

# Fotocalorimetria: Nova Técnica para Otimização de Formulações Foto-sensíveis

Marc J. M. Abadie, Luiz Carlos M. Carrera e Yêda Medeiros B. de Almeida

**Resumo:** O objetivo deste artigo é apresentar a técnica da Fotocalorimetria Diferencial (DPC), que pode ser utilizada na caracterização e otimização de formulações fotosensíveis, e em particular na formulação de filmes de pequena espessura como os revestimentos fotosensíveis (coatings). Alguns exemplos de produtos fotoquímicos como: fotoiniciadores, monômeros ou formulações de fotoresistores, tintas para impressão, resinas odontológicas ou silicões fotocuráveis ilustram as diversas aplicações desta técnica.

**Palavras - chave:** Fotocalorimetria, formulações fotosensíveis, produtos fotosensíveis.

## INTRODUÇÃO

Nestes últimos 15 anos, a utilização de processos fotoquímicos aplicados às reações de polimerização e de reticulação foram altamente desenvolvidos[1-5].

O crescente interesse da tecnologia baseada no emprego da luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) pelas indústrias, pode ser observado pelos diversos eventos internacionais que acontecem todo ano no mundo inteiro:

-RadTech Europe (Holanda-Maastrich, Setembro 1995)

-RadTech North America (USA-Orlando, maio 1994)

-RadTech Asia (Japão-Tóquio, Novembro 1993)

Este enorme interesse na utilização da luz como veículo de energia pode ser associado ao grande número de operações químicas possíveis sob irradiação como: reações de iniciação e de propagação da polimerização ou da reticulação de monômeros, reações de degradação ou de modificação química de polímeros.

O desenvolvimento dos princípios fotoquímicos com

fins industriais está associado a vários fatores como a simplicidade de utilização da técnica, o grande número de fotoiniciadores e de monômeros (mono ou multifuncionais) existentes no mercado e bom conhecimento dos mecanismos presentes. Além disso, as reações obtidas pela via fotoquímica, quando comparadas com as reações via radical livre ativadas termicamente apresentam como vantagens, não somente uma diminuição dos custos de produção, mas também a redução de forma considerável da poluição contribuindo deste modo à preservação do meio ambiente.

As formulações fotosensíveis à base de materiais orgânicos podem ser encontradas em diversas áreas como tintas para impressão (inks)[2,4], vernizes, adesivos, revestimentos (coatings)[3,5], resinas odontológicas e em sistemas de formação de imagem como a fotolitografia aplicada na fabricação de circuitos impressos multicamadas e circuitos integrados (ULSI)[6] ou ainda a estereolitografia[7].

**Marc J. M. Abadie\***-Univ. Montpellier II - LEMP/ MAO, Case Courrier 21-34095, Montpellier CDX 5, France; **Luiz Carlos M. Carrera e Yêda Medeiros B. de Almeida** - UNICAMP/FEQ, Cx. P. 6066, CEP 13081-970, Campinas, SP (enviar correspondência para\*).

Em geral o estudo das formulações utilizadas nestes diferentes domínios de aplicação privilegia as apreciações empíricas baseadas principalmente na experiência adquirida, ao invés de considerar o conhecimento científico e racional. O desenvolvimento e a utilização da Fotocalorimetria Diferencial (DPC) permitiu a eliminação destas insuficiências levando ao formulador o conhecimento que ele precisava. A fotocalorimetria promove o estudo e a otimização de formulações fotosensíveis; o conhecimento dos processos fotoquímicos através desta técnica permite uma melhor definição do material fabricado, e principalmente uma medida precisa de sua fotoresposta e fotoreatividade.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Metodologia

#### 1.1 FOTOCALORIMETRIA

Uma reação exotérmica de polimerização ou de reticulação pode ser estudada por análise térmica (DSC), onde a amostra é submetida a um aquecimento dinâmico ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) que em geral é de 5 a 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . No caso de uma reação fotoquímica iniciada pela luz, o processo térmico pode também ser analisado por DSC, porém em modo isotérmico.

O fotocalorímetro[8] é composto de maneira simplificada de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) acoplado a uma fonte de iluminação UV-visível (lâmpada de alto vapor de Xe ou de Hg) ou mesmo de uma fonte monocromática (Laser).

A luz incidente (Figura 1) é focalizada sobre a célula de medida (referência e amostra) do DSC passando por um espelho intermediário a um ângulo de  $45^{\circ}$  e depois por lentes e filtros que impedem a emissão de raios infravermelhos, os quais podem provocar o aquecimento da amostra. Uma atenção especial deve ser dada à homogeneidade do fluxo luminoso incidente e de sua

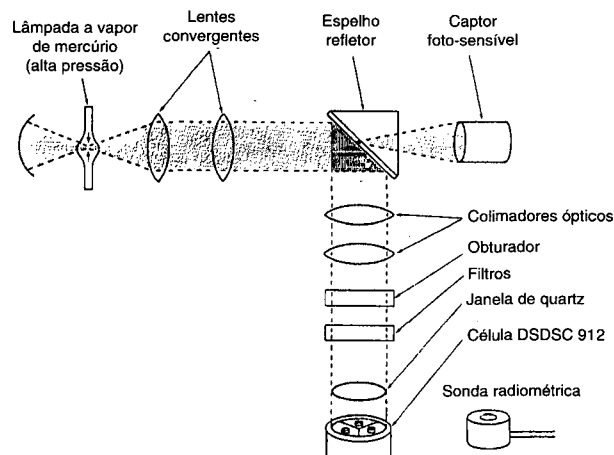


Figura 1 - Esquema óptico do Fotocalorímetro DPC.

distribuição sobre a célula dupla de medida. Além do mais, se faz necessário o controle da linearidade da linha de base, visto que uma variação do comportamento da linha de base, ou seja, aparição de um pico exotérmico ou endotérmico, pode ser interpretada como uma reação química, transformação de fase ou transição produzida no material analisado.

As experiências são conduzidas isotermicamente, podendo também ser realizadas a diferentes temperaturas para que possamos determinar os parâmetros de Arrhénius (Energia de Ativação ( $E_a$ ) e Fator de Arrhénius (A)).

O tempo de exposição da amostra à luz UV-visível é controlado pelo obturador que é comandado automaticamente por um computador IBM PS/2.

O fotocalorímetro utilizado foi um aparelho DuPont modelo 930 (atualmente Thermal Analysis) inteiramente informatizado quanto à aquisição dos dados, tratamento e análise dos resultados. Este equipamento apresenta particularmente uma dupla célula de medida (modelo DuPont 912) permitindo deste modo o tratamento e análise simultânea de duas amostras dentro de condições experimentais rigorosamente idênticas.

A área do fotograma registrada (Figura 2) quantifica o fenômeno fotoquímico que é diretamente proporcional às funções químicas presentes no meio reacional.

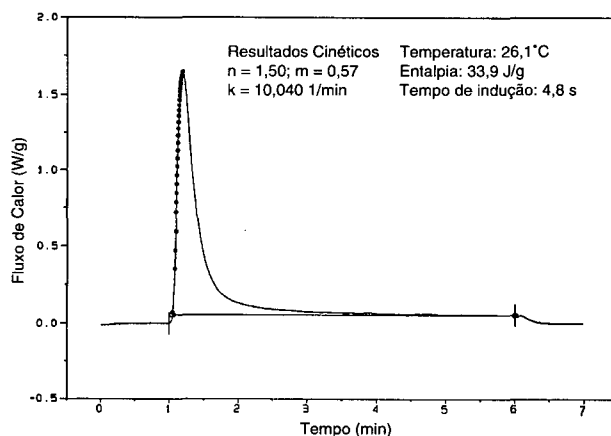


Figura 2 - Fotograma DPC.

Os resultados podem ser analisados com a ajuda do programa DuPont DPC 4.1.A, o qual nos permite obter rapidamente os parâmetros cinéticos essenciais da fotopolimerização:

- entalpia da reação  $\Delta H$  (J/mol ou J/g);
- tempo entre a abertura do obturador e o pico máximo (ponto de velocidade máxima de polimerização) em segundos (s);
- porcentagem de conversão do monômero no pico (%);
- tempo de indução da reação que corresponde à conversão de 1% do monômero em segundos (s).

É importante notar que uma formulação fotosensível é considerada reativa quando apresenta um pico exotérmico estreito e um tempo de indução reduzido.

Atualmente existem 3 empresas que comercializam o fotocolorímetro, sendo elas: Thermal Analysis (USA), Perkin-Elmer (Alemanha) e Seiko (Japão).

## 2. Material

### 2.1. FORMULAÇÃO FOTOSENSÍVEL

De uma maneira geral, uma formulação orgânica fotosensível é constituída por um fotoiniciador, podendo conter ou não um fotosensibilizador, um ou vários monômeros (mono ou multifuncionais), oligômeros e aditivos.

O fotoiniciador é a parte principal do sistema fotosensível, uma vez que é o responsável em grande parte pela absorção da luz e pela geração de espécies ativas capazes de iniciar a polimerização, permitindo a este a passagem em apenas alguns segundos de um estado líquido a um estado sólido fotoreticulado. Sua escolha depende do monômero utilizado e do mecanismo de fotopolimerização (via radical livre ou catiônica).

O fotosensibilizador é utilizado quando a zona de absorção do fotoiniciador não corresponde à zona de emissão dos principais comprimentos de onda da fonte luminosa empregada. Neste caso, o fotosensibilizador transfere a energia recebida ao fotoiniciador assegurando a sua decomposição.

Os aditivos que compõem normalmente uma formulação fotosensível são: estabilizadores térmicos, anti-oxidantes, inibidores, plastificantes, corantes, cargas. Observa-se que entre estes aditivos, em particular os corantes, apresentam um efeito de sinergia sobre a velocidade de fotoreação. Em formulações líquidas, diluentes reativos, ou seja, que possuem um grupo funcional, podem ser empregados para diminuir a viscosidade do meio. Em alguns casos como na formulação de fotoresistores a filme seco (Dry Film) uma resina suporte pode ser adicionada como aditivo.

### 2.2. FOTOINICIADORES

Em toda formulação fotosensível, o fotoiniciador constitui o coração do sistema e apresenta como principal objetivo iniciar a reação de polimerização e de reticulação através da luz ultravioleta.

Na fotoquímica são usados fotoiniciadores específicos, entre os quais podemos citar os geradores de radicais livres e os geradores de prótons.

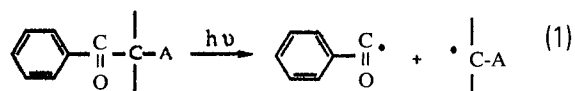
#### 2.2.1. Iniciadores via radical livre [9,10].

Nos últimos 15 anos, um grande número de

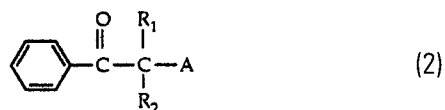
fotoiniciadores foram desenvolvidos com o objetivo de aumentar em fração de segundo a velocidade de iniciação. Atualmente, os principais fotoiniciadores podem ser classificados em duas categorias bem distintas:

#### A) Formação de radicais por quebra homolítica

Esta classe compreende os compostos carbonilados aromáticos do tipo:



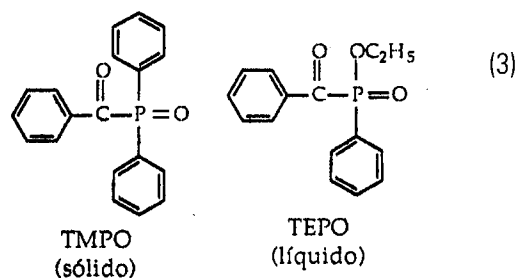
Os fotoiniciadores mais eficazes correspondem a esta categoria, apresentando a fórmula geral descrita abaixo com os seus principais compostos representados na Tabela 1.



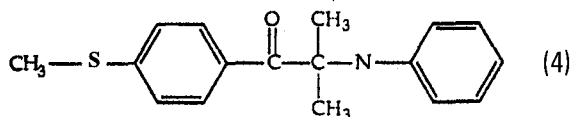
**Tabela 1** - Estrutura química dos fotoiniciadores do tipo Norrish I.

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	A	NOME
OR	R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Derivados da benzoína
OR	OR'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Benzilacetal
OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Irgacure 651
OR	OR'	H	Derivados da acetofenona
R	R'	OH	Hidroxialquilfenona

Recentemente outros fotoiniciadores mais reativos foram desenvolvidos, como por exemplo:  
- óxido de acilfosfina (TMPO e TEPO) desenvolvido pela BASF.



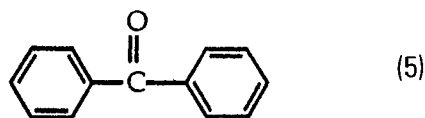
-  $\alpha$ -amino cetonas substituídas



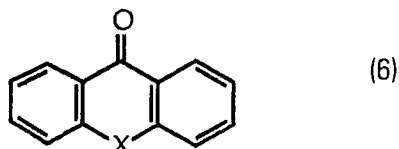
B) Formação de radicais por abstração de hidrogênio.

Esta categoria de fotoiniciadores compreende as cetonas aromáticas do tipo:

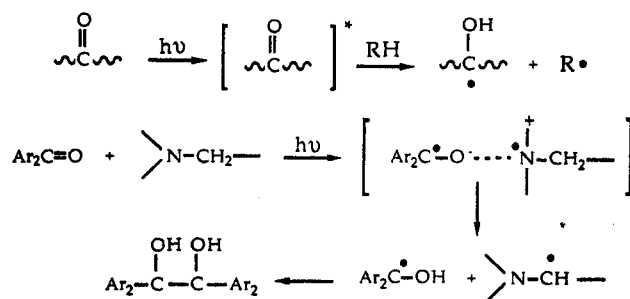
- benzofenonas



- Xanteno (X = O) ou tioxanteno (X = S)

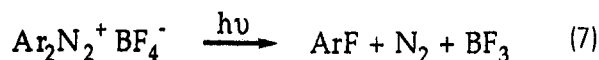


Sob irradiação UV o grupo cromóforo passa sucessivamente a um estado singlete e triplete, e após sofrer uma abstração de hidrogênio, a partir de uma molécula doadora de hidrogênio (geralmente uma amina terciária), gera um radical cetil (inativo) e um radical R• originário da amina responsável pela iniciação segundo o esquema apresentado abaixo:

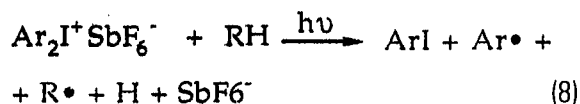


### 2.2.2 Iniciadores Catiônicos [11].

Os sais de arildilazônio apresentam a possibilidade de decomposição com a formação de ácidos de Lewis ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$ ) dependendo da natureza do íon oposto utilizado, porém estes sais possuem uma baixa estabilidade térmica:



Há mais de 15 anos, James Crivello [12,13] desenvolveu uma nova família de sais de diariliodo ( $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ ) e triarilsulfônio ( $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$ ), onde a complexa decomposição gera um ácido de Bronsted forte, após fotólise na presença do doador de hidrogênio.



Recentemente foram desenvolvidos novos sais de iodo, onde o íon oposto fortemente carregado do tipo

tetrakis  $\left[ \text{F} \begin{array}{c} \text{F} \\ \text{F} \end{array} \right]_4^-$  apresenta uma melhor solubilidade e uma reatividade cinco vezes superior à de iniciadores clássicos existentes como UVI 6990 ( $\text{PF}_6^-$ ) e UVI 6974 ( $\text{SbF}_6^-$ ) da Union Carbide ou KI 85 da Degussa [14].

É importante observar que os iniciadores catiônicos são considerados híbridos, visto que também geram radicais. Portanto, torna-se possível a polimerização por via fotoquímica de monômeros sensíveis aos mecanismos via radical livre como os acrílicos, vinílicos, alílicos..., ou de monômeros exclusivamente polimerizáveis por via catiônica como o isobuteno, epoxis, viniléter, vinilpirolidona, vinilcarbazole, indeno...

Enfim, os sais de ferro [15] desenvolvidos pela Ciba Geigy que não são considerados como híbridos, formam um ácido de Lewis que precisa ser ativado termicamente para polimerizar as resinas epoxis.

Neste trabalho foram estudados vários fotoiniciadores como o 2,2 dimetil-2-hidroxiacetofenona (Irgacure® 651), 1,4 dodecilfenil-2-hidroxi-2-metilpropanona (Darocure® 953), 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona (Darocure® 1173), uma mistura de fotoiniciadores do tipo aril cetonas (Darocure® 1664) e isobutil éter de benzoína (Vicure® 10).

Entre os monômeros estudados podemos citar o trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), etoxilado de trimetilolpropano triacrilato (TMPT(EO)A), 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA), glicidilmetacrilato (GMA) e glicidilacrilato (GA).

Os fotoresistores RISTON® 3115, 4115 e 4615 são produtos comerciais cuja composição não foi fornecida, apresentando como formulação típica (porcentagem em peso):

- resina (40 a 90%);
- monômero (20 a 60%);
- fotoiniciador (1 a 10%);
- outros aditivos (1 a 10%).

Os compósitos fotopolimerizáveis (resinas odontológicas) apresentados neste trabalho também são produtos comerciais, possuindo como composição básica (porcentagem em peso):

- cargas (80%);
- monômero, sistema fotoiniciador/amina, etc... (20%).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para ilustrar a potencialidade da fotocolorimetria e mais particularmente a sua utilização na otimização de uma formulação fotosensível [16], alguns exemplos serão dados mostrando as suas diversas aplicações no domínio dos fotoiniciadores, monômeros, fotoresistores, tintas, resinas odontológicas e silicones.

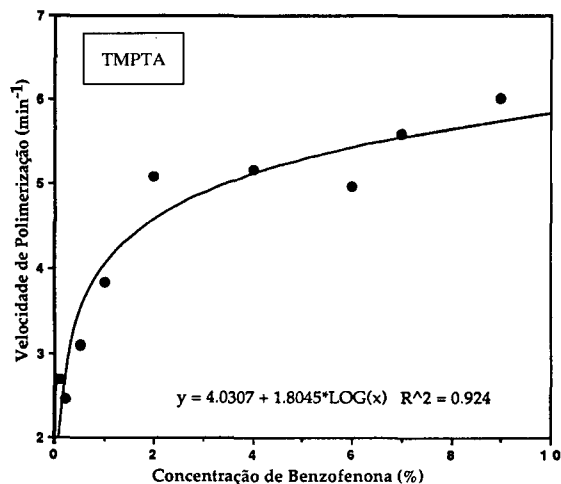
### 1. Fotoiniciadores

A escolha adequada do fotoiniciador depende da natureza do monômero (radicalar ou catiônico), da sua zona de absorção no UV-visível em relação a da fonte (lâmpada) utilizada e da sua compatibilidade com o meio. Deste modo, no caso particular da fotopolimerização do tetrahidrofurfurilacrilato (Tabela 2) observamos que os melhores resultados são obtidos a partir do sistema benzofenona ou tertiobutilantroquinona acoplado a um doador de hidrogênio como a benzildimetilamina (BDMA) ou ainda ao Irgacure 651 (Ciba Geigy).

**Tabela 2** - Constante de velocidade da polimerização do tetrahidrofurfurilacrilato para diferentes fotoiniciadores (2% p).

SISTEMA FOTOINICIADOR	k (10 <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
Benzofenona + BDMA (3%)	111
Tertiobutilantroquinona + BDMA (3%)	109
Irgacure® 651	102
Darocure® 1664 + DME (3%)	72
Darocure® 1173	70
Darocure® 953	53
Vicure® 10	47

A concentração do iniciador constitui um parâmetro de grande importância nas reações de fotopolimerização (Figura 3).



**Figura 3** - Efeito da concentração do fotoiniciador (benzofenona) sobre a polimerização do TMPTA (trimetilpropanotriacrilato).

Uma quantidade muito pequena de iniciador (<1%) produz uma polimerização incompleta, enquanto que um excesso conduz a uma constante devido a diminuição do calor liberado pela absorção através do fotoiniciador de uma grande parte dos fótons emitidos. De um modo geral utiliza-se uma concentração de fotoiniciador da ordem de 3 a 5% em peso.

### 2. Monômeros

A reatividade do monômero depende fortemente da estrutura química e em particular da sua facilidade de acesso à dupla ligação, conclusões que podem ser confirmadas através dos resultados apresentados na Tabela 3 para diferentes monômeros mono ou multifuncionais.

**Tabela 3** - Constante de velocidade para diferentes famílias de monômeros iniciadas pelo Darocure® 1173 (4% p).

Monômero	Acrilato k (10 <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Metacrilato k (10 <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
Tetrahidrofurfuril	64	15
Glicidil	130	24
Ácido	228	-
Hexanodiol di	202	-
Etoxibisfenol A di	230	14
Trimetilpropano tri	178	43

Podemos observar uma maior reatividade dos acrilatos em relação aos metacrilatos correspondentes.

No caso dos monômeros multifuncionais a flexibilidade das cadeias contribui para um aumento da sua mobilidade, facilitando o acesso as funções acrílicas. Assim, a presença do oxigênio na cadeia do TMPT(EO)A permite que a sua reatividade seja duas vezes maior que a do TMPTA (Tabela 4).

**Tabela 4** - Constante de velocidade dos monômeros TMPTA e TMPT(EO)A iniciados pela benzofenona (4% p).

MONÔMERO		k (10 <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
TMPTA	$\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	107
TMPT(EO)A	$\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	207

É interessante estudar o comportamento do glicidilacrilato (GA) ou metacrilato (GMA), já que apresentam dois tipos de funções, uma acrílica sensível às reações radiculares e outra epoxi sensível aos mecanismos catiônicos.

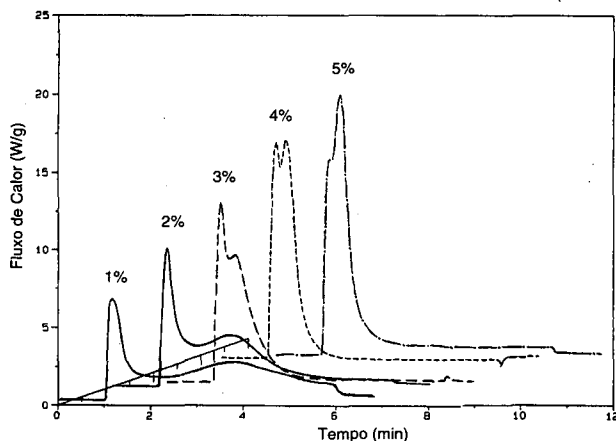
Podemos verificar (Tabela 5) que para o monômero GMA o sistema iniciador radicalar (Irgacure® 651) apresenta-se muito mais eficaz que a iniciação por via catiônica (UVI 6974). Também através dos resultados mostrados na tabela 5 podemos confirmar que a função acrílica é mais reativa e que as energias de ativação calculadas concordam com os resultados mencionados.

**Tabela 5** - Resultados cinéticos do glicidilacrilato e metacrilato.

Monômero	Iniciador (5% p)	k (10 <sup>-3</sup> . s <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)
GMA	Irgacure® 651	53	13
	UVI 6974	43	15
GA	UVI 6974	82	11

A Figura 4 mostra a curva de DPC do GA iniciado com UVI 6974 (1%) apresentando dois picos. O primeiro refere-se a polimerização catiônica e o segundo, representado como uma elevação, corresponde à polimerização radicalar.

À medida que a concentração do iniciador aumenta, o segundo pico aproxima-se do primeiro e a partir de 5% observamos uma superioridade do mecanismo radicalar sobre o mecanismo catiônico.

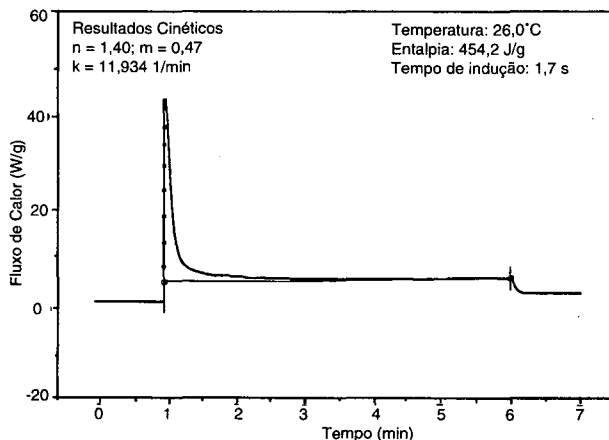


**Figura 4** - Curvas de DPC do GA iniciado pelo UVI 6974 a diferentes concentrações.

### 3. Fotoresistores

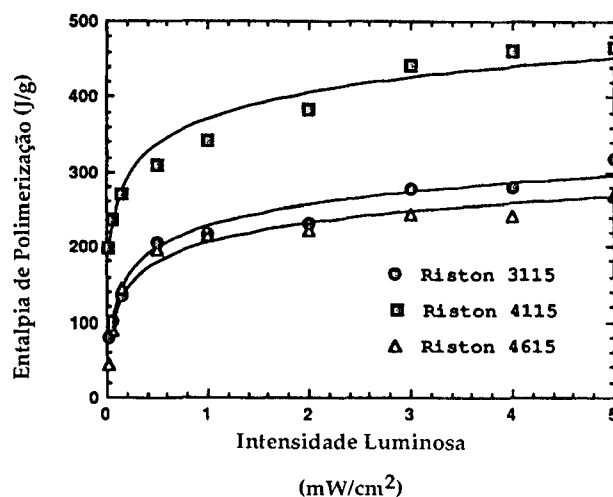
Inicialmente esta técnica foi desenvolvida para controlar os fotoresistores, principalmente os filmes secos (dry film) negativos.

A figura 5 representa o fotograma do Riston® 4115. A entalpia apresentada é referente à quantidade de monômero presente na formulação. Observa-se que em relação à entalpia teórica calculada (846 J/g) reagiram aproximadamente 54% das funções acrílico.



**Figura 5** - Curva de DPC do foto-resiste Riston® 4115.

Diferentes efeitos podem ser estudados, como por exemplo, a intensidade da lâmpada utilizada, onde se verifica que a reatividade do Riston® 4115 é superior à dos Ristons® 3115 e 4615.



**Figura 6** - Efeito da intensidade da lâmpada UV a vapor de mercúrio para os Ristons® 3115, 4115 e 4615.

Outros efeitos podem ser observados como a influência da atmosfera, da temperatura (Figura 7) ou ainda do comprimento de onda. A figura 8 evidencia que os dois comprimentos de onda mais eficazes no rendimento da reação de polimerização são

respectivamente 360 nm e 400 nm. Por outro lado, a contribuição do comprimento de onda a 440 nm é praticamente desprezível para os Ristons® 3115 e 4615.

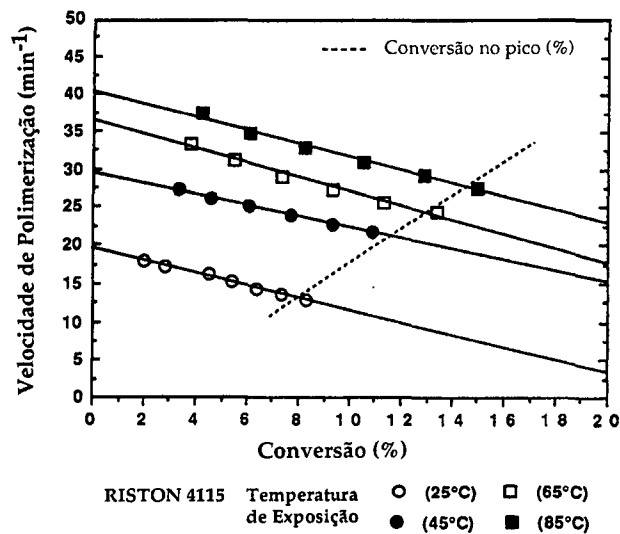


Figura 7 - Efeito da temperatura sobre a constante de velocidade para o Riston® 4115.

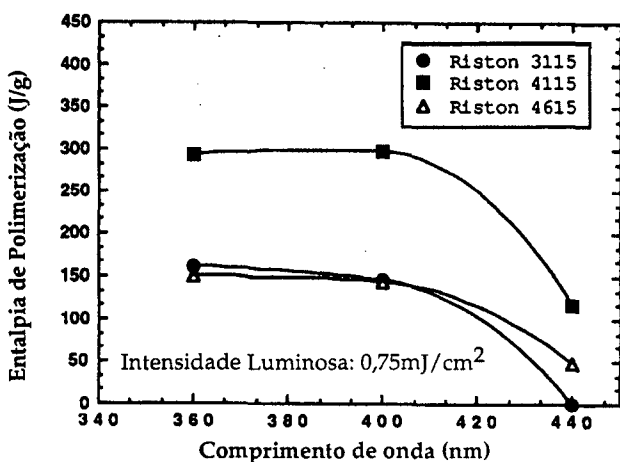


Figura 8 - Efeito do comprimento de onda sobre o fluxo de calor (entalpia de polimerização) para os Ristons® 3115, 4115 e 4615.

#### 4. Tintas para impressão

As formulações fotosensíveis de tintas para impressão [17] consideram enormemente a experiência do formulador. Estas tintas são compostas por uma mistura de oligômeros e monômeros acrílicos, por um sistema fotoiniciador, de pigmentos e corantes utilizados em concentrações relativamente elevadas (5 a 20%).

Também neste domínio a técnica de DPC permite o estudo destes sistemas de alta complexidade. Por exemplo, o azul primário 4725 da Lorilleux International obedece uma cinética de reticulação complexa apresentando dois picos exotérmicos (Figura 9).

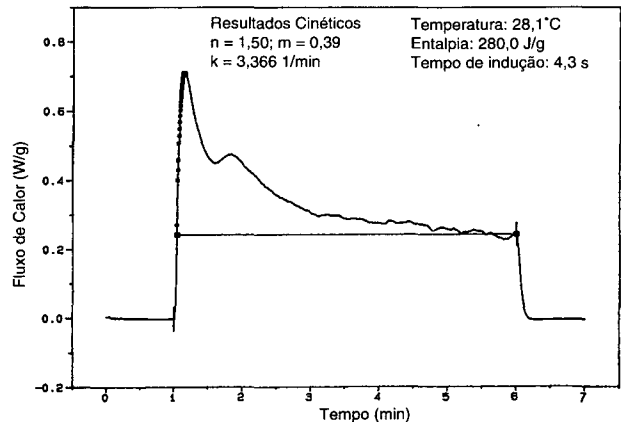


Figura 9 - Curva de DPC do Blue Plaste 4725 Lorilleux International.

Observa-se que a natureza do pigmento influencia fortemente a entalpia da reação. Desta forma, verifica-se que a entalpia é mais forte para os pigmentos amarelos ( $\Delta H = 43$  J/g) comparada ao resultado obtido para os pigmentos pretos ( $\Delta H = 14$  J/g). Quando comparamos estes valores aos resultados encontrados para as entalpias do TMPTA ou HDDA, que são da ordem de 500 a 600 J/g, observamos a drástica diminuição da entalpia devido a adição de pigmentos.

#### 5. Resinas Odontológicas

As resinas dentárias fotopolimerizáveis utilizadas em odontologia são constituídas de resinas epoxi e de poliuretanas acrílicas modificadas. O sistema ativo é a canforroquinona associada a uma amina, absorvendo a 450 nm (luz azul do espectro visível).

Recentes estudos [18,19] permitiram o cálculo das constantes de velocidade a diferentes temperaturas para vários compósitos fotopolimerizáveis, como por exemplo para a resina P-50TM (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados cinéticos para a resina P-50TM.

Temperatura (°C)	$\Delta H$ (J/g)	k (1/min)
26,6± 0,1	217± 41	7,0± 0,7
35,8± 0,1	214± 19	8,1± 0,4
46,1± 0,1	187± 31	9,4± 1,6
56,3± 0,1	196± 33	9,3± 0,5
66,4± 0,1	214± 19	10,3± 0,7

Estes últimos resultados permitem a determinação dos parâmetros de Arrhenius [ $E_a$  (energia de ativação) e A (fator de colisão)]. Deste modo podemos classificar os

produtos fotopolimerizáveis abaixo, do mais energético ( $E_a$  baixa) ao menos energético ( $E_a$  elevada) (Tabela 7).

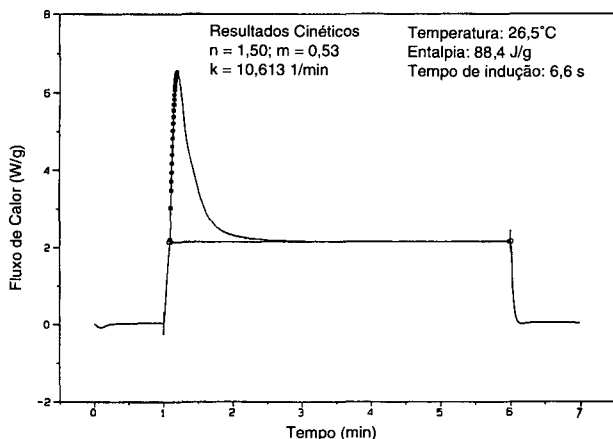
**Tabela 7** - Parâmetros de Arrhenius para diferentes compósitos fotopolimerizáveis.

Compósitos Fotopolimerizáveis	$E_a$ (kJ/g resina)	A ( $s^{-1}$ )
PekaluxTM	4,4± 0,4	0,71± 0,11
HerculiteTM	4,9± 0,7	0,96± 0,27
EstiluxPostTM	5,0± 0,4	1,54± 0,21
SiluxPlusTM	5,3± 0,9	0,67± 0,22
CharismaTM	6,4± 1,3	2,18± 1,09
P-50TM	8,0± 1,5	2,93± 1,65

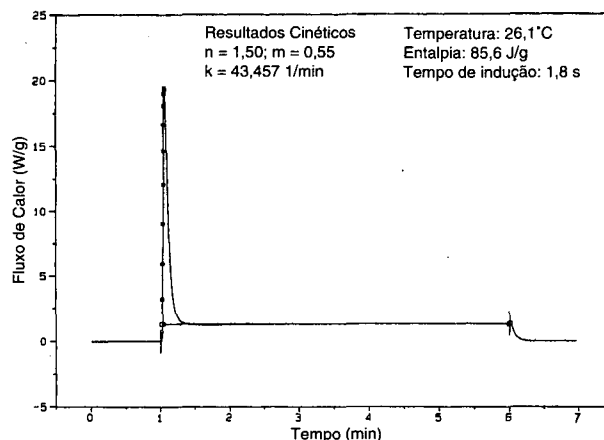
## 6. Resinas Silicones

O emprego de resinas silicones epoxis modificadas fotopolimerizáveis na modificação de superfície de papel, conferindo-lhe propriedades particulares, é um bom exemplo da utilização do processo industrial fotoquímico de cura. Este procedimento foi introduzido pela General Electric (GE) devido ao desenvolvimento dos iniciadores catiônicos de Crivello.

Recentemente Rhône-Poulenc desenvolveu uma nova família de iniciadores catiônicos do tipo iodo possuindo como íon oposto o borato que é volumoso e pouco nucleofílico. A grande particularidade deste novo iniciador é que ele se apresenta 100 vezes mais solúvel que os iniciadores da GE, permitindo um aumento considerável da reatividade do sistema. Esta significativa diferença pode ser facilmente observada através dos resultados dos fotogramas (Figuras 10 e 11).



**Figura 10** - DPC da resina silicone epoxidada UV 9300 iniciada pelo UV 98310 C (sal de iodo,  $X = SbF_6^-$ ). Ambos os produtos são comercializados pela General Electric.



**Figura 11** - DPC da resina silicone epoxidada UV 9300 da General Electric iniciada pelo silicolease<sup>®</sup> UV 200 Cata (sal de iodo,  $X = B(C_6F_5)_4^-$ ) fabricado pela Rhône-Poulenc.

## CONCLUSÃO

Através destes diferentes exemplos mostramos que a fotocolorimetria diferencial (DPC) é um instrumento precioso e indispensável no estudo de formulações de resinas fotosensíveis. Efetivamente a sua utilização tornou-se imperativa no estudo e otimização de camadas sensíveis aos raios da luz ultravioleta (UV) ou visível.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq como forma de bolsa concedida (Yêda Medeiros B. de Almeida - "Bolsista do CNPq-Brasília/Brasil").

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAPPAS, S.P. - "UV Curing: Science & Technology", Vol. I e II, Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT USA (1980 e 1985).
- [2] HOLMAN R.; OLDRING P. - "UV & EB Curing Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints", Londres (1986).
- [3] SATAS D. - "Coatings Technology Handbook", Dekker, Nova Iorque (1991).
- [4] OLDRING P.K.T. - "Chemistry & Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Vol. I, II, III e IV, Edit. P.K.T. Oldring (1992).
- [5] OLDRING P.; HAYWARD G. - "Resins for Surface Coatings", Vol. I, II e III, Londres (1992).
- [6] THOMPSON L.F.; WILSON C.G.; BOWDEN M.J. - "Introduction to Microlithography", ACS Symposium Series nº 219 (1983).
- [7] CABRERA M.; ANDRE J.C.; WITTE O.; MEHAUTE A., - Entropie, 133, 35 (1987).



- [8] ABADIE M.J.M., - European Coating Journal, nº 11, 788-795 (1991).
- [9] ABADIE M.J.M., - European Coating Journal, nº 5, 350-358 (1988).
- [10] ABADIE M.J.M., - Double Liaison, nº 435-436, 17-23 (1992).
- [11] ABADIE M.J.M.; SEGHIER Z., - European Coating Journal, nº 4, 202-207 (1994).
- [12] CRIVELLO J.V.; LAM J.H.W., - Synth. Comm., 9, (3), 151 (1979).
- [13] CRIVELLO J.V.; LEE J.L., J. Polymer Science, Part A: Polym. Chem., 27, 3951- 3958 (1989).
- [14] PATENTE EUROPEANA 0 562 897 A1 - 08/03/1993.
- [15] ROLOFF A.; MEIER K.; RIEDIKER M., - Pure & Applied Chemical, 9, 1267 (1989).
- [16] ABADIE M.J.M., - European Coating Journal, nº 7-8, 518-526 (1993).
- [17] ABADIE M.J.M.; CARRERA L.C.M., -Eur. Coat. Journal, nº 6, 330-338 (1992).
- [18] ABADIE M.J.M.; PARFAIT A.; ROUBY M., - European Polymer Journal, 30, nº 3, 399-412 (1994).
- [19] ABADIE M.J.M.; ROUBY M., - Eur. Pol. Journal, 30, nº 9, 1051-1054 (1994).

## Associação Brasileira de Polímeros

A ABPol tem prestado serviços à comunidade brasileira de polímeros procurando congregar a comunidade industrial e especialistas do meio acadêmico. Participe conosco deste empreendimento.

Sendo sócio da ABPol você estará informado das novidades no campo científico e tecnológico no Brasil, dentro da área de polímeros.

### Como ficar sócio da ABPol

Envie correspondência à secretaria contendo nome, endereço completo, telefone e fax, e solicite uma ficha para cadastramento, indicando a opção de filiação.

#### *Opções de filiação:*

Empresa:	Sócio Patrocinador	Sócio Coletivo
Instituição:	Sócio Instituição	
Pessoa:	Sócio Individual	Sócio Estudante