UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

***FOTOPOLIMERIZAÇÃO INICIADA POR TIOXANTONA E
OUTROS INICIADORES - ESTUDOS FUNDAMENTAIS E
APLICAÇÕES***

Giovana Chimello Ferreira

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

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos
2006

*“Agradeço a Deus e a Nossa Senhora pelas
oportunidades, conquistas e por nunca me deixar só.”*

Dedicatória:

“Aos meus amados pais, Célia e Douglas, e minhas lindas irmãs, Aline e Juliana, pelo amor, respeito confiança, apoio e admiração em tudo que faço, e por estarem presentes todos os dias da minha vida. Sem vocês eu não teria chegado tão longe!”

“Ao meu querido amor, Cristiano, que me apoiou, incentivou e com muita paciência me ajudou na finalização deste trabalho. Obrigada pelo seu respeito, compreensão, carinho e amor.”

“Eu pedi força...

Deus me deu dificuldades para me fazer forte.

Eu pedi sabedoria...

Deus me deu problemas para resolver.

Eu pedi prosperidade...

Deus me deu cérebro e músculos para

trabalhar.

Eu pedi coragem...

Deus me deu perigos para superar.

Eu pedi amor...

Deus me deu pessoas com problemas para

ajudar.

Eu pedi favores...

Deus me deu oportunidades.

Eu não recebi nada do que pedi...

Mas eu recebi tudo de que precisava.”

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann pela confiança, apoio e orientação.

Aos meus familiares pelo carinho, estímulo e preocupação.

Carinhosamente ao avô Adelino e aos meus avós *in memoriam* Alzira, Amélia e Geraldo pela preocupação e por suas palavras de amor e carinho jamais esquecidas.

Aos amigos do grupo de Fotoquímica, em especial Eliana, Beatriz, Isabel, Janaína, Alessandra e Laís pelos agradáveis cafezinhos e por terem proporcionado um ambiente harmonioso de trabalho.

À Dra Carla Cristina S. Cavalheiro pelo apoio e amizade.

À querida amiga Eliana por tanto apoio e carinho.

A todos os funcionários da biblioteca.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao IQSC pela oportunidade e infraestrutura oferecidas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Polímeros.....	1
I.1.1. Polimerização Radicalar	2
I.1.2. Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Vinílicos	6
I.1.3. Processos Uni e Bimoleculares Envolvidos na Fotoiniciação Radicalar”	8
I.1.4. Aplicações da Fotopolimerização.....	9
I.2. Fotoiniciadores.....	11
I.2.1. Canforquinona (CQ).....	13
I.2.2. (1,2-Fenil-Propanodiona) (PPD).....	15
I.2.3. Óxido Mono-alkil Fosfínico (MAPO) - Lucirin’	15
I.2.4. Óxido Bis-alkil Fosfínico (BAPO) - Irgacure.....	17
I.2.5. Tioxantonas	18
I.3. Processos Fotoquímicos e Fotofísicos	20
I.3.1. Supressão de Fluorescência Dinâmica	22
I.3.2. Supressão de Fluorescência Estática	24
I.3.3. Fotólise por Pulso de Laser.....	25
I.3.4. Transições $n\pi^*$, $\pi\pi^*$	27
I.3.5. Dependência com a Polaridade do Solvente	29
II. OBJETIVOS	31
III. PARTE EXPERIMENTAL	32
III.1. Materiais Utilizados	32
III.2. Equipamentos Utilizados	35

III.3. Procedimentos Experimentais	35
III.3.1. Purificação do Monômero Metacrilato de Metila.....	35
III.3.2. Purificação do Solvente Acetato de Etila	36
III.3.3. Preparação das Soluções para Dilatometria	36
III.3.4. Preparação das Soluções para Determinação das Constantes de Supressão Estática	37
III.3.5. Preparação das Soluções para Determinação da Constante de Supressão de Stern-Volmer para o Triplete da TX	37
III.3.6. Preparação das soluções de TXs substituídas para as Medidas de Fotólise por Pulso de Laser.....	37
III.4. Técnicas Utilizadas	38
III.4.1. Dilatometria.....	38
III.4.2. Actinometria.....	41
III.4.3. Cromatografia em Permeação em Gel.....	42
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
IV.1. Parte A: Análise dos resultados da cinética de polimerização fotoiniciada por tioxantona.....	45
IV.1.1. Avaliação da polimerização de MMA fotoiniciada pelo sistema TX / Trietilamina.....	45
IV.1.2. Determinação do rendimento quântico de polimerização (Φ_P)	55
IV.1.3. Determinação dos pesos moleculares médios (M_n)	59
IV.1.4. Estudo das reações elementares	64
IV.1.4.1. Determinação das constantes de supressão da TX pela TEA e MMA em acetato de etila	64
IV.1.4.2. Determinação da constante de supressão da TX pela TEA e MMA em acetato de etila pela fotólise por pulso de laser	68
IV.1.5. Mecanismo proposto.....	74
IV.2. Parte B: Análise dos resultados das cinéticas de polimerização fotoiniciada pelos iniciadores usados em resinas dentárias	77
IV.2.1. Avaliação da polimerização de MMA fotoiniciada por CQ, PPD, Lucirin e Irgacure	77

IV.2.2. Determinação do rendimento quântico de polimerização	83
IV.2.2.1. Determinação do número total de fótons absorvidos por cada fotoiniciador	83
IV.2.4. Determinação dos pesos moleculares médios (Mn)	88
IV.3. Parte C: Estudo do espectro de absorção triplete-triplete da Tioxantona em diferentes solventes e de Tioxantonas substituídas	90
IV.3.1. Influência dos solventes nos espectros de absorção triplete-triplete e nos tempos de vida da TX	90
IV.3.1.1. Diferença entre solventes próticos e não-próticos	90
IV.3.1.2. Avaliação da fluorescência nos diferentes solventes	94
IV.3.1.3. Avaliação da formação de radicais	96
IV.3.1.4. Efeito do substituinte das TXs	97
IV.3.2. Correlação entre tempo de vida e formação de ligações de hidrogênio	102
IV.3.3. Mecanismos	104
V. CONCLUSÕES	107
V.1. Polimerização do monômero metacrilato de metila fotoiniciada por tioxantona- trietilamina em acetato de etila	107
V.2. Polimerização do monômero MMA fotoiniciada por CQ, PPD, Lucirin e Irgacure	107
V.3. Espectros de absorção triplete-triplete da TX em diferentes solventes e efeito do substituinte	108
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo I	12
Figura 2: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo II.....	13
Figura 3: Estrutura química da canforquinona.	14
Figura 4: Mecanismo de formação de radical para a CQ.....	14
Figura 5: Estrutura química da PPD.....	15
Figura 6: Mecanismo de formação de radicais da PPD.....	15
Figura 7: Estrutura química do Lucirin.	16
Figura 8: Mecanismo de formação de radicais do Lucirin.....	16
Figura 9: Estrutura química do Irgacure.	17
Figura 10: Mecanismo de formação de radicais para o Irgacure.....	18
Figura 11: Estrutura química da tioxantona.	18
Figura 12: Mecanismo de formação de radicais da TX.....	20
Figura 13: Diagrama de Jablonski ilustrativo dos processos de absorção e emissão de luz, onde IC é conversão interna, ISC é o cruzamento intersistemas (ST) de singlete para triplete e (TS) de triplete para singlete, S_0 é o estado fundamental, S_1 e S_2 primeiros estados excitados singlete e T_1 primeiro estado excitado triplete. ³⁸	22
Figura 14: Esquema do sistema da fotodilatometria. (A) fonte de tensão da lâmpada; (B) lâmpada de mercúrio/xenônio, Oriel (Hg/Xe 200 W); (C) filtro termostatizado; (D) lente focalizadora; (E) monocromador; (F) dilatômetro em banho termostatizado; (G) agitador magnético; (H) catetômetro de 40 cm; Eberbach Corporation; (I) banho termostatizado, Polyscience.....	39

Figura 15: Espectro de absorção da TX no meio reacional usado nas fotopolimerizações.	45
Figura 16: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX / TEA. (a) [TEA] = 0,025 M, (b) [TEA] = 0,05 M, (c) [TEA] = 0,10 M, (d) [TEA] = 0,225 M, (e) [TEA] = 0,35 M, (f) [TEA] = 0,45 M.	47
Figura 17: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema TX/TEA. Variação da concentração de TEA de 0,025 a 0,45 mol×L ⁻¹	48
Figura 18: Dependência da velocidade de polimerização em função da concentração de TEA.	49
Figura 19: Velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão para a polimerização do monômero MMA pelo sistema TX/TEA em diferentes concentrações de TEA.	50
Figura 20: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX / TEA. (a) λ = 340 nm, (b) λ = 350 nm, (c) λ = 360 nm, (d) λ = 370 nm, (e) λ = 380 nm, (f) λ = 390 nm, (g) λ = 400 nm.....	52
Figura 21: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema TX/TEA. Variação do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) de 340 a 400 nm, em intervalos de 10 nm.	53
Figura 22: Comparação do espectro de absorção da TX no meio reacional com as cinéticas de fotopolimerização obtida em cada comprimento de onda.	54
Figura 23: Gráfico do log de R _P em função do log de I _a	58
Figura 24: Comparação dos resultados do rendimento quântico de polimerização com o coeficiente de extinção molar da tioxantona.	59

Figura 25: Curva de calibração com os padrões de poli(metacrilato de metila) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros.	60
Figura 26: Resultados obtidos de $\overline{M}_n$ e o $\overline{M}_w$ em função da variação da concentração de TEA nas polimerizações fotoiniciadas por TX.	61
Figura 27: Comparação entre os pesos moleculares ponderais médios ($\overline{M}_w$) e a quantidade de luz absorvida por litro de solução irradiada (I_a') pelo fotoiniciador com a variação do comprimento de onda de excitação.	63
Figura 28: Espectros de emissão de fluorescência da tioxantona na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA.	64
Figura 29: Gráfico de Stern-Volmer da supressão da TX (5×10^{-5} M) por diferentes concentrações de TEA.	65
Figura 30: Espectros de emissão de fluorescência da tioxantona na ausência e presença de diferentes concentrações de MMA.	66
Figura 31: Gráfico de Stern-Volmer da supressão da TX (5×10^{-5} M) por diferentes concentrações de MMA.	67
Figura 32: Espectro de absorção da TX (5×10^{-5} M) a diferentes concentrações de TEA....	68
Figura 33: Espectro do transiente da tioxantona em acetato de etila 2 μ s após o pulso de laser.	69
Figura 34: Espectro do transiente da TX 2,3 μ s após o pulso, na presença de TEA e de MMA.	70
Figura 35: Decaimentos de absorção do transiente da TX 5×10^{-5} M em acetato de etila, na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA.	71
Figura 36: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do triplete da TX em acetato de etila em diferentes concentrações de TEA.	72

Figura 37: Decaimentos de absorção do transiente da TX 5×10^{-5} M em acetato de etila, na ausência e presença de diferentes concentrações de MMA.....	73
Figura 38: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do triplete da TX em acetato de etila em diferentes concentrações de MMA.....	74
Figura 39: Mecanismo proposto para a polimerização do metacrilato de metila fotoiniciada pelo sistema fotoiniciador / amina, TX / TEA em acetato de etila.	76
Figura 40: Espectros de absorção de cada fotoiniciador a partir da região de corte do filtro usado nas fotopolimerizações: (a) Canforquinona, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.....	78
Figura 41: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando diferentes fotoiniciadores usados em resinas dentárias: (a) CQ, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.	79
Figura 42: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelos fotoiniciadores: (a) CQ, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.	80
Figura 43: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelos fotoiniciadores: (▲) PPD; (■) CQ; (▼) Irgacure; (●) Lucirin.....	81
Figura 44: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pela PPD na ausência de amina.	82
Figura 45: Espectros de absorção do fotoiniciador CQ e do actinômetro Fe^{3+} , na região acima de 348 nm.....	84
Figura 46: Fração de luz absorvida pelo actinômetro em função do comprimento de onda. ⁴³	85
Figura 47: Curva de calibração com os padrões de poli(metacrilato de metila) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros.	89
Figura 48: Espectros de transiente da tioxantona 2,3 μs após o pulso de laser nos solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.	91

Figura 49: Espectros de TTA da TX na região de 600 nm para os diferentes solventes estudados.....	92
Figura 50: Máximos de absorção na região de 600 nm em função do parâmetro de polaridade $E_T(30)$	93
Figura 51: Esquema das energia dos estados da tioxantona em diferentes solventes.	94
Figura 52: Emissão de fluorescência da TX nos diferentes solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.	95
Figura 53: Emissão de fluorescência da TX nos diferentes solventes estudados.	96
Figura 54: Espectros dos transientes para tioxantonas substituídas em acetato de etila: (a) 2-Hidroxi-TX, (b) 2-Metoxi-TX, (c) 2-Propoxi-TX, (d) 4-Propoxi-TX, (e) 2-Metil-TX, (f) 2-Benciloxi-TX, (g) 2-Cloro-TX.	99
Figura 55: Espectros de transientes para tioxantonas substituídas em etanol: (a) 2-Metoxi-TX, (b) 4-Propoxi-TX, (c) 2-Metil-TX, (d) 2-Cloro-TX.....	100
Figura 56: Decaimentos em 340 nm da TX em diferentes solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.	103
Figura 57: Espectros do transiente da TX 2,3 μ s após o pulso de laser em (a) etanol e (b) 2-propanol.	104
Figura 58: Transiente da TX na região de 375 nm nos diferentes solventes: (a) acetato de etila em 370 nm, (b) acetonitrila em 375 nm, (c) metanol em 375 nm, (d) etanol em 375 nm, (e) 2-propanol em 375 nm.....	105
Figura 59: Mecanismo das reações ocorrendo nos espectros de TTA da TX nos diferentes solventes.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados.	32
Tabela 2: Velocidades de polimerização para cada concentração de amina usada no sistema TX/TEA.	49
Tabela 3: Velocidades de polimerização para cada comprimento de onda usado no sistema TX/TEA.	54
Tabela 4: Velocidades de polimerização (R_p) e rendimentos quânticos de polimerização (ϕ_p) para a polimerização do monômero MMA fotoiniciada pelo sistema TX/TEA...	56
Tabela 5: Intensidades de luz incidente (I_i), intensidades de luz absorvida (I_a), intensidades de luz absorvida por volume de solução irradiada (I_a'), velocidades de polimerização (R_p) e rendimentos quânticos de polimerização (ϕ_p) para cada comprimento de onda de excitação usado nas fotopolimerizações.	57
Tabela 6: Valores de peso molecular numérico médio, $\overline{M}_n$, peso molecular ponderal médio, $\overline{M}_w$, e a polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ para o sistema TX/TEA.	60
Tabela 7: Pesos moleculares numéricos médios, pesos moleculares ponderais médios, e polidispersidades, para o sistema TX/TEA em função do $\lambda_{\text{excitação}}$	62
Tabela 8: Tempos de vida dos decaimentos dos transientes da TX em diferentes concentrações de TEA.	71
Tabela 9: Tempos de vida dos decaimentos dos transientes da TX em diferentes concentrações de TEA.....	73
Tabela 10: Velocidades de polimerização (R_p) obtidas para cada fotoiniciador nas polimerizações do MMA.	81

Tabela 11: Número total de fótons absorvidos por cada fotoiniciador e o rendimento quântico de polimerização obtido.....	87
Tabela 12: Pesos moleculares numéricos médios, pesos moleculares ponderais médios, e polidispersidades, para o sistema TX/TEA.	89
Tabela 13: Dados usados na construção da Figura (50): solvente usado, $E_T(30)$, máximo de absorção na região de 600 nm e número de onda (ν).....	93
Tabela 14: Tempos de vida do triplete para o transiente da tioxantona.	94
Tabela 15: Tempos de vida (τ_T) para a formação do radical cetila, na região de 400 nm. ..	97
Tabela 16: Parâmetros de Hammett para diferentes substituintes.....	101
Tabela 17: Tempos de vida de formação do radical na região de 400 nm para cada tioxantona nos solventes acetato de etila e etanol.	101
Tabela 18: Tempos de vida no comprimento de onda 340 nm, para a formação e decaimento da TX nos solventes etanol e 2-propanol.....	103

RESUMO

A cinética de fotopolimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) foi investigada usando o fotoiniciador tioxantona (TX) e o co-iniciador trietilamina (TEA), a fim de elucidar o mecanismo de fotopolimerização. A dilatométrica foi usada como técnica para a determinação das cinéticas de polimerização. Determinaram-se os rendimentos quânticos de polimerização. Os estados excitados foram estudados por fluorescência estática para determinar as constantes de supressão de fluorescência pela amina e pelo monômero. Medidas de fotólise por pulso de laser permitiram obter o espectro de absorção triplete-triplete da tioxantona, bem como a constante de supressão do estado triplete. Os resultados mostraram que a supressão ocorre por um processo colisional no estado singlete e que os radicais eficientes na fotoiniciação são originados da amina TEA. A massa molecular média dos polímeros obtidos foi determinada por medidas de cromatografia de permeação em gel (GPC). Em uma segunda etapa, foi investigada a polimerização fotoiniciada por fotoiniciadores usados em resinas dentárias, canforquinona (CQ), 1,2-fenilpropanodiona (PPD), Lucirin e Irgacure. A velocidade de polimerização foi acompanhada por dilatométrica usando excitação acima de 348 nm. Obteve-se os rendimentos quânticos de polimerização e os polímeros foram caracterizados por GPC. A maior constante de velocidade de polimerização obtida foi para o Irgacure e o maior rendimento quântico de polimerização obtido foi para o Lucirin. As diferenças na eficiência da polimerização são atribuídas à formação de radicais e à capacidade de gerar radicais a partir da absorção da luz incidente. Por fim, investigou-se os espectros de absorção triplete-triplete (TTA) da TX em diferentes solventes usando a técnica de fotólise por pulso de laser. Observou-se a formação de três bandas, duas referentes ao triplete da TX (uma em 300 nm e outra em 600 nm) e em 400 nm, observou-se a formação do radical cetila da TX. A abstração de hidrogênio do solvente pela TX pode ocorrer em 340 nm em solventes com constante de abstração de hidrogênio (k_{abstr}) alto. Esse fator pode ser observado nos solventes 2-propanol e etanol. O substituinte na TX mostrou, através do parâmetro de Hammett do substituinte que com o aumento da eletronegatividade há um deslocamento do máximo de absorção do transiente para comprimentos de onda menores.

ABSTRACT

The photopolymerization of the monomer methyl methacrylate (MMA) using thioxanthone (TX) as photoinitiator and triethylamine (TEA) as co-initiator, was investigated in order to explain the photopolymerization mechanism. Dilatometry was used to determine the kinetics of polymerization. The polymerization quantum yields were determined. The excited states were studied using static fluorescence in order to determine the fluorescence rate quenching by the amine and the monomer. The triplet-triplet absorption (TTA) spectrum of thioxanthone and the rate constant of quenching of the triplet state were obtained using flash photolysis technique. The results showed that the singlet state quenching occurs by a collisional process and the efficient radicals in the photoinitiation process are originated from the amine TEA. The molar mass of the obtained polymers was determined by gel permeation chromatography (GPC). The polymerization photoinitiated by the photoinitiators used in dental resins, Camphorquinone (CQ), 1,2-Phenylpropanodione (PPD), Lucirine and Irgacure was investigated in a second step. The rate of polymerization was studied by dilatometry with excitation above 348 nm. The polymerization quantum yields were obtained and the polymers were characterized by GPC. The larger rate constant of polymerization was found for Irgacure and the larger polymerization quantum yield was obtained for Lucirine. The differences in polymerization efficiencies can be tracked to the formation of radicals and the capability to produce the radicals after incident light absorption. Finally, the TTA of TX was studied in different solvents using the flash photolysis technique. The spectrum presented three bands, two due to the transient of TX (at 300 and 600 nm), and one at 400 nm assigned to the cetyl radical. The abstraction of a solvent hydrogen by TX is observed at 340 nm in solvents with high hydrogen abstraction constant (k_{abstr}). This fact can be observed in 2-propanol and ethanol. An increase in the solvent polarity stabilizes the electronic $\pi\pi^*$ states and unstabilizes the $n\pi^*$ states. The substitution in the TX molecule produced a shift to lower wavelength in the maximum absorption of transient with the increase of the electronegativity, as indicated by the dependence of the Hammett parameter.

I. INTRODUÇÃO

I.1. Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição.¹

Polímeros foram originalmente classificados por Carothers em 1929 em polímeros de condensação e de adição baseado nas diferenças de composição entre o polímero e o monômero do qual foi sintetizado. Polímeros de condensação são aqueles formados por monômeros polifuncionais por várias reações de condensação com a eliminação de alguma molécula pequena, como, por exemplo, água. Um exemplo de um polímero de condensação é a poliamida formada a partir de diaminas e diácidos com a eliminação de água de acordo com a equação:

Onde R e R' são grupos alifáticos ou aromáticos. A unidade em parênteses na fórmula da poliamida repete muitas vezes na cadeia polimérica e é denominada unidade de repetição. A poliamida sintetizada a partir da hexametildiamina, [R = (CH₂)₆], e o ácido adípico, [R' = (CH₂)₄], é usada em fibras e plástico e conhecido como nylon 6,6. Outros exemplos de polímeros de condensação são os poliésteres e os policarbonatos.

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

a partir de monômeros vinílicos. Esses monômeros reagem entre si para formar polímero pela conversão da dupla ligação de acordo com a equação:

Onde Y pode ser hidrogênio ou um substituinte como grupo alquila, grupo arila, nitrila, éster, ácido, cetona, éter e halogênio. Alguns exemplos de polímeros de adição são polietileno, poliestireno, poli(metacrilato de metila).²

O comprimento da cadeia polimérica é especificado pelo número de unidades repetitivas na cadeia. Esse fator denomina-se *grau de polimerização* (DP). A equação a seguir relaciona peso molecular do polímero como um todo (PM_p) com o grau de polimerização (DP) e o peso molecular da unidade repetitiva (PM_u)^{3,4}:

$$\text{PM}_p = \text{DP}_p \cdot \text{PM}_u \quad (01)$$

I.1.1. Polimerização Radicalar²

A polimerização radicalar é uma reação em cadeia que consiste de uma sequência de três etapas: *iniciação*, *propagação* e *terminação*⁵. A etapa da *iniciação* envolve duas reações. A primeira é a produção de radical livre por um número qualquer de reações. O mais usual é que ocorra a dissociação homolítica de um iniciador denominada (I), resultando em um par de radicais ($\text{R}^\bullet$).

onde k_d é a constante de velocidade para o processo de dissociação. A segunda parte da iniciação envolve a adição desse radical à primeira molécula de monômero para produzir as espécies que iniciam a cadeia $\text{M}_1^\bullet$.

onde M representa uma molécula de monômero e k_i é a constante de velocidade para o passo da iniciação.

O passo da *propagação* consiste do crescimento de M_1 pela adição sucessiva de um grande número de moléculas de monômero. Cada adição gera um novo radical (macro radical) que tem a mesma identidade do anterior, exceto que agora ele será mais longo em uma unidade monomérica. As adições sucessivas podem ser representadas pelas Equações 04 a 06 abaixo:

ou, em termos gerais:

onde k_p é a constante de velocidade de propagação. O valor de k_p para muitos monômeros encontra-se na faixa de 10^2 - $10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Esses valores são altos, muito maiores que os encontrados, em geral, nas reações químicas.

A um determinado ponto, a propagação da cadeia polimérica pára e termina. A *terminação* por aniquilação do centro reativo do macro radical ocorre por uma reação bimolecular entre os mesmos. Dois macros radicais podem reagir por *recombinação*:

ou, por *desproporcionamento* onde o hidrogênio que se encontra na posição beta de um centro de um macro radical é transferido para outro macro radical:

Portanto, a *terminação* pode ocorrer por dois processos diferentes, por *recombinação* de dois macros radicais ou por *desproporcionamento*. Os dois diferentes modos de terminação podem ser representados da seguinte forma geral:

onde k_{tc} e k_{td} são as constantes de velocidade para a terminação por *recombinação* e *desproporcionamento*, respectivamente.

Se não fosse pela tendência de se caminhar para a reação de terminação a reação de propagação procederia indefinidamente até que todo monômero do sistema reacional fosse consumido. Constantes de velocidades típicas de terminação encontram-se na faixa de 10^6 - $10^8 \text{ l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, ordem de magnitude maior que a velocidade de propagação. O valor muito mais alto de k_t (seja k_{tc} ou k_{td}) comparado com k_p não previne a propagação, pois as espécies radiculares estão presentes em baixas concentrações.

O monômero desaparece na reação de iniciação (Equação 03), assim como na reação de propagação (Equação 07). A velocidade de consumo do monômero, que é sinônimo de velocidade de polimerização, pode ser dada por:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = R_i + R_p \quad (10)$$

onde R_i e R_p são as velocidades de iniciação e de propagação, respectivamente. Porém, o número de moléculas reagindo no passo da iniciação é menor que no passo da propagação. Fazendo uma aproximação, a velocidade de polimerização é dada simplesmente pela velocidade de propagação:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (11)$$

A velocidade de propagação, e conseqüentemente, a velocidade de polimerização, são a soma de muitos processos individuais de propagação. Como as constantes de velocidade para todos os passos da propagação são praticamente iguais, pode-se, portanto, expressar a velocidade de polimerização por:

$$R_p = k_p [M^\bullet][M] \quad (12)$$

onde $[M]$ é a concentração de monômero e $[M^\bullet]$ é a concentração total de todos os macros radicais.

A Equação 12 é pouco usada para expressar a velocidade de polimerização, pois contém termos de concentração de radicais. Como a concentração de radicais é muito baixa (aproximadamente 10^{-8} M) e difícil de ser medida, é desejável que sejam eliminados da Equação 12. Portanto, pela teoria do estado estacionário, assume-se que a concentração dos radicais aumenta inicialmente, mas também, instantaneamente, alcança um valor estacionário constante. A velocidade de mudança da concentração de radicais quase chega a zero durante a polimerização. Isso é equivalente a dizer que a velocidade de iniciação R_i e de terminação R_t dos radicais são iguais:

$$R_i = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (13)$$

Não há uma especificação prévia se a terminação ocorrerá por recombinação ou por desproporcionamento, pois ambos seguem a mesma expressão cinética. Rearranjando a Equação 13:

$$[M^{\bullet}] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (14)$$

e substituindo na Equação 12, tem-se:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (15)$$

para a velocidade de polimerização. Isso mostra que dobrando a velocidade de iniciação, a velocidade de polimerização não é dobrada, mas é aumentada em um fator $\sqrt{2}$. Esse comportamento é consequência da reação de terminação bimolecular entre radicais.

I.1.2. Polimerização Fotoiniciada de Monômeros Vinílicos

Nas últimas décadas, o estudo da polimerização radicalar tem sido tema de inúmeras pesquisas em química, em parte devido à sua importância na fabricação de novos materiais. A maioria dos métodos industriais para obter polímeros é baseada em processos que se iniciam pela produção térmica de radicais livres. Grandes esforços têm sido dedicados à elucidação destas reações e, em geral, a cinética e os mecanismos são bem conhecidos.

Por outro lado, alguns dos avanços tecnológicos mais importantes, como a fabricação de componentes micro-eletrônicos teriam sido impossíveis sem as técnicas de microlitografia baseadas na fotopolimerização. Outras aplicações usuais da tecnologia de fotopolimerização incluem o uso de resinas fotopolimerizáveis em restaurações odontológicas e na produção de lentes oftalmológicas. Aplicações modernas da tecnologia de fotopolimerização incluem também a produção de adesivos foto-sensíveis (fitas que se tornam aderentes quando irradiadas), hologramas e a obtenção de objetos reais tridimensionais a partir de modelos ou imagens criados em computadores. Todas estas aplicações requerem que a polimerização ocorra em regiões relativamente estreitas e bem localizadas. Essa condição não pode ser obtida usando métodos habituais de polimerização térmica, já que nesses casos os processos ocorrem indiscriminadamente em toda a solução.

A fotopolimerização requer a incidência de luz para a iniciação do processo, sendo que tal fato permite que a velocidade possa ser manipulada através do controle da intensidade, da energia e da distribuição espacial da luz. Este é um dos motivos pelos quais o interesse no estudo de polimerização fotoiniciadas tem tido grande destaque.

Algumas das características desejáveis da radiação usada nestes processos é que ela seja absorvida por um dos componentes do sistema reacional, que possa ser obtida em altas intensidades, e colimada em regiões específicas da solução.⁶

Em alguns sistemas, o monômero absorve energia radiante e produz a espécie ativa apropriada. Esta espécie inicia a reação em cadeia ou a propagação, resultando na formação do polímero. Quando o monômero não absorve luz ou não produz espécies ativas, é necessário incorporar um fotoiniciador no sistema antes da exposição à radiação. Um fotoiniciador pode ser definido como uma molécula que absorve energia, diretamente ou indiretamente de um fóton, gerando intermediários que iniciam a polimerização. Entre os sistemas fotoiniciadores mais utilizados estão os corantes, por apresentarem uma série de propriedades úteis na geração de radicais livres.

Quando algum componente da formulação absorver luz no mesmo comprimento de onda que a excitação do fotoiniciador, eles competem pela luz incidente, reduzindo assim a eficiência do processo de iniciação. Desta forma, os espectros de absorção do sistema e do iniciador devem ser cuidadosamente estudados, para melhor eficiência da reação.³

No final dos anos 30, o polimetacrilato de metila foi introduzido nas formulações de resinas dentárias, sendo o monômero vinílico mais utilizado nas reações de fotopolimerização de resinas dentárias. O metacrilato de metila polimeriza por um mecanismo de adição na dupla ligação carbono-carbono para formar o polimetacrilato de metila.⁷

A fotopolimerização de monômeros acrílicos é um excelente método para uma rápida cura de monômeros líquidos à temperatura ambiente levando à reticulação das cadeias poliméricas. Esses sistemas poliméricos são largamente usados na indústria de biomateriais e são objetos de muitas pesquisas.⁸

I.1.3. Processos Uni- e Bimoleculares Envolvidos na Fotoiniciação Radicalar^{9,10,11}

Em sistemas nos quais a iniciação é fotoquímica, o mecanismo das reações pode envolver processos unimoleculares e bimoleculares. Nos processos unimoleculares a produção de radicais livres é direta e resultante da cisão homolítica/heterolítica do iniciador fotoquímico. A reação de decomposição fotoquímica de azoisobutironitrila é um exemplo deste sistema e, em geral, os iniciadores de polimerização térmica (peróxidos, azocompostos e compostos halogenados, por exemplo) seguem o mesmo mecanismo na fotodecomposição.

As reações bimoleculares são mais complexas e dependem de fatores termodinâmicos e cinéticos, bem como da natureza química dos compostos envolvidos. A iniciação bimolecular, envolve sistemas nos quais o iniciador (corantes ou cetonas aromáticas) é excitado eletronicamente, reagindo posteriormente com um co-iniciador (aminas alifáticas, arilsulfatos), levando à formação de radicais livres que desencadeiam a polimerização. Para o caso de corantes:

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

O estado excitado pode ser desativado por vários processos como a supressão pelo monômero por meio de processos de transferência reversível de elétrons, supressão por oxigênio, processos radiativos ou não (emissão de luz ou calor) ou por formação de produtos de fotólise. O oxigênio geralmente atua como inibidor da fotopolimerização radicalar por supressão do estado singlete e tripleto do fotoiniciador, bem como por reações com os radicais. A presença de oxigênio e radicais livres pode formar radicais peróxidos que competem com a reação de adição. O crescimento da cadeia é bloqueado formando radicais peróxidos. Esse problema pode ser eliminado conduzindo a fotopolimerização em

vácuo ou em atmosfera inerte (nitrogênio e argônio). Nestas condições podem ser utilizadas baixas concentrações de fotoiniciador e intensidade de luz moderada.

I.1.4. Aplicações da Fotopolimerização

A seguir, um breve comentário sobre algumas áreas em que a fotopolimerização pode ser aplicada.

i) Tinta, Coberturas, Vernizes e Adesivos¹²

Esse campo de aplicação representa o mais importante uso da técnica de cura por luz UV. Diferentes métodos para cura de superfícies com radiação incluem pintura em tela (serigrafia), aplicação em superfícies e aplicações em spray.

Outros exemplos do uso da fotopolimerização em finalizações de superfícies incluem: impressões fotográficas, fibras ópticas, substratos termoplásticos, artigos de borracha, estofamento automotivo, superfícies fotocuráveis em eletrônica, couro, abrasivos, pinturas em emulsões elásticas, em sais não tóxicos para uso de embalagens para alimentos, metal, papel, plástico, adesivos; e essa lista não é exaustiva, pode-se citar muito mais exemplos de aplicações.

Algumas vantagens importantes do uso da radiação na cura de superfícies são o baixo consumo de energia, baixo custo de investimento, baixo custo de manutenção e redução do aquecimento do substrato.

ii) Microeletrônica¹²

Em microlitografia, um material líquido, chamado foto-resistor, é aplicado em um substrato e exposto à radiação UV. A área exposta pode ser, tanto reticulada (formando uma imagem “negativa” do resistor) como formar uma imagem “positiva” do resistor. Após a remoção do resistor não exposto, é gerado um circuito.

Também, em microeletrônica, pode-se aplicar a fotopolimerização na produção de camadas de um condutor pela polimerização de formulações acrílicas fotossensitivas contendo partículas de ouro.

Outras aplicações podem ser citadas como em resistores soldáveis, foto-resistores, superfícies elétricas, encapsulantes para uso em transistores, tintas condutivas, selantes para semicondutores.

iii) **Óptica**¹²

Muitas aplicações envolvem lasers como fonte de luz. O uso da fotopolimerização pode ser encontrado na fabricação de CD, superfícies de lentes ópticas, superfícies de filtros coloridos, polímeros fotocuráveis para óptica não-linear.

iv) **Medicina**

É bem conhecido o uso da fotoquímica em instrumentação médica no diagnóstico de doenças. Áreas que tradicionalmente usam fontes de luz são oftalmologia, oncologia, em cirurgias gerais, cardiologia, ginecologia, ortopedia.¹³

Na oncologia, pode-se citar o uso da Terapia Fotodinâmica que visa a destruição localizada do tecido vivo anormal mediante sua necrose ou inviabilização, assim como também a desativação de vírus, destruição de bactérias e fungos. O tratamento se inicia após um período de espera, com a administração ao paciente de um corante fotosensibilizador (o agente fototerapêutico), usualmente por injeção intravenosa. Após esse tempo de espera, quando a concentração do corante atinge seu máximo no tecido lesado, procede-se à exposição do tumor à radiação visível de comprimento de onda adequado para a excitação do agente fototerapêutico. A radiação, geralmente fornecida por um laser, é dirigida no local do tratamento empregando-se um feixe de fibras ópticas.¹⁴

Pesquisas em progresso mostram o uso de lasers na polimerização foto-induzida para o reparo de tendões ou ligamentos e ainda em cartilagem danificada como acontece no joelho.¹²

v) **Odontologia**

Nos últimos anos, diferentes métodos de polimerização de compósitos usados em restaurações na odontologia têm sido estudados. Os estudos envolvem melhorias na contração da cura e qualidade de finalização do material formado.^{15,16}

Desde 1960, a fotopolimerização de resinas de dimetacrilato tem sido largamente aplicadas no campo dentário, incluindo resinas de compósitos dentários, adesivos, dentaduras e impressão de material.^{17,18,19} Resinas dentárias consistem, fundamentalmente, de resinas de dimetacrilatos preenchidos com partículas inorgânicas ou orgânicas. As matrizes de dimetacrilato sofrem uma contração volumétrica durante a cura. A estabilidade dimensional de compósitos dentários é essencial para a longevidade da restauração. A contração do material pode causar falhas mecânicas na interface resina/dente permitindo o ingresso de bactérias na cavidade. Portanto, a baixa contração na polimerização é geralmente vista como um importante indicador de desempenho dessa classe de materiais.²⁰

1.2. Fotoiniciadores^{21,12,22,23}

Nos últimos 25 anos, a ciência e tecnologia de cura pelo uso da radiação têm crescido e sido objeto de pesquisas em uma maior escala industrial e agora é tema central em ciência de polímeros. Recentemente, há novos desenvolvimentos em síntese e estudos fotoquímicos de moléculas de fotoiniciadores com propriedades mais desejáveis, como alta atividade de acoplamento em uma maior velocidade e baixa velocidade de migração para superfície da cobertura durante a cura com o objetivo de reduzir a baixa adesão e minimizar a toxicidade no local onde haverá contato com alimentos.

Um fotoiniciador é uma molécula (geralmente orgânica), empregada sozinha ou em um sistema químico (envolvendo duas ou mais moléculas) que absorve luz formando espécies reativas capazes de iniciar uma reação em cadeia, por exemplo, radicais, H^+ ou cátions radicais. Um co-iniciador é descrito como parte de um sistema químico que não absorve luz, porém, participa na produção da espécie reativa.

As propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fotoiniciadores são extremamente importantes para desencadear o processo reacional e, de preferência, devem preencher alguns requisitos fundamentais como:

- alto coeficiente de extinção molar (ϵ) na região de ativação (que dependerá da aplicação e da fonte de luz usada),
- alta capacidade de gerar espécies ativas, isto é, ter um alto rendimento quântico de formação de radical livre (Φ_{rad}),
- ser solúvel no meio reacional,
- ter baixa degradação química antes e após a reação,
- ser inodoro,
- não provocar amarelamento (quando se deseja utilizá-lo em resinas fotocuráveis),
- ser atóxico e
- fácil manuseio.

Os fotoiniciadores que geram radicais livres recebem uma classificação baseada no mecanismo pelo qual os radicais são formados, podendo ser do Tipo I ou Tipo II.

Os fotoiniciadores do **Tipo I** são aqueles que após absorção de luz geram radicais por fragmentação da molécula. É um processo direto de fotofragmentação, como ilustrado na Figura 1 a seguir.

Figura 1: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo I

Para os fotoiniciadores do **Tipo II**, após a absorção de luz, a molécula, em seu estado excitado, interage com uma segunda substância, doadora de elétrons para que os radicais possam ser gerados. Nesse caso a molécula que absorve luz é chamada de fotoiniciador e a doadora de elétrons, de co-iniciador.

A reação geralmente ocorre a partir do estado excitado triplete de mais baixa energia e depende do cruzamento intersistema (ISC), da configuração do estado triplete e

sua correspondente energia. A Figura 2 mostra o mecanismo de formação da espécie reativa para fotoiniciadores do Tipo II.

Figura 2: Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo II.

Os co-iniciadores devem possuir as seguintes propriedades: ter um alto potencial de oxidação (ou redução), alta reatividade na adição do radical à dupla ligação, não absorver luz no mesmo comprimento de onda de irradiação do fotoiniciador e não reagir nem interagir com o fotoiniciador e com os monômeros no estado fundamental.

Aminas terciárias são muito usadas em formulações para cura usando luz UV quando usados fotoiniciadores do tipo II.

I.2.1. Canforquinona (CQ)^{24,17}

A canforquinona que é uma α -dicetona, é fotoiniciador do Tipo II que produz radicais quando exposta a uma radiação de 450-500 nm, com um máximo em 468 nm. Se apresenta na forma de um pó amarelado. A Figura 3 apresenta a estrutura química da canforquinona.

Figura 3: Estrutura química da canforquinona.

Tradicionalmente, o sistema CQ-amina terciária tem sido padrão nas restaurações dentárias, e dessa forma, muitos estudos têm sido feitos para estudar o mecanismo de iniciação e os parâmetros que afetam a fotopolimerização. Se, no decaimento ou na desativação a CQ encontrar uma molécula de amina por um processo difusional ou uma associação pré-existente, pode ser formado um exciplexo (complexo no estado excitado). Nesse exciplexo, a amina pode doar à CQ um elétron para formar o par iônico e depois transferir um próton para gerar o radical livre. É o radical amino que inicia a polimerização, como pode ser visto na Figura 4 a seguir.

Figura 4: Mecanismo de formação de radical para a CQ.

As aminas terciárias mais utilizadas para o sistema CQ-amina são: dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA), cianoetilmetilanilina (CEMA), etil-p-dimetilaminobenzoato (EDB).

I.2.2. (1,2-Fenil-Propanodiona) (PPD)²⁵

A PPD é uma α -dicetona, fotoiniciador do Tipo I e que apresenta um máximo de absorção em 393 nm. À temperatura ambiente se apresenta como um líquido viscoso de coloração amarela. Sua estrutura química está apresentada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura química da PPD.

Estudos mostram que PPD é um fotoiniciador muito eficiente em resinas dentárias e uma nova alternativa em substituição à CQ.

A Figura 6 mostra o mecanismo de formação de radicais para a PPD.

Figura 6: Mecanismo de formação de radicais da PPD.

I.2.3. Óxido Mono-Alquil Fosfínico (MAPO) - Lucirin^{26,27}

O MAPO é um fotoiniciador do Tipo I, de cor branca, encontrado no estado sólido à temperatura ambiente. O MAPO e seus derivados são insolúveis em água, mas apresentam boa solubilidade em dimetacrilatos.

O Óxido Difênil-2,4,6-Trimetilbenzoil Fosfínico (Lucirin TPO, BASF), apresentado na Figura 7, é o derivado do MAPO utilizado nas formulações de resinas odontológicas. O

Lucirin TPO apresenta absorção máxima próxima a 380 nm, porém, na região visível a absorção diminui drasticamente, chegando a valores nulos, acima de 450 nm.

Figura 7: Estrutura química do Lucirin.

Após a absorção de energia luminosa, a molécula sofre clivagem da ligação carbono-fósforo gerando dois radicais livres: o Difenil Fosfinila e o 2,4,6-Trimetil Benzoíla. Os dois radicais podem iniciar a reação de polimerização, porém, como a reatividade do grupamento fosfinila é maior, é esperada uma maior quantidade de cadeias poliméricas contendo o radical difenilfosfinila ao final da reação. A Figura 8 apresenta o mecanismo de formação de radicais para o Lucirin.

Figura 8: Mecanismo de formação de radicais do Lucirin.

I.2.4. Óxido Bis-Alquil Fosfínico (BAPO) - Irgacure^{26,27}

O BAPO possui maior coeficiente de extinção molar na faixa azul do espectro visível que o MAPO.

Um dos derivados do BAPO - Óxido 4-Propilfenil-bis-(2,6-Diclorobenzoíla) Fosfínico (Figura 9) foi sintetizado para uso odontológico, e se caracteriza por possuir alta absorção de luz acima de 400 nm, apesar do λ_{max} estar próximo a 370 nm. Este fotoiniciador se apresenta como um pó branco, comercialmente encontrado em solução sob o nome de Irgacure 819 (Ciba-Geigy Inc.) e é utilizado, atualmente, na formulação de um adesivo dentário autocondicionante.

Figura 9: Estrutura química do Irgacure.

Irgacure tem sido considerado ser um fotoiniciador potencialmente mais eficiente devido à possibilidade de formar 4 radicais para cada molécula. Isso acontece considerando um processo térmico espontâneo seguido de uma clivagem em uma das ligações C-P. À temperatura ambiente, a clivagem na segunda ligação C-P não é um processo espontâneo, e portanto, um segundo fóton é necessário para quebrar essa ligação. Desse modo, haverá sempre dois radicais potencialmente ativos por fóton absorvido. O mecanismo de formação de radicais para o Irgacure está apresentado na Figura 10.

Figura 10: Mecanismo de formação de radicais para o Irgacure.

I.2.5. Tioxantonas

Tioxantonas (TX), são fotoiniciadores do Tipo II, e, assim como outras cetonas aromáticas e corantes, têm sido usadas como fotoiniciador na fotopolimerização de moléculas insaturadas. A Figura 11 mostra a estrutura química da tioxantona.

Figura 11: Estrutura química da tioxantona.

Com o objetivo de avaliar sua eficiência como fonte de radicais livres, é necessário determinar suas propriedades fotofísicas e as velocidades de reação do estado excitado com outros componentes presentes no sistema fotopolimerizável, como aminas terciárias e monômeros vinílicos.

Industrialmente, os sistemas fotocuráveis são de maior interesse e pesquisas em progresso procuram por melhores sistemas ou propriedades mais específicas. As tioxantonas e seus derivados adquiriram importância industrial como fonte de radicais, em combinação com aminas terciárias sob radiação UV. Esses compostos são usados na fotocura de superfícies, irradiando em comprimentos de onda entre 350 e 450 nm e são especialmente recomendadas no caso de formulações pigmentadas.^{28,29,30}

É bem conhecido que a atividade como fotoiniciadores desses compostos é baseada na produção de radicais a partir da interação do estado triplete excitado da TX com aminas terciárias que ocorre por meio da formação de um intermediário de transferência de carga (normalmente um exciplexo triplete), para a formação dos radicais amino e cetila (Figura 12). Devido às características da transferência de carga desse intermediário, o passo de decomposição é altamente dependente da capacidade doador-aceptor do fotoiniciador e do co-iniciador. Portanto, é esperado que a produção do radical seja dependente dos substituintes da TX.^{31,32} A atividade da fotoiniciação está associada ao estado triplete, porém a abstração de hidrogênio pela amina parece ser o passo dominante e não a abstração de elétron.³³

A estrutura da amina é importante na produção do radical, pois a estrutura influencia na velocidade de adição do radical do centro reativo do radical às duplas ligações C=C.³⁴

Figura 12: Mecanismo de formação de radicais da TX.³⁵

1.3. Processos Fotoquímicos e Fotofísicos

A fotoquímica envolve o estudo de absorção de radiação e as subseqüentes reações de espécies excitadas incorporando aspectos de espectroscopia e de cinética química molecular.

Um aspecto importante da fotoquímica é o estudo do comportamento de átomos e moléculas eletronicamente excitados produzidos pela absorção da luz. Algumas moléculas aromáticas apresentam um comportamento fotofísico e fotoquímico bem caracterizado.^{36,37}

Após absorção de luz, seguidos por mudanças na distribuição eletrônica, as moléculas excitadas podem sofrer vários tipos de desativação fotofísica ou fotoquímica.

Muitas moléculas orgânicas possuem um par de elétrons em seu estado fundamental (S_0) e com a absorção de luz há uma mudança na distribuição eletrônica onde elétrons são promovidos para um estado singlete mais alto (S_1 , S_2) com a conservação da configuração do spin dos elétrons. Parte dessa energia absorvida sem rearranjo molecular pode resultar em uma conversão interna ou em um processo radiativo de fluorescência.

Um segundo processo, especialmente importante para compostos carbonílicos alifáticos ou aromáticos, é a habilidade dos estados excitados da molécula (S_1 , S_2) promover uma mudança na configuração do spin através de um cruzamento intersistemas levando a um estado tripleto. Emissão de luz a partir do tripleto resulta no processo radiativo de fosforescência.³⁸

Os processos gerais envolvidos em transições eletrônicas estão mostrados esquematicamente na Figura 13 abaixo.

Figura 13: Diagrama de Jablonski ilustrativo dos processos de absorção e emissão de luz, onde IC é conversão interna, ISC é o cruzamento intersistemas (ST) de singlete para tripleto e (TS) de tripleto para singlete, S_0 é o estado fundamental, S_1 e S_2 primeiros estados excitados singlete e T_1 primeiro estado excitado tripleto.³⁸

I.3.1. Supressão de Fluorescência Dinâmica^{36,39}

A intensidade de fluorescência pode ser diminuída pela adição de certas substâncias ao meio, as quais são chamadas de supressores. O processo de supressão de fluorescência é definido como aquele que compete com o processo de emissão e com isso limita o tempo de vida e/ou a intensidade de fluorescência.

A supressão de fluorescência dinâmica consiste no retorno de uma molécula excitada ao estado fundamental, influenciado pela presença de uma outra molécula localizada em suas vizinhanças (supressor) e pode ser representada esquematicamente como segue:

onde a espécie excitada (D^*) é desativada por um supressor (Q) segundo um processo bimolecular envolvendo a constante de velocidade k_d (constante para a formação de complexos no estado excitado por difusão) e um processo de dissociação com retorno ao estado fundamental regido por uma constante k_r . O valor de k_d pode ser teoricamente calculado pelo uso da equação de Smoluchowski (negligenciando o termo transiente):

$$k_d = 4\pi D R_0 N' \quad (19)$$

onde D e R_0 são a soma dos coeficientes de difusão e raios moleculares do supressor e do fluoróforo, respectivamente, e N' é o número de Avogadro dividido por 1000. O coeficiente de difusão para cada espécie pode ser encontrado pela equação de Stokes-Einstein:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi R \eta} \quad (20)$$

onde η é a viscosidade do solvente, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e R o raio molecular das espécies.

Assim, a constante experimental de velocidade k_q envolvendo os dois processos no estado estacionário é dada por:

$$k_q = \frac{(k_d k_r)}{k_d + k_r} \quad (21)$$

podendo ser determinada experimentalmente através da dependência da intensidade relativa de emissão de fluorescência da sonda excitada (I_0/I) com a concentração de supressor presente no meio $[Q]$, considerando o prévio conhecimento do tempo de vida da sonda excitada (τ_0). Esta relação é conhecida como equação de Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{sv} [Q] \quad (22)$$

onde I_0 e I representam as intensidades de fluorescência na ausência e presença de supressor, respectivamente; k_q é a constante bimolecular de velocidade e τ_0 é o tempo de vida da sonda em seu estado excitado na ausência de supressor.

Este tipo de supressão é resultante do processo de difusão e contato entre a espécie excitada e o supressor durante o tempo de vida da sonda em seu estado excitado.

I.3.2. Supressão de Fluorescência Estática^{36,39}

A supressão de fluorescência pode também ocorrer através da formação de uma associação no estado fundamental entre fluoróforo e supressor. A formação de um complexo no estado fundamental pode ocorrer como resultado de uma transferência de carga entre moléculas doadoras e receptoras de elétrons ou uma interação eletrostática entre íons formando um par iônico.

Nestes processos, quando o complexo absorve luz, em geral ocorre uma rápida desativação não radiativa para o estado fundamental e este efeito é conhecido como supressão estática.

A dependência de I_0/I com $[Q]$ para a supressão estática é idêntica à observada para a dinâmica, exceto que neste caso a constante de supressão é a constante de associação ou complexação (K_c). A equação de Stern-Volmer para este processo é dada por:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_c [Q] \quad (23)$$

Ao contrário do mecanismo dinâmico, no processo de supressão estática, a variação da intensidade relativa com a concentração de supressor não depende do tempo de vida da sonda em seu estado excitado, uma vez que a formação do complexo ocorre antes da excitação.

Em algumas circunstâncias, a fluorescência de uma sonda pode ser suprimida tanto por colisões como por formação de complexos com o mesmo supressor no estado fundamental.

A equação de Stern-Volmer que ilustra este comportamento é dada por:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + k_q \tau_0 [Q])(1 + K_c [Q]) \quad (24)$$

que é a equação representativa da ocorrência de processos de supressão estáticos e dinâmicos ocorrendo simultaneamente.

Quando há heterogeneidade no estado fundamental (exemplo: mais que uma espécie fluorescente), apenas a supressão dinâmica é cineticamente importante, e então tem-se a equação de Stern-Volmer :

$$\frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{1 + K_{SV,i} [Q]} \quad (25)$$

$$K_{SV,i} = k_{qi} \tau_{0i} \quad (26)$$

onde $K_{SV,i}$ é a constante de supressão dinâmica para as i espécies e f_i é a contribuição fracional das i espécies na fluorescência total nas regiões selecionadas de emissão e absorção.

I.3.3. Fotólise por Pulso de Laser

A concentração de intermediários no estado estacionário em um sistema estático é muito pequena para ser detectada por técnicas espectroscópicas comuns. Mas, se for usado um forte flash de luz, pode ser gerada uma alta concentração de intermediários que pode ser facilmente analisada espectroscopicamente. A técnica foi desenvolvida por Norrish e Porter no início dos anos 50.^{40,41}

Flash Photolysis é o nome original em inglês, de uma técnica extensivamente usada no estudo de processos fotoquímicos e fotofísicos, nos quais estão envolvidas espécies de vida relativamente curta, como por exemplo, tripletes excitados e radicais.³⁸

A idéia central da técnica é bastante simples. Ela consta em submeter a amostra a ser estudada à ação de um pulso de luz de alta intensidade e de curta duração, de modo a gerar uma concentração relativamente elevada de espécies fotoexcitadas ou de qualquer outra espécie transiente que possa ser formada.⁴²

O método utiliza pulsos de luz de alta intensidade para popular estados excitados. Antes que as moléculas decaiam para o estado fundamental, uma segunda fonte de luz incide no sistema (luz de análise) e é utilizada para detectar espectroscopicamente os transientes formados.

A análise espectroscópica do sinal obtido é realizada considerando que as respostas da fotomultiplicadora e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida. Assim, aplicando a lei de Lambert-Beer, pode-se calcular a absorbância, em função do tempo, em determinado comprimento de onda através da equação:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (27)$$

onde, I_0 é proporcional a V_0 , sendo esse o potencial para 100% de luz transmitida. O valor de V_0 é obtido experimentalmente pelo produto da corrente gerada pela PMT(i) e da resistência de entrada no osciloscópio; I é proporcional a $V_0 - \Delta V$, sendo ΔV a variação do potencial devido à luz absorvida pelo transiente em um dado tempo.

Portanto:

$$A = -\log\left(\frac{V_0 - \Delta V}{V_0}\right) = -\log\left(\frac{i \cdot R - \Delta V}{i \cdot R}\right) \quad (28)$$

O funcionamento do sistema de fotólise por pulso de laser permite a obtenção de uma constante de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento triplete, que está relacionada com o tempo de vida da espécie na ausência de supressor (τ_0) e com a constante

de supressão (k_q) dada pela Equação 29. Essa expressão é a equação de Stern-Volmer dividida por τ_0 .⁴³

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q [Q] \quad (29)$$

I.3.4. Transições $n\pi^*$, $\pi\pi^*$ ⁴⁴

Os orbitais moleculares provavelmente fornecem o entendimento mais claro sobre a estrutura eletrônica das moléculas e as mudanças na estrutura eletrônica ocorridas quando absorvem radiação eletromagnética. Os orbitais moleculares podem ser formulados como sendo combinações lineares de orbitais atômicos de valência. Assume-se que os elétrons interiores permanecem em seu orbital atômico original. Por exemplo, a interação entre dois orbitais atômicos iguais ϕ_A e ϕ_B levam a formação de dois orbitais moleculares, como pode ser visto na Equação 30 a seguir:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_A + \phi_B \\ \psi_2 &= \phi_A - \phi_B \end{aligned} \quad (30)$$

Um orbital molecular é ligante (mais estável que os orbitais atômicos iniciais), e o outro é antiligante (de maior energia que os orbitais atômicos iniciais).

Os orbitais que são completamente simétricos em relação ao eixo internuclear são designados como σ se ligante, e σ^* se antiligante. Os orbitais moleculares derivados da mistura de dois orbitais p paralelos são chamados de π se ligante, e π^* se antiligante.

Se os orbitais atômicos estiverem singularmente ocupados, ou se um estiver duplamente ocupado e o outro estiver vazio, os elétrons no sistema molecular ambos ocuparão o orbital molecular ligante de menor energia. Isso leva a um ganho de estabilidade sobre os átomos isolados, e é a base da descrição do orbital molecular do par de elétrons da ligação covalente.

Os orbitais moleculares podem envolver mais de dois centros atômicos, e isso leva a uma deslocalização eletrônica.

Diferentes sistemas para descrever os estados excitados são empregados dependendo das propriedades do estado a ser enfatizado e da quantidade de informação disponível baseada na natureza das transições. Portanto, se as considerações sobre simetria são dominantes, serão adotados símbolos da teoria de grupos. Por exemplo, o estado fundamental do benzeno ($^1A_{1g}$) é excitado por uma linha de mercúrio a 257 nm levando a um primeiro estado eletronicamente excitado, designado $^1B_{2u}$, e a transição seria simbolizada por $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$. Alternativamente, os orbitais moleculares envolvidos nas transições podem ser especificados. No benzeno, por exemplo, quando um elétron é promovido de um orbital π para π^* , a transição é $(\pi \rightarrow \pi^*)$ e o estado é simbolizado por (π, π^*) . De maneira similar, as transições a comprimentos de onda mais longos em aldeídos alifáticos e em cetonas pode ser designado como $(n \rightarrow \pi^*)$ e isso leva a um estado excitado do tipo (n, π^*) .

As transições mais comuns encontradas nas moléculas orgânicas são: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, transferência de carga e de Rydberg. Neste tópico será dada ênfase às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

As transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ são permitidas e possuem uma absorção intensa do Ultravioleta até o Visível.

A absorção do tipo $n \rightarrow \pi^*$ é característica de cromóforos contendo heteroátomos (por exemplo: C=O, C=N, C=S, N=N, N=O). e é de baixa intensidade ($\epsilon \sim 10-100 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$), sendo proibida por simetria. Normalmente a banda ocorre a comprimentos de onda mais longos. Para a acetona encontra-se um exemplo de transição $n \rightarrow \pi^*$, com várias bandas fracas devido ao tripleto $(n \rightarrow \pi^*)$.

I.3.5. Dependência com a Polaridade do Solvente

Devido à variação na densidade eletrônica dos diferentes estados eletrônicos, a interação com o ambiente afeta diferentemente os vários estados eletrônicos da molécula.

Quando se varia a polaridade dos solventes em que se mede o espectro de absorção, encontra-se que para alguns sistemas $\lambda_{\text{máx}}$ desloca para comprimentos de onda maiores (região do vermelho) e para outros pode ocorrer o inverso, um deslocamento para a região do azul. Esses deslocamentos dão informação da natureza da transição e podem fornecer estimativas do momento de dipolo do estado excitado.

De forma geral, para um soluto com estado excitado muito mais polar que o estado fundamental, um aumento na polaridade do solvente irá estabilizar o estado excitado mais que o estado fundamental, diminuindo a energia da transição e levando a um deslocamento para a região do vermelho.

O deslocamento para a região do azul associado com as transições $n \rightarrow \pi^*$, tem sido extensivamente documentado. A respeito de cetonas alifáticas, há uma pequena redução do momento de dipolo na excitação, e é esperado levar a um deslocamento para o azul.

Solventes polares estabilizam os estados $\pi \rightarrow \pi^*$, e desestabilizam os estados $n \rightarrow \pi^*$, a respeito de solventes hidrocarbonetos. Dessa forma, se os estados moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, possuírem energias comparáveis, a mudança de solvente pode inverter a ordem dos níveis de energia com um resultado dramático.^{40,44}

Devido a seu papel nas reações fotoquímicas e fotobiológicas, os estados triplete de cetonas aromáticas continuam a receber atenção tanto pelo ponto de vista experimental como teórico.

Geralmente é aceito que o triplete de menor energia da Xantona exhibe uma configuração $^3\pi\pi^*$, como revelado por várias medidas espectroscópicas. Esses estudos demonstraram que $^3n\pi^*$ e $^3\pi\pi^*$ estão próximos energeticamente e que a diferença de energia entre o singlete e o triplete é muito pequena.^{45,46}

As tioxantonas são exemplo de como o solvente pode afetar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas.⁴⁷

As propriedades específicas das tioxantonas com o efeito da mudança do solvente têm atraído muitos fotoquímicos nas últimas duas décadas. De fato, o rendimento quântico

de fluorescência da TX aumenta de mais de três ordens de magnitude com o aumento da polaridade do solvente. Esse efeito tem sido descrito como “efeito de proximidade”. Surge de uma mudança na velocidade da conversão interna devido ao acoplamento vibracional entre os estados singletes vizinhos $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$. Como os níveis de energia relativos a esses estados excitados são fortemente dependentes do meio ao redor, o rendimento quântico e o decaimento da fluorescência são, também, fortemente dependentes da natureza do solvente.^{48,49}

Para a molécula de TX foram propostos dois mecanismos para o cruzamento intersistemas, sendo um processo rápido e outro lento, com o objetivo explicar as mudanças ocorrida nas propriedades da fluorescência (tempo de vida e rendimento quântico) em função da polaridade do solvente. Por um lado, é proposto que, em solventes não polares, o segundo estado triplete excitado T_2 ($^3n\pi^*$) é ligeiramente mais baixo que o primeiro estado excitado singlete S_1 ($^1\pi\pi^*$), resultando em uma constante de velocidade de ISC alta de S_1 para T_2 . Por outro lado, em solventes fortemente polares e hidroxílicos, T_2 ($^3n\pi^*$) pode tornar-se mais alto em energia que S_1 ($^1\pi\pi^*$), resultado em uma velocidade de ISC mais baixa e um rendimento quântico de fluorescência mais alto.⁵⁰

II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram três.

Primeiramente, o estudo da fotopolimerização do sistema TX (fotoiniciador) / TEA (co-iniciador), usando o monômero metacrilato de metila. Foram feitos os estudos das reações elementares nos estados fundamental, singlete e triplete entre a TX, o co-iniciador TEA e o monômero MMA, no solvente acetato de etila. E também foram feitas as determinações dos pesos moleculares dos polímeros obtidos e do rendimento quântico de polimerização.

Em uma segunda etapa, foi estudada a cinética de fotopolimerização de quatro iniciadores usados em resinas dentárias, foram eles: canforquinona, 1,2-fenilpropanodiona, Lucirin, Irgacure. Foram feitas as determinações dos pesos moleculares dos polímeros obtidos e calculado o rendimento quântico de polimerização para cada fotoiniciador.

E finalizando, foi feito o estudo dos espectros de absorção triplete-triplete da TX em diferentes solventes, e de tioxantonas substituídas. O objetivo foi analisar os efeitos do solvente nos espectros de TTA, bem como influência nos tempos de vida do triplete.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Materiais Utilizados

Na Tabela (01) abaixo estão apresentados os principais reagentes utilizados.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Reagente	Estrutura	Procedência
Trietilamina (TEA)		Aldrich
Etil-p-Dimetilaminobenzoato (EDB)		*
Metacrilato de Metila (MMA)		Aldrich
Tioxantona (TX)		Aldrich
2-Metil-Tioxantona (2-MeTX)		**
2-Cloro-Tioxantona (2-CITX)		**

2-Hidroxi-Tioxantona (2-OHTX)		**
2-Propoxi-Tioxantona (2-PrOTX)		**
2-Metoxi-Tioxantona (2-MeOTX)		***
2-Benciloxi-Tioxantona (2-BenciloxiTX)		***
4-Propoxi-Tioxantona (4-PrOTX)		**
Canforquinona (CQ)		*
1,2-Fenil-Propanodiona (PPD)		*

Lucirin

*

Irgacure

*

* gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Ivo C. Côrrea, FO/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.

** gentilmente cedidos pela Profa. Dra. Maria Vitória Encinas, Universidade de Santiago, Chile.

*** gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Fernando Catalina, CSIC, Madri, Espanha.

Outros:

- Etanol (HPLC, Baker)
- Metanol (HPLC, Baker)
- 2-Propanol (Baker)
- Acetato de etila (HPLC, Mallinckrodt)
- Acetonitrila (Merck)
- Tetrahydrofurano, THF (HPLC, Merck)
- NaOH (Mallinckrodt)
- CaCl₂ (P.A., Nuclear)
- Acetona (P.A., Mallinckrodt)

III.2. Equipamentos Utilizados

- Espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U-2000 interfaceado a microcomputador compatível IBM.
- Espectrofluorímetro F-4500 Hitachi interfaceado a microcomputador compatível IBM.
- Sistema Single Photon Counting para emissão de fluorescência e fosforescência, Edinburgh Instr., com resolução temporal de 300 ps, lâmpada de hidrogênio de 20 ns com laser diodo ou laser Nd-YAG interfaceado a microcomputador.
- Sistema de fotólise por pulso de laser, com Laser de Nd-YAG (80 mJ, pulso de 20 ns) – Spectron SI401 da Applied Photophysics, sinais monitorados por uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, e detectados por um osciloscópio digital HP 54504 interfaceado a um microcomputador.
- Fotodilatômetro composto por dilatômetro, sistema de irradiação Oriel e acessórios para a determinação de rendimentos quânticos.
- Cromatógrafo HPLC Shimadzu com detector de índice de refração RID 6A.

III.3. Procedimentos Experimentais

III.3.1. Purificação do Monômero Metacrilato de Metila

Em um funil de separação foram adicionadas partes iguais do monômero MMA e de NaOH 5%. A mistura foi agitada e após separação das fases retirou-se o NaOH que ficou na parte inferior do funil de separação ($d_{H_2O}=1,0$; $d_{MMA}= 0,936$) contendo o inibidor hidroquinona. Procedeu-se à lavagem do monômero com NaOH por mais duas vezes e por mais três com água para retirar o excesso de base. O monômero foi seco com $CaCl_2$ por um período de 24 horas, em seguida filtrado e armazenado no congelador.

III.3.2. Purificação do Solvente Acetato de Etila

O solvente acetato de etila foi lavado em um funil de separação com partes iguais de uma solução 10% de H_2SO_4 aquoso para retirada de resíduos de um estabilizante à base de sal de quinina contido no solvente. Esse procedimento foi realizado três vezes e em seguida lavado mais três vezes com água para retirada do excesso de H_2SO_4 . Foi seco com CaCO_3 e deixado na geladeira por 24 horas.

Foi filtrado e destilado para eliminar possíveis resíduos de água e sais.

Esse procedimento foi necessário pois o sal de quinina absorve na mesma região que a Tioxantona (em aproximadamente 380 nm).

III.3.3. Preparação das Soluções para Dilatometria

Para medir as cinéticas de fotopolimerização foram feitos experimentos de dilatometria. Para esses experimentos fez-se uso de uma lâmpada de mercúrio/xenônio de 200 W, irradiando a solução no comprimento de onda máximo de absorção da tioxantona no meio reacional (380 nm) fazendo uso de um monocromador.

As soluções estoque de tioxantona (TX) e de trietilamina (TEA) foram preparadas em acetato de etila. Para a primeira parte de dilatometria, o comprimento de onda foi mantido constante em 380 nm e a concentração de amina (TEA) foi variada de 0,025 a 0,45 M. A proporção monômero / solvente foi de 1:1, sendo o monômero usado o metacrilato de metila (MMA). A TX foi mantida na concentração de 5×10^{-5} M.

Em seguida, a concentração de TEA foi mantida constante em 0,225 M e o comprimento de onda foi variado de 340 a 400 nm, em intervalos de 10 nm.

Para os experimentos com os fotoiniciadores usados em odontologia, cada fotoiniciador foi usado na concentração 5×10^{-5} M em solução de MMA. Neste caso utilizou-se apenas monômero em ausência de solvente. Apenas para o experimento com a canforquinona foi usada a amina EDB na concentração 0,03 M.

III.3.4. Preparação das Soluções para Determinação das Constantes de Supressão Estática

A concentração de TX foi mantida constante 5×10^{-5} M em acetato de etila, em todos experimentos. A concentração de TEA variou entre 12 a 120 mM. A TX foi excitada em 377 nm e a emissão foi medida em 424 nm. Para as supressões pelo monômero variou-se a concentração do mesmo entre 2,00 e 116 mM. Os valores das constantes de supressão foram obtidos a partir dos gráficos de Stern-Volmer.

O tempo de vida bi-exponencial de 0,12 ns e 2,12 ns para o estado singlete da TX foi determinado pela técnica de fluorescência resolvida no tempo.

III.3.5. Preparação das Soluções para Determinação da Constante de Supressão de Stern-Volmer para o Triplete da TX

A concentração de TX foi mantida constante 5×10^{-5} M em acetato de etila, em todos experimentos. A concentração de TEA variou entre 0,025 a 0,50 mM. A absorção do triplete foi medida em 630 nm. Para as supressões pelo monômero variou-se a concentração do mesmo entre 0,125 e 1,50 mM. As soluções de TX foram desoxigenadas por 30 min, a fotomultiplicadora mantida em 480 V e a excitação foi feita com 8 pulsos.

III.3.6. Preparação das soluções de TXs substituídas para as Medidas de Fotólise por Pulso de Laser

Para a primeira parte, estudo dos espectros de TTA da TX em diferentes solventes, a TX foi mantida na concentração 10^{-4} M, mantendo a absorbância em 355 nm (região de excitação do laser) em aproximadamente 0,3. As soluções foram desoxigenadas por 30 min. A voltagem da fotomultiplicadora foi de 480 V e foram disparados 8 pulsos.

Em seguida, as TX substituídas 2-Me-TX, 2-Cl-TX, 2-OH-TX, 2-MeO-TX, 2- PrO-TX, 2-Benciloxi-TX e 4- PrO-TX foram preparadas em acetato de etila para obtenção dos

espectros TTA. As concentrações foram acertadas pela absorbância em 355 nm, não passando de 0,3. Também as soluções foram desoxigenadas por 30 minutos e foram disparados 8 pulsos.

Os espectros TTA das seguintes TX substituídas: 2-Me-TX, 2-Cl-TX, 2-OH-TX, 2-MeO-TX e 4-PrO-TX também foram obtidos em etanol. Também as concentrações foram acertadas pela absorbância em 355 nm, não passando de 0,3. As soluções foram desoxigenadas por 30 minutos e foram disparados 8 pulsos.

III.4. Técnicas Utilizadas

III.4.1. Dilatometria⁵¹

A velocidade de polimerização pode ser acompanhada experimentalmente por medidas na mudança de alguma propriedade física que difere no monômero e no polímero. Como exemplo, solubilidade, densidade, índice de refração ou absorção espectral. Dentre as várias técnicas que podem ser utilizadas para o acompanhamento das velocidades de polimerização está a dilatometria.^{52,12}

A dilatometria é uma técnica bastante simples. Consiste em acompanhar a cinética de polimerização através da medida da variação da altura da solução em um capilar em função do tempo de irradiação.

Para o acompanhamento da cinética de polimerização fotoiniciada utilizou-se um sistema suportado sobre um banco óptico, que permite a irradiação da solução no dilatômetro simultaneamente à tomada de medida de contração de volume no capilar.

Figura 14: Esquema do sistema da fotodilatometria. (A) fonte de tensão da lâmpada; (B) lâmpada de mercúrio/xenônio, Oriel (Hg/Xe 200 W); (C) filtro termostatizado; (D) lente focalizadora; (E) monocromador; (F) dilatômetro em banho termostatizado; (G) agitador magnético; (H) catetômetro de 40 cm; Eberbach Corporation; (I) banho termostatizado, Polyscience.

As dimensões do dilatômetro são aproximadamente 2,5 cm de diâmetro do cilindro, 0,15 cm de diâmetro do capilar e um volume de 15 mL do cilindro.

As irradiações foram realizadas sob agitação com um imã recoberto de teflon no interior do dilatômetro. A amostra foi saturada com N₂ borbulhando por 30 minutos através de um pequeno capilar colocado no dilatômetro, antes da irradiação para assegurar a total eliminação de O₂ da solução. O dilatômetro foi colocado de forma a ajustar-se perfeitamente à base interna da coluna de termostatização, ficando completamente submerso e assegurando uma perfeita termostatização durante todo experimento. A temperatura se manteve constante a $25,0^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$. O controle rigoroso da temperatura é fundamental já que os parâmetros cinéticos são obtidos através da contração de volume que se produz durante o processo de polimerização. Para todas as medidas cinéticas, o volume de solução utilizado no dilatômetro foi de 9 mL.

A parte inferior do dilatômetro foi cuidadosamente colocada na altura da fonte de iluminação. Um monocromador foi utilizado nas medidas do estudo da tioxantona em acetato de etila. Para as medidas da cinética dos fotoiniciadores usados em odontologia

usou-se um filtro de corte ($\lambda < 348$ nm) para que a irradiação abrangesse apenas a região do visível. O catetômetro foi utilizado para observar a variação do volume da solução no capilar. Os parâmetros cinéticos foram determinados para as polimerizações fotoiniciadas nos sistemas MMA / TX / TEA, e MMA / fotoiniciador odontológico (CQ, PPD, Lucirin e Irgacure). Os polímeros obtidos foram precipitados em metanol gelado, filtrados e armazenados em dessecador.

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

$$R_p = \frac{\Delta V}{F \cdot f \cdot t} [M] \quad (31)$$

na qual:

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

$$\Delta V = 2 \cdot \Delta h \cdot \pi \cdot r^2 \quad (32)$$

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 expressão:

$$F = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad (33)$$

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

- f é a fração de volume do monômero na solução e é determinado pela relação:

$$f = \frac{m_m}{d_m} \quad (34)$$

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

- $[M]$ é a concentração de monômero.

III.4.2. Actinometria⁴³

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 na faixa de 253 nm até 577 nm. A seguinte reação fotoquímica ocorre 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 $K_3[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ 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 constante e na ausência de luz. O precipitado de $K_3[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ foi recristalizado em água morna, em banho de gelo por três vezes, seco usando bomba de vácuo e armazenado em um dessecador na ausência de luz.

Para a determinação da intensidade de luz nas irradiações em 340, 350, 360, 370, 380, 390 e 400 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 2 minutos, no comprimento de onda desejado. A seguir, transferiu-se 2 mL da solução irradiada para um balão volumétrico de 10 mL, adicionando-

se ao mesmo 3 mL de solução 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 $1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$ com 180 mL de uma solução de ácido sulfúrico $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$, sendo a mistura diluída para um volume final de 500 mL. O branco foi 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 abaixo:

$$I_I = \frac{6,02 \cdot 10^{20} \cdot v_1 \cdot v_3 \cdot \Delta A}{\phi_{\text{Fe}^{2+}} \cdot t \cdot v_2 \cdot l \cdot \epsilon_{\text{Fe}^{2+}} \cdot f} \quad (39)$$

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;

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

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

t : tempo de irradiação (s);

l : caminho óptico da cela utilizado (1 cm);

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

I_I : intensidade de luz incidente ($\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$).

III.4.3. Cromatografia em Permeação em Gel^{1,2,4}

O material polimérico se diferencia dos demais materiais por possuir uma cadeia longa, de alta massa molecular. Isto vai influenciar nas suas propriedades físico-químicas de tal modo que o seu conhecimento e controle são de fundamental importância

Durante a polimerização dá-se o crescimento independente de cada cadeia polimérica. Durante a propagação, a um dado momento, o centro ativo se desestabiliza e desaparece (término). Essa desestabilização vai se dar de maneira independente e diferenciada para cada cadeia. Isso produz cadeias poliméricas com comprimentos diferentes, variando em torno de uma média. Esse fato gera a distribuição de massa molecular.

As massas molares dos polímeros obtidos a partir da fotopolimerização dos monômeros de metacrilato de metila (MMA) foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). Essa técnica é um tipo de cromatografia líquida na qual se utilizam colunas com enchimento apropriado. Baseia-se na separação dos componentes de diferentes pesos moleculares presentes na amostra, conforme o tamanho de cada molécula, que é definido pelo seu volume hidrodinâmico. Procede-se a injeção da solução de polímero (polímero dissolvido em tetrahydrofurano) em uma coluna contendo como recheio partículas porosas de estrutura rígida ou semi-rígida. O soluto, que é o polímero, constitui a fase móvel e o solvente constitui a fase estacionária, no interior dos poros da coluna. 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. Por esse motivo, o processo é também conhecido como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Através dessa técnica pode-se determinar o peso molecular numérico médio ($\overline{M}_n$), o peso molecular ponderal médio ($\overline{M}_w$) e a polidispersidade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) de uma amostra de polímero.

Utilizando-se métodos baseados no número de moléculas (n_i) da espécie i , de peso molecular M_i , obtém-se valores de peso molecular numérico médio, $\overline{M}_n$, e que pode ser definido segundo a Equação 40:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (40)$$

Esta definição corresponde ao conceito clássico de peso molecular para moléculas de baixo peso molecular, que possuem o mesmo peso molecular. O $\overline{M}_n$ poderá ser

calculado facilmente desde que a massa em gramas da amostra polimérica seja conhecida, e o número de moléculas deste polímero polidisperso possa ser determinado.

A $\overline{M}_w$ é outra maneira de se especificar a massa molecular média, onde a massa das cadeias poliméricas é o mais importante. Assim, a massa molecular de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média. Matematicamente, tem-se:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i (M_i)^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{w} \quad (41)$$

onde w_i é a fração de i e w é a massa total.

Partindo-se da definição de cada tipo de média, pode-se provar que sempre se terá a sequência $\overline{M}_n < \overline{M}_w$. Uma maneira simples de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas moleculares é através da polidispersidade ou polidispersão, definida pela relação $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Este valor é sempre maior ou igual a um. Quando $\overline{M}_w = \overline{M}_n$, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento.

Todos os cromatogramas foram obtidos utilizando-se um cromatógrafo HPLC da Shimadzu modelo LC-10 AD com detector de índice de refração (RID). As amostras foram dissolvidas no eluente constituído por tetrahidrofurano (THF, grau HPLC). Para as medidas foi usada uma combinação de quatro colunas sendo duas Styragel HR 4E e duas Styragel HR 5E, cujo enchimento é constituído por partículas rígidas de estireno divinilbenzeno. Como padrões foram utilizados os poli(metacrilatos de metila) da American Polymer Standards Corporation com massas molares compreendidas entre 820 e 2.200.000 g $\times$ mol⁻¹. Para a preparação dos padrões e das amostras utilizou-se uma massa de aproximadamente de 2,5 mg dissolvida em 2 mL de THF. As medidas foram realizadas a 40°C com um fluxo de eluente de 1 mL $\times$ min⁻¹. O solvente THF foi previamente tratado em peneira molecular e filtrado antes de ser utilizado.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Parte A: Análise dos resultados da cinética de polimerização foto iniciada por tioxantona

IV.1.1. Avaliação da polimerização de MMA foto iniciada pelo sistema TX / Trietilamina

As irradiações foram realizadas utilizando um monocromador com comprimento de onda fixado em 380 nm. A Figura 15 ilustra o espectro de absorção da TX no meio reacional, MMA/TEA/acetato de etila.

Figura 15: Espectro de absorção da TX no meio reacional usado nas fotopolimerizações.

As velocidades de fotopolimerização foram monitoradas por dilatometria para diferentes concentrações de TEA. A Figura 16 representa a variação da altura do capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para as diferentes concentrações de TEA. Nestes experimentos as concentrações do monômero e da TX foram mantidas constantes (4,7 M e 5×10^{-5} M, respectivamente). Variou-se a concentração do co-iniciador, TEA, de

0,025 a 0,45 M. Todas as soluções foram desoxigenadas com N_2 por 30 minutos, e o banho termostático foi usado na temperatura de 25°C.

Figura 16: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX / TEA. (a) [TEA] = 0,025 M, (b) [TEA] = 0,05 M, (c) [TEA] = 0,10 M, (d) [TEA] = 0,225 M, (e) [TEA] = 0,35 M, (f) [TEA] = 0,45 M.

Utilizando-se os valores da altura do capilar do dilatômetro e do tempo de irradiação, foram calculadas as concentrações de monômero transformado usando as Equações de 31 a 34. Em seguida, fez-se os gráficos de concentração de monômero transformado em função do tempo de irradiação, que se encontram na Figura 17.

Figura 17: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema TX/TEA. Variação da concentração de TEA de 0,025 a 0,45 mol $\times$ L⁻¹.

As velocidades de polimerização foram obtidas a partir da inclinação das curvas apresentadas na Figura 17 acima, para as diferentes concentrações de co-iniciador estudadas. Dessa forma, foi possível obter um gráfico de velocidade de polimerização (R_p) em função da concentração de TEA. A dependência da R_p com a concentração de co-iniciador está representada na Figura 18.

Figura 18: Dependência da velocidade de polimerização em função da concentração de TEA.

A Tabela 02 apresenta as velocidades de polimerização para cada concentração de amina usada no sistema TX/TEA.

Tabela 2: Velocidades de polimerização para cada concentração de amina usada no sistema TX/TEA.

[TEA] (M)	$R_p \text{ (mol}\times\text{L}^{-1}\times\text{s}^{-1}\text{)}$
0,025	$6,04\times 10^{-6}$
0,05	$8,39\times 10^{-6}$
0,10	$1,07\times 10^{-5}$
0,225	$1,09\times 10^{-5}$
0,35	$9,27\times 10^{-6}$
0,45	$5,58\times 10^{-6}$

Observa-se que a velocidade de polimerização (R_p) aumenta com o aumento da concentração de TEA até um valor máximo de 0,225 M, a partir da qual ocorre a diminuição da velocidade de fotopolimerização.

Esse decréscimo ocorre, pois a partir de uma determinada concentração de amina a competição com os processos fotofísicos é maior. Esse comportamento pode ser explicado assumindo dois diferentes processos. Por um lado, o aumento na concentração de amina irá aumentar a interação do estado singlete do corante com o da amina, formando um exciplexo no singlete, que irá, preferencialmente, ser desativado para o estado fundamental.

Por outro lado, um grande excesso do radical amino pode contribuir para a desativação do exciplexo TX-TEA no tripleto, e conseqüentemente a concentração dos radicais que iniciam a polimerização leva a uma diminuição da velocidade de polimerização.^{53,54}

A Figura 19 apresenta o gráfico da velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão.^{55,56}

Figura 19: Velocidade de polimerização em função da porcentagem de conversão para a polimerização do monômero MMA pelo sistema TX/TEA em diferentes concentrações de TEA.

No gráfico anterior se observa que a velocidade de polimerização aumenta inicialmente, atingindo um máximo a partir do qual permanece praticamente constante nas conversões atingidas.

Em uma segunda etapa usou-se a concentração fixa de TEA, onde a R_p foi máxima, 0,225 M, e variou-se o comprimento de onda de excitação. Também usando um monocromador, assim como na primeira etapa.

As velocidades de polimerização foram monitoradas novamente por dilatometria para os diferentes comprimentos de onda de excitação. A Figura 20 representa a variação da altura do capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para os diferentes comprimentos de onda de excitação. As concentrações do monômero e do iniciador TX foram mantidas constantes (4,7 M e 5×10^{-5} M, respectivamente). Todas as soluções foram desoxigenadas com N_2 por 30 minutos, e o banho termostatzado mantido na temperatura 25°C.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Figura 20: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando-se o sistema TX / TEA. (a) $\lambda = 340$ nm, (b) $\lambda = 350$ nm, (c) $\lambda = 360$ nm, (d) $\lambda = 370$ nm, (e) $\lambda = 380$ nm, (f) $\lambda = 390$ nm, (g) $\lambda = 400$ nm.

Utilizando os valores da altura do capilar do dilatômetro e do tempo de irradiação, calculam-se as concentrações de monômero transformado usando as Equações de 31 a 34. Em seguida, fez-se os gráficos de concentração de monômero transformado em função do tempo de irradiação, que se encontram na Figura 21.

Figura 21: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema TX/TEA. Variação do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) de 340 a 400 nm, em intervalos de 10 nm.

As velocidades de polimerização foram obtidas a partir da inclinação das curvas apresentadas na Figura 21, para diferentes λ_{exc} . Dessa forma, foi possível obter um gráfico comparando a velocidade de polimerização (R_p) em função λ_{exc} com o espectro de absorção do meio reacional. O gráfico dessa comparação encontra-se na Figura 22.

Figura 22: Comparação do espectro de absorção da TX no meio reacional com as cinéticas de fotopolimerização obtida em cada comprimento de onda.

A Tabela 03 a seguir apresenta os valores das velocidades de polimerização para cada comprimento de onda de excitação usado no sistema TX/TEA.

Tabela 3: Velocidades de polimerização para cada comprimento de onda usado no sistema TX/TEA.

$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	R_P (mol $\times$ L ⁻¹ $\times$ s ⁻¹)
340	$7,74\times 10^{-6}$
350	$9,34\times 10^{-6}$
360	$1,03\times 10^{-5}$
370	$1,14\times 10^{-5}$
380	$1,09\times 10^{-5}$
390	$9,92\times 10^{-6}$
400	$6,05\times 10^{-6}$

Portanto, pode-se observar que a velocidade de fotopolimerização acompanha o espectro de absorção do iniciador tioxantona.

IV.1.2. Determinação do rendimento quântico de polimerização (Φ_P)

O rendimento quântico de fotopolimerização (ϕ_p), definido como o número de unidades de monômeros polimerizadas por fóton absorvido, foi determinado usando a equação abaixo:

$$\phi_p = \frac{R_p}{I_a'} \quad (43)$$

A intensidade de luz absorvida pelo fotoiniciador (I_a) foi calculada a partir da equação:

$$I_a = I_i(1 - 10^{-Abs}) \quad (44)$$

onde, I_i é a intensidade de luz incidente na amostra determinada experimentalmente por actinometria, utilizando a Equação 39. O valor de I_a' é encontrado dividindo o valor de I_a pelo volume de solução irradiada no dilatômetro (no caso das duas etapas de cinética o volume foi de 0,009 L).

Para as fotopolimerizações variando a concentração de TEA, o valor de I_i foi $7,01 \times 10^{-9} \text{ Einstein} \times \text{s}^{-1}$, usando o monocromador em 380 nm. O valor de I_a foi de $5,44 \times 10^{-9} \text{ Einstein} \times \text{s}^{-1}$. Dividindo I_a pelo volume da solução no dilatômetro (0,009 L), obtém-se o valor de $6,05 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \times \text{L} \times \text{s}^{-1}$ (I_a').

A Tabela 04 a seguir apresenta os rendimentos quânticos de polimerização para cada concentração de TEA usada.

Tabela 4: Velocidades de polimerização (R_p) e rendimentos quânticos de polimerização (ϕ_p) para a polimerização do monômero MMA foto iniciada pelo sistema TX/TEA.

[TEA] (M)	R_p ($\text{mol}^{-1} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$)	ϕ_p ($\text{mol} \times \text{Einstein}^{-1}$)
0,025	$6,04 \times 10^{-6}$	10
0,05	$8,39 \times 10^{-6}$	14
0,10	$1,07 \times 10^{-5}$	18
0,225	$1,09 \times 10^{-5}$	18
0,35	$9,27 \times 10^{-6}$	15
0,45	$5,58 \times 10^{-6}$	09

Analisando os resultados apresentados na Tabela 04, observa-se que o rendimento quântico de polimerização segue a mesma tendência da velocidade de polimerização, ou seja, atinge um máximo na concentração de TEA 0,225 M, e depois diminui.

Para as cinéticas de polimerização variando o comprimento de onda de excitação, os valores de I_t , I_a e I_a' foram calculados para cada comprimento de onda. A Tabela 05 a seguir apresenta esses resultados e também o rendimento quântico de polimerização calculado.

Tabela 5: Intensidades de luz incidente (I_I), intensidades de luz absorvida (I_a), intensidades de luz absorvida por volume de solução irradiada (I_a'), velocidades de polimerização (R_P) e rendimentos quânticos de polimerização (ϕ_p) para cada comprimento de onda de excitação usado nas fotopolimerizações.

$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	I_I (Einstein $\times s^{-1}$)	I_a (Einstein $\times s^{-1}$)	I_a' (Einstein $\times L^{-1}\times s^{-1}$)	R_P (mol $^{-1}\times L^{-1}\times s^{-1}$)	ϕ_p (mol $\times$ Einstein $^{-1}$)
340	$5,85\times 10^{-9}$	$2,50\times 10^{-9}$	$2,78\times 10^{-7}$	$7,74\times 10^{-6}$	28
350	$6,02\times 10^{-9}$	$3,32\times 10^{-9}$	$3,69\times 10^{-7}$	$9,34\times 10^{-6}$	25
360	$7,00\times 10^{-9}$	$4,90\times 10^{-9}$	$5,45\times 10^{-7}$	$1,03\times 10^{-5}$	19
370	$6,28\times 10^{-9}$	$4,63\times 10^{-9}$	$5,14\times 10^{-7}$	$1,14\times 10^{-5}$	22
380	$7,01\times 10^{-9}$	$5,44\times 10^{-9}$	$6,05\times 10^{-7}$	$1,09\times 10^{-5}$	18
390	$8,53\times 10^{-9}$	$3,58\times 10^{-9}$	$3,98\times 10^{-7}$	$9,92\times 10^{-6}$	25
400	$9,21\times 10^{-9}$	$1,32\times 10^{-9}$	$1,47\times 10^{-7}$	$6,05\times 10^{-6}$	41

Dessa forma, construiu-se o gráfico de log de R_P em função do log de I_a' , que se encontra na Figura 23.

Figura 23: Gráfico do log de R_p em função do log de I'_a .

Com o aumento da intensidade de luz absorvida, as velocidades de polimerização e de iniciação R_p e R_i , aumentam, como se observa na Figura 23. O coeficiente angular obtido ($0,44 \pm 0,06$), revela que o principal mecanismo de terminação da polimerização é bimolecular, seguindo o comportamento ideal ($R_p \propto (I'_a)^{1/2}$) para uma polimerização radical fotoiniciada.⁵⁷

Em seguida, comparou-se os resultados do rendimento quântico de polimerização com o coeficiente de extinção molar da tioxantona. O resultado encontra-se na Figura 24.

Figura 24: Comparação dos resultados do rendimento quântico de polimerização com o coeficiente de extinção molar da tioxantona.

Este estudo mostrou que, independente do comprimento de onda o estado excitado responsável pela fotoiniciação é sempre o mesmo e depende apenas da intensidade de luz absorvida.

Valores altos de I_a' levam a uma maior concentração de radicais formados, conseqüentemente há uma maior recombinação desses, resultando numa diminuição do rendimento quântico de polimerização.

IV.1.3. Determinação dos pesos moleculares médios (M_n)

Os polímeros poli(metacrilato de metila) obtidos a partir da fotopolimerização iniciada por TX na concentração $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ e diferentes concentrações de amina (TEA) foram analisados por GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros, utilizando padrões de polímeros de poli(metacrilato de metila) de massa molares conhecidas.

A curva de calibração feita a partir dos padrões de poli(metacrilato de metila) encontra-se na Figura 25.

Figura 25: Curva de calibração com os padrões de poli(metacrilato de metila) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros.

Os valores de peso molecular numérico médio, $\overline{M}_n$, peso molecular ponderal médio, $\overline{M}_w$, e a polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ para o sistema TX/TEA variando a concentração de TEA, encontram-se na Tabela 06.

Tabela 6: Valores de peso molecular numérico médio, peso molecular ponderal médio, e a polidispersidade, para o sistema TX/TEA.

[TEA] (M)	$\overline{M}_n$ (g×mol ⁻¹)	$\overline{M}_w$ (g×mol ⁻¹)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
0,025	260.000	535.000	2,07
0,05	370.000	655.000	1,76
0,10	180.000	365.000	2,05
0,225	400.000	540.000	1,35
0,35	78.000	340.000	4,37
0,45	125.000	730.000	5,82

O que se pode observar é que o $\overline{M}_n$ e o $\overline{M}_w$ possuem o mesmo comportamento, como pode ser melhor visualizado pelo gráfico da Figura 26.

Figura 26: Resultados obtidos de $\overline{M}_n$ e o $\overline{M}_w$ em função da variação da concentração de TEA nas polimerizações fotoiniciadas por TX.

Para as polimerizações fotoiniciadas por TX com a concentração de TEA constante de 0,225 M, e variando o comprimento de onda de excitação, foram obtidos os valores de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, apresentados na Tabela 07.

Tabela 7: Pesos moleculares numéricos médios, pesos moleculares ponderais médios, e polidispersidades, para o sistema TX/TEA em função do $\lambda_{\text{excitação}}$.

$\lambda_{\text{excitação}} \text{ (nm)}$	$\overline{M}_n \text{ (g} \times \text{mol}^{-1})$	$\overline{M}_w \text{ (g} \times \text{mol}^{-1})$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
340	205.000	415.000	2,02
350	225.000	420.000	1,87
360	200.000	360.000	1,83
370	350.000	305.000	8,58
380	400.000	540.000	1,35
390	380.000	625.000	1,63
400	480.000	850.000	1,78

A partir dos resultados obtidos na Tabela 07 pode-se comparar os pesos moleculares ponderais médios com a quantidade de luz absorvida pelo fotoiniciador por litro de solução irradiada em cada comprimento de onda de excitação usado neste caso. A Figura 27 apresenta o gráfico dessa comparação.

Figura 27: Comparação entre os pesos moleculares ponderais médios ($\overline{M}_w$) e a quantidade de luz absorvida por litro de solução irradiada (I'_a) pelo fotoiniciador com a variação do comprimento de onda de excitação.

Observa-se que, quanto maior a quantidade de luz absorvida menor o $\overline{M}_w$. Isso porque, com uma maior quantidade de luz absorvida pelo fotoiniciador há uma maior concentração de radicais formados e conseqüentemente uma maior recombinação desses, resultando, portanto, em polímeros de pesos moleculares menores.

IV.1.4. Estudo das reações elementares

O estudo das reações individuais que ocorrem no sistema reacional nos diferentes estados (fundamental, singlete e triplete) tem por objetivo propor o mecanismo de polimerização.

IV.1.4.1. Determinação das constantes de supressão da TX pela TEA e MMA em acetato de etila

A emissão de fluorescência da tioxantona em acetato de etila na presença de diferentes concentrações de trietilamina (0 a 240 mM) está ilustrada na Figura 28. A solução foi excitada em 377 nm e a emissão medida em 410 nm.

Figura 28: Espectros de emissão de fluorescência da tioxantona na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA.

De acordo com a Equação 26, foi possível obter o gráfico de Stern-Volmer, representado na Figura 29 a seguir.

Figura 29: Gráfico de Stern-Volmer da supressão da TX (5×10^{-5} M) por diferentes concentrações de TEA.

A partir da inclinação da curva apresentada na Figura 29 obteve-se uma constante de Stern-Volmer de $2,95 \text{ M}^{-1}$.

O tempo de vida do estado excitado singlete da TX foi obtido na ausência do supressor em um Single Photon Counting, usando uma fonte de laser de Ti-Safira. Como foi observado um comportamento bi-exponencial, foi necessário calcular o tempo de vida médio para obter a constante de supressão (k_q). O tempo de vida médio ($\bar{\tau}$) foi obtido através da Equação 45³⁹ abaixo:

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha_1 \tau_1^2 + \alpha_2 \tau_2^2}{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2} \quad (45)$$

onde α_1 e α_2 são parâmetros que se referem à contribuição de cada tempo de vida, τ_1 e τ_2 , respectivamente.

Portanto, obteve-se um $\bar{\tau}$ de 1,92 ns.

Usando a Equação 21, calculou-se a constante de supressão do singlete (1k_q) pela TEA, cujo valor foi de $1,53 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

O mesmo procedimento foi adotado para a supressão do triplete pelo monômero metacrilato de metila (MMA).

A emissão de fluorescência da tioxantona em acetato de etila na presença de diferentes concentrações de MMA (0 a 76 mM) está ilustrada na Figura 30. A solução foi excitada em 377 nm e a emissão medida em 410 nm.

Figura 30: Espectros de emissão de fluorescência da tioxantona na ausência e presença de diferentes concentrações de MMA.

Novamente, de acordo com a Equação 26, foi possível obter o gráfico de Stern-Volmer, representado na Figura 31.

Figura 31: Gráfico de Stern-Volmer da supressão da TX (5×10^{-5} M) por diferentes concentrações de MMA.

A partir da inclinação da curva apresentada na Figura 31 obteve-se o valor da constante de Stern-Volmer de $0,69 \text{ M}^{-1}$.

Em seguida, usando o tempo de vida médio encontrado, 1,92 ns, calculou-se a constante de supressão do estado excitado singlete (1k_q) pelo monômero, que foi de $3,59 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

Pelo espectro de absorção da TX a diferentes concentrações de TEA, apresentados na Figura 32, pode-se observar que praticamente não há mudança no espectro, levando a concluir que o processo de supressão é um processo colisional, não havendo contribuição estática.

Figura 32: Espectro de absorção da TX (5×10^{-5} M) a diferentes concentrações de TEA.

IV.1.4.2. Determinação da constante de supressão da TX pela TEA e MMA em acetato de etila pela fotólise por pulso de laser

O espectro de absorção do transiente da TX (10^{-4} M) em acetato de etila exibe uma intensa absorção na região de 590 a 680 nm⁵⁸, com um máximo em 630 nm. Também, é possível observar absorção na região de 300 nm, com um pico em 300 nm, e outra na região de 400 nm, com um pico em 410 nm. A região em 410 nm é atribuída à formação do radical cetila.^{33,59}

O espectro de absorção do tripleto da TX foi registrado de 280 a 800 nm, 2 μ s após o pulso de laser. O gráfico está apresentado na Figura 33.

Figura 33: Espectro do transiente da tioxantona em acetato de etila 2 μ s após o pulso de laser.

Também, foi obtido o espectro da TX na presença de amina e monômero. A concentração presente de TEA foi de 0,05 mM em TX 10^{-4} M em acetato de etila, e para o monômero MMA, foi usada a concentração 0,50 mM em TX 10^{-4} M em acetato de etila. Todos espectros foram medidos de 280 a 800 nm e tomados 2,3 μ s após o pulso de laser. O resultado encontra-se na Figura 34.

Figura 34: Espectro do transiente da TX 2,3 μ s após o pulso, na presença de TEA e de MMA.

Pode-se observar que na presença de amina há uma diminuição da intensidade de absorção do triplete. Isso porque a TEA está suprimindo o estado triplete da tioxantona. Na presença de MMA o espectro praticamente não muda, pois a constante de supressão do MMA é mais baixa, como poderá ser visto a seguir.

O decaimento em 630 nm foi utilizado para determinar as constantes de velocidade de supressão do estado triplete (3k_q). Alguns decaimentos do estado triplete em 630 nm para a TX na ausência e presença de TEA estão ilustrados na Figura 35.

Figura 35: Decaimentos de absorção do transiente da TX 5×10^{-5} M em acetato de etila, na ausência e presença de diferentes concentrações de TEA.

A Tabela 08 apresenta os tempos de vida obtidos em cada decaimento.

Tabela 8: Tempos de vida dos decaimentos dos transientes da TX em diferentes concentrações de TEA.

[TEA] (mM)	${}^3\tau$ (μ s)
0	1,58
0,01	1,17
0,02	1,14
0,03	0,94
0,04	0,87
0,06	0,77
0,07	0,76
0,08	0,62
0,09	0,67
0,10	0,60

A seguir, está representado na Figura 36 o gráfico das constantes de decaimento do triplete da TX (k_{obs}) em diferentes concentrações de TEA. O valor obtido para a constante de supressão do triplete utilizando a Equação 29 foi de $9,64 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.²⁸

Figura 36: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do triplete da TX em acetato de etila em diferentes concentrações de TEA.

No início há um processo bimolecular, ou seja, ocorre um processo de auto-supressão⁶⁰ da TX e a supressão da amina. O valor da constante de auto-supressão encontrado na literatura é da ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ em benzeno.^{61,62}

O alto valor da constante de velocidade de supressão do estado triplete (3k_q) da TX pela amina TEA ($9,64 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$) favorece a formação de radicais livres que iniciam a polimerização.

Foi feita, ainda, a supressão dos estado triplete da TX usando o monômero MMA. A Figura 37 apresenta alguns decaimentos da TX na ausência e presença de monômero. Os decaimentos foram monitorados em 630 nm.

Figura 37: Decaimentos de absorção do transiente da TX 5×10^{-5} M em acetato de etila, na ausência e presença de diferentes concentrações de MMA.

A Tabela 09 apresenta os tempos de vida obtidos de cada decaimento.

Tabela 9: Tempos de vida dos decaimentos dos transientes da TX em diferentes concentrações de TEA

[MMA] (mM)	$^3\tau$ (μ s)
0	2,27
0,125	2,02
0,250	1,87
0,375	1,84
0,500	1,83
0,625	1,80
0,750	1,78
0,875	1,70
1,000	1,67

O gráfico das constantes de decaimento do triplete da TX (k_{obs}) em diferentes concentrações de MMA está representado na Figura 38. O valor obtido para a constante de supressão do triplete utilizando a Equação 29 foi de $1,44 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, sendo o valor encontrado na literatura de $1,50 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.⁶³

Figura 38: Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do triplete da TX em acetato de etila em diferentes concentrações de MMA.

O resultado da supressão do estado triplete pelo monômero MMA mostra que a constante de velocidade de supressão (3k_q) é menor que a constante difusional.

IV.1.5. Mecanismo proposto

Com os resultados da fotopolimerização e das reações elementares, é proposto um mecanismo geral para a polimerização fotoiniciada por TX / TEA em acetato de etila.

O mecanismo de fotoiniciação envolve um estado triplete excitado que na presença de uma amina terciária forma um exciplexo triplete. Esse complexo de transferência de carga no estado excitado leva ao produto inicial, ou resulta na iniciação por dois processos primários.

De forma mais detalhada, o primeiro passo da formação do radical (Equação 47) envolve a abstração intramolecular de um átomo de hidrogênio da amina (AH) para produzir o radical cetila (TXH•) e um radical amino (A•). O segundo passo (Equação 48) envolve a transferência de elétron da amina para dar o ânion radical da tioxantona (TX•⁻) e o cátion radical da amina (AH⁺•) que pode transferir próton para formar um radical amino novamente. O estado tripleto da tioxantona pode interagir com a molécula de solvente (SH) levando a uma abstração de hidrogênio (Equação 49). O radical amino, e em menor extensão, o radical do solvente são os possíveis iniciadores da polimerização. A seguir, um esquema mostrando passo a passo a formação do radical amino.^{64,65,66}

Os resultados da polimerização mostram que na ausência de amina não ocorre polimerização, indicando que os radicais cetila formados pela abstração de um próton do solvente ou por transferência intramolecular é ineficiente. Portanto os radicais que levam a fotoiniciação da polimerização são os radicais formados a partir da trietilamina.

O mecanismo está apresentado na Figura 39 a seguir.

Figura 39: Mecanismo proposto para a polimerização do metacrilato de metila foto iniciada pelo sistema fotoiniciador / amina, TX / TEA em acetato de etila.

IV.2. Parte B: Análise dos resultados das cinéticas de polimerização fotoiniciada pelos iniciadores usados em resinas dentárias

IV.2.1. Avaliação da polimerização de MMA fotoiniciada por CQ, PPD, Lucirin e Irgacure

A técnica usada para avaliar as cinéticas de fotopolimerização foi a dilatométrica. As irradiações foram realizadas utilizando um filtro de corte para irradiação abaixo de 348 nm.

A Figura 40 apresenta os espectros de absorção a partir de 348 nm de cada fotoiniciador na concentração 10^{-3} M em monômero metacrilato de metila, menos para PPD, que foi de $5,2 \times 10^{-3}$ M.

Figura 40: Espectros de absorção de cada fotoiniciador a partir da região de corte do filtro usado nas fotopolimerizações: (a) Canforquinona, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.

O sistema foi constantemente agitado a temperatura constante de 25°C. Os fotoiniciadores foram preparados em metacrilato de metila na concentração 5×10^{-5} M. Para a CQ e PPD foi usada a amina EDB na concentração 0,03 M. A Figura 41 ilustra o monitoramento da cinética de polimerização para cada fotoiniciador.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 41: Variação da altura da solução no capilar do dilatômetro em função do tempo de irradiação para a polimerização de MMA utilizando diferentes fotoiniciadores usados em resinas dentárias: (a) CQ, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.

Utilizando os valores da altura do capilar do dilatômetro e do tempo de irradiação, pode-se calcular as concentrações de monômero transformado usando as Equações 31 a 34.

Em seguida, fizeram-se os gráficos de concentração de monômero transformado em função do tempo de irradiação, que se encontram na Figura 42.

Figura 42: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelos fotoiniciadores: (a) CQ, (b) PPD, (c) Lucirin, (d) Irgacure.

A Figura 43 ilustra esses mesmos resultados, porém em um mesmo gráfico para comparar a eficiência dos fotoiniciadores.

Figura 43: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pelos fotoiniciadores: (▲) PPD; (■) CQ; (▼) Irgacure; (●) Lucirin.

As velocidades de polimerização para cada fotoiniciador encontram-se na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Velocidades de polimerização (R_p) obtidas para cada fotoiniciador nas polimerizações do MMA.

Fotoiniciador	R_p (mol $\times$ L ⁻¹ $\times$ s ⁻¹)
CQ	$1,11\times 10^{-5}$
PPD	$1,92\times 10^{-5}$
Lucirin	$1,04\times 10^{-4}$
Irgacure	$1,31\times 10^{-4}$

Pode-se observar pelos resultados acima obtidos que o Irgacure é o fotoiniciador com maior velocidade, seguido pelo Lucirin. A CQ é o fotoiniciador de menor velocidade de polimerização.

Como já descrito anteriormente, a PPD é um fotoiniciador do tipo I, ou seja, não precisa de co-iniciador na polimerização, embora muito comum em odontologia o uso de amina juntamente com a PPD. Para provar que seu mecanismo de formação de radical independe de amina, fez-se a polimerização do MMA, usando a PPD na ausência de amina. A seguir na Figura 44, o resultado obtido da polimerização de PPD $5,2 \times 10^{-3}$ M, em MMA.

Figura 44: Concentração de MMA transformado em função do tempo para a polimerização fotoiniciada pela PPD na ausência de amina.

A velocidade de polimerização obtida (R_p) foi de $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$, ou seja, a mesma que obtida na presença de EDB. Portanto, a PPD não necessita de um co-iniciador para formação de radicais que iniciam a polimerização.

IV.2.2. Determinação do rendimento quântico de polimerização

O procedimento experimental para o cálculo do rendimento quântico foi a actinometria, já descrita anteriormente, porém, usando o filtro de corte usado nas fotopolimerizações ($\lambda < 348$ nm).

Para as análises de cada fotoiniciador foi usada a metodologia desenvolvida pelo Grupo de Fotoquímica⁶⁷, no qual faz-se algumas aproximações para a determinação do número total de fótons absorvidos pelo fotoiniciador.

IV.2.2.1. Determinação do número total de fótons absorvidos por cada fotoiniciador

Para a demonstração do método, será utilizado como exemplo o cálculo para a canforquinona.

Primeiramente, obtêm-se os espectros de absorção do fotoiniciador em questão, CQ, e o actinômetro (Fe^{3+}). A Figura 45 apresenta os espectros de absorção da CQ e do Fe^{3+} a partir de 348 nm, de acordo com o filtro usado ($\lambda < 348$ nm).

Figura 45: Espectros de absorção do fotoiniciador CQ e do actinômetro Fe^{3+} , na região acima de 348 nm.

A seguir, a Figura 46 mostra os valores da fração de luz absorvida pelo actinômetro em função do comprimento de onda para a região de 348 nm.

Figura 46: Fração de luz absorvida pelo actinômetro em função do comprimento de onda.⁴³

Pela Figura 46, observa-se que a faixa de comprimento de onda que deve ser considerada para os cálculos é de 350 a 500 nm, pois nessa faixa de comprimento de onda a fração de luz absorvida (f) é consideravelmente alta. Para comprimentos de onda maiores que 500 nm, f é muito baixo e pode ser desconsiderado para os cálculos. Também, pelos espectros de absorção dos fotoiniciadores, observa-se que a partir de 500 nm não há absorção, e portanto, f pode ser desconsiderado a partir de 500 nm.

O próximo passo consiste em dividir a faixa de comprimento de onda considerada (350 a 500 nm) em três faixas menores de comprimento de onda, cada qual com valores de fração de luz absorvida (f) aproximadamente igual (ou próximo). As três faixas de comprimento de ondas usadas foram:

- 350 a 436 nm, onde $f = 1$;
- 437 a 468 nm, onde $f = 0,85$;
- 469 a 500 nm, onde $f = 0,58$.

Para cada faixa de comprimento de onda determinada acima, é feito o seguinte cálculo, usando a Equação 53 abaixo:

$$n_{(350-436\text{ nm})} = \frac{A_i f_i}{\sum A_i} n_{\text{Fe}^{3+}} \quad (53)$$

onde:

$n_{(350-436\text{ nm})}$: número de fótons totais de 350 a 436 nm;

A_i : somatório das absorbâncias do Fe^{3+} de 350 a 436 nm;

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

$\sum A_i$: somatório das absorbâncias de toda faixa de comprimento de onda considerada inicialmente, ou seja de 350 a 500 nm, do Fe^{3+} , sendo encontrado o valor $A_i = 219,62$;

$n_{\text{Fe}^{3+}}$: número de fótons totais absorvidos pelo Fe^{3+} , o qual é calculado pela Equação (54) abaixo.

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{6,023 \cdot 10^{-23} \cdot \nu_1 \cdot \nu_3 \cdot \log(I_0/I)}{\nu_2 \cdot l \cdot \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (54)$$

Os dados utilizados na Equação 54 foram obtidos do experimento de actinometria descrito anteriormente no item III.4.2 da Parte Experimental. O valor encontrado de $n_{\text{Fe}^{3+}}$ foi de $2,18 \times 10^{17} \text{ mol} \times \text{Einstein} \times \text{L}^{-1}$, (que é o número total de fótons absorvidos pelo actinômetro).

O procedimento descrito acima foi utilizado para cada faixa de comprimento de onda considerada.

No entanto, é necessário calcular o número de fótons absorvidos pelo fotoiniciador, no caso a CQ, a partir da Equação 55.

$$n_{(\text{CQ})} = n_{\text{Fe}^{3+}} \sum_{\lambda} \frac{A_i f_i}{\sum A_i} \frac{A_{\text{CQ}}}{A_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (55)$$

onde:

$A_{(\text{CQ})}$: somatório das absorbâncias do fotoiniciador (CQ) de 350 a 500 nm;

$A_{(\text{Fe}^{3+})}$: somatório das absorbâncias do actinômetro Fe^{3+} de 350 a 500 nm.

Portanto, o valor encontrado para o número de fótons absorvidos pelo fotoiniciador, neste caso a CQ, foi de $6,08 \times 10^{16} \text{ mol} \times \text{Einstein} \times \text{L}^{-1}$. Em seguida, divide-se pelo número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$).

$$n_T = \frac{n_{(\text{Fotoiniciador})}}{N_{\text{Avogadro}}} \quad (56)$$

O valor obtido para o número total de fótons absorvidos pela CQ (n_T) foi de $1,01 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \times \text{L}^{-1}$. Em seguida, para se obter o número de fótons por segundo, divide-se esse valor encontrado pelo tempo de irradiação, que foi de 60 segundos, obtendo-se o valor de $1,68 \times 10^{-9} \text{ Einstein} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

Para finalizar, aplica-se a Equação 57 para obter o rendimento quântico de polimerização (ϕ_p).

$$\phi_p = \frac{R_p}{n_T} \quad (57)$$

A Tabela 11 apresenta o número total de fótons absorvidos por cada fotoiniciador e o rendimento quântico de polimerização obtido.

Tabela 11: Número total de fótons absorvidos por cada fotoiniciador e o rendimento quântico de polimerização obtido.

Fotoiniciador	$n_T (\text{Einstein} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	$\phi_p (\text{mol} \times \text{Einstein}^{-1})$
CQ	$1,68 \times 10^{-9}$	$6,61 \times 10^3$
PPD	$2,03 \times 10^{-9}$	$9,46 \times 10^3$
Lucirin	$3,29 \times 10^{-9}$	$31,64 \times 10^3$
Irgacure	$1,36 \times 10^{-8}$	$9,62 \times 10^3$

Portanto, o rendimento quântico de polimerização é maior para o Lucirin, seguido pelo Irgacure, PPD e CQ.

As diferenças na eficiência de polimerização podem ser atribuídas a dois importantes fatores: a formação dos radicais obtidos pela absorção de luz e a capacidade de iniciar a polimerização desses radicais formados. Para o primeiro caso, deve-se considerar que vários processos podem ocorrer antes da formação dos radicais, ou concorrer com ela. Eventos como desativação do estado excitado por conversão interna ou cruzamento entre sistemas, supressão por espécies inativas e baixa constante de velocidade com o co-iniciador afetam efetivamente a eficiência da polimerização²⁷. Também, reações como supressão dos radicais por espécies como oxigênio, e baixa afinidade dos radicais com o monômero podem afetar as velocidades de polimerização e conseqüentemente o rendimento quântico.

IV.2.4. Determinação dos pesos moleculares médios (M_n)

Os polímeros poli(metacrilato de metila) obtidos a partir da fotopolimerização iniciada pelos fotoiniciadores CQ, PPD, Lucirin e Irgacure na concentração 5×10^{-5} M foram analisados por GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros, utilizando padrões de polímeros de poli(metacrilato de metila) de massa molares conhecidas.

A curva de calibração feita a partir dos padrões de poli(metacrilato de metila) encontra-se na Figura 47.

Figura 47: Curva de calibração com os padrões de poli(metacrilato de metila) para determinação dos pesos moleculares dos polímeros.

Os valores de peso molecular numérico médio, $\overline{M}_n$, peso molecular ponderal médio, $\overline{M}_w$, e a polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ para o sistema Fotoiniciador / MMA encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12: Pesos moleculares numéricos médios, pesos moleculares ponderais médios, e polidispersidades, para o sistema TX/TEA.

Fotoiniciador	$\overline{M}_n$ (g×mol ⁻¹)	$\overline{M}_w$ (g×mol ⁻¹)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
CQ	370.000	2.900.000	7.84
PPD	630.000	1.400.000	2.23
Lucirin	430.000	1.800.000	4.11
Irgacure	230.000	2.400.000	10,20

IV.3. Parte C: Estudo do espectro de absorção triplete-triplete da Tioxantona em diferentes solventes e de Tioxantonas substituídas

IV.3.1. Influência dos solventes nos espectros de absorção triplete-triplete e nos tempos de vida da TX

É bem conhecido que as propriedades do solvente podem afetar as constantes de velocidade de polimerização da tioxantona.⁶⁸

Devido ao seu papel em reações fotoquímicas e fotobiológicas, o estado triplete de cetonas aromáticas continua recebendo atenção tanto pelo ponto de vista experimental como teórico. A polaridade do solvente exerce grande influência nas energias dos estados eletrônicos assim como as propriedades fotofísicas nos sistemas carbonílicos aromáticos.^{45,69} Entre esses compostos estão as tioxantonas, que são extensivamente estudadas pelo ponto de vista da mudança da polaridade do solvente.

As tioxantonas apresentam um dramático efeito na fluorescência e nos espectros de absorção triplete-triplete (TTA).

IV.3.1.1. Diferença entre solventes próticos e não-próticos

Os espectros de TTA da tioxantona nos solventes acetato de etila, acetonitrila, 2-propanol, etanol e metanol, encontram-se na Figura 48. A tioxantona foi preparada na concentração 10^{-4} M e a solução foi desoxigenada por 30 minutos.

(a) Acetato de Etila

(c) Metanol

(b) Acetonitrila

(d) Etanol

(e) 2-Propanol

Figura 48: Espectros de transiente da tioxantona 2,3 μ s após o pulso de laser nos solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.

Observa-se o aparecimento de três bandas, uma na região de 300 nm, outra na região de 400 nm e uma terceira na região de 600 nm. A de 400 nm é atribuída ao à formação do radical cetila . Inicialmente, será discutido o transiente da TX que se encontra na região de 600 nm.

Pela Figura 49, que contém o máximo de absorção na região de 600 nm, pode-se observar melhor o deslocamento da banda com o aumento da polaridade do solvente.

Figura 49: Espectros de TTA da TX na região de 600 nm para os diferentes solventes estudados.

Pode-se construir um gráfico do máximo de absorção do triplete na região de 600 nm em número de onda em função do parâmetro de polaridade do solvente ($E_T(30)$).⁷⁰ A Figura 50 apresenta o resultado obtido. Os dados usados na construção dessa figura encontram-se na Tabela 13.

Figura 50: Máximos de absorção na região de 600 nm em função do parâmetro de polaridade $E_T(30)$.

Tabela 13: Dados usados na construção da Figura 50: solvente usado, $E_T(30)$, máximo de absorção na região de 600 nm e número de onda (ν).

Solvente	$E_T(30)$ (kcal $\times$ mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$ na região de 600 nm	ν (cm ⁻¹)
Acetato de Etila	38,1	630 nm	15.900
Acetonitrila	45,6	620 nm	16.100
2-Propanol	49,2	614 nm	16.300
Etanol	51,9	602 nm	16.600
Metanol	55,4	600 nm	16.700

Pode-se observar uma dependência linear na Figura 50.

Porém, parece ser mais prático comparar solvente prótico e aprótico que em termos de polaridade. Dessa forma, tem-se o seguinte esquema proposto para as transições ocorrendo para a TX, mostrado na Figura 51.

Figura 51: Esquema das energia dos estados da tioxantona em diferentes solventes.

A Tabela 14 apresenta os tempos de vida do tripleto (τ_T) no máximo de absorção do transiente, região de 600 nm.

Tabela 14: Tempos de vida do tripleto para o transiente da tioxantona.

Solvente	τ_T na região de 600 nm
Acetato de Etila	4,15 μ s
Acetonitrila	4,00 μ s
2-Propanol	6,78 μ s
Etanol	9,95 μ s
Metanol	19,78 μ s

IV.3.1.2. Avaliação da fluorescência nos diferentes solventes

A Figura 52 apresenta as emissões de fluorescência para cada solvente. As soluções de TX foram preparadas na concentração 10^{-4} M, e o comprimento de excitação escolhido foi o máximo de absorção da TX para cada solvente.

Figura 52: Emissão de fluorescência da TX nos diferentes solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.

Para melhor visualizar o efeito no solvente na fluorescência, apresenta-se na Figura 53 as emissões de fluorescência dos solventes estudados na mesma escala.

Figura 53: Emissão de fluorescência da TX nos diferentes solventes estudados.

Em alguns solventes, a TX poderia até mesmo não apresentar fluorescência. O que se observa na figura acima é que a fluorescência aumenta conforme aumenta a polaridade do solvente, bem como o fato do solvente ser hidroxílico. Esses dados são consistentes com o fato do estado $\pi\pi^*$ diminuir em energia e aumentar a distância para o estado $n\pi^*$, conforme ilustrado na Figura 51.^{71,72} Esse comportamento é também observado para moléculas como acridonas⁷³ e 3-metoxitiofeno⁷⁴.

IV.3.1.3. Avaliação da formação de radicais

É bem conhecido que na região de 600 nm encontra-se o tripleto da tioxantona. A absorção na região de 400 nm é atribuída à formação dos radicais cetila, e na região de 300 nm tem-se uma mistura do transiente e do radical.

As constantes de supressão da TX são de difícil determinação, justamente pela sobreposição do espectro de absorção do transiente da TX e da possibilidade de formação do ânion radical.⁷⁵

A formação do radical cetila ocorre a partir do estado excitado triplete de menor energia, pela abstração de hidrogênio do solvente pela tioxantona.⁷⁶

A Tabela 15 apresenta os tempos de vida (τ_T) para a formação do radical cetila.

Tabela 15: Velocidades (v) para a formação do radical cetila, na região de 400 nm.

Solvente	λ na região de 400 nm	v
Acetato de Etila	410 nm	$3,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
Acetonitrila	410 nm	$2,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
2-Propanol	420 nm	$3,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
Etanol	422 nm	$4,4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
Metanol	432 nm	$3,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

O que se observa acima são velocidades muito lentas para solventes que não possuem hidrogênio disponível para ser abstraído pela TX para formar o radical cetila.

IV.3.1.4. Efeito do substituinte das TXs

A Figura 54 a seguir apresenta os espectros dos transientes, em acetato de etila, de algumas tioxantonas substituídas.

(a) 0,92 μs após o pulso

(b) 2,3 μs após o pulso

(c) 2,32 μs após o pulso

(d) 0,52 μs após o pulso

(e) 2,32 μ s após o pulso

(f) 2,3 μ s após o pulso

(g) 2,32 μ s após o pulso

Figura 54: Espectros dos transientes para tioxantonas substituídas em acetato de etila: (a) 2-Hidroxi-TX, (b) 2-Metoxi-TX, (c) 2-Propoxi-TX, (d) 4-Propoxi-TX, (e) 2-Metil-TX, (f) 2-Benciloxi-TX, (g) 2-Cloro-TX.

Em seguida, obteve-se os espectros de transientes para algumas das tioxantonas substituídas acima em etanol. Os espectros encontram-se na Figura 55.

(a) 2,3 μ s após o pulso

(b) 2,6 μ s após o pulso

(c) 2,32 μ s após o pulso

(d) 2,6 μ s após o pulso

Figura 55: Espectros de transientes para tioxantonas substituídas em etanol:

(a) 2-Metoxi-TX, (b) 4-Propoxi-TX, (c) 2-Metil-TX, (d) 2-Cloro-TX.

Observando o máximo de absorção do transiente (região de 600 nm) de cada TX nos diferentes solventes, pode-se observar um deslocamento para menores comprimentos de onda quanto mais eletronegativo for o parâmetro de Hammett, que é o parâmetro referente ao efeito eletrônico que o substituinte causa em uma determinada molécula. Os parâmetros de Hammett encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros de Hammett para diferentes substituintes.

Substituinte	σ_{para}
OH	-0,37
OCH ₃	-0,27
OCH ₂ CH ₂ CH ₃	-0,21
CH ₃	-0,17
Cl	+0,23

A Tabela 17 apresenta os tempo de vida do radical formado na região de 400 nm para cada tioxantona nos solventes acetato de etila e etanol.

Tabela 17: Tempos de vida de formação do radical na região de 400 nm para cada tioxantona nos solventes acetato de etila e etanol.

Tioxantona	$\tau_{\text{formação radical}}$ Acetato de Etila	$\tau_{\text{formação radical}}$ Etanol
2-Hidroxi-TX	2,55 μs	-
2-Metoxi-TX	4,92 μs	2,49 μs
2-Propoxi-TX	3,60 μs	-
4-Propoxi-TX	0,58 μs	5,56 μs
2-Metil-TX	5,00 μs	2,23 μs
2-Benciloxi-TX	3,97 μs	-
2-Cloro-TX	7,64 μs	2,15 μs

Pode-se observar que os tempos de vida do radical em etanol são menores que em acetato de etila. Isso se deve ao fato que em etanol, pode haver abstração de hidrogênio pela tioxantona e conseqüentemente o tempo de vida do radical é curto.

IV.3.2. Correlação entre tempo de vida e formação de ligações de hidrogênio

Um fator importante que pode ser observado nos espectros de absorção triplete-triplete da tioxantona é a possibilidade de abstração de hidrogênio de alguns solventes. Pelo decaimento da TX em cada solvente no comprimento de onda 340 nm, pode ser observado esse fator. A Figura 56 apresenta os decaimentos em 340 nm da TX em diferentes solventes.

Figura 56: Decaimentos em 340 nm da TX em diferentes solventes: (a) acetato de etila, (b) acetonitrila, (c) metanol, (d) etanol, (e) 2-propanol.

Como pode ser observado na Figura 56 acima, os decaimentos da TX em acetato de etila, acetonitrila e metanol são apenas decaimentos. Nos solventes etanol e 2-propanol, a banda do transiente na região de 340 nm apresenta um crescimento inicial, seguido pelo decaimento. Obteve-se os seguintes resultados, apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Tempos de vida no comprimento de onda 340 nm, para a formação e decaimento da TX nos solventes etanol e 2-propanol.

Solvente	$\tau_{\text{formação}} (\mu\text{s})$	$\tau_{\text{decaimento}} (\mu\text{s})$
Etanol	4,00	22,10
2-Propanol	4,70	23,40

No início, o tempo de vida é atribuído ao decaimento do tripleto (retorno ao estado fundamental), que como pode ser observado possui um tempo de vida curto (4,00 μs em etanol e 4,70 μs em 2-propanol). Em seguida, tem-se um tempo de vida mais lento (22,10 μs em etanol e 23,40 μs em 2-propanol), que está relacionado com a abstração de hidrogênio pela TX, que pode ser visto com clareza nos espectros de absorção tripleto-triplete dos solventes etanol e 2-propanol (Figura 57). Isso se deve ao fato desses solventes

possuir um k_{abstr} (constante de abstração de hidrogênio) alto. Para os demais solventes, não se observa esse crescimento em 340 nm, pois em alguns casos, como em acetato de etila e acetonitrila, não é possível a abstração de hidrogênio, e no caso do metanol, o k_{abstr} é muito baixo.

Figura 57: Espectros do transiente da TX 2,3 μs após o pulso de laser em (a) etanol e (b) 2-propanol.

O tempo de vida referente á abstração de hidrogênio em 2-propanol é maior que em etanol, isso se deve ao fato do k_{abstr} do 2-propanol ser alto⁷⁷, mais alto que em etanol.

IV.3.3. Mecanismos

Como visto nos itens anteriores, apresentou-se os processos ocorrendo em 400 e 600 nm, bem como a abstração de hidrogênio em 340 nm. Pode-se observar ainda nos espectros de absorção triplete-triplete o retorno da molécula excitada para o estado fundamental. Esse processo pode ser observado na região de 375 nm. A Figura 58 apresenta as variações da absorvância do transiente da TX nos diferentes solventes na região de 375 nm.

Figura 58: Transiente da TX na região de 375 nm nos diferentes solventes: (a) acetato de etila em 370 nm, (b) acetonitrila em 375 nm, (c) metanol em 375 nm, (d) etanol em 375 nm, (e) 2-propanol em 375 nm.

Dessa forma, é proposto o seguinte mecanismo de reações⁷⁸ para explicar os espectros de absorção triplete-triplete da tioxantona nos diferentes solventes:

E, portanto, de forma esquemática e ilustrando o comprimento de onda em que cada evento ocorre, tem-se o mecanismo de reações ilustrado na Figura 59 a seguir.

Figura 59: Mecanismo das reações ocorrendo nos espectros de TTA da TX nos diferentes solventes.

A tioxantona excitada apresenta um transiente em 600 e 300 nm. Esse estado triplete pode tanto retornar para o estado fundamental, observado em 370 nm, como pode levar à formação de radicais cetila, em 400 nm. Esses radicais podem abstrair hidrogênio de alguns meios formando a espécie TX(H), que absorve em 340 nm.

V. CONCLUSÕES

V.1. Polimerização do monômero metacrilato de metila fotoiniciada por tioxantona-trietilamina em acetato de etila

A tioxantona mostrou-se eficiente na fotoiniciação do monômero MMA utilizando-se como co-iniciador trietilamina (TEA) na ausência de oxigênio. O processo de iniciação é bimolecular uma vez que a polimerização não ocorre na ausência do co-iniciador (TEA).

Também a velocidade de polimerização acompanhou o espectro de absorção do iniciador tioxantona e que independente do comprimento de onda e depende apenas da intensidade de luz absorvida.

O estado singlete da TX é suprimido pela TEA com uma constante de supressão (1k_q) de $1,53 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$. O singlete excitado pode sofrer desativação, supressão por amina ou ainda por cruzamento entre sistemas gerar o estado triplete.

A supressão do estado triplete da TX ocorre por um processo bimolecular, pois pode ocorrer a auto-supressão da TX e a supressão pela TEA com uma constante de supressão (3k_q) de $9,64 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

A partir desses resultados propôs-se um mecanismo para a polimerização fotoiniciada pelo sistema TX/TEA que mostrou que os radicais cetila formados pela abstração de um próton do solvente ou por transferência intramolecular é ineficiente na fotoiniciação. Portanto, os radicais que iniciam a polimerização do monômero MMA são os radicais formados a partir da TEA.

V.2. Polimerização do monômero MMA fotoiniciada por CQ, PPD, Lucirin e Irgacure

As polimerizações do monômero MMA fotoiniciadas por diferentes fotoiniciadores usados em resinas dentárias mostraram-se eficiente com o uso de um filtro de corte para $\lambda < 348 \text{ nm}$.

A maior constante de velocidade de polimerização encontrada foi para o fotoiniciador Irgacure, seguido pelo Lucirin, PPD e CQ.

O maior rendimento quântico de polimerização obtido foi para o Lucirin.

As diferenças na eficiência da polimerização foram atribuídas à formação dos radicais e a capacidade de gerar esses radicais pela absorção da luz incidente, pois eventos como desativação do estado excitado, supressão por espécies inativas ou pelo oxigênio, baixa afinidade dos radicais com o monômero afetam as velocidades de polimerização e conseqüentemente, o rendimento quântico de polimerização.

Por fim, mostrou-se que a PPD polimeriza por um processo unimolecular, pois as velocidades de polimerização encontrada na presença e ausência da amina EDB são as mesmas, $1,95 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$.

V.3. Espectros de absorção triplete-triplete da TX em diferentes solventes e efeito do substituinte

Os espectros de transientes da TX apresentaram três bandas distintas. Uma na região de 300 nm, outra na região de 400 nm, que é atribuída à formação do radical cetila e na região de 600 nm atribuído ao triplete da tioxantona.

Observou-se um efeito linear com o máximo de absorção do transiente em número de onda da TX com o parâmetro de polaridade do solvente ($E_T(30)$). Portanto, um aumento na polaridade do solvente produziu uma estabilização nos estados eletrônicos $\pi\pi^*$ e uma desestabilização nos estados de caráter $n\pi^*$.

Também a emissão da fluorescência aumentou conforme o aumento da polaridade do solvente, confirmando mais uma vez as inversões que ocorrem nos estados eletrônicos da TX.

Com relação ao substituinte na TX, observou-se um deslocamento do máximo do transiente para comprimentos de onda menores quanto mais eletronegativo for o parâmetro de Hammett do substituinte. E ainda, obteve-se que os tempos de vida do radical de TXs substituídas em etanol são menores que em acetato de etila devido à abstração de hidrogênio da TX.

A TX tem a capacidade de abstrair hidrogênio do solvente dependendo da disponibilidade do mesmo. Observou-se que essa abstração ocorre nos solventes 2-propanol e etanol por possuírem uma constante de abstração de hidrogênio (k_{abstr}) alto.

O mecanismo proposto para os eventos ocorrendo nos espectros de TTA da tioxantona mostrou que o transiente ocorre em 300 e 600 nm. Os radicais cetila são observados em 400 nm e a abstração de hidrogênio, formando a espécie TX(H) é deduzida do comportamento do transiente em 340 nm..

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Canevarolo Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, Artiber Editora Ltda, 2004.
- ² Odian, G. *Principles of Polymerization*. 4th edition, New York, McGraw-Hill Book Company, 2004.
- ³ Billmeyer Jr., F. W. *Textbook of Polymer Science*. 3rd edition, New York, Wiley-Interscience Publication, 1984.
- ⁴ Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, E-Papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- ⁵ Heimenz, P. C. *Polymer Chemistry, The Basic Concepts* Marcel Dekker Inc., New York, 1984.
- ⁶ Gehlen, M. H.; Buchviser, S. F.; Rodrigues, M. R.; Neumann, M. G., *Química Nova*, 21(6), 794, **1998**.
- ⁷ Peutzfeldt, A., *European Journal of Oral Science*, 105, 97, **1997**.
- ⁸ Berchtold, K. A.; Lovell, L. G.; Nie, J.; Hacıoglu, B.; Bowman, C. N., *Polymer*, 42, 4925, **2001**.
- ⁹ Gruber, H. F. *Prog. Polymer Science*, 17, 953, **1992**.
- ¹⁰ Monroe, B. M.; Weed, G. C.; *Chem. Rev.*, 93(1), 435, **1993**.

-
- ¹¹ Bianco, G. *Polimerização e Copolimerização Térmica e Fotoquímica da N-Vinil-2-Pirrolidona com Ácido Metacrílico*, Tese de doutorado, IQSC, São Carlos, 2001.]
- ¹² Fouassier, J. P. *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring, Fundamentals and Applications*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1995.
- ¹³ Roberts, R.; Ouellette, R. P.; Muradaz, M. M.; Cozzens, R. F.; Cheremisinoff, P. N. *Applications of Photochemistry*, Technomic Publishing Co., Pensylvania, 1984.
- ¹⁴ Machado, A. E. H., *Química Nova*, 23 (2), 237, **2000**.
- ¹⁵ Fano, V.; Ortalli, I.; Pizzi, S.; Bonanini, M., *Biomaterials*, 18, 467, **1997**.
- ¹⁶ Watts, D. C.; Hindi, A. Al, *Dental Materials*, 15, 39, **1999**.
- ¹⁷ Cook, W. D. *Polymer* 33(3), 600, **1992**.
- ¹⁸ Asmussen, E.; Peutzfeld, A. *Acta Odontol Scand* 50, **1992**.
- ¹⁹ Park, Y. J.; Chae, K. H.; Rawls, H. R. *Dental Materials* 15, 120, **1999**.
- ²⁰ Cook, W. D.; Forrest, M.; Goodwin, A A *Dental Materials* 15, 447. **1999**.
- ²¹ Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N. S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 103, **2003**.
- ²² Allen, N. S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 100, 101, **1996**.
- ²³ Arsu, N.; Aydin, M., *Die Angewandte Makromolekulare Chimie*, 266, 70, **1999**.

²⁴Stansbury, J. W., *Journal of Esthetic Dentistry*, 12(6), 300, **2000**.

²⁵Sun, G. J.; Chae, K. H., *Polymer*, 41, 6205, **2000**.

²⁶Correa, I. C. *Análise do Grau de Conversão de uma Resina Experimental Fotopolimerizável: Um Estudo Espectrofotométrico em Função de Diferentes Fotoiniciadores e Fontes de Luz*, Tese de Doutorado, Faculdade de Odontologia, USP, São Paulo, 2003.

²⁷Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Ferreira, G. C.; Correa, I. C., *Dental Materials*, *in press*, 2005.

²⁸Neumann, M. G.; Gehlen, M. H.; Encinas, M. V.; Allen, N. S.; Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 93(8), 1517, **1997**.

²⁹Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N.S.; Rufs, A M.; Bueno, C.; Encinas, M. V., *Polymer*, 43, 4591, **2002**.

³⁰Corrales, T.; Catalina, F.; Allen, N. S.; Peinado, C., *Journaol of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 169,95, **2005**.

³¹Encinas, M. V.; Rufs, A. M.; Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Schmith, K.; Neumann, M. G.; Allen, N. S., *Polymer*, 43,3909, **2002**.

³²Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; Neumann, M. G.; Allen, N. S.; Rufs, A M.; Encinas, M. V., *Polymer*, 41, 9103, **2000**.

³³Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W. A., *Eur. Polym. Journal* 22(11), 871, **1986**.

³⁴Jiang, X.; Yin, J., *Polymer*, 45, 5057, **2004**.

-
- ³⁵Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, A., *Eur. Polym. J.*, 22(5), 347, **1986**.
- ³⁶Pilling, M. J.; Seakins, P. W. *Reactions Kinetics*, Oxford, New York, 1995.
- ³⁷Suppan, P. *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- ³⁸Allen, N. S. *Developments in Polymer Photochemistry*, v.3, Applied Science Publishers Ltd., London and New Jersey, 1982.
- ³⁹Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1984.
- ⁴⁰Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Fundamentals of Photochemistry* Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1978.
- ⁴¹Bensasson, R. V.; Land, E. J.; Truscott, T. G. *Flash Photolysis and Pulse radiolysis – Contributions to the Chemistry of Biology and Medicine*, 1st edition, Pergamon Press, Oxford, 1983.
- ⁴²Gessner, F. *Efeitos de Entropia na Transferência reversível de Energia entre Estados tripletes Excitados de Moléculas Orgânicas*, Tese de Doutorado, IQSC – São Carlos, 1986.
- ⁴³Rabek, J. F. *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, part 2, John Wiley and Sons Ltd., New York, 1982.
- ⁴⁴Baltrop, J. A; Coyle, J. D. *Principles of Photochemistry*, John Wiley and Sons Ltd., New York, 1978.
- ⁴⁵Ley, C.; Savary, F. M.; Fouassier, J. P.; Jacques, P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137, 87 **2000**.

-
- ⁴⁶Cavaleri, J. J.; Prater, K.; Bownman, R. M., *Chemical Physics Letters* 259, 495, **1996**.
- ⁴⁷Savary, F. M.; Jacques, C. L.; Wieder, F.; Fouassier, J. P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 126, 7, **2000**.
- ⁴⁸Allonas, X.; Ley, C.; Bibaut, C.; Jacques, P.; Fouassier, J. P., *Chemical Physics Letters*, 322, 483, **2000**.
- ⁴⁹Dalton, J. C.; Montgomery, F. C., *Journal of American Chemical Society*, 96:19, 6230, **1974**.
- ⁵⁰Ley, C.; Savary, F. M.; Jacques, P.; Fouassier, J. P., *Chemical Physics*, 255, 335, **2000**.
- ⁵¹Cerminaro, J. P. *Polimerização de Metil Metacrilato Fotoiniciado por Pironina Y*, Dissertação de Mestrado, IQSC, São Carlos, 2005.
- ⁵²Rubens, L. C.; Skochdopole, R. E., *Journal of Applied Polym. Sci.* 9, 1487, **1965**.
- ⁵³Neumann, M. G.; Schmitt, C. C.; Goi, B. E., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 174, 239, **2005**.
- ⁵⁴Previtali, C. M.; Bertolotti, S. G.; Neumann, M. G.; Pastre, I. A.; Rufs, A. M.; Encinas, M. V., *Macromolecules*, 27, 7454, **1994**.
- ⁵⁵Jiang, X.; Xu, H.; Yin, Yie, *Polymer*, 45, 133, **2004**.
- ⁵⁶Jiang, X.; Yin, Jie, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2395, **2004**.
- ⁵⁷Costela, A.; Moreno, I. G.; Dabrio, J.; Sastre, R., *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 3787, **1997**.

-
- ⁵⁸ Morita, H.; Mori, S.; Sakaguchi, Y.; Hayashi, H., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 59, 29, **1991**.
- ⁵⁹ Valderas, C.; Bertolotti, S.; Previtali, C. M.; Encinas, M. V., *Journal of Polymer Science: Part: A Polymer Chemistry*, 40, 2888, **2002**.
- ⁶⁰ Yip, R. W.; Szabo, A. G.; Tolg, P. K., *Journal of America Chemical Socety*, 95 (13), 4472, **1973**.
- ⁶¹ DeBoer, C. D.; Schlessinger, R. H., *Journal of American Chemical Society*, 94 (2), 655, **1972**.
- ⁶² Yates, S. F.; Schuster, G. B., *J. Org. Chem.*, 49, 3349, **1984**.
- ⁶³ Amirzadeh, G.; Schnabel, W., *Makromol. Chem.*, 182, 2821, **1981**.
- ⁶⁴ Catalina, F.; Peinado, C.; Mateo, J. L.; Bosch, P.; Allen, N. S., *Eur. Polym. J.*, 28 (12), 1533, **1992**.
- ⁶⁵ Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W. A., *Journal of Photochemistry*, 36, 99, **1987**.
- ⁶⁶ Catalina, F.; Tercero, J. M.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J. L., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 50, 249, **1989**.
- ⁶⁷ Bedouch, M. B. *Polimerização Fotoiniciada de Metacrilato de Metila Utilizando Sistemas Fotoiniciadores Aplicados à Odontologia*, , Dissertação de Mestrado, EESC-IFSC-IQSC, USP, São Carlos, 2004.
- ⁶⁸ Encinas, M. V.; Lissi, E. A.; Martinez, C., *Eur. Polym. J.*, 32 (9), 1151, **1996**.

-
- ⁶⁹ Lai, T. I.; Lim, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1134, **1985**.
- ⁷⁰ Burget, D.; Jacques, P., *Chemical Physics Letters*, 291, 207, **1998**.
- ⁷¹ Allen, N. S.; Salleh, N. G.; Edge, M.; Corrales, T.; Shaah, M.; Catalina, F.; Green, A., *Journal of Photochemical and Photobiology, A: Chemistry*, 103, 185, **1997**.
- ⁷² Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N. S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 67, 255, **1992**.
- ⁷³ Bouzyk, A.; Józwiak, L.; Kolendo, A. Yu; Blazejowski, J., *Spectrochimica Acta, Part A*, 59, 543, **2003**.
- ⁷⁴ Fall, M.; Aaron, J. J.; Dieng, M. M.; Párkányi, C., *Polymer*, 41, 4047, **2000**.
- ⁷⁵ Loughnot, D. J.; Turck, C.; Fouassier, J. P., *Macromolecules*, 22, 108, **1989**.
- ⁷⁶ Allen, N. S.; Edge, M.; Sideridou, I.; Catalina, F.; Correlales, T.; Peinado, C.; Green, W. A.; Timms A., *Polymer*, 34 (1), 21, **1993**.
- ⁷⁷ Scaiano, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7747, **1980**.
- ⁷⁸ Ferreira, G. C.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G., *Spectroscopy Letters*, submetido, **2005**.