



MONITORAMENTO DA CINÉTICA DE REAÇÃO EM RESINAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS PELA TÉCNICA FOTOACÚSTICA

W. L. B. Melo¹

(1) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-790, São Carlos, SP,
washington.melo@embrapa.br

Resumo: Aplicou-se a técnica fotoacústica para monitorar o processo de polimerização de resinas fotossensíveis. Quatro resinas comerciais de diferentes fabricantes, ApH, Z100, Fill Magic e Charisma, foram analisadas com relação aos tempos de polimerização, na região do visível de 460 a 480 nm. Uma modelagem física para o fenômeno foi proposta onde se definiu uma relação de tempos de geração, t_1 , e de estabilização, t_2 , durante o processo de cura. Observou-se que algumas resinas requerem mais potência luminosa para se polimerizarem do que outras. A soma dos tempos t_1 e t_2 para cada amostra são aproximadamente iguais àqueles valores indicados pelos fabricantes dos produtos.

Palavras-chave: fotoacústica, polímeros, resinas, fotopolimerização, cinéticas.

MONITORING OF THE REACTION KINETICS IN PHOTOPOLYMERIZABLE RESINS BY PHOTO-ACOUSTIC TECHNIQUE

Abstract: The photoacoustic technique was applied for monitoring the photosensible resins polymerization process. Four commercial resins, ApH, Z100, Fill Magic and Charisma, were analysed with respect to the polymerization times in visible range, 460 to 480 nm. A physic method was proposed for the phenomenon in which one defines the terms, generation time, t_1 , and settling time, t_2 , during the curing process. It was observed that some resins require higher light intensity than others for polymerization. The sum of the times, t_1 and t_2 , for each sample is approximately to that indicated by the product manufacturer.

Keywords: photoacoustic, polymer, resins, photopolymerization, kinetics.

1. Introdução

A técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS) é baseada no efeito fotoacústico que ocorre quando uma amostra absorve a luz modulada e a converte em calor. Este calor aquece o gás na superfície da amostra, gerando uma onda de pressão detectada por um microfone dentro da câmara fotoacústica (ROSENCWAIG, A. et al. 1976, MELO, W. L. B. et al., 1995; LEITE, N. F. et al., 1987).

Dentre os processos de polimerização, a fotopolimerização pode ser controlada com precisão quando a geração de radicais estiver sob controle da intensidade da luz. Luz de curto comprimento de onda pode iniciar a polimerização diretamente, mas costumeiramente se usa um iniciador fotoquímico que se decompõe em radicais livres (BILLMEYER JUNIOR, F. W., 1984; RUBBI, E. et al. 1993). Neste trabalho, usa-se a técnica fotoacústica (PA) para monitorar a cinética de reação de quatro resinas fotopolimerizáveis comerciais usadas em tratamentos dentários. Pretende-se determinar os diferentes tempos de cura sob iluminação e a maneira de como estas resinas respondem durante o processo.

2. Materiais e Métodos

As resinas usadas neste trabalho foram: i) resina ApH(Dentsply), composta por (Bis-GMA)-bisfenol-glicildimetacrilato, uretano modificado, boro silicato de alumínio e bário silanizados, sílica pirolítica silanizada, canforquinona, n-metil dietanolamina, hidroxitolueno butilato, corantes minerais; ii) resina Z100(3M) composta por (Bis-GMA), (TEGMA) - trietileno glicoldimetacrilato e Zircônia/Sílica. Tamanho de partículas <4,5 micrômetros, carga de Zircônia/Sílica, representa 71% em volume; iii) resina Fill Magic(Vigodent) composta por BisGMA, BisSEMA, TEGMA, sílica pirogênica silanizada, silicato de bário e alumínio. Partículas finas com tamanho médio de 0,5 micrômetros, representa 78% em peso; iv) resina Charisma(Kulzer) composta por isopropilideno-bis-[2(3)-hidroxi-3(2)-(4-fenoxi)propilmetacrilato]; 3,6-dioxaoctametildimetacrilato; vidro de silicato de bário e alumínio (0,02-2 μ m), dióxido de silício (0,02-0,07 μ m) silanizado com (3-metacrililoxipropil)-trimetoxisilano, contém 60% em volume de carga inorgânica.

Usou-se o espectrômetro PA do Laboratório de Fototérmica da Embrapa Instrumentação (LabFEI) para as medições. A Figura 1A mostra um esboço do espectrômetro PA, constituído de: fonte de luz Xenônio de 150 W (ORIEL); monocromador de 1/8m (ORIEL); obturador; modulador mecânico ou *chopper* (ORIEL); lentes e espelho; amplificador *Lock-in* RS530 (Stanford Research); computador compatível IBM com um programa de controle e de aquisição de dados desenvolvido no LabFEI; a câmara fotoacústica (ver Figura 1B). As condições de medição foram: fendas do monocromador de 3mm; frequência de modulação da luz de 10Hz; espessura da amostra de 1,5mm; constante de tempo do *lock-in* em 100 ms; constante de tempo do programa de aquisição de dados em 300 ms; comprimentos de onda de luz de 460 a 480 nm. Após a primeira medição, uma outra era logo realizada para dar melhor visibilidade ao processo.

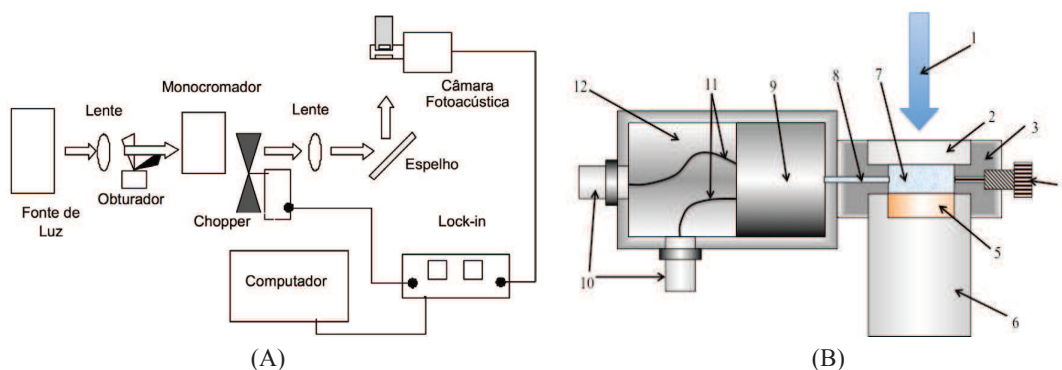


Figura 1. (A) Esquema em bloco do espectrômetro fototérmico da Embrapa Instrumentação. Fonte de luz; obturador; monocromador; modulador mecânico de luz ou *chopper*; lentes e espelho; câmara PA; amplificador *Lock-in*; computador. (B) - Detalhe da câmara PA. (1) Feixe de Luz, (2) Janela transparente de vidro BK7, (3) Corpo da câmara feita em alumínio, (4) Válvula de descompressão, (5) Amostra, (6) Suporte de amostra, (7) Ar, (8) Duto de ar, (9) Microfone, (10) Conectores BNC para alimentação e saída do sinal elétrico, (11) fios elétricos, (12) alojamento do microfone.

3. Resultados e Discussão

3.1. Modelo para cinética de reação fotoacústica de resinas fotopolimerizáveis

No método PA desenvolvido para esta cinética de reação, considerou-se dois fenômenos ocorrendo em momentos distintos: 1) ao iluminar a amostra, que o sinal PA decaiu a um valor mínimo. Chamou-se a este efeito de tempo de geração, t_1 , onde a energia luminosa é usada para a formação de radicais; 2) após este sinal PA mínimo ser atingido, este torna a crescer tendendo a estabilização, isto, denominou-se de o tempo de estabilização, t_2 , onde os novos compostos formados absorvem energia da luz e a converte em calor, contribuindo para o sinal PA. De acordo com a teoria fotoacústica para sólidos (ROSENCWAIG, A. et al. 1976), uma substância opaca, porém termicamente espessa, o sinal PA dependerá diretamente do coeficiente de absorção de luz, β , e do comprimento de difusão térmica da amostra, μ . Considerando que μ seja constante, já que a frequência de modulação é constante e que a difusividade não varie significativamente, então, a variação do sinal PA no tempo dependerá de $\beta(t)$. No momento 1, o coeficiente de absorção, β_1 , depende da concentração do componente fotoreativo ou iniciador fotoquímico, então, tem-se que:

$$\beta_1(t) = \beta_0 e^{-t/t_1} \quad (1)$$

Também, o sinal PA é sensível a este decaimento. No momento 2, a concentração do novo composto formado depende da probabilidade da formação da ligação química, logo, a quantidade de novas moléculas formadas é dada por:

$$\Delta p(t) = (p_0 - p(t)) = p_0(1 - e^{-t/t_2}) \quad (2)$$

O coeficiente de absorção, $\beta_2(t)$ desta amostra cresce, e o sinal PA acompanha esse crescimento. Portanto, $\beta_2(t)$ será dado por:

$$\beta_2(t) = \beta_2(1 - e^{-t/t_2}) \quad (3)$$

Desta forma, tem-se que a amplitude do sinal fotoacústico será proporcional a:

$$A(t) = (A_1 e^{-t/t_1} + A_2(1 - e^{-t/t_2})) \quad (4)$$

Neste modelo não se levou em consideração a energia exotérmica que pode ocorrer durante o processo de polimerização. Esta contribuição poderá influenciar no sinal PA já que ocorre como função do tempo de formação do compósito.

3.2. Aplicação do modelo aos dados experimentais

Ajustando a equação 4 aos dados experimentais foram encontrados os tempos parciais t_1 e t_2 , como constantes de tempos das reações. Os resultados dos ajustes estão nas legendas internas às Figuras 2A a 2D. As curvas experimentais foram normalizadas pelos pesos de cada amostra com a finalidade de compensar diferenças de volumes. A Figura 2A mostra a curva de cinética PA obtida da resina ApH. As cinéticas PA em 470nm e 480nm deram os mesmos comportamentos. As constantes de tempo foram praticamente as mesmas. A soma das duas constantes de tempo, t_1 e t_2 , resulta no valor em torno de 20s, que coincide com o dado do fabricante. A Figura 2B mostra a curva para a resina Z100. Seu comportamento é mais pronunciado do que a anterior, indicando uma eficiência maior na utilização da energia luminosa. Obteve-se curvas semelhantes com iluminação em 470 e 480 nm. A soma de t_1 e t_2 é cerca de 38 segundos, enquanto o fabricante informa o tempo de cura de 40 segundos. A Figura 2C mostra a cinética PA da amostra Fill Magic, obtido no comprimento de onda de 460 nm. Observou-se perturbações no sinal PA ocorridas nas medições em 470nm e diminuíam com o passar do tempo. Acredita-se que estas perturbações sejam causadas por geração gasosa e liberada no interior da câmara PA após alguns segundos do início do processo de cura. A soma de t_1 e t_2 , obtidos em todos os ajustes deste produto, está entre 35 a 44 segundos tanto em 460nm como 470 nm. O tempo informado pelo fabricante é de 40 segundos para uma espessura de 1 a 2 mm. A Figura 2D mostra uma curva de cinética de reação fotoacústica para a resina Charisma de Kulzer (origem Alemã). Esta curva foi obtida em 460 nm. Outras curvas de cinética para amostras iluminadas em 470 e 480 nm apresentaram comportamentos similares. Pode-se observar que esta curva apresenta um vale pronunciado próximo de 20 segundos como na maioria das resinas, isto caracterizando uma eficiência no uso da luz para polimerização. A soma de t_1 com t_2 ficou em torno de 40 segundos o qual é o valor apresentado pelo fabricante.

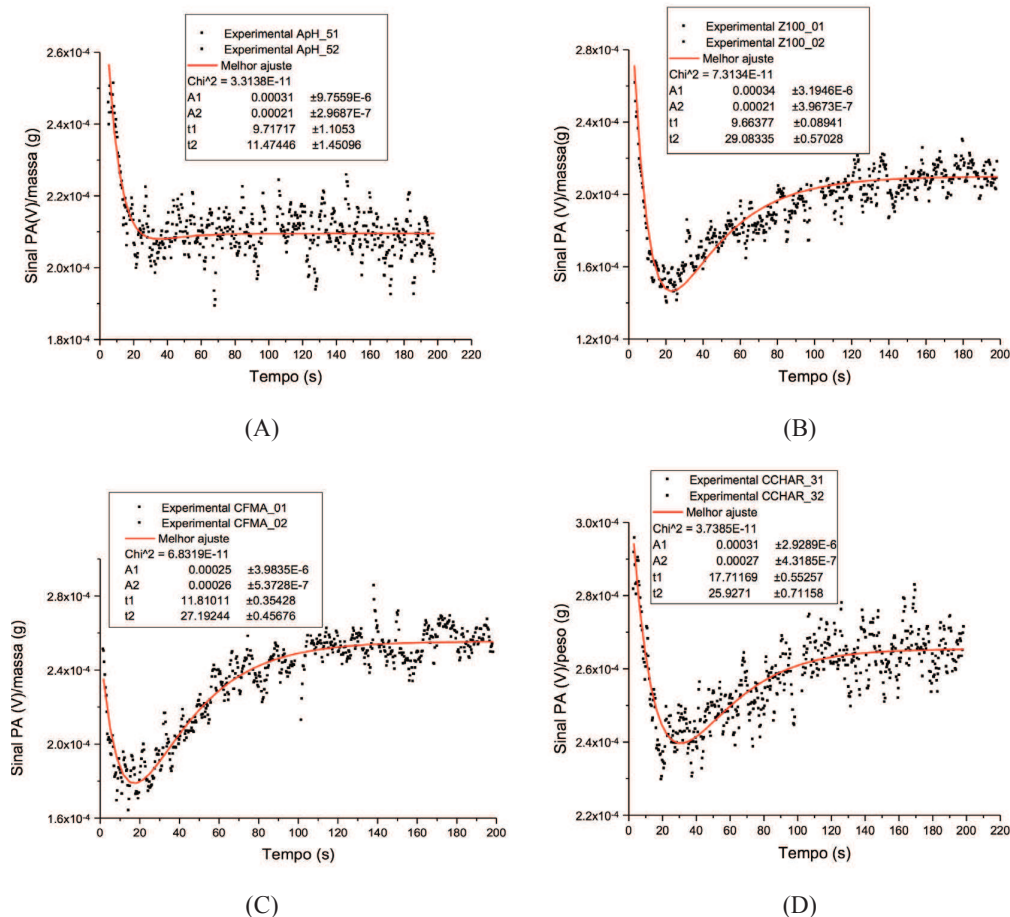


Figura 2. (A) - Amplitude PA da resina ApH, em 460 nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (B) - Amplitude PA da resina Z100, em 460 nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (C) - Amplitude PA da resina Fill Magic, em 460nm. Linha contínua é o melhor ajuste. (D) - Amplitude PA da resina Charisma, em 460nm. Linha contínua é o melhor ajuste.

4. Conclusões

As amostras mostraram comportamentos diferenciados no tempo e na eficiência de polimerização. A baixa potência luminosa influencia significativamente neste processo, pois, observou-se que sempre havia resto de material não polimerizada em volta da pastilha endurecida após a cura, indicando que a polimerização ocorria de dentro para fora. Desenvolve-se um modelo teórico fotoacústico simples para explicar e determinar os tempos envolvidos no processo de cura. As somas das constantes de tempo deram aproximadamente os mesmos tempos indicados pelos fabricantes. Acredita-se que devido às diferenças entre ponto de mínimo e o nível de estabilização das curvas para as resinas ApH e Charisma serem menores em relação as demais, estes produtos geram calor durante a cura. Enquanto a resina Fill Magic gerou perturbações no sinal PA, sendo atribuído à geração gasosa liberada dentro da câmara PA.

Assim, foi demonstrado que a técnica fotoacústica possibilita a monitoração do processo de polimerização em materiais fotossensíveis.

Agradecimentos

O autor deseja agradecer à FAPESP pelo apoio financeiro na execução deste trabalho (Proc. 1996/11528-9) e a Embrapa pelo apoio institucional.

Referências

- BILLMEYER JUNIOR, F. W., Text Book of Polymer Science. John Wiley & Sons, Inc. 578p., 1984.
LEITE, N. F., CELLA, N.; VARGAS, H. – Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils, J. Appl. Phys. 61(8) p3025-3027, 1987.
MELO, W. L. B.; FARIA, R. M., Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids, Appl. Phys. Lett. 67(26), p3893-3894, 1995
ROSENCWAIG, A; GERSHO, A; Theory of the photoacoustics effect with solids, J. Appl. Phys., 47, p64-69, 1976
RUBBI, E.; BAFFA, O.; VINHA, D.; DE CAMARGO THOMÉ, L. H., Rheological studies of photopolymerized dental composites, Dental Materials, 9, p361-364 (1993).