

## Estudo comparativo da decomposição térmica de monômeros e de oligômero para uso em fotopolimerização de lentes oftálmicas

M. E. D. Altidis<sup>1</sup>, C. R. S. Morais<sup>1</sup>, S. A. Morais<sup>2</sup>, S. A. S. Dantas<sup>3\*</sup>, M. A. F. Souza<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, CEP 58109-900, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, CEP 58429-900, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>3</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Elétrica, Universidade Federal de Campina Grande, CEP 58109-900, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>4</sup>Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, CEP 58109 – 970, João Pessoa, PB, Brasil

(Recebido em 01/04/2009; revisado em 03/05/2009; aceito em 20/07/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

### Resumo:

A fotopolimerização de monômeros tem recebido especial atenção no desenvolvimento de novos materiais para fins oftalmológicos, sob os pontos de vista industrial, tecnológico e científico, substituindo processos convencionais que utilizam os peróxidos orgânicos como termo-iniciadores para a polimerização. Estes processos apresentam longos ciclos de cura (cerca de 20 horas), enquanto que a polimerização através dos processos de fotopolimerização atinge uma cura mais rápida (cerca de 7 minutos), representando redução no tempo de processo e economia de energia. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento térmico dos monômeros para uso oftálmico, através da utilização da termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia no infravermelho (IR).

**Palavras-chave:** análises térmicas; monômeros; fotopolimerização

---

### Abstract:

The monomers photopolymerization has been receiving special attention in the development of new materials to ophthalmologic purposes considering industrial, technological and scientific aspects, in substitution of the conventional processes which use organic peroxides as thermoinitiators to the polymerization. These processes present large cure cycles (around 20 hours), while the polymerization through the photoinitiation processes reaches a faster cure (around 7 minutes) representing economies of time and energy. The aim of this work is to evaluate the thermal behavior of monomers for ophthalmic uses, through thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (IR).

**Keywords:** thermal analysis; monomers; photopolymerization

---

\* E-mail: [acacio\\_eletrica@yahoo.com.br](mailto:acacio_eletrica@yahoo.com.br) (S.A.S.Dantas)

## 1. Introdução

A busca por materiais que apresentem propriedades ópticas e mecânicas adequadas ao uso em produtos oftálmicos, tem crescido e despertado o interesse de pesquisadores sobre o tema. Produtos que possam ser obtidos de forma rápida, de fácil processamento e baixo custo, tem sido objeto de estudo de muitos cientistas [1].

Na indústria de dispositivos ópticos, o vidro, material tradicional, tem sido progressivamente substituído pelos materiais poliméricos por ter estes últimos melhores propriedades ópticas e mecânicas, menor custo de produção, e oferecer maior conforto e segurança [2 -3].

No processo convencional de processamento dos materiais poliméricos (cura térmica), utilizam-se termoiniciadores para a polimerização dos monômeros. Devido à natureza altamente exotérmica da reação de polimerização, esse processo deve ser conduzido em baixas temperaturas e ocorrem lentamente para se evitar defeitos, especialmente no caso de se produzir lentes mais espessas [4]. Os longos ciclos necessários para se evitar defeitos nas lentes são inconvenientes deste tipo de iniciação. Por esse motivo, a geração de radicais através de um processo que não necessite de calor, como a fotoiniciação com ultravioleta, torna-se uma alternativa atraente. Além disso, a fotoiniciação leva vantagem em relação às outras técnicas de polimerização, por apresentar-se como um processo econômico e ecologicamente viável [5 -6].

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a caracterização térmica e espectroscópica de monômeros usados em composições de mesclas para uso em lentes oftálmicas.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais

Para realização da pesquisa foram utilizadas quatro amostras comerciais, sendo três monômeros líquidos, denominados de RSR9, RSR5, RRAV e um oligômero líquido denominado de RCN1. As amostras foram provenientes de indústrias como SARTOMER, CIBA e CHEMTURA, e adquiridas da BANDEIRANTE BRAZMO.

### 2.2. Métodos

Com objetivo de estudar as propriedades térmicas e espectroscópicas dos monômeros e oligômero foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR).

#### 2.2.1. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960 - Simultaneous DSC/TGA/DTA (Figura 1), com uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $600^{\circ}\text{C}$ . Utilizou-se uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $110\text{ mL min}^{-1}$ , em cadinho de alumina. A quantidade de massa utilizada foi em torno de  $8,0\pm 1,5\text{mg}$ .



Figura 1 - Termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960

#### 2.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas calorimétricas foram obtidas nas condições de atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $110\text{ mL min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura entre a ambiente até  $500^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A quantidade de massa utilizada foi em torno de  $3,5\pm 0,5\text{ mg}$ , em um sistema, marca TA Instruments, modelo DSC-2920-Modulated.

### 2.2.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos monômeros e do oligômero



Figura 2 - Espectrofotômetro marca BOMEM, modelo MB-102

foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo, utilizando um espectrofotômetro marca BOMEM, modelo MB-102 (Figura 2) na região compreendida entre 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1 Comportamento térmico

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam as sobreposições das curvas TG/DTG/DSC dos monômeros e do oligômero analisados.

A Tabela 1 apresenta as etapas de decomposição, faixas de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), temperatura de pico ( $^{\circ}\text{C}$ ) e perda de massa para os monômeros e oligômeros estudados.

Pode-se observar que os monômeros e o oligômero apresentaram baixa estabilidade térmica, com decomposição em 2 e 3 etapas. A amostra RCN1 apresentou a menor temperatura inicial de decomposição em torno de 34 $^{\circ}\text{C}$  e o RRAV a maior, em torno de 53 $^{\circ}\text{C}$ .

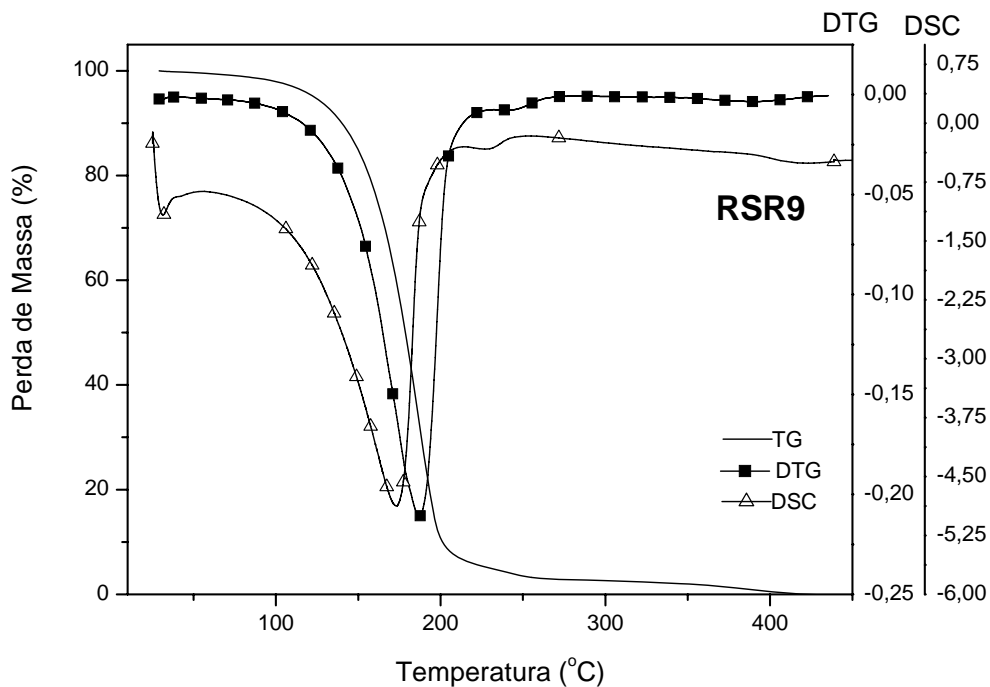


Figura 3 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero RSR9, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio

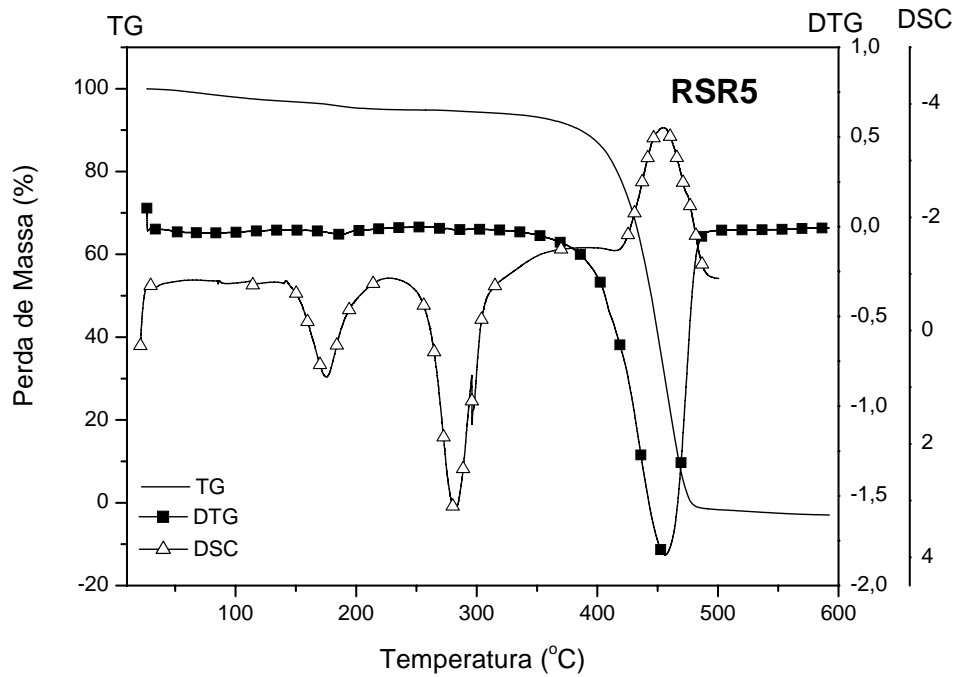


Figura 4 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero RSR5, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio

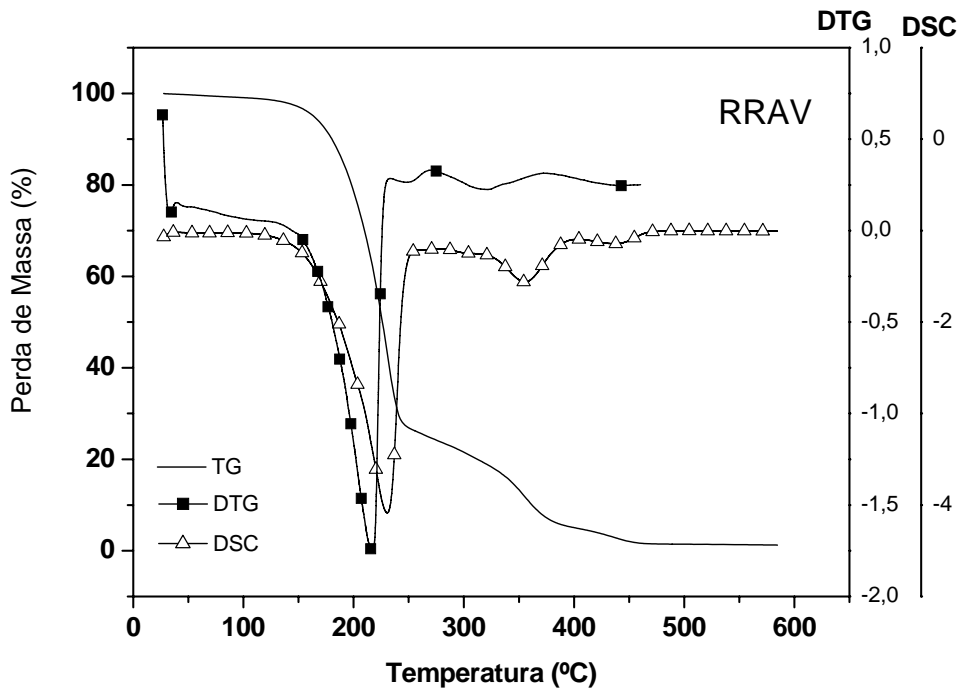
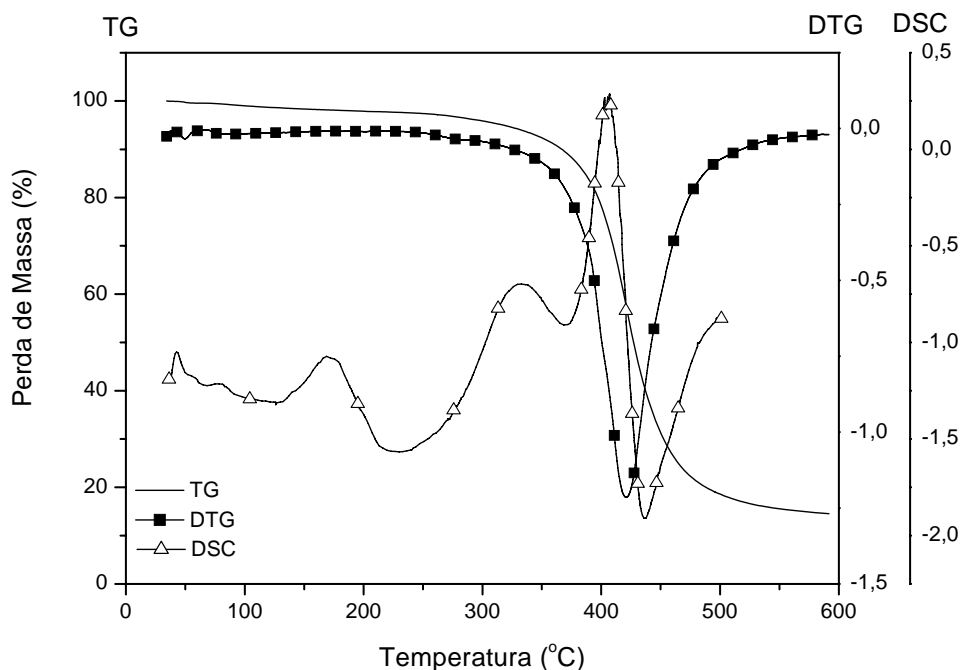


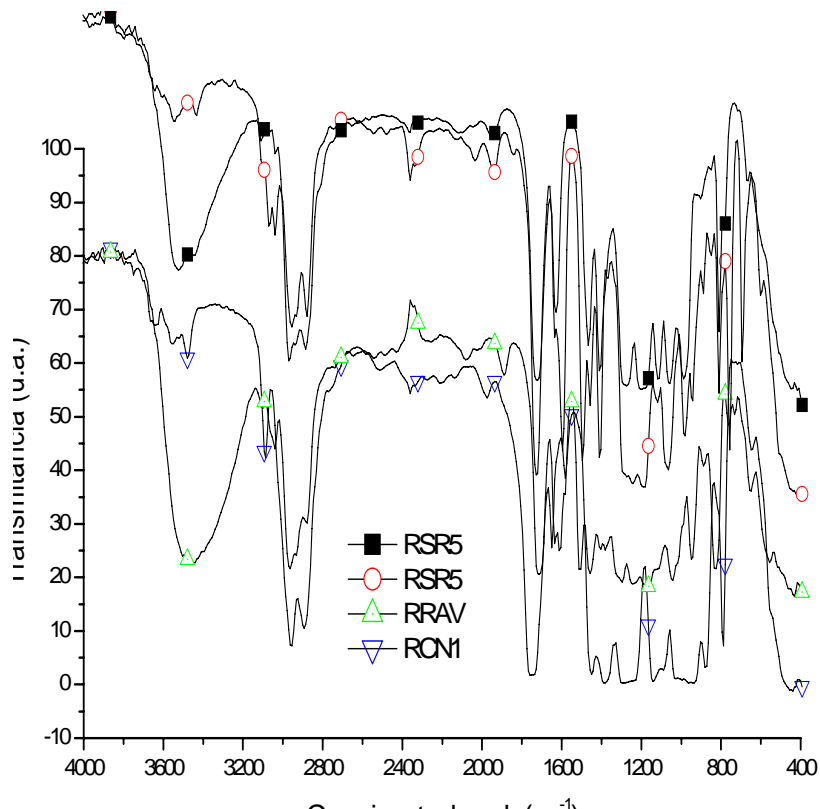
Figura 5 - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero RRAV, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio



**Figura 6** - Sobreposição das curvas TG/DTG/DSC do monômero RCN1, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio.

**Tabela 1** - Dados da decomposição térmica dos monômeros e do oligômero a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de nitrogênio

Amostras de monômeros	Etapas de decomposição	Faixas de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de pico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Perda de massa	
				%	mg
<b>RSR9</b>	1	39 - 295	187	97,0	9,50
	2	295 - 427	389	2,7	0,30
<b>RSR5</b>	1	45 - 146	81	2,8	0,30
	2	146 - 264	186	2,0	0,20
	3	264 - 569	457	97,6	9,60
<b>RAV</b>	1	53 - 282	230	76,2	7,30
	2	282 - 405	356	18,6	1,80
	3	405 - 487	440	3,4	0,30
<b>RCN1</b>	1	34 - 94	50	0,5	0,03
	2	94 - 591	421	84,6	5,80



**Figura 7** - Espectro de infravermelho das amostras, obtidos em pastilha de KBr.

Verificou-se ainda que todas as amostras estudadas apresentaram perdas de massa entre 200°C e 600°C, que é característico de compostos orgânicos de cadeia complexa e de elevado peso molecular.

Analisando o perfil calorimétrico das amostras (Figuras 3 a 6), observou-se que o monômero RRS9 apresentou três eventos endotérmicos referente à decomposição do material em 175°C, 230°C e 400°C, respectivamente, podendo ser comprovado pela curva de TG. O monômero RRS5 apresentou dois eventos exotérmicos em 175°C e 282°C, característicos da volatilização da amostra, no segundo momento se observou um evento endotérmico referente à decomposição do material com máximo em 456°C. O monômero RRAV possui um evento endotérmico com máximo em 220°C referente à decomposição e duas pequenas bandas endotérmicas em torno de 240°C e em 325°C, que também é atribuída à decomposição do material. Já o oligômero RCN1 apresentou três eventos endotérmicos em 123°C, 230°C e 436°C e dois eventos exotérmicos 333°C e 410°C referente à decomposição do material.

### 3.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

A Figura 7 apresenta a sobreposição dos espectros dos monômeros e oligômero obtidos em pastilhas de KBr, compreendida entre 4000 e 400 $\text{cm}^{-1}$ .

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificação dos grupos funcionais pertencentes às estruturas dos monômeros e do oligômero.

Os espectros da amostra RSR9 e RCN1 apresentaram uma banda de deformação axial de C-H aromáticos em 3043  $\text{cm}^{-1}$ , demonstrando a presença de anel aromático na estrutura deles, confirmado também pela presença de bandas de deformação da ligação C=C do anel em 1596 e 1498  $\text{cm}^{-1}$ , as bandas observadas em 2952 e 2875  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação axial do C-H do grupo metila. As bandas observadas em 1722 e 1239  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, e a parte alifática da estrutura do composto. Estiramentos simétricos do grupamento C-O-C foram observados em 1064  $\text{cm}^{-1}$ . Deformações fora do plano para os grupamentos C-H e C=C foram encontrados em 757 e 694  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Todas as

amostras apresentaram uma banda larga em torno 3450 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao grupo OH, confirmando que pode ser decorrente das

ligações dentro da cadeia dos monômeros e oligômero, como também pela presença de pontes de hidrogênio com átomo do oxigênio.

**Tabela 2** - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de monômeros e oligômero, compreendidas entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

Atribuições ν(cm <sup>-1</sup> )	RRS9	RSR5	RCN1	RRAV
ν(OH)	---	3519(F)	3462(F)	---
ν <sub>daa</sub> (CH)	3043(f)	---	3035(f)	---
ν <sub>dam</sub> (CH)	2952(m)	2966(F)	2966(F)	2852(F)
ν(C=O)	1722(F)	1729(F)	1715(F)	1750(F)
ν <sub>dal</sub> (C=C)	1596(F)	1630(m)	1609(f)	1449(F)
ν <sub>ass</sub> (COC)	1239(F)	1275(F)	1240(f)	---
ν <sub>sin</sub> (COC)	1064(F)	1058(F)	1044(m)	1142(f)
ν <sub>fp</sub> (CH)	757(F)	806(F)	827(F)	778(F)
ν <sub>fpl</sub> (C=C)	694(m)	---	643(f)	---

daa=deformação axial de aromático; dam=deformação axial de metila; dal=deformação axial das ligações; ass= deformação axial assimétrica; sin=deformação axial simétrica; fp=deformação angular fora de plano; fpl=deformação angular fora do plano das ligações; f=banda fraca; m=banda média; F=banda forte

As amostras RSR5 e RRAV por serem estruturalmente cadeias alifáticas apresentaram bandas de estiramento de C-H de metila em torno de 2966 cm<sup>-1</sup>. As bandas observadas em 1740 e 1327 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às bandas de deformação de C=O e C-O, respectivamente. A presença de deformações assimétricas foram encontradas em torno de 1539 cm<sup>-1</sup> relacionada à interação do tipo C=C, nas duas amostras. Estas últimas vibrações podem ser atribuídas a carbonos periféricos da cadeia devido a sua variação em relação a picos característicos desses grupos.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos das análises térmicas demonstram que os monômeros e o oligômero têm estabilidade térmica baixa, podendo-se sugerir a seguinte ordem decrescente de estabilidade: RRAV > RSR5 > RSR9 > RCN1. No comportamento calorimétrico das amostras foi observado a predominância de eventos endotérmicos, referente a processos de volatilização e decomposição. Os espectros de infravermelho dos monômeros e do oligômero

estudados apresentaram bandas características de grupos funcionais como éter, metila e carbonila, na estrutura dos mesmos.

#### Agradecimentos

Agradecemos a realização deste trabalho ao SENAI, CAPES, UAEMa da UFCG e UFPB.

#### Referências

- [1] Fregolente, P. B. L. Estudo da fotopolimerização de monômeros monofuncionais e multifuncionais para produção e recobrimento de lentes oftálmicas. Dissertação de Mestrado UNICAMP. Campinas - SP. 2006.
- [2] Leon, R. H. Desenvolvimento e estudo cinético de sistemas poliméricos para utilização na indústria de dispositivos ópticos. 97p. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas – SP. 2002.
- [3] Trochmann J. L. L. Uso de modelos de predição para índice de refração, temperatura de transição vítrea, comprimento e densidade de reticulação em copolímeros fotocuráveis, Dissertação de

- Mestrado, UNICAMP, Campinas – SP. 2000.
- [4] Brogna, F. M. S.; Ravagnani, S. P. Modelagem e Simulação da Polimerização Termo e Foto-Iniciada de Resinas Di-Carbonato Di-Alila do Etileno Glicol para a Produção de Lentes Oftálmicas. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, São Carlos, BR, v.12, n. 4, p. 265-272, 2002.
- [5] Lecamp, L.; Youssef, B.; Bunel, C.; Lebaudy, P.; Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer polymerization of a dimethacrylate oligomer Part 3. Postpolymerization study. *Polymer*, Mont Saint Aignan Cedex, France, v. 40, p. 6313 – 6320, 1999.
- [6] Rodrigues M. R.; Neumann, M.G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. *Polímeros: Ciências e Tecnologia*, vol.13, no4, p, 276-286, 2003