante (4×10^{-5} M) e adicionou-se NaOH (0,5 M) para a desprotonação do mesmo. Em seguida, a solução do Vermelho Neutro desprotonado foi desoxigenada no ciclo congelamento – descongelamento, utilizando-se nitrogênio líquido como congelante para assegurar a eliminação do oxigênio (inibidor do triplete).

A trietilamina e a 4-anisidina foram utilizadas como supressores do estado triplete do Vermelho Neutro. A cada adição de supressor foi novamente realizado o ciclo de congelamento – descongelamento para a obtenção do sinal.

As soluções foram excitadas em 532 nm, utilizando o 2º harmônico do laser Nd-YAG, variando-se o comprimento de onda da luz de análise de 330 nm a 820 nm. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

➤ *Técnica de fluorimetria estacionária e resolvida no tempo*

O esquema de funcionamento do fluorímetro utilizado em medidas de fluorescência estacionária é similar ao de um espectrofotômetro de absorção UV-vis, a diferença está relacionada com a excitação da amostra e com a coleta de emissão de luz. A lâmpada utilizada é a de xenônio e os feixes de radiação incidentes e coletados são perpendiculares em relação à amostra.

As medidas de emissão de fluorescência utilizando esta técnica resultam em informações a respeito das moléculas excitadas e suas vizinhanças, como também as velocidades das reações do estado excitado na presença de outros compostos. Esses estudos normalmente são feitos pela análise do espectro de fluorescência do sistema em questão.

Por outro lado, as constantes de velocidade de supressão obtidas por fluorimetria estacionária não apresentam distinção do tipo de supressão que pode ocorrer: *estática* (quando a supressão é resultante da formação de um complexo entre a molécula excitada e o supressor no estado fundamental) ou *dinâmica* (reação da molécula excitada com o supressor).

Para resolver esta questão são realizadas medidas de fluorescência resolvida no tempo utilizando a técnica de contagem de fótons (sistema de *single photon counting*). A espectroscopia de emissão resolvida no tempo está vinculada à análise das curvas de decaimento de fluorescência do sistema estudado. Dessa forma, além de fornecer com precisão o tempo de vida das espécies singlete excitadas, as constantes de velocidade de supressão correspondem sempre à supressão dinâmica.

O princípio desta técnica baseia-se no conceito de que a distribuição de probabilidade de emissão de um fóton, após o evento de excitação de uma amostra fluorescente, é proporcional à distribuição de intensidade de fluorescência no tempo para os fótons emitidos como resultado da excitação da amostra. Desta forma, existe a correlação de que cada contagem individual está vinculada a somente um pulso de excitação.

A medida do tempo de vida (τ) é realizada excitando a amostra com curtos pulsos de luz e o decaimento da intensidade de fluorescência é obtido com o acúmulo do número de contagens.

A excitação da amostra é feita utilizando um laser Ti – Safira (Al_2O_3).

A análise do decaimento da emissão é baseada no método de reconvolução iterativa não-linear usando técnicas de χ^2 (faixa de aceitação entre 0,8 – 1,2) e algoritmos de Marquardt para a otimização dos parâmetros. Quando o decaimento da fluorescência é uma exponencial simples (decaimento monoexponencial ou cinética de primeira ordem) a resposta obedece à seguinte expressão:

$$f(t) = A \exp(-t / \tau) \quad (42)$$

onde A é um fator pré-exponencial e τ é o tempo de vida de fluorescência da espécie excitada.

Decaimentos bi-exponenciais são obtidos quando a emissão de fluorescência corresponde a dois transientes diferentes ou provenientes de diferentes cromóforos de uma mesma substância. Respostas multi-exponenciais também são possíveis.

Um esquema simplificado do equipamento utilizado para contagens de fótons correlacionados no tempo está ilustrado na Figura 9.

As soluções de Vermelho Neutro foram preparadas em acetato de etila, mantendo-se fixa a concentração do corante (2×10^{-5} M) e adicionou-se NaOH para a desprotonação do mesmo. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de TEA pura (50 μL) a cada medida de supressão dinâmica. O mesmo procedimento foi realizado para a supressão do Vermelho Neutro por 4-anisidina. Foram adicionadas alíquotas de 10 μL de uma solução estoque 0,5 M de 4-anisidina. A cada adição de supressor (TEA ou 4-anisidina) mediu-se o tempo de vida do estado excitado singleto do corante.

Figura 9. Esquema simplificado de um equipamento convencional de contagens de fótons. A passagem C implica na atuação de um conversor analógico-digital que converte a resposta em Volts / Tempo em Número de contagens / Número de canais que correspondem a um determinado intervalo de tempo.

➤ *Calorimetria diferencial de varredura (DSC) aplicada ao estudo de polimerização fotoiniciada*

Em todo processo de polimerização, e especialmente na polimerização radicalar em cadeia, o calor produzido na reação pode ser relacionado a cada momento com a conversão de monômero em polímero. A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é um método térmico de análise que mede basicamente a velocidade de desprendimento de calor produzida, assim como o calor total gerado em uma dada reação química. Como a reação de polimerização radicalar é muito exotérmica, há a vantagem de se acumular grande quantidade de informação com a técnica de DSC utilizando pouca amostra. A fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC) baseia-se no mesmo princípio, mas a energia necessária para o início da reação é fornecida pela radiação e a temperatura é mantida constante.

O método calorimétrico para o estudo da polimerização fotoiniciada foi introduzido há alguns anos e tem sido utilizado com frequência nas últimas décadas para o acompanhamento das reações de cura e fotocura de monômeros e resinas na ausência de solvente,⁷⁷ tradicionalmente difíceis de se estudar. Foto-DSC é um método muito adequado juntamente com RT-FTIR para o estudo de formulações comerciais, geralmente muito viscosas.

A curva exotérmica obtida no calorímetro corresponde ao desprendimento de calor em função do tempo de irradiação (dH/dt em $mcal/s$). A área da curva exotérmica, A , corresponde ao calor total de polimerização da amostra.

$$\Delta H_{\text{polim}} = A \quad (43)$$

Levando-se em conta que a quantidade de calor desprendida é proporcional ao número de mols de monômero polimerizado, n , sendo H o calor desprendido no tempo t e n_0 o número total de mols iniciais de monômero, pode ser escrita a seguinte equação:

$$\frac{H}{A} = \frac{n}{n_0} \quad (44)$$

Derivando em relação ao tempo:

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{A} \frac{dH}{dt} \quad (45)$$

O número de mols sem reagir n' em um tempo t , será dado pela expressão:

$$n' = n_0 - \frac{n_0 H}{A} \quad (46)$$

A equação da velocidade de polimerização pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad (47)$$

Sendo:

$$k = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \phi^{1/2} I_a^{1/2} \quad (48)$$

Substituindo a Equação (45) em (47) e particularizando o valor de n a tempo t , n' , obtém-se o valor de k .

$$k = -\frac{(dH/dt)}{(A-H)} \quad (49)$$

Onde dH/dt (em $mcals$) é a ordenada da curva na fração de conversão H/A escolhida e $(A-H)$ ($mcals$) é o calor residual da polimerização correspondente à quantidade de monômero que não reagiu. Assim, a partir da integração da curva de conversão total, ou em cada caso de conversão máxima, determina-se a área total, A . Calculando-se as áreas parciais, H , nas unidades adequadas (levando-se em conta o calor de polimerização da unidade monomérica e o peso da amostra) pode-se fazer representações da concentração de monômero convertido em função do tempo, cuja inclinação fornecerá a velocidade de polimerização R_p .

➤ ***Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Tempo Real (RT-FTIR) aplicada ao estudo de polimerização fotoiniciada***

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (RT-FTIR) é uma técnica não-destrutiva que está sendo amplamente utilizada nos últimos anos para o acompanhamento da cinética de fotopolimerização.⁷⁸

O monitoramento das bandas de absorção no infravermelho do monômero e/ou do polímero permitem o acompanhamento rápido e contínuo do processo de fotopolimerização.

Como a absorção no infravermelho é proporcional à concentração de monômero, as curvas de conversão em função do tempo são obtidas diretamente do programa de análise. O grau de conversão, α , é definido pela seguinte equação:⁷⁸

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (50)$$

onde A_0 é a absorbância inicial da frequência escolhida e A_t é o valor da absorbância no tempo t . As velocidades de polimerização são determinadas a partir da parte linear das curvas de conversão em função do tempo, de acordo com a equação:

$$R_p = [X] \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (51)$$

Onde $[X]$ é a concentração inicial de duplas ligações C=C em M .

➤ *Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)*

A *cromatografia de permeação em gel* (GPC) é um dos métodos mais utilizados de separação e análise de materiais poliméricos.

Na cromatografia de permeação em gel, a separação ocorre exclusivamente pela diferença de tamanho entre as moléculas. As macromoléculas maiores não entram nos poros e atravessam a coluna mais rapidamente, já as macromoléculas menores penetram nos poros e ficam retidas na coluna por um tempo maior. Neste modo cromatográfico, as colunas são preenchidas com uma fase estacionária constituída de partículas contendo poros de diversos tamanhos. Por esse motivo, o processo é conhecido como *cromatografia de exclusão por tamanho* (SEC, *size exclusion chromatography*).

Através dessa técnica, pode-se determinar simultaneamente a massa molar numérica média ($\overline{M}_n$), a massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$) e a polidispersidade de uma amostra de polímero.

A massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) depende do número de moléculas de polímero presentes na solução, qualquer que seja a sua estrutura ou seu tamanho e é representado pela Equação 52.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (52)$$

Onde:

$\overline{M}_n$ é a massa molar numérica média;

M_i é a massa molar de moléculas de classe i ;

n_i é o número de moléculas de classe i .

A massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$), representada pela Equação 53, depende do número e da massa de cada molécula presente na solução:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (53)$$

Onde:

$\overline{M}_w$ é a massa molar ponderal média;

M_i é a massa molar de moléculas de classe i ;

N_i é o número de moléculas de classe i .

A relação entre $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$, ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), define a polidispersidade da amostra polimérica e é tanto maior quanto mais heterogêneos forem os pesos moleculares dos polímeros obtidos.

3.6. Procedimentos Experimentais

➤ *Dilatometria*

A técnica tradicionalmente utilizada para medir cinéticas de polimerização é a dilatometria, a qual está baseada na diminuição de volume específico associado a reações de polimerização.¹

Para o acompanhamento da polimerização, utilizou-se um sistema semelhante ao da Figura 10, que permite acompanhar a contração do volume no capilar através de um catetômetro, simultaneamente à irradiação do sistema.

Figura 10. Esquema do sistema de fotodilatometria. (A) fonte de tensão da lâmpada; (B) lâmpada de mercúrio/xenônio, Oriel (Hg/Xe 200 W); (C) filtro de infravermelho; (D) lente focalizadora; (E) suporte para filtro de corte, filtro de banda ou monocromador; (F) dilatômetro em banho termostaticado; (G) agitador magnético; (H) catetômetro 40 cm, Eberbach corporation; (I) banho termostaticado, Polyscience.

As irradiações foram realizadas sob agitação com um imã recoberto de teflon no interior do dilatômetro. O dilatômetro foi previamente calibrado com tetracloreto de carbono para se obter exatamente a área do capilar. As dimensões do dilatômetro são de aproximadamente, 10 mL de volume, 2,5 cm de diâmetro do cilindro, 0,15 cm do capilar. O dilatômetro foi colocado de forma a ajustar-se, perfeitamente, no recipiente termostatizado a temperatura constante de $25 \pm 0,1$ °C. O controle rigoroso da temperatura é fundamental já que os parâmetros cinéticos são obtidos através da contração de volume que se produz no processo de polimerização. Para todas as medidas cinéticas, o volume de solução utilizado no dilatômetro foi de 8,5 mL.

A parte inferior do dilatômetro foi cuidadosamente colocada na altura da fonte de iluminação. Um filtro de corte ($\lambda < 395$ nm) foi utilizado para que a irradiação abrangesse apenas a região do visível. O catetômetro foi utilizado para observar a variação da altura da solução do capilar. Os parâmetros cinéticos foram determinados para as polimerizações fotoiniciadas pelos sistemas MMA / VN / TEA e MMA / VN / 4-anisidina. Os polímeros obtidos foram precipitados em metanol, filtrados e armazenados em dessecador.

As velocidades de polimerização, R_p , foram determinadas utilizando a expressão:

$$R_p = \frac{\Delta V}{F.f.t} [M] \quad (54)$$

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

$$\Delta V = 2.\Delta h.\pi.r^2 \quad (55)$$

sendo Δh a variação na altura do capilar e r o raio do capilar;

- F é a contração de volume relacionada com as densidades segundo a Equação 56:

$$F = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad (56)$$

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

- f é o volume do monômero na solução e é determinado pela Equação 57:

$$f = \frac{m_m}{d_m} \quad (57)$$

sendo m_m e d_m a massa e a densidade do monômero, respectivamente;

- $[M]$ é a concentração de monômero.

► Actinometria

A intensidade da luz incidente foi medida com o actinômetro químico ferrioxalato de potássio, $K_3[Fe(C_2O_4)_2]$. O ferrioxalato de potássio é um actinômetro bastante sensível para a faixa de 253 até 577 nm. As seguintes reações fotoquímicas ocorrem quando a solução de $K_3[Fe(C_2O_4)_2]$ é irradiada:

O produto $Fe(C_2O_4)_2$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{+2} são determinados pela absorbância a 510 nm, correspondente ao complexo produzido pela adição de 1,10-fenantrolina. Os íons Fe^{+3} também formam um complexo com a 1,10-fenantrolina, mas este não absorve em 510 nm.

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 $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$ 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 em 520 nm, 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, no caso dos sistemas MMA / VN / TEA e MMA / VN / 4-anisidina onde se utilizou um filtro de corte para comprimentos de onda menores de 395 nm. 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 0,10 % de fenantrolina, completando o volume com água milli-Q. O tampão acetato de sódio foi preparado a partir da mistura de 300 mL de uma solução de acetato de sódio 1 M com 180 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M, sendo a mistura diluída para um volume final de 500 mL. 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 foi feita a leitura da absorbância da solução em 510 nm (comprimento no qual o complexo absorve).

A intensidade da luz incidente foi calculada pela Equação 58:⁷⁹

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{20} \cdot v_1 \cdot v_3 \cdot \Delta A}{\phi_{Fe^{2+}}^{2+} \cdot t \cdot v_2 \cdot l \cdot \epsilon_{Fe^{2+}}^{2+} \cdot f} \quad (58)$$

Onde:

v_1 = volume da solução do actinômetro irradiada (mL);

v_2 = volume da alíquota da solução irradiada retirada para análise (mL);

v_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico no qual v_2 foi diluído;

ΔA = absorbância a 510 nm da solução irradiada, corrigida com a absorbância do branco;

$\phi_{Fe^{2+}}^{2+}$ = rendimento quântico de formação de Fe^{+2} no comprimento de onda da luz irradiada;

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação em segundos;

l = caminho ótico da cela utilizada (1 cm);

ϵ_{Fe}^{2+} = coeficiente de extinção molar do complexo $[Fe(phen)_3]^{+2}$ ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

I_I = intensidade de luz incidente (einstein s^{-1}).

► *Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)*

Os homopolímeros (PMMA) obtidos por dilatometria tiveram suas massas molares e as correspondentes distribuições determinadas a partir da análise dos cromatogramas obtidos em um cromatógrafo HPLC Shimadzu modelo LC-10 AD com detector de índice de refração. As amostras foram dissolvidas no eluente constituído por tetra-hidrofurano. Para as medidas foi utilizada uma combinação de quatro colunas, sendo duas Styragel HR 4 e duas Styragel HR 5, cujo preenchimento é constituído por partículas rígidas do copolímero poli(estireno-co-divinilbenzeno). Como padrões foram utilizados os poli(metacrilato de metila) contidos no Kit da American Polymer Standards Corporation com massas molares compreendidas entre 820 e 2.200.000 g/mol. Para a preparação das soluções padrões e das amostras utilizou-se uma massa de aproximadamente 5 mg dissolvida em 2 mL de tetra-hidrofurano. As medidas foram realizadas a 40 °C com fluxo de 1 mL/min. O solvente tetra-hidrofurano foi filtrado antes de ser utilizado.

Já para os copolímeros (ESS/MMA e ESS/HEMA) utilizou-se a coluna pré-col Shodex Ohpak KB-g mais duas colunas em série Shodex Ohpak 806 M. A calibração foi realizada com padrões de poli(estirenosulfonato de sódio) (Aldrich) . A solução eluente foi NaNO_3 0,1 M em mistura água/metanol (8:2), com fluxo de 1,0 mL / min a 35°C.

➤ **Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (Foto-DSC)**

Os estudos das reações de fotopolimerização foram realizados em um calorímetro diferencial de varredura comercial Shimadzu DSC-50, ao qual foi incorporado um acessório que permite a irradiação na câmara do calorímetro simultaneamente a obtenção das curvas exotérmicas. Esse sistema é constituído dos seguintes elementos (Figura 11):

A. Dependendo do experimento, duas fontes de luz podem ser utilizadas:

- a) Lâmpada Hanovia Uvitron de alta pressão de mercúrio (100 W), contendo lentes focalizadoras e um espelho de alumínio.
- b) Sistema Macam-Flexicure equipado com uma lâmpada de mercúrio Sylvania de 400 W.

B. Os elementos presentes no cilindro de alumínio quando se utiliza a lâmpada Hanovia Uvitron de alta pressão de mercúrio são os seguintes:

1. Filtro neutro
2. Filtro sólido de infravermelho Schott KG-1
3. Filtro de interferência de 365 nm (International Light NB-365)

Quando se emprega o sistema Macam-Flexicure tem-se:

1. Filtro Pyrex, que elimina os comprimentos de onda menores que 313 nm
2. Filtro de atenuação

C. Conector de fibras ópticas

D. Duas fibras ópticas flexíveis de quartzo, Schott Ibérica, $I = 0,5$ cm.

E. Cavidade do calorímetro diferencial onde se encontram as duas cápsulas, a da referência (*R*) e da amostra (*M*). Os condutores que permitem a passagem de nitrogênio estão localizados na parte inferior da tampa do calorímetro. O calorímetro está conectado, através de uma interface, a uma unidade de dados Perkin-Elmer 3600.

Com a disposição desses elementos como indicado na Figura 11 foi possível a irradiação das amostras simultaneamente à obtenção das curvas exotérmicas correspondentes às reações de fotopolimerização.

Figura 11. Sistema de fotocalorimetria utilizado a) Sistema Hanovia e b) Sistema Macam – Flexicure.

As amostras, que consistem em soluções de monômero, iniciador e co-iniciador são introduzidas em cápsulas de alumínio (30 μ l) e são polimerizadas *in situ* no fotocalorímetro. Todas as irradiações foram realizadas a uma temperatura de 35 °C, em atmosfera de nitrogênio. Para o armazenamento de resultados utilizou-se uma unidade de dados Perkin-Elmer 3600, que dispõe de um conveniente programa de integração das curvas exotérmicas. Todos os experimentos de fotocalorimetria foram realizados com o sistema Macam-Flexicure.

➤ ***Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Tempo Real (RT-FTIR)***

As amostras fotocuráveis foram preparadas dissolvendo-se o iniciador e o co-iniciador nos monômeros utilizados. Todas as formulações foram livres de solvente. As amostras foram espalhadas sobre um filme de polietileno e cobertas também com polietileno (40 μm de espessura) que não absorve luz infravermelha nas frequências selecionadas para o acompanhamento das reações de fotopolimerização. A função do filme de polietileno foi de prevenir a difusão de O_2 da atmosfera nas amostras durante a irradiação à temperatura ambiente.

Em seguida, a amostra em análise foi colocada sobre o acessório de reflexão especular no compartimento do espectrofotômetro de infravermelho (Nicolet 520) e exposta a uma irradiação UV para a polimerização e a um feixe de luz IR de análise. A irradiação foi gerada por uma lâmpada de mercúrio de pressão média (Sylvania, 400 W) e conduzida através de uma fibra óptica flexível (sistema Macam-Flexicure) até o compartimento do Infravermelho. O final da fibra óptica foi corretamente posicionado para que a irradiação UV incidisse na amostra em um ângulo de 45° .

O espectro de infravermelho (8 cm^{-1} de resolução) foi gravado em diferentes tempos de irradiação para cada amostra estudada. A velocidade de fotocura foi determinada pelo monitoramento da absorção da banda de deformação fora do plano da ligação vinílica a 815 cm^{-1} .

A Figura 12 mostra um esquema do espectrofotômetro RT-FTIR acoplado ao sistema Macam-Flexicure.

Figura 12. Esquema do acoplamento do espectrômetro de Infravermelho com o sistema Macam – Flexicure.

➤Inchamento

As formulações dos filmes para o estudo da absorção de clorofórmio foram as mesmas utilizadas nas polymerizações no RT-FTIR. Para a preparação desses filmes poliméricos foi desenhado e construído um porta-amostras que conseguisse com que as irradiações fossem realizadas em atmosfera de N_2 (Figura 13). A irradiação foi gerada por uma lâmpada de mercúrio de pressão média (Sylvania, 400 W) e conduzida através de uma fibra óptica flexível (sistema Macam-Flexicure) até o porta-amostras.

Figura 13. Sistema utilizado para a obtenção dos filmes poliméricos.

A partir dos filmes obtidos, cortaram-se retângulos de aproximadamente 2 cm² de área para o procedimento da gravimetria.

Com a finalidade de estudar a absorção de clorofórmio nos filmes fotocurados foram realizadas uma série de medidas para cada amostra.

Procedimento da gravimetria: as amostras dos filmes entrecruzados foram pesadas e em seguida submergidas em clorofórmio. Em intervalos de tempo regulares, as amostras foram retiradas do banho, secas cuidadosamente com um papel de filtro para eliminar o excesso de solvente da superfície, pesadas em uma balança de precisão e depositadas novamente no banho de clorofórmio. Este procedimento foi repetido até se alcançar o equilíbrio de inchamento. O equilíbrio de inchamento é alcançado quando não há variações significativas no peso da amostra.

No processo de pesagem dos filmes inchados pode ser produzido um erro que é considerado desprezível caso o filme retorne ao banho em até 30 s.^{80,81} As medidas de peso dos filmes foram realizadas em uma balança analítica digital Sartorius modelo 2442 com uma precisão de 0,001 g.

► Síntese dos Copolímeros de ESS / Metacrilato de Metila (CEM) e ESS / Metacrilato de 2-Hidroxieta (CEH)

As copolimerizações foram realizadas em um Fotoreator (modelo-Te-383) à temperatura de 25°C para uma irradiação uniforme dos sistemas. As polimerizações foram realizadas em tubos de ensaios com capacidade para 10 mL. A concentração de safranina utilizada foi de $1,0 \times 10^{-5}$ M e de ESS foi de 0,5 M.

Todas as soluções de ESS foram preparadas pouco antes do uso, considerando 5% de hidratação. A composição molar dos monômeros MMA e HEMA variou-se de 0 a 50% .

Os polímeros obtidos foram precipitados com acetona gelada e a secagem foi feita em dessecador a vácuo.

Todos os copolímeros foram purificados por diálise em água destilada por 3 semanas, utilizando membranas de celulose capazes de reter pesos moleculares acima de 14000. A diálise foi interrompida quando o solvente fora da membrana deixou de apresentar emissão de fluorescência de 290 a 450 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 255$ nm), correspondente à emissão de ESS. Os monômeros acrílicos utilizados não são contaminantes, pois são removidos no processo de precipitação. Em seguida os copolímeros foram secos por liofilização.

Os espectros de ressonância magnética nuclear RMN- ^1H dos copolímeros ESS/MMA e ESS/HEMA foram realizados no equipamento Bruker AC200 utilizando água deuterada (D_2O) como solvente.

➤ **Medidas de espalhamento de luz dinâmico**

Foram preparadas soluções aquosas de ESS (0,5 M), adicionou-se em cada uma delas uma determinada concentração de MMA à temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi feito com o monômero HEMA. As medidas de espalhamento foram realizadas utilizando um sistema da Brookhaven Instruments composto por goniômetro – BI-200SM, autocorrelator digital BI-9000AT com 400 canais de dados e uma fonte de radiação de laser [Uniphase] Nd:YAG operando em comprimento de onda de 532 nm e 125 mW. O ângulo de espalhamento utilizado para as medidas foi de 90° . As amostras foram mantidas em banho termostático a 25°C e imersas em decalina filtrada para remoção de resíduos de poeira.

As medidas foram realizadas com tempo de duração de 5 minutos após termostatização da amostra pelo mesmo período.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I. Polimerização do monômero Metacrilato de Metila (MMA) foto iniciada pelo corante Vermelho Neutro (VN) na presença dos co-iniciadores Trietilamina (TEA) e 4-Anisidina.

➤ *Sistema de Polimerização Metacrilato de Metila (MMA) / Vermelho Neutro (VN) / Trietilamina (TEA)*

I.4.1. Estudo das Reações Elementares

Para o estabelecimento do mecanismo de fotopolimerização do monômero MMA na presença do corante Vermelho Neutro e do co-iniciador trietilamina, é necessário avaliar todas as reações elementares que podem ocorrer no sistema. Por isso, as interações entre os três componentes do sistema (monômero / iniciador / co-iniciador) foram estudadas nos estados fundamental e excitado.

I.4.1.1. Interações no Estado Fundamental

O corante Vermelho Neutro apresenta dois estados diferentes de protonação de acordo com o pH do meio. Em soluções levemente ácidas, o Vermelho Neutro está na forma protonada e possui um máximo de absorção em 520 nm. Em pH neutro ou maior, a solução do corante torna-se amarela com um máximo de absorção em torno de 435 nm (espécie desprotonada).⁸² Isso significa que nos experimentos realizados nesse trabalho o corante Vermelho Neutro estava na forma desprotonada devido à presença de quantidades apreciáveis de amina (co-iniciador da fotopolimerização).

A reação abaixo ilustra o equilíbrio prototrópico do Corante Vermelho Neutro.

Os espectros de absorção do Vermelho Neutro em acetato de etila em diferentes concentrações de HCl (0 a $2,3 \times 10^{-4}$ M) e na presença de 0,5 M de trietilamina está representado nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14. Espectros de absorção do Vermelho Neutro em acetato de etila em diferentes pH.

Figura 15. Espectro de absorção do Vermelho Neutro na presença de 0,5 M de TEA.

É bem conhecido que muitos corantes catiônicos, como o próprio Vermelho Neutro, agregam em soluções concentradas,⁸³ mas no presente caso não ocorre agregação porque os processos de dimerização são restritos a corantes carregados. Portanto, somente a forma desprotonada monomérica do corante Vermelho Neutro deve ser considerada ativa nesse estudo.

I.4.1.2. Interações no Estado Excitado

➤ Processos no Estado Singlete

As fotopolimerizações foram realizadas em altas concentrações do monômero metacrilato de metila (~ 9 M). O acetato de etila foi escolhido como solvente nos estudos de supressão devido a sua similaridade físico-química com o monômero MMA. A Tabela 3 mostra as propriedades físico-químicas do monômero MMA e do solvente acetato de etila.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do monômero MMA e do solvente acetato de etila.⁸⁴

	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Densidade	Viscosidade (cP, 20 °C)	Constante dielétrica
<i>Metacrilato de metila (MMA)</i>	100,2	0,943	0,63	6,32
<i>Acetato de etila</i>	88,1	0,901	0,45	6,02

➤ Estudo da Supressão Estática do Vermelho Neutro por TEA

A emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila na presença de diferentes concentrações de trietilamina (0 a 0,9 M) está ilustrada na Figura 16.

Figura 16. Espectros de emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA (0 a 0,9 M).

Os valores de I_0 / I obtidos de acordo com o formalismo de Stern-Volmer (Equação 30) estão representados na Figura 18.

➡ Estudo da Supressão Dinâmica do Vermelho Neutro por TEA

A Figura 17 representa o decaimento do estado singlete do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA (0 a 0,75 M), respectivamente. Esses decaimentos de fluorescência fornecem os tempos de vida do estado singlete excitado do corante na ausência e presença do supressor.

Figura 17. Decaimentos de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila: (a) na ausência de TEA (b) em diferentes concentrações de TEA.

Os parâmetros de tempo de vida foram obtidos utilizando-se a técnica de análise global, com decaimento bi-exponencial.

O decaimento de emissão do Vermelho Neutro desprotonado apresenta dois tempos (τ_1 e τ_2) e dois fatores pré-exponenciais b_1 e b_2 não-negativos. A Tabela 4 mostra os valores dos tempos de vida τ_1 e τ_2 , bem como os fatores pré-exponenciais b_1 e b_2 em diferentes concentrações de TEA.

A partir da equação $\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i b_i \tau_i^2}{\sum_i b_i \tau_i}$ (59), foram calculados os $\tau_{\text{médio}}$.

Tabela 4. Valores dos tempos de vida e dos fatores pré-exponenciais utilizando-se TEA como supressor.

[TEA] (M)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)
0	4,33	1,01	96,80	3,20	4,30
0,12	4,19	1,26	95,65	4,35	4,15
0,23	4,19	1,68	91,74	8,26	4,11
0,34	4,17	1,73	90,78	9,22	4,07
0,44	4,16	1,75	89,99	10,01	4,05
0,55	4,03	1,51	92,17	7,83	3,95
0,65	3,89	0,96	95,32	4,68	3,86
0,74	3,98	1,52	92,43	7,57	3,90

Os gráficos de Stern-Volmer obtidos por ambos os métodos de supressão (estática e dinâmica) estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18. Gráficos de Stern-Volmer para as supressões estática e dinâmica do Vermelho Neutro por trietilamina.

O tempo de vida do Vermelho Neutro desprotonado foi determinado em 4,4 ns, em concordância com os valores (3 a 5 ns) reportados na literatura para vários solventes.⁸²

A constante de Stern-Volmer obtida pelo gráfico da Figura 18 foi de $0,18 \text{ M}^{-1}$. Utilizando esse valor juntamente com o tempo de vida descrito acima, estimou-se 1k_q em $4,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A partir desses resultados pode-se dizer que não há nenhuma interação significativa entre o corante e a amina, portanto a formação de um complexo no estado fundamental não deve ser considerado no mecanismo de polimerização.

➤ *Processos no Estado Triplete*

O espectro de absorção do transiente do Vermelho Neutro desprotonado ($5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) em acetato de etila está ilustrado na Figura 19. Na ausência de amina, observa-se uma região de absorção de 300 a 400 nm, a qual é atribuída a absorção triplete – triplete. O espectro foi registrado de 300 a 800 nm, imediatamente após o pulso do laser (8 μs).

O espectro obtido é semelhante ao encontrado na literatura para o mesmo corante em água e metanol.⁸⁵ Alguns deslocamento no máximo de absorção do corante pode estar relacionado com o efeito do solvente.

Figura 19. Espectro de absorção do transiente do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila imediatamente após o pulso do laser (8 μ s).

As constantes de velocidade de supressão bimolecular foram obtidas do decaimento do triplete em 350 nm em função da concentração de trietilamina (supressor). Na Figura 20 estão ilustradas os decaimentos do estado triplete do Vermelho Neutro em 350 nm na ausência e presença de TEA. Os tempos de vida obtidos dos decaimentos do triplete estão resumidos na Tabela 5.

Figura 20. Decaimentos de absorção dos transientes do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila, antes e após adições de TEA.

Tabela 5. Tempos de vida obtidos dos decaimentos do tripleto do Vermelho Neutro em diferentes concentrações de TEA.

[TEA] (M)	$^3\tau$ (μs)	$1 / ^3\tau$ (s^{-1})
0	17,8	$5,6 \times 10^4$
0,1	16,4	$6,1 \times 10^4$
0,2	14,8	$6,8 \times 10^4$
0,3	13,7	$7,3 \times 10^4$

Na Figura 21 está representado o gráfico de Stern Volmer das constantes de decaimento do tripleto do Vermelho Neutro (k_{obs}) em diferentes concentrações de trietilamina.

Figura 21. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado triplete do Vermelho Neutro por TEA.

O valor obtido para a constante de supressão do triplete desprotonado utilizando a Equação 41 foi de $5,70 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A constante de velocidade de supressão do estado triplete do Vermelho Neutro pelo monômero MMA foi determinada em $2,17 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ou seja, de 2 a 3 ordens de grandeza menor que a constante de supressão por TEA (co-iniciador). Portanto, a maioria das moléculas do corante no estado triplete irão reagir preferencialmente com a TEA mesmo em baixas concentrações de amina.

I.4.2. Cinética de Polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / Trietilamina

A polimerização do MMA fotoiniciada pelo corante Vermelho Neutro foi realizada na presença de trietilamina (co-iniciador) utilizando um filtro de corte para comprimentos de onda menores que 395 nm. Nestas polimerizações o MMA foi usado puro sem adição de outro solvente.

As velocidades de fotopolimerização foram determinadas por dilatometria. As Figuras 22 e 23 mostram a variação da altura do capilar em função do tempo de irradiação para as diferentes concentrações de TEA. Nestes experimentos as concentrações do Vermelho Neutro e do monômero MMA (1×10^{-5} M e 9 M, respectivamente) foram mantidas constantes, variando-se a concentração de trietilamina de 0,05 a 0,5 M. Todas as soluções foram desoxigenadas com nitrogênio por 40 minutos.

Figura 22. Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / TEA. [TEA] = 0,05 M (a); 0,10 M (b); 0,15 M (c) e 0,20 M (d).

Figura 23. Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / TEA. $[TEA] = 0,25$ M (a); 0,30 M (b); 0,35 M (c); 0,40 M (d) e 0,50 M (e).

Utilizando os valores de altura e do tempo de irradiação e aplicando as equações descritas na parte experimental, construiu-se os gráficos de monômero (MMA) convertido em função do tempo de irradiação.

As velocidades de fotopolimerização do metacrilato de metila, a 25 °C, utilizando uma concentração de 1×10^{-5} M para o iniciador e variando-se a concentração de co-iniciador (0,05 – 0,5 M) foram determinadas a partir das inclinações das curvas de concentração de MMA convertida em função do tempo de irradiação. A Figura 24 ilustra a determinação dessas velocidades.

Figura 24. Conversão de monômero na fotopolimerização de MMA na presença de Vermelho Neutro (iniciador) em várias concentrações de TEA.

Com os valores de velocidade de polimerização obtidos a partir da inclinação das curvas representadas na Figura 24, para as diferentes concentrações de co-iniciador utilizadas, construiu-se um gráfico de velocidade de polimerização em função da concentração de TEA. A dependência da R_p com a concentração de co-iniciador está ilustrada na Figura 25.

Figura 25. Dependência da velocidade de polimerização do MMA com a concentração de TEA.

1.4.2.1. Efeito da concentração de co-iniciador

Com o objetivo de se determinar a concentração de amina necessária para otimizar a velocidade de polimerização, foram utilizadas várias concentrações de TEA mantendo-se constante a intensidade de irradiação. A concentração do Vermelho Neutro foi mantida constante em $1,0 \times 10^{-5}$ M.

Em condições anaeróbicas, a velocidade de polimerização possui um comportamento complexo com o aumento da concentração de amina (Tabela 6 e Figura 25): primeiro, a velocidade de polimerização aumenta rapidamente com a concentração de amina, alcançando um máximo em 0,3 M de TEA. Após essa concentração de co-iniciador, o aumento da concentração de TEA resulta em um decréscimo na velocidade de polimerização do sistema.

Esse comportamento pode ser explicado levando em consideração dois processos distintos. Por um lado, o aumento da concentração de TEA, irá aumentar a interação entre o estado singlete do corante e da amina, resultando em um exciplexo o qual irá, preferencialmente, ser desativado para os respectivos estados fundamentais.

Por outro lado, a alta concentração de radical amino pode contribuir para a desativação dos exciplexos tripletes VN-TEA e, conseqüentemente, haverá uma diminuição da concentração dos radicais iniciadores, que resulta no decréscimo da velocidade de polimerização.

As etapas descritas acima revelam a eficiência das aminas em retardar o processo de polimerização.^{86,87,88,89}

Tabela 6. Tempo de indução, velocidade de polimerização, rendimento quântico de polimerização e massa molar numérica média para a polimerização do MMA fotoiniciada pelo sistema VN / TEA.

[TEA]	Tempo de indução (min)	Rp (M/s)	Φ_m ($10^3 \text{ mol einstein}^{-1}$)	$\overline{M}_n$ (g mol ⁻¹)
0,05	90	$6,55 \times 10^{-6}$	1,06	15100
0,10	78	$6,46 \times 10^{-6}$	1,04	17200
0,15	40	$7,80 \times 10^{-6}$	1,26	18300
0,20	35	$7,82 \times 10^{-6}$	1,26	63500
0,25	30	$1,30 \times 10^{-5}$	2,10	124200
0,30	15	$1,44 \times 10^{-5}$	4,73	191300
0,35	27	$1,07 \times 10^{-5}$	1,73	166700
0,40	50	$3,95 \times 10^{-6}$	0,64	33400
0,50	145	$1,73 \times 10^{-6}$	0,28	32600

Ao analisar os resultados da Tabela 6 observa-se que a variação do rendimento quântico de polimerização para as diferentes concentrações de TEA apresentou a mesma tendência observada para a velocidade de fotopolimerização, ou seja, aumentou até a concentração 0,3 M de TEA e depois diminuiu.

Observa-se também que a massa molar numérica média, aumenta com o aumento da concentração de TEA até 0,3 M, a partir desse valor há uma diminuição da massa molar. Esse resultado está em concordância com o fato de que até a concentração 0,3 M de co-iniciador tem-se um aumento na concentração de radicais presentes levando à formação de polímeros com cadeias poliméricas maiores. A partir de 0,3 M, a etapa de desativação do exciplexo triplete VN-TEA torna-se predominante, diminuindo o rendimento de radicais iniciadores.

1.4.2.2. Efeito do oxigênio

Analisando as curvas das Figuras 22 e 23, pode-se observar um tempo de indução para o início da polimerização para todas as concentrações de TEA, mesmo sendo soluções desoxigenadas. Esse tempo de indução pode estar relacionado à presença de O_2 dissolvido no meio reacional, uma vez que sua presença possui efeito de inibição no processo de polimerização. O oxigênio pode suprimir o estado triplete do fotoiniciador e dessa forma reduzir o rendimento quântico das espécies iniciadoras (radicais livres) presentes no meio reacional. Além disso, pode reagir com radicais livres presentes em solução, devido a sua alta reatividade, podendo formar radicais peróxidos (menos reativos) que vão competir com a reação de adição reduzindo a eficiência do processo de iniciação.

Considerando que a velocidade de foto-oxidação é, aproximadamente, 10^5 vezes maior que a velocidade de propagação, os radicais iniciadores reagem, primeiramente, com o oxigênio e assim, a polimerização não ocorre até que a concentração de oxigênio seja baixa o suficiente para que as moléculas de monômero sejam capazes de competir com as moléculas de oxigênio na reação com o radical iniciador.⁹⁰

Assim, na presença de oxigênio, a amina terciária age também como consumidora de oxigênio através de um processo no qual os radicais alquilamino primários são rapidamente consumidos pelo oxigênio gerando radicais peróxidos, que abstraem hidrogênios formando hidroperóxidos. Após o consumo de oxigênio, a etapa de propagação da polimerização é restaurada. Isso é observado quando se compara as velocidades de polimerização com os tempos de indução, ilustrado na Figura 26.

Figura 26. Dependência do tempo de indução (a) e da velocidade de polimerização (b) com a concentração de TEA.

I.4.2.3. Mecanismo de Polimerização⁹¹

O mecanismo consistente com os resultados fotoquímicos dos estados singlete e triplete do Vermelho Neutro na presença de TEA em acetato de etila está ilustrado na Figura 28.

Considerando as concentrações utilizadas nesse sistema, pode-se dizer que não há associação entre a amina e o corante no estado fundamental. Os excíplexos formados pela interação do corante no estado singlete com a amina não irão gerar radicais livres devido às restrições de spin.^{89,92,93}

Por outro lado, os excíplexos tripletes formam rapidamente radicais livres pelo mecanismo de transferência de elétron entre o corante no estado triplete e a amina. A formação desses radicais pode ser observada a partir do aumento da concentração do radical semi-reduzido do corante que absorve na região de 350 nm, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27. Decaimento de absorção da espécie semirreduzida do Vermelho Neutro (350 nm) na ausência e presença de TEA.

A alta concentração de amina nesse sistema pode também contribuir com a desativação do exciplexo, competindo com a formação de radicais livres.^{94,95,96} Esse comportamento também é observado na polimerização do MMA na presença do sistema fotoiniciador tionina / TEA,⁸⁶ e foi sugerido por Sastre e co-autores para explicar o mesmo efeito na fotopolimerização de lauril acrilato.⁹⁰ Por outro lado, em um artigo recente, Previtali⁹⁷ propôs que o decréscimo nas velocidades de fotopolimerização iniciadas por safranina em altas concentrações de amina é devido ao descoloramento do corante. Porém, não foi observado descoloramento do corante durante os experimentos de polimerização do sistema VN / TEA.

Figura 28. Mecanismo proposto para a produção dos radicais livres fotoiniciadores do sistema VN / TEA.

Os polímeros obtidos do sistema MMA / VN / TEA são brancos e , por isso, pode-se concluir que a iniciação não ocorre pelo radical semirreduzido do corante. O radical formado pela amina perde um hidrogênio em alfa para formar um radical secundário centrado no carbono, o qual é a espécie iniciadora da polimerização.

Utilizando as reações da Figura 28 é possível deduzir uma expressão para o rendimento de radicais livres (Equação 65).

$$\Phi_{rad} = \beta \frac{\Phi_{isc}}{1 + {}^1K_{SV}[A]} \times \frac{{}^3K_{SV}[A]}{1 + {}^3K_{SV}[A]} \times \frac{1}{1 + k_d[A]/k_{et}} \quad (65)$$

Onde k_{et} corresponde a constante de velocidade para a transferência de elétron efetiva que ocorre no exciplexo para a formação dos radicais iniciadores, k_d é a constante de velocidade para a desativação do exciplexo pela amina e β é a eficiência dos radicais na iniciação do processo de polimerização. Os rendimentos de radicais livres calculados utilizando os valores de ${}^1K_{SV}$ e ${}^3K_{SV}$ obtidos anteriormente (0,18 e 1,02 M⁻¹, respectivamente) e 12 M⁻¹ para k_d/k_{et} , demonstraram a mesma tendência qualitativa que as velocidades de polimerização em função da concentração de amina. Esse comportamento pode ser observado na Figura 29. A Tabela 7 mostra os valores calculados dos rendimentos de radicais livres nas diferentes concentrações de TEA.

Tabela 7. Concentração de co-iniciador, velocidade de polimerização e rendimento de radical livre calculado.

[TEA] (M)	R_p ($M s^{-1}$)	Φ_{rad}
0,05	$6,55 \times 10^{-6}$	0,027
0,10	$6,46 \times 10^{-6}$	0,036
0,15	$7,80 \times 10^{-6}$	0,039
0,20	$7,82 \times 10^{-6}$	0,040
0,25	$1,30 \times 10^{-5}$	0,039
0,35	$1,07 \times 10^{-5}$	0,038
0,40	$3,95 \times 10^{-6}$	0,037
0,50	$1,73 \times 10^{-6}$	0,035

Figura 29. Rendimentos dos radicais livres calculados (o) e velocidades de polimerização experimentais (■) para a polimerização fotoiniciada do MMA pelo sistema VN / TEA.

➤ *Sistema de Polimerização Metacrilato de Metila (MMA) / Vermelho Neutro (VN) / 4-Anisidina*

I.4.3. Interações no Estado Excitado

➤ *Processos no Estado Singlete*

A emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila na presença de diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,015 M) está ilustrada na Figura 30.

Figura 30. Espectros de emissão de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado na ausência e presença de diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,015 M).

Os dados obtidos de acordo com o formalismo de Stern-Volmer (Equação 30) estão representados na Figura 31.

Figura 31. Gráfico de Stern-Volmer da supressão do Vermelho Neutro (1×10^{-5} M) pela 4-anisidina.

A partir da inclinação da curva representada acima (Figura 31) obteve-se um valor para a constante de Stern-Volmer de $30,44 \text{ M}^{-1}$. Utilizando a Equação 30 determinou-se a constante de velocidade de supressão do singlete (1k_q) cujo valor foi de $7,04 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Os valores determinados para a 4-anisidina são aproximadamente 100 vezes maiores que os encontrados para a TEA.

A Figura 32 ilustra os decaimentos de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila em diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,012 M).

Figura 32. Decaimentos de fluorescência do Vermelho Neutro desprotonado em acetato de etila em diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a 0,012 M).

Os decaimentos de emissão do Vermelho Neutro desprotonado apresentam dois tempos (τ_1 e τ_2) para a supressão por 4-anisidina. A Tabela 8 mostra os valores dos tempos de vida τ_1 e τ_2 , bem como os fatores pré-exponenciais b_1 e b_2 em diferentes concentrações de 4-anisidina.

A partir da Equação 59, foram calculados os $\tau_{\text{médio}}$.

Tabela 8. Valores dos tempos de vida e dos fatores pré-exponenciais utilizando-se a 4-anisidina como supressor.

[4-anisidina] (M)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	b_1	b_2	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)
0	4,47	1,55	95,55	4,45	4,43
$1,66 \times 10^{-3}$	4,29	1,44	96,33	3,67	4,26
$3,31 \times 10^{-3}$	4,17	1,53	95,15	4,85	4,12
$4,95 \times 10^{-3}$	4,01	1,43	95,21	4,79	3,97
$6,58 \times 10^{-3}$	4,03	2,20	85,36	14,64	3,87
$8,20 \times 10^{-3}$	4,35	2,80	57,28	42,72	3,85
$9,80 \times 10^{-3}$	3,83	2,19	81,82	18,18	3,64
$1,14 \times 10^{-2}$	3,93	2,59	62,21	37,79	3,55

O gráfico $\langle \tau_0 \rangle / \langle \tau \rangle$ versus concentração de 4-anisidina está ilustrado na Figura 33. O coeficiente angular do gráfico da Figura 33 forneceu um valor de $20,91 \text{ M}^{-1}$ para a constante de Stern-Volmer. Utilizando a Equação 30 determinou-se a constante de velocidade de supressão dinâmica do singlete (Dk_q) cujo valor foi de $4,67 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 33. Gráfico de Stern-Volmer da razão dos tempos de vida médios para a supressão do Vermelho Neutro desprotonado em diferentes concentrações de 4-anisidina (0 a $0,012 \text{ M}$).

➤ Processos no Estado Triplete

Os decaimentos do estado triplete em 350 nm para o corante na ausência e presença de 4-anisidina estão ilustrados na Figura 34.

Figura 34. Decaimentos de absorção dos transientes do VN 4×10^{-5} M em acetato de etila, antes e após adições de 4-anisidina.

Tabela 9. Tempos de vida obtidos dos decaimentos dos transientes do VN em diferentes concentrações de 4-anisidina.

[4-anisidina] (M)	${}^3\tau$ (μ s)	$1 / {}^3\tau$ (s^{-1})
0	17,8	$5,6 \times 10^4$
0,001	11,6	$8,6 \times 10^4$
0,002	6,99	$1,4 \times 10^5$
0,005	2,85	$3,5 \times 10^5$

Na Figura 35 está representado o gráfico das constantes de decaimento do triplete desprotonado do Vermelho Neutro (k_{obs}) em diferentes concentrações de 4-anisidina.

Figura 35. Constantes de decaimento do triplete desprotonado do Vermelho Neutro (VN) em acetato de etila em função da concentração de 4-anisidina.

O valor obtido para a constante de supressão do triplete utilizando a Equação 41 foi de $6,10 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Os resultados de supressão do estado excitado triplete mostraram que as constantes de velocidade de supressão do triplete (3k_q) para ambas as aminas (triethylamina e 4-anisidina) são menores que a constante difusional .

A 4-anisidina apresentou um valor maior para a constante de supressão do triplete, favorecendo a formação dos radicais livres que iniciam a polimerização.

I.4.4. Cinética de Polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / 4-Anisidina

A polimerização do MMA foto iniciada pelo corante Vermelho Neutro também foi realizada na presença de 4-anisidina (co-iniciador) utilizando um filtro de corte para comprimentos de onda menores que 395 nm. O solvente usado foi metanol (2,5 M).

As velocidades de fotopolimerização foram determinadas por dilatometria. A Figura 36 representa a variação da altura do capilar em função do tempo de irradiação para as diferentes concentrações de 4-anisidina.

Nestes experimentos as concentrações do Vermelho Neutro e do monômero MMA foram mantidas constantes (1×10^{-5} M e 9 M, respectivamente) e variou-se a concentração de 4-anisidina de 0,10 a 0,60 M. Todas as soluções foram desoxigenadas com nitrogênio por 40 minutos.

Figura 36. Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização do MMA pelo sistema Vermelho Neutro / 4-anisidina. [4-anisidina] = 0,10 M (a); 0,20 M (b); 0,30 M (c); 0,40 M (d); 0,50 M (e) e 0,60 M (f).

Analisando as curvas apresentadas na Figura 36, pode-se observar também um tempo de indução para o início da polimerização para todas as concentrações de co-iniciador (4-anisidina). Os tempos de indução obtidos para o sistema MMA / VN / 4-anisidina foram menores que os tempos de indução do sistema MMA / VN / TEA descritos anteriormente. Essa diferença pode ser explicada pelos valores obtidos das constantes de supressão do singlete (1k_q) e do triplete (3k_q) utilizando os supressores trietilamina e 4-anisidina. Os valores das constantes de supressão tanto do singlete como do triplete foram maiores quando utilizou-se a 4-anisidina.

O efeito do oxigênio também é um fator que contribui para o tempo de indução no sistema MMA / VN / 4-anisidina, pois sua presença ocasiona a supressão do estado triplete do fotoiniciador e dessa forma reduz o rendimento quântico das espécies iniciadoras presentes no meio reacional ou pode reagir com os radicais livres presentes em solução podendo formar radicais peróxidos que vão competir com a reação de adição reduzindo a eficiência do processo de iniciação. Observa-se também que o tempo de indução diminui até a concentração 0,3 M de 4-anisidina e volta a aumentar nas concentrações 0,4 e 0,5 M.

Utilizando os valores de altura e do tempo de irradiação e aplicando as equações descritas na parte experimental, construiu-se os gráficos de MMA convertido em função do tempo de irradiação.

As velocidades de fotopolimerização do metacrilato de metila, a 25 °C, utilizando a concentração de 1×10^{-5} M para o Vermelho Neutro e variando-se a concentração de co-iniciador (0,10 – 0,60 M), foram determinadas a partir das inclinações das curvas de concentração de MMA convertido em função do tempo de irradiação. A Figura 37 ilustra a determinação dessas velocidades.

Figura 37. Representação da concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema VN / 4-anisidina.

Com os valores de velocidade de polimerização obtidos a partir da inclinação das curvas representadas na Figura 37, para as diferentes concentrações de co-iniciador utilizadas, construiu-se um gráfico de velocidade de polimerização em função das concentrações de 4-anisidina. A dependência da R_p com a concentração de co-iniciador está ilustrada na Figura 38.

Figura 38. Representação da dependência da velocidade de fotopolimerização para as diferentes concentrações de co-iniciador (0,10 – 0,60 M).

A Tabela 10 resume os valores obtidos de tempos de indução, velocidades de polimerização e massas molares para a polimerização do MMA fotoiniciada pelo sistema VN / 4-anisidina.

Tabela 10. Tempo de indução, velocidade de polimerização, rendimento quântico de polimerização e massa molar numérica média para a polimerização do MMA fotoiniciada pelo sistema VN / 4-anisidina.

[4-anisidina]	Tempo de indução (min)	Rp (M/s)	Φ_m ($10^3 \text{ mol einstein}^{-1}$)	$\overline{M}_n$ (g mol $^{-1}$)
0,1	25	$7,99 \times 10^{-6}$	1,29	500000
0,2	15	$1,06 \times 10^{-5}$	1,71	516000
0,3	10	$1,59 \times 10^{-5}$	2,56	530000
0,4	18	$6,39 \times 10^{-6}$	1,03	480000
0,5	30	$3,99 \times 10^{-6}$	0,64	387000
0,6	40	$2,93 \times 10^{-6}$	0,47	382000

Observa-se que para a concentração de 4-anisidina 0,3 M, o tempo de indução é menor e a velocidade de polimerização mais alta. Para concentrações de 4-anisidina superiores a 0,3 M, a diminuição da velocidade de fotopolimerização pode estar relacionada a uma possível supressão do estado singlete do Vermelho Neutro pela 4-anisidina, levando a desativação dessa espécie.

Ao analisar os resultados da Tabela 10 observa-se também que a variação do rendimento quântico de polimerização para as diferentes concentrações de 4-anisidina apresentou a mesma tendência que a velocidade de fotopolimerização, ou seja, aumentou até a concentração 0,3 M de 4-anisidina e depois diminuiu. A massa molar numérica média, aumenta com o aumento da concentração de 4-anisidina até 0,3 M, a partir desse valor há uma diminuição da massa molar. Esse resultado está em concordância com o fato de que até a concentração 0,3 M de co-iniciador tem-se um aumento na concentração de radicais presentes levando à formação de polímeros com cadeias poliméricas maiores. A partir de 0,3 M, a etapa de desativação do exciplexo tripleto VN-4-anisidina torna-se predominante, diminuindo o rendimento de radicais iniciadores.

1.4.4.1. Mecanismo de Polimerização

A Figura 39 ilustra um mecanismo consistente com os resultados fotoquímicos dos estados singlete e tripleto do Vermelho Neutro na presença de MMA e 4-anisidina.

Figura 39. Mecanismo para a produção de radicais livres fotoiniciadores no sistema VN / 4-anisidina.

Todas as explicações dadas até a formação do cátion radical $A^{\bullet+}$ ao mecanismo MMA / VN / TEA são também válidas para o sistema MMA / VN / 4-anisidina. Entretanto, o cátion radical ($A^{\bullet+}$) formado a partir da molécula de 4-anisidina não perde um próton e é estabilizado por ressonância (Figura 40). Esse cátion radical ($A^{\bullet+}$) reage então com o metanol (2,5 M) presente no meio reacional (solvente doador de hidrogênio), resultando na liberação de um próton (H^+), o qual inicia uma polimerização catiônica. A reação entre o cátion radical ($A^{\bullet+}$) da 4-anisidina e o metanol está ilustrada na Figura 41.

Figura 40. Estruturas de ressonância para o cátion radical $A^{\bullet+}$ da 4-anisidina.

Figura 41. Reação entre o cátion radical ($A^{\bullet+}$) da 4-anisidina e o metanol.

Assim, pode-se dizer que a polimerização do MMA fotoiniciada pelo VN / 4-anisidina possui contribuição catiônica e radicalar, pois são geradas espécies iniciadoras da polimerização catiônica (H^+) e da radicalar ($R^\bullet$). A Figura 42 ilustra de forma geral uma polimerização catiônica.

Figura 42. Esquema da polimerização catiônica.

O efeito do oxigênio na polimerização do sistema MMA / NR / 4-anisidina é bem menor que no sistema MMA / VN / TEA, pois não há a formação imediata de um radical ($A^\bullet$) que reage com o oxigênio dissolvido no meio reacional formando radicais peróxidos (menos reativos) que diminuem a eficiência da iniciação. Isso é explicado pela diferença estrutural entre as duas aminas utilizadas como co-iniciadores na polimerização do MMA.

A existência de uma polimerização catiônica no sistema MMA / VN / 4-anisidina explica as diferenças de valores para os tempos de indução dos sistemas avaliados, bem como os altos valores para as massas molares dos polímeros do sistema MMA / VN / 4-anisidina. Ou seja, no sistema MMA / VN / 4-anisidina a etapa que envolve o oxigênio não é a que

determina a velocidade de reação, por isso os tempos de indução (tempo de consumo do oxigênio) são menores.

O ânion radical do corante remove um próton do metanol (2,5 M) e é desativado. Esse ânion radical não inicia a polimerização pois os polímeros obtidos neste sistema também são brancos.

I.4.5. Determinação do Rendimento Quântico de Polimerização para os Sistemas MMA / NR / TEA e MMA / NR / 4-anisidina

Para se obter o rendimento quântico de polimerização (Φ_m), desenvolveu-se um método de cálculo no qual foram feitas algumas aproximações. Caso contrário, não seria possível se obter os rendimentos quânticos de polimerização, bastante importantes para a complementação dos resultados dos sistemas acima.

1º) A Figura 43 ilustra os espectros do Vermelho Neutro e do actinômetro (Fe^{3+}), considerando o filtro de corte para comprimentos de onda menores de 395 nm.

Figura 43. Espectros de absorção do Vermelho Neutro e do actinômetro (Fe^{3+}) considerando o filtro de corte para comprimentos de onda menores de 395 nm.

2º) A Figura 44 mostra a fração de luz absorvida pelo actinômetro (Fe^{3+}) em função do comprimento de onda (nm).⁷⁹

Figura 44. Fração da luz absorvida pelo actinômetro (Fe^{3+}) em função do comprimento de onda.

Observando a Figura 44, conclui-se que a faixa de comprimento de onda que deve ser considerada para os cálculos é de 400 a 500 nm, pois nessa faixa de λ a fração de luz absorvida (f) é razoavelmente alta. Para comprimentos de onda maiores que 500 nm, f é muito baixo e pode ser desconsiderado para os cálculos.

Para continuar, deve-se dividir a faixa de comprimento de onda considerada (400 a 500 nm) em outras três faixas menores de comprimentos de onda, cada qual com um valor de fração de luz absorvida (f) aproximadamente igual (ou próximo). As três faixas de comprimento de onda usadas foram:

- 400 a 436 nm ($f = 1$)
- 437 a 468 nm ($f = 0,85$)
- 469 a 500 nm ($f = 0,58$)

Os cálculos a seguir referem-se a faixa de comprimento de onda de 400 a 436 nm ($f=1$). O mesmo procedimento foi utilizado para as outras duas faixas de comprimento de onda.

$$n_{(400-436\text{nm})} = \frac{A_i f_i}{\sum A_i} n_{\text{Fe}^{3+}} \quad (66)$$

onde:

$n_{(400-436\text{ nm})}$: número de fótons totais de 400 a 436 nm

A_i : somatório das absorbâncias de 400 a 436 nm

f_i : fração de luz absorvida pelo actinômetro na faixa de comprimento de onda considerada (nesse caso, $f=1$)

$\sum A_i$: somatório das absorbâncias sobre toda a faixa de comprimentos de onda considerada inicialmente, ou seja, de 400 a 500 nm ($A_i = 137,21$)

$n_{\text{Fe}^{3+}}$: número de fótons totais absorvidos pelo Fe^{3+} , calculado pela Equação 67.

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{6,023 \cdot 10^{-23} \cdot v_1 \cdot v_3 \cdot \log(I_o/I)}{v_2 \cdot l \cdot \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (67)$$

Todos os dados utilizados na Equação 67 foram obtidos dos experimentos de actinometria (descrito na Parte Experimental). O valor encontrado para o $n_{\text{Fe}^{3+}}$ foi de $3,37 \times 10^{17}$ mol einstein L^{-1} .

O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado para as outras duas faixas de comprimentos de onda. O somatório de todos os n_λ é igual a $1,0 \times 10^{16}$ mol einstein L^{-1} .

Entretanto, é necessário calcular o número de fótons absorvidos pelo fotoiniciador (Vermelho Neutro), a partir da Equação 68:

$$n_{(\text{VN})} = n_{\text{Fe}^{3+}} \sum_{\lambda} \frac{A_i f_i}{\sum A_i} \frac{A_{\text{VN}}}{A(\text{Fe}^{3+})} \quad (68)$$

onde:

$A_{(VN)}$: somatória das absorbâncias do Vermelho Neutro de 400 a 500 nm

$A_{(Fe^{3+})}$: somatória das absorbâncias do actinômetro (Fe^{3+}) de 400 a 500 nm

O valor encontrado para o número de fótons absorvidos pelo fotoiniciador ($n_{(VN)}$) foi de $2,24 \times 10^{17}$ mol einstein L^{-1} .

Em seguida, divide-se pelo número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$) (Equação 69).

$$n_T = \frac{n_{(VN)}}{N_{avogadro}} \quad (69)$$

O valor obtido para o número total de fótons absorvidos pelo fotoiniciador (n_T) foi de $3,72 \times 10^{-7}$ einstein L^{-1} , a seguir para se obter o número de fótons por segundo, divide-se pelo tempo de irradiação do actinômetro, que neste caso foi de 60 s, obtendo-se o valor final de $6,20 \times 10^{-9}$ einstein $L^{-1} s^{-1}$. Por fim, aplicando-se a Equação 70, tem-se o rendimento quântico de polimerização (Φ_m). Os valores encontrados para os sistemas MMA / VN / TEA e MMA / VN / 4-anisidina utilizando um filtro de corte para comprimentos de onda menores de 395 nm estão listados nas Tabelas 6 e 10.

$$\Phi_m = \frac{R_p}{n_T} \quad (70)$$

PARTE II. Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Multifuncionais

II.4.1. Estudo das Reações de Polimerização por Fotocalorimetria Diferencial de Varredura (Foto-DSC)

O comportamento cinético de fotopolimerização dos sistemas Safranina / HEMA (50%) PETA (50%) / TEA e Safranina / HEMA (80%) PETA (20%) / TEA foi estudado utilizando a técnica de fotocalorimetria diferencial de varredura (Foto-DSC). A concentração de Safranina foi mantida constante em $4,0 \times 10^{-4}$ M e variou-se a concentração de TEA. A Tabela 11 resume todos os sistemas de polimerização que foram estudados.

A copolimerização dos monômeros HEMA e PETA também foi estudada na presença do co-iniciador EDB. A concentração de EDB foi mantida constante em 0,3 M, variando-se a porcentagem dos monômeros como mostra a Tabela 12.

Tabela 11. Sistemas estudados, porcentagens dos monômeros HEMA e PETA, concentrações de TEA e intensidade das irradiações.

Sistema	% de HEMA (em volume)	% de PETA (em volume)	[TEA] (M)	Intensidade (mW)
1sf5tea1	50	50	0,1	2,07
1sf5tea3	50	50	0,3	2,07
1sf5tea5	50	50	0,5	2,07
1sfmtea1	50	50	0,1	2,63
1sfmtea3	50	50	0,3	2,63
1sfmtea5	50	50	0,5	2,63
1sftea1	50	50	0,1	1,55
1sftea5	50	50	0,5	1,55
2sf5tea1	80	20	0,1	2,07
2sf5tea3	80	20	0,3	2,07
2sf5tea5	80	20	0,5	2,07
2sftea1	80	20	0,1	1,55
2sftea3	80	20	0,3	1,55
2sftea5	80	20	0,5	1,55

Tabela 12. Sistemas estudados, porcentagens dos monômeros HEMA e PETA, concentrações de EDB e intensidade das irradiações.

Sistema	% de HEMA (em volume)	% de PETA (em volume)	[EDB] (M)	Intensidade (mW)
Edbsf1	50	50	0,3	2,07
Edbsf2	80	20	0,3	2,07

As curvas exotérmicas obtidas experimentalmente com a técnica de fotocalorimetria diferencial de varredura para os sistemas estudados estão ilustradas nas Figuras 45 a 47.

Figura 45. Curvas exotérmicas das polymerizações dos sistemas (a) 1sf5tea1, (b) 1sf5tea3, (c) 1sf5tea5 e (d) 1sfmtea1 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).

Figura 46. Curvas exotérmicas das polymerizações dos sistemas (a) 1sfmtea3, (b) 1sfmtea5, (c) 1sftea1, (d) 1sftea5, (e) 2sf5tea1 e (f) 2sf5tea3 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).

Figura 47. Curvas exotérmicas das polimerizações dos sistemas (a) 2sf5tea5, (b) 2sftea1, (c) 2sftea3, (d) 2sftea5, (e) edbsf1 e (f) edbsf2 obtidas por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).

A partir das curvas exotérmicas obtidas experimentalmente calcularam-se as porcentagens de conversão dos monômeros por integração numérica, considerando desde o início da irradiação até o corte de luz (de 1200 até aproximadamente 2700 segundos). Os valores 13,10 e 20,60 kcal mol⁻¹ foram considerados como entalpias teóricas de conversão completa das duplas ligações dos metacrilatos e acrilatos, respectivamente.²

As Figuras 48 e 49 ilustram a porcentagem de conversão dos monômeros em função do tempo de irradiação para os sistemas 1sf5tea e 1sfmtea estudados por fotocalorimetria diferencial de varredura. Todos os outros sistemas de polimerização apresentaram os mesmos perfis de curvas de conversão.

Figura 48. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas (a) 1sf5tea1 e (b) 1sf5tea3.

Figura 49. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas **(a)** 1sf5tea5, **(b)** 1sfmtea1, **(c)** 1sfmtea3 e **(d)** 1sfmtea5.

A partir da derivada da curva de porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação ($d\% / dt$) obtêm-se as velocidades de polimerização. Assim, os gráficos de velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão dos monômeros foram construídos para a comparação dos sistemas (Figura 50).

Figura 50. Velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão dos monômeros para os sistemas estudados.

As curvas apresentadas na Figura 50 são características de sistemas poliméricos entrecruzados resultantes das reações de polimerização de monômeros multifuncionais.⁹⁸ A cinética desses sistemas entrecruzados possui etapas controladas por difusão já nos estágios iniciais da reação de polimerização, o que dificulta o seu estudo.^{99,100} Inicialmente, a velocidade de polimerização aumenta rapidamente devido ao processo de terminação ser controlado por difusão, o que caracteriza a *autoaceleração* (*a*). Com o decorrer da reação de polimerização, a reação de propagação também passa a ser controlada por difusão (*d*) e a velocidade de propagação diminui consideravelmente (auto-desaceleração). Adicionalmente, a terminação pelo movimento segmental dos macrorradicais torna-se restrita devido ao aumento da viscosidade do meio de polimerização (*c*). A partir dessa etapa, o movimento e a propagação dos radicais ocorre através da reação com monômeros ou ligações vinílicas pendentes e, conseqüentemente, a reação de terminação controlada por difusão (*b*) torna-se dominante no mecanismo de terminação. Assim, o decréscimo na velocidade de polimerização passa a ser determinado pela diminuição na velocidade de propagação.^{101,102} A Figura 51 ilustra a reação de terminação controlada por difusão.

Figura 51. Representação da reação de terminação controlada por difusão. Em (a) os radicais estão fisicamente separados e incapazes de promover a terminação. Em (b) os radicais movem-se através da reação com monômeros ou ligações vinílicas pendentes. A reação de propagação é o resultado do movimento físico dos radicais.

A dependência entre a constante de velocidade de terminação e a viscosidade do meio está indicada na Equação 71:¹⁰³

$$k_t = \frac{2kT}{3\eta} f(n) \quad (71)$$

Na Equação 71, η representa a viscosidade e a $f(n)$ é a função que representa o comprimento da cadeia polimérica.

Em todos os sistemas estudados (Figura 50) observa-se que a velocidade de polimerização atinge um máximo e em seguida o valor da velocidade diminui, mesmo restando uma quantidade apreciável de monômero nos sistemas de polimerização.

É bem conhecido que monômeros multifuncionais dificilmente atingem conversões de 100%.¹⁰⁴ Nos experimentos realizados com a técnica de fotocalorimetria diferencial de varredura, as conversões máximas alcançadas durante os 25 minutos de irradiação variam de 12 a 30%. Esses valores dependem da porcentagem de monômero presente, da concentração do co-iniciador, da intensidade de luz e, principalmente, do iniciador utilizado.^{105,106,107} O iniciador Safranina influenciou bastante as conversões obtidas após 25 minutos de irradiação. Isso se deve à alta constante de supressão do estado singlete ($\sim 10^9$),¹⁰⁸ ocasionando uma diminuição no rendimento de radicais iniciadores. Adicionalmente, o monômero trifuncional utilizado (PETA), atinge conversões máxima de aproximadamente 55%.³²

As velocidades de polimerização globais foram obtidas através dos coeficientes angulares dos gráficos de velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão considerando apenas a parte linear inicial (até aproximadamente 1% de conversão).

A Tabela 13 resume as velocidades de polimerização globais (R_p), as velocidades de polimerização máximas ($R_p \text{ máx}$), as porcentagens de conversão quando a velocidade de polimerização é máxima ($\% \text{ máx}$) e as porcentagens de conversão após 25 minutos de irradiação ($\%$) para todos os sistemas estudados por fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC).¹⁰⁹

Tabela 13. Valores cinéticos da fotopolimerização dos monômeros HEMA e PETA em atmosfera de N₂. A Safranina foi utilizada como iniciador.

Sistema	Rp (M s ⁻¹)	Rp máxima (s ⁻¹)	% de conversão máxima atingida durante os 25 minutos de irradiação (%)	% de conversão quando a Rp (s ⁻¹) é máxima (% máx)
1sf5tea1	1,48×10 ⁻²	1,60×10 ⁻²	17,5	4,0
1sf5tea3	1,64×10 ⁻²	1,66×10 ⁻²	16,0	2,4
1sf5tea5	1,42×10 ⁻²	1,44×10 ⁻²	16,5	2,3
1sfmtea1	1,16×10 ⁻²	2,09×10 ⁻²	20,5	4,4
1sfmtea3	1,34×10 ⁻²	2,22×10 ⁻²	20,0	3,3
1sfmtea5	1,18×10 ⁻²	2,09×10 ⁻²	21,0	2,6
1sftea1	1,78×10 ⁻²	1,22×10 ⁻²	14,5	4,0
1sftea5	1,54×10 ⁻²	1,06×10 ⁻²	13,0	2,3
2sf5tea1	1,70×10 ⁻²	2,01×10 ⁻²	23,5	3,5
2sf5tea3	1,50×10 ⁻²	1,70×10 ⁻²	25,8	2,8
2sf5tea5	1,52×10 ⁻²	1,76×10 ⁻²	23,0	2,5
2sftea1	1,32×10 ⁻²	1,50×10 ⁻²	19,0	3,4
2sftea3	1,32×10 ⁻²	1,42×10 ⁻²	17,0	2,9
2sftea5	1,21×10 ⁻²	1,32×10 ⁻²	18,0	2,7
Edbsf1	1,57×10 ⁻²	7,21×10 ⁻²	31,8	11,9
Edbsf2	1,48×10 ⁻²	5,75×10 ⁻²	31,0	9,4

Os resultados da Tabela 13 confirmam a influência da porcentagem de monômero presente, da concentração de co-iniciador, da intensidade de luz e, principalmente, do iniciador utilizado na foto-cura dos monômeros HEMA e PETA.

Comparando os sistemas 1sf5tea, 1sfmtea e 1sftea, que possuem as mesmas porcentagens dos monômeros HEMA (50%) e PETA (50%), pode-se dizer que o sistema 1sfmtea tem a maior porcentagem de conversão alcançada durante os 25 minutos de irradiação (20,5%), a maior porcentagem de conversão no máximo da velocidade de polimerização (4,4%) e a maior velocidade de polimerização máxima ($2,09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Isto pode ser explicado pelo fato de que o sistema 1sfmtea foi irradiado com uma maior intensidade de luz (2,63 mW), o que proporcionou um maior número de radicais para o início da polimerização em um mesmo intervalo de tempo.

O mesmo efeito é observado quando são comparados os sistemas 2sf5tea e 2sftea, que também possuem as mesmas porcentagens dos monômeros HEMA (80%) e PETA (20%). O sistema 2sf5tea foi irradiado com uma maior intensidade de luz (2,07 mW), o que proporcionou um maior número de radicais iniciadores, enquanto que para o sistema 2sftea foi utilizado 1,55 mW. O efeito da intensidade de luz na fotopolimerização dos monômeros HEMA e PETA pode ser visualizado na Figura 52.

Figura 52. Influência da intensidade de luz na velocidade de fotopolimerização dos monômeros **(a)** HEMA (50%) e PETA (50%) e **(b)** HEMA (80%) e PETA (20%).

Comparando os sistemas 2sftea e 1sftea, que possuem diferentes porcentagens dos monômeros HEMA e PETA, mas que foram irradiados com a mesma intensidade de luz (1,55 mW), observa-se que o sistema 2sftea possui a maior velocidade de polimerização máxima e a maior porcentagem de conversão alcançada durante os 25 minutos de irradiação (19,13%). Isto é devido ao fato de que o sistema 2sftea tem a menor porcentagem do monômero trifuncional PETA, ou seja, há um menor entrecruzamento das cadeias poliméricas permitindo a difusão dos radicais mais facilmente. Uma maior quantidade do monômero PETA ocasiona uma velocidade de polimerização maior, porém uma porcentagem de conversão máxima alcançada (após 25 minutos de irradiação) menor pela dificuldade de propagação dos radicais na solução de polimerização. A mesma explicação pode ser feita comparando-se os sistemas 2sf5tea e 1sf5tea.

Observando a Tabela 13 pode-se dizer que o co-iniciador EDB é muito mais eficiente que a TEA na copolimerização dos monômeros HEMA e PETA fotoiniciada por safranina.

Em todos os sistemas em que se utilizou a TEA como co-iniciador, o aumento da concentração da amina para 0,5 M provocou uma diminuição na velocidade de polimerização e na porcentagem de conversão devido à supressão do estado singlete da safranina por TEA (diminuição do rendimento de radicais).

II.4.2. Resultados do Acompanhamento das Reações de Polimerização por RT-FTIR

As Tabelas 14, 15 e 16 resumem todos os sistemas estudados por RT-FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier em Tempo Real). As tioxantonas substituídas foram utilizadas como fotoiniciadores de polimerização ($4,0 \times 10^{-4}$ M). As concentrações dos co-iniciadores EDB, TEOHA e TEA foram mantidas constantes em 0,3 M. A intensidade da irradiação foi a mesma para todos os sistemas.

Tabela 14. Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros HEMA e HDDMA.

Sistema	Iniciador	Co-iniciador	% de HEMA (em volume)	% de HDDMA (em volume)
2MeO-EDB2	2-metóxi tioxantona	EDB	80	20
3MeO-EDB2	3-metóxi tioxantona	EDB	80	20
4MeO-EDB2	4-metóxi tioxantona	EDB	80	20
2MeO-TEOHA2	2-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
3MeO-TEOHA2	3-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
4MeO-TEOHA2	4-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
2MeO-TEA2	2-metóxi tioxantona	TEA	80	20
3MeO-TEA2	3-metóxi tioxantona	TEA	80	20
4MeO-TEA2	4-metóxi tioxantona	TEA	80	20
3OH-EDB2	3-hidróxi tioxantona	EDB	80	20
4OH-EDB2	4-hidróxi tioxantona	EDB	80	20
3OH-TEOHA2	3-hidróxi tioxantona	TEOHA	80	20
4OHTXTEOHA2	4-hidróxi tioxantona	TEOHA	80	20
3OHTXTEA2	3-hidróxi tioxantona	TEA	80	20
4OHTXTEA2	4-hidróxi tioxantona	TEA	80	20

Tabela 15. Sistemas, iniciadores, co-iniciadores, porcentagens dos monômeros HEMA e HDDMA.

Sistema	Iniciador	Co-iniciador	% de HEMA (em volume)	% de HDDMA (em volume)
2MeO-EDB1	2-metóxi tioxantona	EDB	50	50
3MeO-EDB1	3-metóxi tioxantona	EDB	50	50
4MeO-EDB1	4-metóxi tioxantona	EDB	50	50
2MeO-TEOHA1	2-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
3MeO-TEOHA1	3-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
4MeO-TEOHA1	4-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
2MeO-TEA1	2-metóxi tioxantona	TEA	50	50
3MeO-TEA1	3-metóxi tioxantona	TEA	50	50
4MeO-TEA1	4-metóxi tioxantona	TEA	50	50
3OH-EDB1	3-hidróxi tioxantona	EDB	50	50
4OH-EDB1	4-hidróxi tioxantona	EDB	50	50
3OHTXTEOHA1	3-hidróxi tioxantona	TEOHA	50	50
4OHTXTEOHA1	4-hidróxi tioxantona	TEOHA	50	50
3OHTXTEA1	3-hidróxi tioxantona	TEA	50	50
4OHTXTEA1	4-hidróxi tioxantona	TEA	50	50

Tabela 16. Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros HEMA e DEGDMA.

Sistema	Iniciador	Co-iniciador	% de HEMA (em volume)	% de DEGDMA (em volume)
2MeO-EDB	2-metóxi tioxantona	EDB	50	50
3MeO-EDB	3-metóxi tioxantona	EDB	50	50
4MeO-EDB	4-metóxi tioxantona	EDB	50	50
2MeO-TEOHA	2-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
3MeO-TEOHA	3-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
4MeO-TEOHA	4-metóxi tioxantona	TEOHA	50	50
2MeO-TEA	2-metóxi tioxantona	TEA	50	50
3MeO-TEA	3-metóxi tioxantona	TEA	50	50
4MeO-TEA	4-metóxi tioxantona	TEA	50	50
4OH-EDB	4-hidróxi tioxantona	EDB	50	50
4OH-TEOHA	4-hidróxi tioxantona	TEOHA	50	50
4OH-TEA	4-hidróxi tioxantona	TEA	50	50

Os gráficos representados com a letra *A* nas Figuras 53 a 61 ilustram a porcentagem de conversão dos monômeros em função do tempo de irradiação para todos os sistemas estudados. Os sistemas foram irradiados durante 10 minutos. Todas as curvas de conversão foram obtidas pelo monitoramento da banda de absorção de deformação fora do plano da ligação vinílica a 815 cm^{-1} . As formas das curvas indicam a existência de dois estágios, com duas velocidades de polimerização diferentes.^{110,111} Esse comportamento é característico do efeito de autoaceleração.

Figura 53. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2MeO-EDB2, 3MeO-EDB2 e 4MeO-EDB2 e (b) 2MeO-TEOHA2, 3MeO-TEOHA2 e 4MeO-TEOHA2.

Figura 54. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 3MeO-TEA2 e 4MeO-TEA2 e (b) 3HO-EDB2 e 4HO-EDB2.

Figura 55. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 3OH-TEOHA2 e 4OH-TEOHA2 (b) 3OH-TEA2 e 4OH-TEA2.

Figura 56. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2MeO-EDB1, 3MeO-EDB1 e 4MeO-EDB1 (b) 2MeO-TEOHA1, 3MeO-TEOHA1 e 4MeO-TEOHA1.

(a)

(b)

Figura 57. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2MeO-TEA1, 3MeO-TEA1 e 4MeO-TEA1 (b) 3OH-EDB1 e 4OH-EDB1.

(a)

(b)

Figura 58. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 3OH-TEOHA1 e 4OH-TEOHA1 (b) 3OH-TEA1 e 4OH-TEA1.

Figura 59. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2MeO-EDB e 3MeO-EDB (b) 2MeO-TEOHA, 3MeO-TEOHA e 4MeO-TEOHA.

Figura 60. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: (a) 2Me-TEA, 3MeO-TEA e 4MeO-TEA (b) 4OH-EDB.

Figura 61. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas: **(a)** 4OH-TEOHA **(b)** 4OH-TEA.

As Figuras 53 a 61 ilustram a determinação das velocidades de polimerização para todos os sistemas. Os valores das velocidades de polimerização foram obtidos a partir dos coeficientes angulares das partes lineares iniciais das curvas de conversão em função de tempo de irradiação dos sistemas. As velocidades de polimerização e as conversões alcançadas em todos os sistemas estão resumidos nas Tabelas 17 a 19.

Tabela 17. Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.

Sistema	Tempo de indução (s)	Rp (M s ⁻¹)	% de conversão limite
2MeO-EDB2	19	0,55	93
3MeO-EDB2	35	0,25	88
4MeO-EDB2	22	0,29	89
2MeO-TEOHA2	0	0,30	88
3MeO-TEOHA2	64	0,24	85
4MeO-TEOHA2	30	0,29	89
3MeO-TEA2	25	0,27	87
4MeO-TEA2	6	0,46	88
3OH-EDB2	122	0,24	81
4OH-EDB2	190	0,08	73
3OH-TEOHA2	0	0,13	83
4OH-TEOHA2	69	0,12	78
3OH-TEA2	10	0,23	88
4OH-TEA2	30	0,09	83

Tabela 18. Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.

Sistema	Tempo de indução (s)	Rp (M s ⁻¹)	% de conversão limite
2MeO-EDB1	0	0,32	85
3MeO-EDB1	16	0,18	79
4MeO-EDB1	12	0,25	80
2MeO-TEOHA1	20	0,28	79
3MeO-TEOHA1	35	0,23	78
4MeO-TEOHA1	21	0,27	77
2MeO-TEA1	0	0,46	76
3MeO-TEA1	51	0,35	82
4MeO-TEA1	20	0,40	79
3OH-EDB1	68	0,14	66
4OH-EDB1	136	0,08	49
3OH-TEOHA1	50	0,13	69
4OH-TEOHA1	54	0,05	62
3OH-TEA1	16	0,34	85
4OH-TEA1	102	0,29	77

Tabela 19. Sistemas, tempos de indução, velocidades de polimerização e porcentagens de conversão limite.

Sistema	Tempo de indução (s)	Rp (M s ⁻¹)	% de conversão limite
2MeO-EDB	25	0,37	83
3MeO-EDB	40	0,24	68
2MeO-TEOHA	0	0,40	76
3MeO-TEOHA	20	0,25	76
4MeO-TEOHA	0	0,29	80
2MeO-TEA	0	0,51	73
3MeO-TEA	43	0,33	73
4MeO-TEA	16	0,40	77
4OH-EDB	267	0,21	42
4OH-TEOHA	73	0,19	75
4OH-TEA	63	0,20	71

Para melhor visualização e comparação dos resultados de todos os sistemas de polimerização foram construídos os gráficos das Figuras 62 a 67.

Figura 62. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (80%) e HDDMA (20%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.

Figura 63. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (80%) e HDDMA (20%) utilizando como co-iniciador: TEA.

Figura 64. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e HDDMA (50%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.

Figura 65. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e HDDMA (50%) utilizando como co-iniciador TEA.

Figura 66. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e DEGDMA (50%) utilizando como co-iniciadores: (a) EDB e (b) TEOHA.

Figura 67. Velocidades de polimerização para as diferentes tioxantonas (iniciadores) usadas na polimerização dos monômeros HEMA (50%) e DEGDMA (50%) utilizando como co-iniciador TEA.

Observando as Figuras 62 a 67 nota-se que, em todos os sistemas estudados, o fotoiniciador mais eficiente é a 2-metóxi tioxantona seguida da 4-metóxi tioxantona, 3-metóxi tioxantona, 3-hidróxi tioxantona e finalmente 4-hidróxi tioxantona¹¹². Em todos os casos, a velocidade de polimerização segue a ordem decrescente descrita acima ($2\text{MeOTX} > 4\text{MeO} > 3\text{MeOTX} > 3\text{OHTX} > 4\text{OHTX}$).

A trietilamina (amina terciária) foi o co-iniciador mais eficiente em todas as polimerizações. Os sistemas que utilizaram a TEA como co-iniciador apresentaram as maiores velocidades de polimerização.

Os tempos de indução presentes nos sistemas de polimerização podem ser explicados pela presença de oxigênio molecular nas amostras, ou seja, as folhas de polietileno não conseguem prevenir perfeitamente a presença do oxigênio. O oxigênio também é responsável por conversões menores que 100%. Observa-se que o tempo de indução é inversamente proporcional à velocidade de polimerização, ou seja, quanto maior o valor da velocidade menor o tempo de indução.

II.4.3. Relação entre as Velocidades de Polimerização e os Coeficientes de Inchamento para os Copolímeros Obtidos por Fotoiniciação¹¹³

A Tabela 20 mostra todos os polímeros para os quais foi estudada a absorção de clorofórmio. As concentrações dos co-iniciadores foram mantidas constantes em 0,3 M. Os filmes foram preparados em atmosfera de nitrogênio, conforme descrito na Parte Experimental.

Tabela 20. Sistemas, iniciadores, co-iniciadores e porcentagens dos monômeros utilizados na preparação dos filmes poliméricos.

Sistema	Iniciador	Co-iniciador	% de HEMA (em volume)	% de HDDMA (em volume)
2MeO-EDB2	2-metóxi tioxantona	EDB	80	20
3MeO-EDB2	3-metóxi tioxantona	EDB	80	20
4MeO-EDB2	4-metóxi tioxantona	EDB	80	20
2MeO-TEOHA2	2-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
3MeO-TEOHA2	3-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
4MeO-TEOHA2	4-metóxi tioxantona	TEOHA	80	20
2MeO-TEA2	2-metóxi tioxantona	TEA	80	20
3MeO-TEA2	3-metóxi tioxantona	TEA	80	20
4MeO-TEA2	4-metóxi tioxantona	TEA	80	20
3OH-EDB2	3-hidróxi tioxantona	EDB	80	20
4OH-EDB2	4-hidróxi tioxantona	EDB	80	20
3OH-TEOHA2	3-hidróxi tioxantona	TEOHA	80	20
4OHTXTEOHA2	4-hidróxi tioxantona	TEOHA	80	20
3OHTXTEA2	3-hidróxi tioxantona	TEA	80	20
4OHTXTEA2	4-hidróxi tioxantona	TEA	80	20

As Figuras 68 a 70 ilustram a massa de clorofórmio absorvida por grama de polímero em função do tempo para todos os filmes poliméricos estudados.

Figura 68. Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / EDB.

Figura 69. Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / TEOHA.

Figura 70. Comportamento da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos HEMA / HDDMA obtidos pelo sistema fotoiniciador tioxantonas substituídas / TEA.

Todas as curvas das Figuras 68 a 70 apresentam uma parte inicial linear até se atingir o equilíbrio de inchamento. Também se observa que a massa de clorofórmio absorvida por grama de polímero diminui conforme o iniciador e co-iniciador utilizado. Os sistemas que mais absorvem clorofórmio são os que possuem as tioxantonas com substituintes hidroxila.

O inchamento afeta a difusão do soluto, as propriedades da superfície do filme polimérico, as propriedades mecânicas e a mobilidade na superfície. O grau de inchamento do gel depende do tamanho do poro da rede polimérica e da interação entre o polímero e o solvente.⁴⁸

Para estabelecer o mecanismo de transporte e difusão de clorofórmio utilizou-se a Equação 40. As Figuras 71 a 73 representam $\log (M / M_{eq})$ versus $\log (t)$ para todos os sistemas estudados por gravimetria.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 71. Representação de $\log (M / \text{Meq})$ versus $\log (t)$ para o processo de absorção de clorofórmio nos sistemas: (a) 2MeO-EDB, (b) 3MeO-EDB, (c) 4MeO-EDB, (d) 3MeO-TEOHA, (e) 4MeO-TEOHA e (f) 2MeO-TEA.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 72. Representação de $\log(M / \text{Meq})$ versus $\log(t)$ para o processo de absorção de clorofórmio nos sistemas: (a) 3MeO-TEA, (b) 4MeO-TEA, (c) 3OH-EDB, (d) 4OH-EDB, (e) 3OH-TEOHA e (f) 3OH-TEA.

(a)

Figura 73. Representação de $\log (M / \text{Meq})$ versus $\log (t)$ para o processo de absorção de clorofórmio no sistema: (a) 4OH-TEA.

A Tabela 21 resume os valores de α (coeficiente de inchamento), n e k resultantes da absorção de clorofórmio pelos filmes poliméricos. Os valores de n e k foram obtidos dos gráficos das Figuras 71 a 73 (Equação 40) e os valores de α da Equação 37.

Tabela 21. Coeficientes de inchamento (α), valores de n e k para os sistemas estudados.

Sistema	R_p (M s^{-1})	α (mL / g)	n	k ($\text{g} / \text{g min}^{-1}$)
2MeO-EDB	0,55	0.04	0.49	0,016
3MeO-EDB	0,25	0.40	0.50	0,053
4MeO-EDB	0,29	0.23	0.48	0,034
3OH-EDB	0,24	0.42	0.50	0,072
4OH-EDB	0,08	0.60	0.49	0,073
2MeO-TEOHA	0,29	0.19	0.49	0,032
3MeO-TEOHA	0,24	0.30	0.49	0,063
4MeO-TEOHA	0,30	0.20	0.50	0,045
3OH-TEOHA	0,13	0.34	0.48	0,072
3MeO-TEA	0,23	0.36	0.48	0,083
4MeO-TEA	0,46	0.21	0.47	0,021
3OH-TEA	0,27	0.40	0.52	0,105
4OH-TEA	0,09	0.60	0.48	0,114

Observando a Tabela 21 pode-se concluir que os valores de n são muito próximos a 0,5, do que se deduz que a difusão de clorofórmio em todos os filmes poliméricos apresenta um comportamento *fickiano*¹¹⁴ (velocidade de difusão do solvente orgânico é muito menor que a velocidade de relaxamento dos segmentos dos polímeros), ou seja, é controlada por difusão. Isso significa que o transporte de moléculas pequenas geralmente ocorre pelo mecanismo de difusão, ou seja, as moléculas de solvente são primeiramente absorvidas pelo polímero seguida da difusão através da rede polimérica até atingir o equilíbrio.

Os valores dos coeficientes de inchamento (α) e k mostram que quanto maior a densidade de entrecruzamento dos filmes poliméricos, menores os valores de ambos os parâmetros. Ou seja, os filmes que possuem uma densidade de entrecruzamento maior dificultam a difusão e a interação do solvente com a rede polimérica, por isso os valores de k (interação polímero-solvente) são menores para os sistemas mais entrecruzados.¹¹⁴ Como todos os sistemas estudados possuem as mesmas composições iniciais dos monômeros HEMA e HDDMA, o que determina a densidade de entrecruzamento desses sistemas são os iniciadores utilizados. Os sistemas com os iniciadores 2-metóxi tioxantona, 3-metóxi tioxantona e 4-metóxi tioxantona possuem uma densidade de entrecruzamento maior que os sistemas contendo os iniciadores 3-hidróxi tioxantona e 4-hidróxi tioxantona, o que é comprovado pelos valores de R_p , α e k mostrados na Tabela 21.

A velocidade de penetração do solvente (P_r) durante o processo de inchamento pode ser calculada através da Equação 72:¹¹⁴

$$P_r = \frac{1}{2} \left(\frac{w_t/w_e}{\frac{\sqrt{t}}{h}} \right) \quad (72)$$

Onde w_t é o peso do polímero inchado no tempo t , w_e é o peso do polímero inchado no equilíbrio, t é o tempo e h é a espessura do filme polimérico (0,1 cm).

As velocidades de penetração do solvente foram determinadas através dos gráficos de w_t / w_e em função de $t^{1/2}$ (Figuras 74 a 76) para os sistemas estudados.

Figura 74. Representação de w_t / w_e versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando EDB como co-iniciador.

Figura 75. Representação de w_t / w_e versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEOHA como co-iniciador.

Figura 76. Representação de w_t / w_e versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEA como co-iniciador.

Os valores obtidos para as velocidades de penetração do clorofórmio nas redes poliméricas dos sistemas estudados estão resumidos na Tabela 22.

Outro parâmetro importante na avaliação do inchamento de polímeros é o coeficiente de difusão (D), o qual dá informações a respeito da difusão do solvente através do filme polimérico. O coeficiente de difusão pode ser calculado através da Equação 73:¹¹⁴

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{D t}{h^2}} \right) \quad (73)$$

onde t é o tempo e h é a espessura do filme polimérico (0,1 cm).

Os valores de D para os sistemas poliméricos estudados foram determinados através dos gráficos de M_t em função de $t^{1/2}$ (Figuras 77 a 79).

Figura 77. Representação de M_t versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando EDB como co-iniciador.

Figura 78. Representação de M_t versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEOHA como co-iniciador.

Figura 79. Representação de M_t versus $t^{1/2}$ para o processo de absorção de clorofórmio utilizando TEA como co-iniciador.

As velocidades de penetração do clorofórmio e os coeficientes de difusão dos sistemas poliméricos estudados estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Velocidades de penetração do solvente (P_r) e coeficientes de difusão (D) para os sistemas estudados.

Sistema	P_r (cm min ^{-1/2}) × 10 ⁴	D (cm ² s ⁻¹) × 10 ⁶
2MeO-EDB	3,40	2,20
3MeO-EDB	12,00	12,20
4MeO-EDB	4,89	2,95
3OH-EDB	13,40	15,00
4OH-EDB	15,20	85,30
2MeO-TEOHA	4,80	4,80
3MeO-TEOHA	9,02	138,00
4MeO-TEOHA	5,34	5,80
3OH-TEOHA	14,30	221,00
2MeO-TEA	9,41	10,90
3MeO-TEA	10,80	24,60
3OH-TEA	11,60	69,70
4OH-TEA	13,70	156,00

Os gráficos das Figuras 80 a 82 ilustram a relação entre as velocidades de penetração do solvente e os coeficientes de difusão com as tioxantonas substituídas utilizadas como iniciadores da copolimerização dos monômeros HEMA / HDDMA.

Figura 80. Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de EDB.

Figura 81. Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEOHA.

Figura 82. Velocidades de penetração de clorofórmio e coeficientes de difusão para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEA.

Os menores valores de velocidade de penetração de solvente e coeficiente de difusão foram encontrados nos sistemas poliméricos iniciados por 2-metóxi tioxantona, 3-metóxi tioxantona e 4-metóxi tioxantona. Ou seja, esses sistemas apresentam maior densidade de entrecruzamento, o que dificulta a absorção e difusão de clorofórmio nas redes poliméricas. Já os sistemas iniciados por 2-hidróxi tioxantona, 3-hidróxi tioxantona e 4-hidróxi tioxantona apresentam os maiores valores de P_r e D , comprovando a menor densidade de entrecruzamento dos copolímeros HEMA / HDDMA.

Os resultados de absorção de clorofórmio pelos copolímeros HEMA / HDDMA confirmaram a eficiência dos iniciadores 2-metóxi tioxantona, 3-metóxi tioxantona e 4-metóxi tioxantona nas polymerizações estudadas. Esses iniciadores favorecem o entrecruzamento das cadeias poliméricas dificultando a difusão de solvente. A densidade de entrecruzamento de um polímero é de fundamental importância no controle das propriedades físicas e químicas do material polimérico.⁴⁹

A relação inversa entre as densidades de entrecruzamento (representada pela velocidade de polimerização) e as constantes de inchamento estão ilustradas nas Figuras 83 a 85.

Figura 83. Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de EDB.

Figura 84. Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEOHA.

Figura 85. Velocidades de polimerização e coeficientes de inchamento para os copolímeros HEMA / HDDMA utilizando tioxantonas substituídas na presença de TEA.

PARTE III. Copolimerização do Estirenosulfonato de Sódio com os Monômeros Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxieta (HEMA) Foto iniciada por Safranina em Meio Hidrotrópico¹¹⁵

III.4.1. Caracterização dos Agregados de Estirenosulfonato de Sódio (ESS)

No sentido de descrever algumas propriedades dos agregados de ESS, foram feitos espectros de emissão variando-se a concentração de monômero em meio aquoso.

As variações nos espectros de emissão de ESS indicam a formação de agregados. Em concentrações entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ M o espectro apresenta-se estruturado, com um máximo de emissão em 307 nm e dois ombros a 296 e 317 nm (Figura 86). Com o aumento da concentração de ESS, o espectro perde a estrutura e passa a exibir somente a banda em 307 nm até concentrações em torno de $1,0 \times 10^{-3}$ M. A partir dessa concentração, foi observado um deslocamento progressivo da banda para o vermelho: em $3,0 \times 10^{-3}$ M o máximo foi deslocado para 310 nm, continuando o deslocamento gradualmente com a concentração de ESS até 317 nm. Esses deslocamentos na emissão podem ser atribuídos a emissão de monômeros em diferentes microambientes. Em concentrações próximas a 0,05 M uma nova banda de emissão é observada. Esta banda larga com máximo em torno de 410 nm aumenta regularmente com a concentração. Este pico pode ser atribuído a excímeros ou agregados excitados de ESS.¹¹⁶ Em 0,5 M de ESS somente esta banda é observada. Isto sugere que nas condições de polimerização, estão presentes dímeros e agregados de ESS, sendo pouco provável a presença de ESS livre na solução.

Figura 86. Espectros de emissão de fluorescência de ESS em diferentes concentrações em solução aquosa.

III.4.2. Determinação da MHC (Concentração Hidrotrópica Mínima) do Estirenosulfonato de Sódio (ESS)

A concentração hidrotrópica mínima¹¹⁷ (MHC) para ESS pode ser estimada diretamente dos espectros de emissão desse composto, a partir da relação entre as intensidades de emissão relacionadas aos monômeros (307 nm) e dos agregados (410 nm), chamada de *razão da emissão monomol / agregados*, em função da concentração de ESS, ilustrada na Figura 87. Uma mudança de comportamento da razão da emissão monomol / agregados em função da concentração de ESS é observada em torno de 0,18 M. Este ponto indica o limite de concentração de ESS no qual é exibido o efeito hidrotrópico ($MHC_{ESS} = 0,18 \text{ M}$).

Figura 87. Razão da emissão monomol / agregados em meio aquoso, referente à razão I_{410} / I_{307} em função da concentração de ESS. $\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$.

A concentração hidrotrópica mínima (MHC) também foi determinada por espalhamento de luz dinâmico¹¹⁸ (DLS). A Figura 88 ilustra o valor do diâmetro efetivo em diferentes concentrações de estirenosulfonato de sódio (ESS).

Figura 88. Valor do diâmetro efetivo em função da concentração de Estirenosulfonato de sódio (ESS) em meio aquoso.

Analisando o gráfico da Figura 88 pode-se dizer que o diâmetro efetivo do agregado de ESS aumenta rapidamente até a concentração de 0,10 M de ESS. A partir daí o tamanho do agregado aumenta muito pouco com a concentração, atingindo um valor aproximado de 270 nm a 0,8 M de ESS.

Estes resultados indicam que o espalhamento de luz dinâmico¹¹⁸ é um método eficiente na determinação da concentração hidrotrópica mínima (MHC) de hidrótropos.

III.4.3. Avaliação do Tamanho do Agregado de Estirenosulfonato de Sódio (ESS) na presença dos Monômeros Acrílicos Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxietila (HEMA) por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A Figura 89 ilustra a variação do tamanho do agregado de ESS (0,5 M) na presença de diferentes concentrações dos monômeros metacrilato de metila (hidrofóbico) e metacrilato de 2-hidroxietila (hidrofílico). Observa-se na Figura 89 que não há praticamente nenhuma mudança no tamanho dos agregados de ESS até a concentração 0,12 M de MMA. Portanto, essa região do gráfico (até 0,12 M de MMA) pode ser considerada como a solubilização do monômero metacrilato de metila (MMA) nos agregados de ESS. Quando a concentração de MMA ultrapassa 0,12 M há um aumento considerável no tamanho do agregado, possivelmente devido a uma alteração na estrutura do mesmo.

Por outro lado, quando metacrilato de 2-hidroxietila é adicionado na solução de ESS, há inicialmente um aumento do tamanho do agregado. Entretanto, em concentrações maiores de HEMA, os agregados começam a diminuir de tamanho, sugerindo um efeito de desagregação. Esse comportamento é similar ao observado quando álcoois são adicionados aos agregados,¹¹⁹ o que provoca uma alteração na constante dielétrica da solução.

Figura 89. Diâmetros efetivos dos agregados nas soluções ESS / MMA e ESS / HEMA determinados por espalhamento de luz dinâmico.

O diâmetro efetivo do agregado de ESS (0,5 M) na ausência de MMA é aproximadamente 350 nm. Já na presença de 0,20 M de MMA o tamanho do agregado aumenta para 570 nm.

III.4.4. Copolimerização de ESS / MMA e ESS / HEMA Fotoiniciada por Safranina

Em altas concentrações de ESS se formam domínios hidrofóbicos.^{120,121,122} A concentração hidrotrópica mínima (MHC) para ESS foi estimada em 0,11 M. A partir dessa concentração, os domínios hidrofóbicos presentes nos agregados de ESS dissolvem monômeros apolares como o metacrilato de metila (MMA). Esse efeito é de menor intensidade para monômeros hidrofílicos, como o metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), que possui uma hidroxila em sua estrutura.

O corante catiônico Safranina é facilmente incorporado nos agregados de ESS e por isso foi utilizado com sucesso na polimerização de ESS em meio aquoso.¹²³ A etapa de iniciação da polimerização ocorre dentro dos domínios hidrofóbicos a partir do radical semirreduzido do corante e do radical derivado do monômero, ambos eficientes na polimerização do ESS (Figura 90).

Figura 90. Mecanismo de fotopolimerização do ESS na presença do corante Safranina.

Com base nestas características, foram feitas as copolimerizações de ESS com os monômeros acrílicos MMA e HEMA utilizando a safranina como iniciador. As concentrações da safranina e de ESS foram mantidas constantes em $1,0 \times 10^{-5}$ M e 0,5 M (acima da *MHC*). As copolimerizações foram realizadas em meio aquoso. Os monômeros acrílicos foram usados com a finalidade de se obter polieletrólitos que possuam regiões hidrofóbicas em suas cadeias.

A Tabela 23 resume os resultados obtidos nas copolimerizações ESS / MMA / Safranina e ESS / HEMA / Safranina.

Tabela 23. Copolimerização dos sistemas MMA / ESS e HEMA / ESS fotoiniciada por Safranina.

Concentração de monômero (M)	Proporção de MMA na mistura inicial de polimerização	Proporção do acrilato no copolímero	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Rendimento
[MMA]	(%)	(%)			(%)
0	0 (CEM0)	-	77450	1,26	67
0,025	5 (CEM5)	2	432090	1,29	63
0,05	10 (CEM10)	3	553479	1,30	62
0,15	30 (CEM30)	25	507280	1,30	47
0,25	50 (CEM50)	35	702460	1,29	38
[HEMA]					
0	0 (CEH0)	0	165000	1,26	95
0,025	5 (CEH5)	10	189000	1,21	86
0,05	10 (CEH10)	22	175000	1,80	69
0,10	20 (CEH20)	26	158000	2,90	52
0,15	30 (CEH30)	32	136000	3,60	48
0,25	50 (CEH50)	45	99000	3,78	45

As taxas de incorporação de MMA nos copolímeros foram deduzidas dos espectros de RMN- ^1H .

Observando-se os dados da Tabela 23 pode-se dizer que os copolímeros de ESS e MMA apresentaram pouca variação das massas molares com baixa polidispersidade (picos estreitos).

A distribuição mais uniforme dos tamanhos das cadeias poliméricas pode estar relacionada ao fato de que a concentração local de monômero é pouco afetada, uma vez que os monômeros de MMA encontram-se dentro dos agregados de ESS (iniciação e crescimento da cadeia no interior dos agregados). Por outro lado, os cromatogramas dos copolímeros de ESS e HEMA mostraram um decréscimo nas massas moleculares dos mesmos com o aumento da concentração inicial do monômero neutro. Isto pode estar relacionado a um aumento das reações de transferência de radical no processo de terminação das cadeias (aumento da polidispersidade).

O rendimento de polimerização diminuiu com a concentração inicial dos acrilatos variando de 67 a 38% e de 95 a 45% para os copolímeros de MMA e HEMA, respectivamente, sugerindo a participação desses monômeros no processo de terminação da cadeia polimérica. A proporção de incorporação de MMA foi menor que a de HEMA em todos os ensaios, indicando uma reatividade menor desse monômero hidrofóbico do que a de ESS nas reações de crescimento da cadeia polimérica, uma vez que os monômeros de MMA encontram-se incorporados nos agregados de ESS.¹²⁴ A presença de HEMA dentro dos agregados é pouco provável e uma situação inversa frente à reatividade dos comonômeros pode ser esperada.

Todos os polímeros obtidos apresentaram as seguintes características: coloração avermelhada, elevada solubilidade em água e insolubilidade em álcoois e acetona.

Para os copolímeros ESS / MMA (Figura 91), o aumento gradual na incorporação do monômero hidrofóbico MMA pode estar associado à grande disponibilidade desse monômero

nos domínios hidrotrópicos de ESS e, portanto, o tamanho dos agregados aumenta consideravelmente a partir de 0,15 M.

Figura 91. Relação entre tamanho dos agregados de ESS e proporção de metacrilato de metila (MMA) incorporado no copolímero.

Figura 92. Relação entre tamanho dos agregados de ESS e proporção de metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) incorporado no copolímero.

Observando o gráfico da Figura 92 pode-se dizer que a incorporação do monômero HEMA na cadeia do polímero tende a um limite, ou seja, mesmo adicionando uma quantidade maior de HEMA na mistura de polimerização a porcentagem de incorporação será a mesma (isso em altas concentrações de HEMA).

Esse comportamento justifica o fato de que aumentando a concentração de HEMA há uma diminuição do tamanho do agregado de ESS (Figura 92).

Analisando os gráficos das Figuras 91 e 92 pode-se dizer que os monômeros MMA e HEMA possuem comportamentos diferentes em relação à incorporação no polímero. Esses comportamentos distintos de ambos os monômeros podem estar relacionados a suas diferentes hidrofobicidades e solubilidades nos domínios hidrotrópicos.¹²⁴

III.4.5. Espectros de RMN-¹H dos Copolímeros ESS / MMA e ESS / HEMA

Os espectros de RMN-¹H dos homopolímeros sintetizados (CEM0 e CEH0) e comercial (PSS_{com}) apresentados na Figura 93, mostram picos nas regiões entre 1,5-2,5 e 6,5-8,2 ppm. Esses picos podem ser atribuídos aos prótons metilênicos e metílicos presentes no esqueleto da cadeia e aos prótons aromáticos dos grupos fenílicos, respectivamente. Em polímeros, o alargamento generalizado dos sinais pode ser usado como evidência de uma estrutura com estereoquímica não regular, atribuída à incorporação dos monômeros ao acaso.²

Figura 93. Espectros de RMN- ^1H dos homopolímeros de ESS. O polieletrólito comercial, PSS_{com} foi obtido por polimerização térmica apresentando M_w de 262600 (dados fornecidos pelo fabricante).

Os espectros de RMN- ^1H dos copolímeros de ESS com MMA, apresentados na Figura 94, mostram poucas variações entre CEM0, CEM5 e CEM10, devido à baixa incorporação do acrilato (menor que 5%). Para os demais copolímeros foi observado o aparecimento de picos na região de 0,5-1,3 ppm e 2,2-3,5 ppm atribuídos aos prótons metilênicos e metílicos presentes nas unidades de MMA. O alargamento generalizado dos sinais indica uma estrutura aleatória, atribuída a copolímeros ao acaso.

Figura 94. Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros de MMA.

Os espectros de RMN- ^1H dos copolímeros de ESS e HEMA mostrados na Figura 95, apresentam picos na região de 0,7-3,8 ppm, relacionados aos prótons presentes nas unidades de HEMA. O aparecimento de novos picos, com gradual estruturação, à medida que aumenta a proporção inicial desse monômero, indica uma maior incorporação de HEMA à estrutura polimérica.

A microestrutura desses copolímeros também é por acaso, pois os espectros de RMN- ^1H apresentam sinais alargados, típicos de polímeros estatísticos. O aumento da incorporação de HEMA também está de acordo com a diminuição das massas moleculares das cadeias poliméricas e com o aumento da polidispersidade.

Figura 95. Espectros de RMN- ^1H dos copolímeros de HEMA.

III.4.6. Espectros de Emissão de Fluorescência dos Polieletrólitos

A presença de grupamentos fenílicos nos copolímeros também tem sido utilizada na avaliação da microestrutura de suas cadeias.⁷² A emissão de fluorescência dos anéis fenílicos com o grupamento $(-\phi\text{SO}_3)^-$ foi usada para caracterizar a maneira como os monômeros estão distribuídos na cadeia polimérica. O meio aquoso propicia o alongamento das cadeias, conferindo uma diferenciação na emissão dos fragmentos de ESS, de acordo com o tipo de incorporação (bloco ou ao acaso). A caracterização é feita pela comparação dos espectros de emissão dos copolímeros com os do monômero ESS, do polímero poli(estirenosulfonato de sódio) e de toluenossulfonato de sódio (utilizado como estrutura modelo dos meros de ESS no polímero).

As Figuras 96 e 97 ilustram os espectros de emissão do poli(ESS) e dos copolímeros ESS/MMA e ESS/HEMA, normalizados com a mesma quantidade de ESS, o mesmo com o espectro de emissão do toluenossulfonato de sódio (TSS).

Para os copolímeros de MMA (Figura 96), as bandas de emissão tornam-se mais estreitas e adquirem uma certa estruturação à medida que se aumenta a quantidade de MMA incorporada ao polímero. Com relação à quantidade de ESS presente nestas estruturas, as bandas de emissão apresentam tendência a se aproximarem da banda de emissão de TSS puro (região de 285 nm), indicando que as soluções diluídas desses polímeros apresentam mesmo comportamento de soluções de TSS. Já as bandas de emissão dos copolímeros com baixa incorporação de MMA (9% e 3%) são praticamente as mesmas e se assemelham com a banda do poli(estirenosulfonato) comercial.

Com o aumento da quantidade de MMA nos copolímeros, as bandas de emissão tornam-se mais estreitas, com um aumento gradual na mesma região de TSS puro. Quanto menor a proporção de ESS no copolímero mais semelhante se torna ao comportamento de emissão do TSS puro. Isto indica o fato de que a incorporação do monômero não aromático (MMA) afeta aleatoriamente a proximidade entre os anéis aromáticos diminuindo suas interações e a possibilidade de emissão de excímeros ou grandes agregados.¹²⁵

Figura 96. Espectros de fluorescência dos copolímeros ESS / MMA (0,025 g/L).

Para os copolímeros de HEMA, os espectros de emissão de fluorescência também apresentam uma tendência a se assemelharem ao espectro de emissão de TSS puro, como ilustrado na Figura 97. A maior incorporação de HEMA reduz a agregação dos meros de ESS, conferindo um comportamento similar ao apresentado para TSS puro. Isto também pode ser explicado pela incorporação aleatória de HEMA nas cadeias (polímeros ao acaso).¹²⁴

Figura 97. Espectros de fluorescência dos copolímeros ESS / HEMA (0,025 g/L).

5. CONCLUSÕES

5.1. Polimerização do monômero Metacrilato de Metila (MMA) fotoiniciada pelo corante Vermelho Neutro (VN) na presença dos co-iniciadores Trietilamina (TEA) e 4-Anisidina

O Vermelho Neutro mostrou-se eficiente na fotoiniciação da polimerização de metacrilato de metila utilizando-se como co-iniciadores TEA e 4-anisidina. O processo de iniciação é bimolecular uma vez que a polimerização não ocorre na ausência dos co-iniciadores (TEA ou 4-anisidina).

O estado excitado singlete do Vermelho Neutro na forma básica é suprimido pela TEA e pela 4-anisidina por meio de processos estáticos e dinâmicos. O singlete excitado pode sofrer desativação, supressão por aminas ou converter-se para o estado triplete. A partir desse estado ocorre a iniciação eficiente quando a amina doa um elétron para o corante e formam-se os radicais. A 4-anisidina apresentou uma maior constante de supressão do triplete, favorecendo a formação dos radicais livres que iniciam a polimerização.

Como a iniciação ocorre pelo estado triplete, a presença, mesmo de pequenas concentrações de oxigênio, mostrou contribuir no aumento do tempo de indução para o início da polimerização através da supressão do estado triplete ou combinando-se com os radicais em crescimento produzindo radicais peróxidos não reativos. Uma dependência do tempo de indução com a concentração de co-inicador (TEA e 4-anisidina) foi observada.

Os resultados de fotopolimerização mostraram também que concentrações maiores que 0,30 M de TEA e 4-anisidina levam a uma diminuição da velocidade de polimerização. O sistema VN / 4-anisidina mostrou uma maior eficiência na fotoiniciação da polimerização do metacrilato de metila.

5.2. Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Multifuncionais

A fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC) mostrou-se uma técnica eficiente para a avaliação e comparação dos sistemas de polimerização: Safranina / HEMA (50%) PETA (50%) / TEA, Safranina / HEMA (80%) PETA (20%) / TEA e Safranina / HEMA, PETA / EDB. Os sistemas que foram irradiados com a maior intensidade de luz (2,07 mW) apresentaram as maiores velocidades de polimerização e as maiores porcentagens de conversão alcançadas durante os 25 minutos de irradiação, isto porque houve um maior número de radicais iniciadores gerados. Já entre os sistemas que foram irradiados com a mesma intensidade de luz, os sistemas que possuíam a menor porcentagem do monômero trifuncional PETA apresentaram as maiores velocidades de polimerização e as maiores porcentagens de conversão. A baixa concentração do monômero PETA permite a difusão dos radicais na solução de polimerização. Todos os sistemas apresentaram uma baixa porcentagem de conversão durante o tempo de irradiação, pode-se dizer que isso é consequência da presença de um monômero trifuncional e do iniciador safranina que possui uma constante de supressão do singlete na ordem difusional.

Todos os sistemas de polimerização que foram estudados por RT-FTIR polimerizaram em um intervalo de tempo de 10 minutos, alcançando porcentagens de conversão de aproximadamente 90%. A eficiência desses sistemas de polimerização é devido a presença das tioxantonas substituídas como iniciadores das reações. A 2-metóxi, 3-metóxi e a 4-metóxi tioxantona apresentaram as maiores velocidades de polimerização e os menores tempos de indução quando comparadas com a 2-hidróxi, 3-hidróxi e 4-hidróxi tioxantona .

O estudo da absorção de clorórmio nos filmes poliméricos confirmou a eficiência da 2-metóxi, 3-metóxi e 4-metóxi tioxontana como iniciadores das copolimerizações na ausência de solvente. Ou seja, os filmes que foram elaborados com essas tioxantonas possuíam a maior densidade de entrecruzamento, dificultando a absorção e penetração do solvente na rede polimérica.

O comportamento observado nas cinéticas de fotocopolimerização utilizando as técnicas de Foto-DSC e RT-FTIR pode ser atribuído à formação de uma estrutura reticulada. Essas cinéticas apresentam propriedades bastante peculiares, como auto-aceleração, desaceleração e mecanismo de terminação controlado por difusão, logo após o início da reação de polimerização, devido ao rápido aumento da viscosidade do meio.

Portanto, no início da reação de polimerização, a velocidade aumenta com a conversão (autoaceleração). Nesta etapa, o aumento da velocidade de fotopolimerização está relacionado ao decréscimo da velocidade de terminação, uma vez que a mobilidade dos radicais decresce e a terminação, ao invés de ocorrer por difusão segmental e translacional dos radicais, ocorre a partir de ligações vinílicas presentes no meio. Assim, a R_p atinge um valor máximo e decresce (desaceleração). Nesta etapa, o decréscimo da velocidade de polimerização passa a ser determinado pela diminuição da velocidade de propagação.

5.3. Copolimerização do Estirenosulfonato de Sódio com os Monômeros Metacrilato de Metila (MMA) e Metacrilato de 2-Hidroxieta (HEMA) Foto iniciada por Safranina em Meio Hidrotrópico

Em soluções concentradas de ESS (0,5 M) há a formação de agregados hidrotrópicos. Esses domínios hidrotrópicos permitem a solubilização de compostos hidrofóbicos.

A safranina foi utilizada como foto iniciador da copolimerização de ESS / MMA e ESS / HEMA. Os monômeros acrilatos MMA e HEMA apresentam comportamentos distintos na presença de agregados hidrotrópicos (MEIO HIDROTRÓPICO).

A obtenção de copolímeros ao acaso para cada monômero envolvido sugere que o crescimento da cadeia na polimerização de ESS / MMA ocorre preferencialmente dentro dos agregados de ESS (os monômeros hidrofóbicos migram para os sítios hidrofóbicos dos agregados de ESS). Já para o sistema ESS / HEMA a etapa de crescimento parece ocorrer fora dos agregados de ESS (HEMA encontra-se preferencialmente no seio da solução).

A distribuição dos monômeros MMA e HEMA nos copolímeros é ao acaso. Esse comportamento foi confirmado pelos espectros de emissão dos copolímeros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹BILLMEYER, F.W. **Textbook of polymer science**. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.
- ²ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1991.
- ³MANO, E.B. **Introdução a polímeros**. 3.ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1985.
- ⁴STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: An introduction**. 3.ed. New York: Oxford University Press, 1999.
- ⁵REISER, A. **Photoreactive polymers: the science and technology of resists**. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- ⁶DIETLIKER, R.K. **Chemistry and technology of UV and EB formulation for coatings, inks, and paints**. London: SITA Technology, 1991.
- ⁷FOUASSIER, J.P; RABEK, J.F. **Lasers in polymer science and technology: Applications**. Boca Raton: CRC Press, 1989. p.
- ⁸ALLEN, S.; NORMANN, M.K.; JOHN, F. **Photochemistry of dyed and pigmented polymers**. London: Applied Science Publisher, 1980.
- ⁹GRUBER, H.F. Photoinitiators for Free-Radical Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 17, p. 953-1044, 1992.
- ¹⁰TIMPE, H.J.; JOCKUSCH, S.; KÖRNER, K. **Radiation curing in polymer science and technology**. ; Fouassier, J. P.; Rabek, J.F.; London, Elsevier, v. 2, p. 575, 1993.
- ¹¹EATON, D. F. **Advances in Photochemistry**; VOLMAN, D.; GOLLNICK, K.; HAMMOND, G.; New York, Wiley, v.13, p.427, 1986.
- ¹²EATON, D.F.; **Topics in Current Chemistry**; Mattay, J.; Ed.; Springer Verlag: Berlin, 1990, v. 156, p. 199.
- ¹³SCHUSTER, G.B. Photochemistry of organoborates: intra-ion pair electron transfer to cyanines. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62, p. 1565-1572, 1990.
- ¹⁴MONROE, B.M.; WEED, G.C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 435-448, 1993.
- ¹⁵LISSI, E. A.; ENCINAS, M.V. **Photochemistry and Photophysics**, RABEK, J.F. Boca Raton. CRC, v. 4, p. 221.
- ¹⁶URABE, H.; WAKASA, K.; YAMAKI, M. Application of multifunctional base monomer to dental composite resins. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, p. 163-170, 1990.

- ¹⁷ZWIERS, R.J.M.; DORTANT, G.C.M. Aspherical lenses produced by a fast high-precision replication process using UV-curable coatings. **Applied Optics**, v. 24, p. 4483-4488, 1985.
- ¹⁸EICH, M.; SEN, A.; LOOSER, H.; BJORKLUND, G.C.; SWALEN, J.D.; TWIEG, R.; YOON, D.Y. Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical linear. **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 2559-2567, 1989.
- ¹⁹KLOOSTERBOER, J.G. Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its application in electronics. **Advances in Polymer Science**, v. 84, p. 1-61, 1988.
- ²⁰ALLEN, P.E.M.; SIMON, G.P.; WILLIAMS, D.R.G.; WILLIAMS, E.H. Dynamic – mechanical properties and cross-polarized, proton-enhanced, magic angle spinning ¹³C NMR times constants of poly[oligo(ethylene glycol) dimethacrylates]. **Macromolecules**, v. 22, p. 809-816, 1989.
- ²¹KLOOSTERBOER, J.G.; LIJTEN, G.F.C.M.; BOOTS, H.M.J. Network formation by chain crosslinking photopolymerization and some applications in electronics. **Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia**, v. 24, p. 223-230, 1989.
- ²²SIMON, G.P.; ALLEN, P.E.M.; BENNETT, D.J.; WILLIAMS, D.R.G.; WILLIAMS, E.H. Nature of residual unsaturation during curing of dimethacrylates examined by CPPEMAS ¹³C NMR and simulation using kinetic gelation model. **Macromolecules**, v. 22, p. 3555-61, 1989.
- ²³ZHU, S.; TIAN, Y.; HAMIELEC, A.; EATON, D.R. Radical trapping and termination in free-radical polymerization of MMA. **Macromolecules**, v. 23, p. 1144-50, 1990.
- ²⁴BEST, M.E.; KASAI, P.H. Electron spin resonance study of radicals in photopolymerized di(meth)acrylate network. **Macromolecules**, v. 22, p. 2622-27, 1989.
- ²⁵FUNKE, W. Reactive microgels – polymers intermediate in size between single molecules and particles. **British Polymer Journal**, v. 21, p. 107-115, 1989.
- ²⁶BASTIDE, J.; LEIBLER, L. pH-dependent vesicle-to-micelle transition in an aqueous mixture of dipalmitoylphosphatidylcholine and a hydrophobic polyelectrolyte. **Macromolecules**, v. 21, p. 2649-51, 1988.
- ²⁷BOWMAN, C.N.; PEPPAS, N.A. Coupling of kinetics and volume relaxation during polymerizations of multiacrylates and multimethacrylates. **Macromolecules**, v. 24, p. 1914-20, 1991.
- ²⁸GREINER, R.; SCHWARZL, F.R. Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers. **Rheologica Acta**, v. 23, p. 378-395, 1984.
- ²⁹SOH, S.K.; SUNDBERG, D.C. Diffusion-controlled vinyl polymerization. 4. comparison of theory and experiment. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 20, p. 1345-71, 1982.

- ³⁰SACK, R.; SCHULZ, G.V.; MEYERHOFF, G. Free radical polymerization of methyl methacrylate up to the glassy state. rates of propagation and termination. **Macromolecules**, v. 21, p. 3345-52, 1988.
- ³¹SACK, R.; SCHULZ, G.V.; MEYERHOFF, G. Free radical polymerization of methyl methacrylate up to the glassy state. Rates of propagation and termination. **Macromolecules**, v. 21, p. 3345-50, 1988.
- ³²ANSETH, K.S.; BOWMAN, C.N.; PEPPAS, N.A. Polymerization kinetics and volume relaxation behaviour of photopolymerized multifunctional monomers producing highly cross-linked network. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, p. 139-147, 1994.
- ³³ANSETH, K.S.; BOWMAN, C.N.; PEPPAS, N.A. Kinetic evidence of reaction-diffusion during the polymerization of mult(meth)acrylate monomers. **Macromolecules**, v. 27, p. 650-655, 1994.
- ³⁴ANSETH, K.S.; BOWMAN, C.N.; PEPPAS, N.A. Dynamic-mechanical studies of the glass-transition temperature of photopolymerized multifunctional acrylates. **Polymer Bulletin**, v. 31, p. 229-233, 1993.
- ³⁵KLOOSTERBOER, J.G.; LIJTEN, G.F.C.M. Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperatures. **Polymer**, v. 31, p. 95-101, 1990.
- ³⁶MATSUMOTO, A.; KUROKAWA, M.; OIWA, M. Studies of the polymerization of diallyl compounds – XLII – microheterogeneous copolymerization of diallyl terephthalate with vinyl monomers having long-chain alkyl groups. **European Polymer Journal**, v. 25, p. 207-210, 1989.
- ³⁷ROHATGI-MURKHERJEE, **Fundamentals of Photochemistry**, Wiley Eastern Limited, 1978.
- ³⁸FORMOSIN, S.J. Tunnel effect model for radiationless transitions in aromatic-molecules. **Revista Portuguesa de Química**, v. 14, p. 201-207, 1972.
- ³⁹GILBERT, A.; BAGGOT J. **Essencial of Molecular Photochemistry**. Blackwell Scientific Publications, 1991.
- ⁴⁰SMOLUCHOWSKI, R. Theory of grain boundary diffusion. **Physical Review**, v. 87, p. 482-487, 1952.
- ⁴¹TIMPE, H.J.; NEUENFELD, S. Photoreduction of some dyes by styrene. **Journal of the Chemical Society: Faraday transactions**, v. 88, p. 2329-36, 1992.
- ⁴²GEHLEN, M.H.; BUCHVISER, S.F.; RODRIGUES, M.R.; NEUMANN, M.G. Photoinitiation of vinyl polymerization. **Química Nova**, v. 21, p. 794-801, 1998.

- ⁴³NEUMANN, M.G.; HIOKA, N. Aggregation of basic – dyes induced by anionic polyelectrolytes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 34, p. 2829-36, 1987.
- ⁴⁴NEUMANN, M.G.; GEHLEN, M.H. The interaction of cationic dyes with anionic surfactants in the premicellar region. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 135, p. 209-217, 1990.
- ⁴⁵NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; OLIVEIRA, V.A. Formation of mixed dimers in solutions of basic – dyes. **Journal of Chemical Society: Faraday Transactions**, v. 86, p. 3551-55, 1990.
- ⁴⁶RAMANI, R.; RAMACHANDRA, P.; RAMGOPAL, G.; RANGANATHAIAH, C. Transport of iodine in poly(ethyleneterephthalate). **European Polymer Journal**, v. 33, p. 1753-58, 1997.
- ⁴⁷FLORY, P.J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 108-111, 1950.
- ⁴⁸BUCKLEY, D.J.; BERGER, M.; POLLER, D. Swelling of polymer systems in solvents. 1. method for obtaining complete swelling – time curves. **Journal of Polymer Science**, v. 56, p. 163-168, 1962.
- ⁴⁹GEORGE, S.C.; KNORGEN, M.; THOMAS, S. Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 163, p. 1-17, 1999.
- ⁵⁰GEORGE, S.C.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. Molecular transport of aromatic solvents in isotactic polypropylene / acrylonitrile-co-butadiene rubber blends. **Polymer**, v. 41, p. 579-594, 2000.
- ⁵¹YIYAN, N.; FELDER, R.M.; KOROS, W.J. Selective permeation of hydrocarbon gases in poly(tetrafluoroethylene) and poly(fluoroethylene-propylene) co-polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 25, p. 1755-74, 1980.
- ⁵²ERREDE, L.A. Polymer swelling. 4. A reexamination of reported polymer swelling studies for conformance to equations that relate swellability to cross-link density. **Macromolecules**, v. 19, p. 654-658, 1986.
- ⁵³RENNAR, N.; OPPERMANN, W. Swelling behaviour and mechanical-properties of endlinked poly(dimethylsiloxane) networks and randomly cross-linked polyisoprene networks. **Colloid and Polymer Science**, v. 270, p. 527-36, 1992.
- ⁵⁴SCHNEIDER, N.S.; ILLINGER, J.L.; CLEAVES, M.A. Liquid sorption in a segmented polyurethane elastomer. **Polymer**, v. 26, p. 1547-51, 1986.
- ⁵⁵AITHAL, U.S.; AMINABHAVI, T.M.; CASSIDY, P.E. Sorption and diffusion of monocyclic aromatics through polyurethane membranes. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 27, p. 197-202, 1989.

- ⁵⁶POH, B.T.; ADACHI, K.; KOTAKA, T. Solution-cross-linked networks. 1. swelling and absorption behaviour of natural rubber networks. **Macromolecules**, v. 20, p. 2563-69, 1989.
- ⁵⁷MATEO, J.L.; BOSCH, P.; SERRANO, J.; CALVO, M. Sorption and diffusion of organic solvents through photo-crosslinked SBS block copolymers. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1903-10, 2000.
- ⁵⁸MANDEMA, W.; ZELDENRUST, H. Diffusion of polystyrene in tetrahydrofuran. **Polymer**, v. 18, p. 835-39, 1977.
- ⁵⁹KHINNAVAR, R.S.; AMINABHAVI, T.M. Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes. 1. polyurethane versus normal alkanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 2321-28, 1991.
- ⁶⁰SALEEM, M.; ASFOUR, A.F.A.; DEKEE, D.; HARRISON, B. Diffusion of organic penetrants through low-density polyethylene (LPDE) films – effect of size and shape of the penetrant molecules. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 37, p. 617-625, 1989.
- ⁶¹VALENCIA, J.; PIÉROLA, I.F. Equilibrium swelling properties of poly(N-vinylimidazole-co-sodium styrenesulfonate) hydrogels. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 2345, 2001.
- ⁶²MICHAELS, A.S. ; BARRIE, J.A. ; VIETH, W.R. Diffusion of gases in polyethylene terephthalate. **Journal of Applied Physics**, v. 34, p. 13, 1963.
- ⁶³VIETH, W.R.; SLADEK, K.J. A Model for diffusion in a glassy polymer. **Journal of Colloid Science**, v. 20, p. 1014, 1965.
- ⁶⁴TSHUDY, J.A.; FRANKENB C.V. Model incorporating reversible immobilization for sorption and diffusion in glassy polymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 11, p. 2027-37, 1973.
- ⁶⁵CARTER, H.G.; KIBLER, K.G. Langmuir –type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. **Journal of Composite Materials**, v. 12, p. 118-131, 1978.
- ⁶⁶LI, S.M.; VERT, M. Chrystalline oligomeric stereocomplex as an intermediate compound in racemic poly(DL-lactic acid) degradation. **Polymer International**, v. 33, p. 37-41, 1994.
- ⁶⁷LI, S.M.; GARREAU, H.; VERT, M. Structure – property relationships in the case of the degradation of massive poly(alpha-hydroxy acids) in aqueous-media. 3. influence of the morphology of poly(L – lactic acid). **Journal of Material Science: Materials in Medicine**, v. 1, p. 198-206, 1990.
- ⁶⁸VERGNAUD, J.M. Liquid transport controlled release processes in polymeric materials: applications to oral dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 90, p. 89-94, 1993.
- ⁶⁹VLACHOU, M.; NASEEF, H.; EFENTAKIS, M.; TARANTILI, P.A.; ANDREOPOULOS, A.G. Swelling properties of various polymers used in controlled release systems. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 15, p. 293-306, 2001.

- ⁷⁰GONZALEZ, G.; NASSAR, E.J.; ZANIQUELLI, M.E.D. Examination of the hydrotropic effect of sodium-p-toluenesulfonate on a nonionic surfactant (C12E6) solution. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 230, p. 223-28, 2000.
- ⁷¹BUURMA, N.J.; BLANDAMER, M.J.; ENGBERTS, J.B.F.N. Association of hydrotropes in aqueous solution studied by reaction kinetics. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, p. 413-430, 2002.
- ⁷²NEUMANN, M.G.; DE SENA, G.L. Copolymers of sodium styrenesulphonate with n-butylvinylether and n-octadecylvinylether prepared by micellar copolymerization. **Polymer**, v. 40, p. 5003-9, 1999.
- ⁷³KALYANASUNDARAN, K. **Photochemistry in Microheterogeneous Systems**, Academic Press, London, 1987.
- ⁷⁴ATHEY, K.D. **Emulsion Polymer Technology**, Marel Deccker, Ed., New York, 1991.
- ⁷⁵KURENKOV, V.F.; MYAGHENKOV, V.A. Effect of reaction medium on the radical polymerization and co-polymerization of potassium and sodium-p-styrenesulfonate. **European Polymer Journal**, v. 15, p. 849-62, 1979.
- ⁷⁶NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; MACIEL, H.M. The effect of monomer aggregation in the photopolymerization of styrenesulfonate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2939-44, 2001.
- ⁷⁷BEST, M.E.; KASAI, P.H. Electron-spin resonance study of radicals in photopolymerized di(Meth) acrylate network. **Macromolecules**, v. 22, p. 2622-27, 1989.
- ⁷⁸PEINADO, C.; ALONSO, A.; CATALINA, F.; SCHNABEL, W. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin. A real time FTIR study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 85-91, 2001.
- ⁷⁹RABEK, J.F. **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics – Part 2**, Wiley/Interscience, New York 1982.
- ⁸⁰AMINABHAVI, T.M.; MUNNOLI, R.S. Sorption and diffusion of n-alkanes into bromobutyl rubber membranes. **Polymer International**, v. 36, p. 363-369, 1995.
- ⁸¹GEORGE, S.C.; NINAN, K.N.; THOMAS, S. Molecular transport of aromatic hydrocarbons through crosslinked styrene-butadiene rubber membranes. **Polymer**, v. 37, p. 5839-46, 1996.
- ⁸²SINGH, M.K.; PAL, H.; BHASIKUTTAN, A.C.; SAPRE, A.V. Dual solvatochromism of neutral red. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 68, p. 32-38, 1998.
- ⁸³VALDESAGUILERA, O.; NECKERS, D.C. Aggregation phenomena in xanthene dyes. **Accounts of Chemical Research**, v. 22, p. 171-177, 1989.

- ⁸⁴SCAIANO, J.C. **Handbook of Organic Photochemistry**, Boca Raton, Florida, v. 2, p. 344-345, 1989.
- ⁸⁵MARKS, G.T.; LEE, E.D.; AIKENS, D.A.; RICHTOL, H.H. Transient photochemistry of neutral red. **Photochemistry and Photobiology**, v. 39, p. 323-328, 1984.
- ⁸⁶RODRIGUES, M.R.; CATALINA, F.; NEUMANN, M.G. MMA Photopolymerization initiated by thionine / triethylamine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 127, p. 147-152, 1999.
- ⁸⁷VILLEGAS L.; ENCINAS, M.V.; RUFS, A.M.; BUENI, C.; BERTOLOTTI, S.; PREVITALI, C.M. Aqueous photopolymerization with visible-light photoinitiators: acrylamide polymerization photoinitiated with phenoxazine dye / amine system. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, p. 4074-82, 2001.
- ⁸⁸GROTZINGER, C.; BURGET, D.; JACQUES, P.; FOUASSIER, J.P. Visible light induced polymerization: speeding up the rate of polymerization by using co-initiators in dye / amine photoinitiating systems. **Polymer**, v. 44, p. 3671-77, 2003.
- ⁸⁹PREVITALI, C.M.; BERTOLOTTI, S.G.; NEUMANN, M.G.; PASTRE, I.A.; RUFS, A.M.; ENCINAS, M.V. Laser flash-photolysis study of photoinitiator system safranin-T aliphatic – amines for vinyl polymerization. **Macromolecules**, v. 27, p. 7454-58, 1994.
- ⁹⁰COSTELA, A.; GARCIA-MORENO, I.; DABRIO, J.; SASTRE, R. A new photoinitiator system based on p-nitroaniline in the presence of aliphatic tertiary amines. **Macromolecules Chemical Physical**, v. 198, p. 3787-98, 1997.
- ⁹¹NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; GOI, B.E. The mechanism of the photoinitiation of methyl methacrylate by the neutral red / triethylamine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 174, p. 239-245, 2005.
- ⁹²ENCINAS, M.V.; RUFS, A.M.; NEUMANN, M.G.; PREVITALI, C.M. Photoinitiated vinyl polymerisation by safranin T / triethanolamine in aqueous solution. **Polymer**, v. 37, p. 1395-8, 1996.
- ⁹³RODRIGUES, M.R.; CATALINA, F.; NEUMANN, M.G. Photoinitiation of MMA polymerization by thionine amine systems in the presence of SDS micelles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 124, p. 29-34, 1999.
- ⁹⁴YATES, S.F.; SCHUSTER, G.B. Photoreduction of triplet thioxanthone by amines – charge – transfer generates radicals that initiate polymerization of olefins. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49, p. 3349-56, 1984.
- ⁹⁵LOUGNOT, D.J.; TURCK, C.; FOUASSIER, J.P. Water-soluble polymerization initiators based on the thioxanthone structure – a spectroscopic and laser photolysis study. **Macromolecules**, v. 22, p. 108-116, 1989.
- ⁹⁶DAVIDSON, R.S. The chemistry of excited complexes – a survey of reactions. **Advances in Physical Organic Chemistry**, v. 19, p. 1-130, 1983.

- ⁹⁷GOMEZ, M.L.; AVILA, V.; MONTEJANO, H.A.; PREVITALI, C.M. A mechanistic and laser flash photolysis investigation of acrylamide polymerization photoinitiated by the three component system safranin – T / triethanolamine / diphenyliodonium chloride. **Polymer**, v. 44, p. 2875-81, 2003.
- ⁹⁸WEN, M.; McCORMICK, A.V. A kinetic model for radical trapping in photopolymerization of multifunctional monomers. **Macromolecules**, v. 33, p. 9247-57, 2000.
- ⁹⁹DIETZ, J.E.; PEPPAS, N.A. Reaction kinetics and chemical changes during polymerization of multifunctional (meth)acrylates for the production of highly crosslinked polymers used in information storage systems. **Polymer**, v. 38, p. 3767-81, 1997.
- ¹⁰⁰BERCHTOLD, K.A.; LOVELL, L.G.; NIE, J.; HACIOGLU, B.; BOWMAN, C.N. The significance of chain length dependent termination in cross-linking polymerizations. **Polymer**, v. 42, p. 4925-29, 2001.
- ¹⁰¹YOUNG, J.S.; BOWMAN, C.N. Effect of polymerization temperature and cross-linker concentration on reaction diffusion controlled termination. **Macromolecules**, v. 32, p. 6073-81, 1999.
- ¹⁰²LECAMP, L.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.; LEBAUDY, P. Photoinitiated polymerization of dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies. **Polymer**, v. 40, p. 1403-09, 1999.
- ¹⁰³BENSON, S.W.; NORTH, A.M. The kinetics of free radical polymerization under conditions of diffusion-controlled termination. **Journal of American Chemical Society**, v. 84, p. 935-40, 1962.
- ¹⁰⁴ANDRZEJEWSKA E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 605-65, 2001.
- ¹⁰⁵DICKENS, S.H.; STANSBURY, J.W.; CHOI, K.M.; FLOYD, C.J.E. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v. 36, p. 6043-53, 2003.
- ¹⁰⁶LECAMP, L.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.; LEBAUDY, P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. **Polymer**, v. 38, p. 6089-96, 1997.
- ¹⁰⁷LECAMP, L.; PAVILLON, C.; LEBAUDY, P.; BUNEL, C. Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photocured from an epoxide/methacrylate system. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 169-176, 2005.
- ¹⁰⁸ENCINAS, M.V.; PREVITALI, C.M.; GEHLEN, M.H.; NEUMANN, M.G. The interaction of aliphatic amines with safranin T in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 94, p. 237-241, 1996.
- ¹⁰⁹MATEO, J.L.; CALVO, M.; SERRANO, J.; BOSCH, P. Photoinitiated polymerization of di- and tetrafunctional methacrylic monomers in a SBS matrix. Kinetic, mechanistic and structural aspects. **Macromolecules**, v. 32, p. 5243-50, 1999.

- ¹¹⁰DECKER, C.; MOUSSA, K. Real-time kinetic study of laser-induced polymerization. **Macromolecules**, v. 22, p. 4455-62, 1989.
- ¹¹¹KERBOUCH, P.; LEBAUDY, P.; LECAMP, L.; BUNEL, C. Numerical simulation to correlate photopolymerization kinetics monitoring by RT-NIR spectroscopy and photocalorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 410, p. 73-78, 2004.
- ¹¹²ALLEN, N.S.; CATALINA, F.; MOGHADDAM, B. Spectroscopic and flash photolysis study on hydroxy and methoxy derivatives. **European Polymer Journal**, v. 22, p. 691-697, 1986.
- ¹¹³NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; CATALINA, F.; GOI, B.E. The relation between the polymerization rates and swelling coefficients for copolymers obtained by photoinitiation. **Polymer Testing**, *in press*, 2006.
- ¹¹⁴EL-TANTAWY, F. Influence of solvent transport on physico-chemical properties of crosslinked butyl rubber filled with TIC ceramic. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 289-299, 2001.
- ¹¹⁵NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; MACIEL, H.; GOI, B.E. The photoinitiated copolymerization of styrenesulfonate with methacrylate monomers in hydrotropic medium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, *in press*, 2006.
- ¹¹⁶GRAVETT, D.M.; GUILLET, J.E. Synthesis and photophysics of a water-soluble, naphthalen –containing beta-cyclodextrin. **Journal of American Chemical Society**, v. 115, p. 5970-74, 1993.
- ¹¹⁷BALASUBRAMANIAN, D.; SRINIVAS, V.; GAIKAR, V.G.; SHARMMA, M.M. Aggregation behavior of hydrotropic compounds in aqueous-solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 3865-70, 1989.
- ¹¹⁸GHOSH, S.K.; KHATUA, P.K.; BHATTACHARYA, S.C. Aggregation of non ionic surfactant igepal in aqueous solution: fluorescence and light scattering studies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 4, p. 562-571, 2003.
- ¹¹⁹VITAGLIANO, V. **Aggregation Processes in Solution** in: E. Wyn Jones, J. Gormally (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1983.
- ¹²⁰SRINIVAS, V.; RODLEY, G.A.; RAVIKUMAR, K.; ROBINSON, W.T.; TURNBULL, M.M.; BALASUBRAMANIAN, D. Molecular organization in hydrotrope assemblies. **Langmuir**, v. 13, p. 3235-39, 1997.
- ¹²¹SRINIVAS, V.; BALASUBRAMANIAN, D. When does the switch from hydrotrope to micellar behavior occur? **Langmuir**, v. 14, p. 6658-61, 1998.
- ¹²²FRIBERG, S.E.; LOCHHEAD, R.V.; BLUTE, I.; WARNHEIM, T. Hydrotropes – performance chemicals. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, p. 243-251, 2004.

¹²³NEUMANN, M.G.; SCHMITT, C.C.; MACIEL, H.M. The effect of monomer aggregation in the photopolymerization of styrenesulfonate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2939-44, 2001.

¹²⁴M.G. Neumann, C.C. Schmitt, H.M. Maciel, B.E. Goi, in: J.P. Fouassier (Ed.), **Photochemistry and UV Curing: New Trends**, The dye initiated photopolymerization of styrenesulfonate in hydrotrope medium, Research Signpost, Kerala, 2006 (Chapter 27).

¹²⁵TURRO, N.J.; OKUBO, T. Intramolecular excimer formation in aqueous-solutions of sodium poly(styrenesulfonate). **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 1485-87, 1982.