

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida por Roni Francisco Freitas Mori e aprovado
pela Comissão Julgadora."



Prof. Marco-Aurelio De Paoli

POLÍMEROS ORGANOMETÁLICOS DE NÍQUEL
DERIVADOS DO POLI(CLORETO DE VINILA)

Roni Francisco Freitas Mori

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS

1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À Ana,

ao Alexandre, à Raquel e ao Augusto.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Marco-Aurelio, pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

A Direção, aos Professores e aos Funcionários do Instituto de Química.

A CAPES pelas bolsas concedidas.

A Chefia do Departamento de Química da UFSM.

Aos Professores e Funcionários do Setor de Química Inorgânica do Dep. de Química da UFSM.

A Eletrocloro S.A. pelas amostras de PVC.

Aos amigos Cida, Luis, Dias, Sônia, Bel, Geovan, Justino, Ralf, Wilson e demais colegas de laboratório.

Ao Rogério Custódio pelo apoio recebido.

A Márcia pela amizade e ajuda no laboratório.

Ao Marcelo Belinazo pela digitação dos textos.

A todos que me incentivaram a realizar este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizado um estudo experimental com o poli(cloreto de vinila), PVC, e com vários polímeros organometálicos preparados a partir dele, com vistas à obtenção de estabilizantes ancorados na cadeia polimérica. Isto é justificado pela extraordinária importância deste polímero. Há um grande e crescente interesse no tocante às suas reações e, principalmente, em relação à sua estabilidade.

Foram obtidos quinze polímeros organometálicos de níquel constituídos por PVC e um dos seguintes ligantes: 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, trifenilfosfina, piridina e quinolina. Preparou-se os polímeros usando três proporções diferentes de cada ligante. Estes apresentaram propriedades físicas e químicas diferentes da matriz polimérica de partida.

A caracterização destes novos polímeros foi efetuada através da espectroscopia VIS/UV, IV e RMN de ¹H. Ela não foi muito simples, pois a proporção de Ni e de cada ligante é muito pequena em relação à cadeia polimérica. A análise elementar dos produtos comprovou a formação e a composição de cada um deles. Através de medidas viscosimétricas observou-se a variação da massa molecular média.

Um dos objetivos deste trabalho foi a análise comparativa

da degradação fotoquímica do PVC com os polímeros organometálicos preparados. Esta reação ocorreu em condições ambientais, sendo as amostras irradiadas com uma fonte de luz ultravioleta. A cinética das reações fotoquímicas foi acompanhada por espectroscopia IV e VIS/UV. A formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) e de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}) foi seguida por meio do IV. Obteve-se os valores das variações das absorbâncias em função do tempo de irradiação. Após, foram calculados o período de indução e o ponto de estabilização final para o PVC e para cada produto. A formação de seqüências de polienos ($n = 7, 8, 9$ e 11) foi investigada através do VIS/UV, pela análise de alguns comprimentos de onda específicos ($366, 390, 400$ e 460 nm). Neste caso, foi calculado só o ponto de estabilização final. Ao se analisar os resultados obtidos, pode-se afirmar que todos os polímeros preparados apresentaram um aumento razoável na estabilidade fotoquímica em relação ao PVC puro. Ocorreu uma diminuição na velocidade de formação das carbonilas, dos hidroperóxidos e dos polienos. Deve ser salientado que esta estabilidade é diretamente proporcional ao teor de Ni e do ligante no polímero organometálico correspondente.

Outra meta deste trabalho foi a interpretação da degradação térmica ($100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) do PVC e dos polímeros preparados. Sua cinética foi seguida da mesma maneira que a cinética fotoquímica. Nota-se que os novos polímeros mostraram maior estabilidade quanto à degradação térmica em relação ao PVC, tanto para a formação de carbonilas como de polienos. Isto não aconteceu quanto à reação de produção de hidroperóxidos. Constatou-se que quanto maior o

teor de Ni e de ligante, maior a estabilidade térmica do polímero preparado.

Neste trabalho, constatou-se que a introdução dos organometálicos de níquel na cadeia polimérica do PVC é um método eficiente para aumentar a sua estabilidade tanto térmica como fotoquímica.

ABSTRACT

In this work we experimentally studied PVC and several nickel organometallic polymers derived from it. We aim to obtaining stabilizers anchored to the polymeric chain. PVC has a great technological importance and there is strong interest in studies related to its stabilization.

We obtained fifteen different nickel organometallic polymers constituted by PVC and the following ligands: 2,2'-bipyridine, 4,4'-bipyridine, triphenylphosphine, pyridine and chinoline. These were prepared using three different concentration ratios. The physical and chemical properties of the products are very different from the original PVC used.

The new polymers were characterized by UV/VIS, IR and ¹H-NMR spectroscopies. The small nickel and ligand concentrations were an additional difficulty for its characterization. Elemental analysis confirmed the formation and composition of each polymer. Viscosimetric measurements showed changes in the average molecular weight.

The comparative study of the photochemical degradation of PVC and the organometallic polymers was one of the purposes of this work. This study was made using an UV light source in ambiental conditions. The kinetics of the photochemical reactions

was followed by IR and UV/VIS spectroscopies. Carbonyl (at 1720 cm^{-1}) and hydroperoxides (at 3400 cm^{-1}) formation were followed by IR. The change of the absorbance as a function of time was measured and the induction period and the final stabilization point were calculated for all materials. Formation of polyenes ($n = 7, 8, 9$ and 11) was investigated by UV/VIS analysing specific wavelengths ($366, 390, 400$ and 460 nm). In this case we calculated only the final stabilization point. After analysis of the results we conclude that the organometallic polymers are photochemically more stable than pure PVC. The kinetics for carbonyl, hydroperoxides and polyene formation was slower. The increase in stability was proportional to the Ni concentration in the corresponding organometallic polymer.

We also studied the thermal ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) degradation of the organometallic polymers prepared and compared with pure PVC. The method used to follow the reactions was similar to the photochemical reactions. We observed that the new polymers showed a higher stability towards the thermal degradation in relation to PVC, in what concerns carbonyl and polyene formation. However, the same was not observed in relation to hydroperoxides formation. We observed that the higher the nickel and ligand content the higher was the thermal stability of the polymer.

As a conclusion in this work we observed that the introduction of nickel organometallic compounds in the PVC polymer chain is an efficient method to improve its thermal and photochemical stability.

SÍMBOLOS E ABREVIações

PVC - Poli(cloreto de vinila)

2,2'-bpy - 2,2'-bipiridina

4,4'-bpy - 4,4'-bipiridina

P₃ - Trifenilfosfina

py - Piridina

quin - Quinolina

cod - Ciclooctadieno

THF - Tetraidrofurano

K - Número de viscosidade

\bar{M}_v - Massa molecular viscosimétrica média

η - Viscosidade

η_{sp} - Viscosidade específica

[η] - Viscosidade intrínseca

η_r - Viscosidade relativa

INDICE

	Página
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Revisão bibliográfica	1
I.1.1 - Poli(cloreto de vinila)	1
I.1.2 - Estabilizantes	3
I.1.3 - Polímeros organometálicos	20
I.1.4 - Compostos com níquel	21
I.2 - Objetivos	25
II - PARTE EXPERIMENTAL	27
II.1 - Material	27
II.1.1 - Reagentes	27
II.1.2 - Solventes	28
II.1.3 - Aparelhos e equipamentos	29
II.2 - Procedimento	29
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
III.1 - Preparação de filmes	37
III.2 - Caracterização do PVC	39
III.3 - Reações e caracterização dos produtos	42
III.4 - Análise elementar	65

III.5 - Massa molecular viscosimétrica média	69
III.6 - Degradação fotoquímica	73
III.7 - Degradação térmica	98
IV - CONCLUSÕES	114
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
VI - APENDICE	134

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Revisão bibliográfica

I.1.1 - Poli(cloreto de vinila)

O poli(cloreto de vinila), PVC, é um polímero de alto peso molecular e tem uma inquestionável importância. Esta advém, basicamente, do seu grande consumo em escala mundial.

Em 1835, Regnault foi o primeiro a divulgar a preparação do cloreto de vinila e, em 1872, Baumann descreveu a síntese do PVC a partir do seu monômero. Em 1912, Fritz Klatte patenteou um processo para a produção do cloreto de vinila a partir do cloreto de hidrogênio e do acetileno. Entretanto, a produção comercial do PVC só começou em 1931 na Alemanha e, em 1933, nos Estados Unidos (1).

Há quatro processos básicos de polimerização usados, atualmente, e que, nos Estados Unidos, seguem as seguintes proporções de produção: suspensão (83%), emulsão/dispersão (8%), massa (7%) e solução (2%) (2).

Pode-se citar, em princípio, que o PVC é quimicamente inerte, é resistente à corrosão, à ação da água e às condições ambientais. Ele é isolante elétrico e térmico, apresenta elevada rigidez à temperatura ambiente e mantém suas propriedades por um

período de tempo relativamente longo (2). Outra característica física importante é a sua termoplasticidade. Isto o torna extremamente versátil para a elaboração dos mais variados artigos, mediante o uso de diversos processos de transformação.

As razões para sua enorme versatilidade e faixa de aplicação derivam da sua estrutura básica. Esta produz um material rígido e relativamente tenaz que pode aceitar uma vasta gama de plastificantes e outros aditivos. Estes modificam as suas características físicas produzindo diferentes compostos flexíveis.

As primeiras aplicações comerciais do PVC, na década de 30, utilizaram a forma flexível, plastificada, pois o seu processamento era mais fácil. Além disso, procurava-se encontrar um substituto para a borracha natural. Durante este período, uma variedade de plastificantes foi produzida e patenteada. Após a Segunda Guerra Mundial, o PVC flexível foi principalmente utilizado na indústria de cabos e fios, além do seu uso em outros setores (1).

As aplicações do polímero rígido desenvolveram-se mais lentamente, em parte por causa da dificuldade no processamento de composições não plastificadas. Estas degradavam-se, rapidamente, à temperatura de amolecimento requerida no processamento. Iniciou-se, então, a busca e o desenvolvimento dos estabilizantes para evitar a degradação térmica do PVC (1).

No início desta década, o consumo nos Estados Unidos era de 2 a 3 milhões de t/ano (55% do rígido) e o esperado para o fim dos anos 80, na Europa Ocidental, era de 5 milhões de t/ano de

PVC (60% do rígido). Hoje, isto representa 20% do total de polímeros sintéticos consumidos, anualmente, no mundo (3). Suas principais aplicações atualmente, são: tubos rígidos e eletrodutos, perfis rígidos e seções, embalagens (frascos, chapas rígidas, filmes, etc...), cabos elétricos e telefônicos e revestimentos (1).

Pode-se afirmar que o valor comercial do PVC resulta de sua versatilidade de processamento. Além disso, os seus compostos podem ser conseguidos com um baixo custo, quando comparados aos seus sucedâneos (2 e 3).

I.1.2 - Estabilizantes

O PVC puro não absorve radiação na região do visível/ultravioleta, portanto deveria-se esperar uma alta estabilidade nesta faixa espectral. Entretanto, como resultado do seu processo de polimerização, aparecem impurezas e irregularidades na cadeia polimérica. Estas diminuem muito a sua estabilidade fotoquímica e térmica (4). A estrutura da cadeia, também, é responsável por problemas no processamento. O PVC é termicamente instável à temperatura requerida para o seu processamento (180 °C) especialmente, em composições não plastificadas (1).

A estabilização do PVC é feita para prevenir ou, ao menos, reduzir e minimizar a extensão deste processo de degradação que poderia causar mudanças desvantajosas nas suas propriedades físicas (5).

Um grande número de trabalhos tem sido feito para entender a degradação térmica do PVC. A conclusão é que esta fraca estabilidade não ocorre por causa da estrutura regular do polímero, mas devido a seus defeitos estruturais (6). Entretanto, uma perfeita correlação entre estes e a velocidade de degradação do PVC, permanece longe de estar bem esclarecida.

Durante o processamento do PVC, estas irregularidades estruturais podem reagir provocando cisão da cadeia polimérica. Esta produz radicais livres que podem reagir com oxigênio iniciando o processo de oxidação. Estes radicais livres podem também iniciar o processo de desidrocloração do polímero (7).

Há uma grande quantidade de autores que, ao longo dos anos, tem se preocupado com os problemas estruturais do PVC e com as suas consequências. Entre as irregularidades mais investigadas, pode-se citar: ramificações na cadeia (8-16), insaturações no meio da cadeia (6, 8-12, 14, 16-23), insaturações na extremidade da cadeia (6, 9-12, 14, 16, 22, 24-29), grupos cloro-alfilicos (11, 13, 16, 24, 25, 27, 29-35), grupos cloro-alcilicos (22 e 36), átomos de cloro terciários (10, 11, 14-16, 25, 28, 30, 32, 34, 35, 37 e 38), grupos peróxidos e hidroperóxidos (12, 14, 16-18, 20, 25, 28 e 39), grupos carbonila (12, 16-18, 20 e 23), grupos alil-carbonilicos (11, 25, 27, 29, 30, 40 e 41), grupos polienilicos (11, 14, 27, 30 e 40), estruturas cabeça-cabeça (9, 11, 13-16), impurezas metálicas e restos de catalisador (20) e, por fim, a presença de resíduos de iniciador (9).

Os dois maiores problemas do PVC permanecem não suficientemente resolvidos. Um é a instabilidade térmica. O outro

é a instabilidade fotoquímica. Até recentemente, estes problemas tem limitado o seu uso em ambientes externos. Ambos os problemas tem sido tratados de uma maneira satisfatória pelo gradual desenvolvimento de estabilizantes, lubrificantes, plastificantes, agentes reforçantes, pigmentos, cargas e aditivos de processamento (1).

Várias classes de compostos químicos protegem o PVC dos efeitos deteriorantes do calor, da luz, dos efeitos mecânicos, químicos, biológicos e de outros fatores durante o seu processamento e uso. Entretanto, uma efetiva estabilização é muito difícil devido à complexidade do processo de decomposição deste polímero que se desenvolve como um resultado de várias reações (41).

Os antioxidantes constituem um dos grupos de aditivos utilizados. Eles são compostos que inibem ou retardam a oxidação atmosférica e seus efeitos degradativos potenciais sobre um sistema polimérico. O antioxidante reduz a degradação durante a fabricação, a estocagem e o uso do polímero (42).

Como o PVC é um polímero semi-cristalino, nas operações de processamento (laminação, extrusão e injeção), ele nunca funde completamente. A distribuição dos estabilizantes não é uniforme, principalmente, durante a fase de gelificação. O principal problema é a "zipper" desidrocloração que causa descoloração e reticulação do polímero. Conseqüentemente, o papel de um estabilizante não está limitado a remover os sítios de iniciação primários (função preventiva). Sua principal função é substituir os átomos de cloro alílicos que são gerados durante o

processamento por meios mecanoquímicos ou oxidativos (função curativa) (7).

A interrelação dos fenômenos, fotoquímico e térmico, é demonstrada por uma observação comum. A sensibilidade dos artefatos de PVC para a descoloração numa exposição externa, é dependente da sua prévia história térmica durante o processamento e a fabricação (1 e 5). No início da aplicação do PVC, a ênfase foi sobre a fase de decomposição térmica. Nos anos mais recentes, o rápido aumento das aplicações externas deste polímero, tem requerido um incremento na procura dos fotoestabilizantes.

Além da eficácia em baixas concentrações, várias outras considerações podem influenciar na adequabilidade de um estabilizante para uma aplicação particular. Estas incluem alguns fatores menos tangíveis, tais como: processabilidade, reciclagem potencial, grau de toxicidade, baixo custo e a não produção de características indesejáveis para o polímero como cor, sabor ou odor (1,5 e 42).

Os estabilizantes para o PVC estão dentro de tipos químicos bem conhecidos, mas que são, sempre, usados como combinações. A composição destas depende de um esquema preciso relacionado à eventual aplicação do produto e o tempo para o qual a estabilidade é requerida. As patentes, nesta área, revelam sempre uma formulação com múltiplos componentes. Portanto, o mecanismo pelo qual a estabilização ocorre é extremamente complexo (5). Assim, uma efetiva estabilização do PVC depende de mais de um processo. Pode-se citar, ao menos, seis deles (5).

1 - Reação com HCl e sua remoção do sistema. Esta é a

principal necessidade, pois o HCl não é somente um produto de degradação primária, mas possui um efeito catalítico sobre a velocidade da reação. Apresenta como consequência adversa a formação de complexos coloridos, polienu-HCl.

- 2 - Reação e estabilização das estruturas irregulares que podem estar presentes no polímero e que introduzem instabilidade. Isto é necessário para minimizar o número de sítios de iniciação.
- 3 - Interferência com o mecanismo de cadeia, suprimindo os intermediários propagadores da mesma, usualmente radicais livres. Isto reduzirá a velocidade de degradação.
- 4 - Decomposição de peróxidos e hidroperóxidos fora da cadeia que tenham mostrado ser térmica e fotoquimicamente instáveis.
- 5 - Reação com a sequência de polienos conjugados por uma rota que reduzirá eficientemente seus tamanhos (comprimento). Isto contribuirá para a redução de um dos aspectos da degradação, ou seja, a coloração do polímero.
- 6 - Reação com produtos pró-degradantes que são fontes potenciais de instabilidade (processo 1 é um caso especial deste item).

Como já foi dito, a cisão do PVC ocorre através de uma reação de desidrocloração com a formação de sítios de cloretos alílicos. A seguir, forma-se uma estrutura de ligações duplas

conjugadas que funciona como cromóforo. Esta reação é autocatalítica. Depois ela é acelerada por oxigênio e por contaminadores (42). A inibição da desidrocloração do PVC pode ser realizada, em princípio, por dois processos (41).

a - Substituição dos átomos instáveis de cloro nos grupos $--C(O)-(CH=CH)-CHCl--$ por grupos mais resistentes ao calor. É uma das possibilidades mais examinadas na literatura.

b - Ruptura das ligações conjugadas do grupo $--C(O)-(CH=CH)CHCl--$ por reações nas ligações $>C=O$ e $>C=C<$. A abertura das ligações $>C=O$ pode ser realizada por redução usando-se compostos do tipo $CH_3-CH_2-CH_2-R$ ou $R-CH_2-CH_2-CH_3$ (E=Si ou Ge e R=grupo alquila). A saturação da ligação $>C=C<$ ocorre por reação de Diels-Alder. Nesta os grupos alil-carbonila atuam como dienófilos.

A degradação do PVC é, sempre, associada com a evolução de HCl. Então, as primeiras tentativas para estabilizá-lo, envolveram a adição de bases fracas ou de bases orgânicas para reagir com o ácido formado. Nenhum aditivo básico foi efetivo e notou-se que esta estabilização era mais complexa do que uma simples reação com HCl. Em 1934, a literatura de patentes, nos Estados Unidos, apresentou os sais de chumbo e os sais graxos de alguns metais como estabilizantes para o PVC. Em 1936, fez-se menção às alquilas de estanho. A seguir, citou-se compostos orgânicos mais complexos de estanho, tais como laurato de dialquil e maleatos. Estes foram as bases da importante classe de estabilizantes de estanho usados até hoje. A função primária destes aditivos era

prevenir o desenvolvimento de cor. Esta era atribuída à formação de insaturações conjugadas na cadeia polimérica. Isto ocorre, rapidamente, durante o processamento em altas temperaturas. Logo notou-se que a estabilização envolve uma faixa de fenômenos diferentes ou, talvez, interrelacionados (1).

O número de estabilizantes individuais e complexos produzidos numa escala industrial e descritos na literatura de patentes é extremamente grande e continua a crescer a cada ano (41).

Pode-se citar cinco principais classes de estabilizantes térmicos que são geralmente usados: compostos de estanho, compostos de chumbo, combinação de sais graxos de bário e de cádmio, combinação de sais graxos de cálcio e de zinco (5 e 7) e fosfitos orgânicos (5).

No passado, os compostos organo-estanosos eram usados mais como estabilizantes térmicos, principalmente, na prevenção da formação de carbonilas. Atualmente, eles também funcionam como fotoestabilizantes (43). São altamente eficazes e necessários para se conseguir produtos com transparência cristalina. Seu custo é elevado, razão pela qual a sua utilização é limitada aos casos estritamente necessários (5). A maioria apresenta a estrutura do tipo $R SnX_n$ (4-n). Nesta, R normalmente é um grupo alquila (metila, butila ou octila) e X é um carboxilato saturado ou insaturado ou, ainda, um derivado mercapteto. Na prática, alguns compostos organo-estanosos tem mostrado uma baixa eficiência como estabilizantes. No entanto, eles apresentam um grande aumento de performance quando são parte de uma mistura

sinérgica. Compostos monoalquil estanosos com mono ou trisálquil associado, parecem ser efetivos em tais misturas (5).

Provavelmente, o estabilizante mais usado desta categoria seja o bis(isooctiltioglicolato) de dibutilestanho (5). Segundo Bellenger e Verdu (43), este composto é um estabilizante térmico muito eficiente, pois tem alta reatividade para átomos de cloro lábeis. O maleato de dibutilestanho tem um excelente desempenho contra a degradação fotoquímica (43). Uma mistura sinérgica destes dois compostos apresenta uma ótima ação contra a degradação do PVC (43). Cooray e Scott (44) citam que o bis(isooctiltioglicolato) de dioctilestanho decompõe peróxidos melhorando a estabilidade térmica deste polímero. O tioglicolato de dibutilestanho, o tricloreto de butilestanho e o mercaptoacetato de dibutilestanho funcionam com a mesma finalidade (45). Compostos de estanho, em presença de oxigênio, fizeram com que aumentasse o período de indução térmica para PVC em solução (46). Para o PVC rígido (47), para filmes (48) e para outras formas deste polímero (7, 37 e 49), os compostos orgânicos de estanho também desempenham o papel de estabilizantes térmicos. Hoang e Guyot (50) divulgaram que os cloretos orgânicos de estanho retardam a formação de ligações duplas em soluções de PVC, diminuindo a velocidade da sua degradação térmica. De acordo com Boussely et alii (51), a combinação de maleato de dibutilestanho com diidropiridinas inibe a degradação térmica e a fotoquímica do PVC. Este mesmo efeito é provocado pelo laurato de dibutilestanho que interrompe a decomposição dos hidroperóxidos (52) e diminui a velocidade de desidrocloração (3). O maleato de

dibutilestano e o tioglicolato de dioctilestano apresentam um grande efeito na redução da velocidade de formação de insaturações retardando a degradação do PVC (5).

Os compostos de chumbo apresentam grande eficiência na estabilização térmica do polímero em questão. Apesar de constituir uma solução econômica, seu emprego é limitado por sua toxicidade. Além disso, conferem ao produto final uma opacidade pronunciada. Pode-se mencionar entre os sais de chumbo, o sulfato tribásico, o fosfito dibásico, o estearato dibásico e o estearato normal. Os estabilizantes com chumbo são sais básicos, portanto não é surpresa que possam ser considerados como supressores do HCl (3). O ftalato dibásico de chumbo é o melhor dos estabilizantes para revestimento de fios, podendo ser usado em altas temperaturas por extensos períodos (3). Também, compostos organometálicos de chumbo (42) e outros estabilizantes deste metal (53 e 54) inibem a degradação térmica do PVC.

A vantagem dos estabilizantes derivados do chumbo é que eles não alteram a resistência elétrica do PVC proporcionando um bom isolamento durante longos períodos de tempo. No caso de cabos telefônicos esta variável é muito importante.

Os carboxilatos metálicos são moléculas que apresentam a fórmula geral $(RCO)_2M$. Nesta, M pode ser cádmio, zinco, bário ou cálcio e R é um grupo alquila linear ou ramificado, frequentemente, um estearato (5). As formulações de estabilizantes baseadas em misturas de dois componentes carboxilatos (cálcio/zinco ou bário/cádmio) desempenharam um papel importante na estabilização do PVC por vários anos. Mais

recentemente, incluíram-se as combinações bário/zinco, cádmio/zinco e bário/cádmio/zinco. O uso destas combinações sinérgicas surgiu a partir de uma observação. Notou-se que os carboxilatos de cádmio e de zinco aumentam a estabilidade térmica do PVC por pouco tempo, mesmo com o aparecimento de uma boa coloração inicial. Já os carboxilatos de bário e de cálcio atuam no caminho inverso. Portanto, o uso das misturas de cálcio/zinco ou de cádmio/bário, torna o polímero estável desde o primeiro estágio (5). Os sais de bário/cádmio são considerados menos tóxicos que os de chumbo, porém não são permitidos em compostos destinados a ter algum contato com alimentos. Em geral, conferem ao produto acabado uma boa transparência. Os sais com cálcio/zinco apresentam uma baixa eficácia quanto à estabilização do PVC. São considerados atóxicos, por isso o seu emprego é praticamente obrigatório em artigos que tenham contato com alimentos.

Os carboxilatos de chumbo, cádmio e zinco tem a capacidade de deslocar os átomos instáveis de cloro e inibir a liberação de HCl (41). Os carboxilatos de cálcio/zinco reagem com HCl (55). Os sais graxos de cálcio/cádmio e de cálcio/zinco são considerados estabilizantes térmicos primários (7). Alguns estearatos metálicos (56) e os estearatos de bário/zinco (57), de sódio/zinco (58), de bário/cádmio (59 e 60), de cádmio (55 e 61) e o de bário (62) atuam contra a degradação térmica do PVC. De acordo com Winkler (52), a combinação de um epóxido com um sal graxo de cádmio interrompe a decomposição de hidroperóxidos. Isto resulta numa ação estabilizadora sobre o processo térmico e fotoquímico

do polímero em questão.

Os fosfitos orgânicos são mais usados como combinações sinérgicas com outros componentes durante o processamento e o uso do PVC. Sua boa compatibilidade com este polímero, baixa volatilidade e baixa reatividade para oxigênio molecular, são algumas das suas vantagens. Parece claro que eles atuam como terminadores de processos de cadeia pela decomposição de peróxidos, suprimindo ramificações degeneradas. Possuem habilidade para reagir e remover do sistema o HCl potencialmente catalítico, sem a produção de compostos pró-degradantes mais ativos (5).

Verizhnikov et alii (63) empregaram o triálquil, o dialquilaril, o alquildiaril e o triaril fosfito para reagir com o HCl proveniente do PVC. A eliminação de grupos peróxidos foi conseguida através do fosfito de difenil-2-etilhexil (25). Hybart e Rowley (64) investigaram o efeito combinado dos fosfitos tridecil e dos estearatos metálicos na estabilização do PVC. A velocidade de desidrocloração é influenciada pela presença de fosfito tri-isoctil devido à sua interação com as ligações duplas do PVC (5).

Além das cinco grandes classes de estabilizantes térmicos para este polímero, pode-se citar ainda, uma infinidade de outros. A presença de antioxidantes fenólicos diminui a reticulação inicial (54) e sua ação é de natureza radicalar (65). Fenóis substituídos são empregados como estabilizantes primários para o PVC (66) e o cumilfenol reage com radicais livres de peróxidos (65). Os óxidos metálicos de titânio, alumínio e zinco

(67), o tris(isooctiltioglicolato) de antimônio (68) e vários sais metálicos (69) diminuem a desidrocloração do polímero em questão. Os ditióis de triazina inibem a rápida desidrocloração e a formação de ligações duplas durante o envelhecimento do PVC no ar (70). A lignina hidrolisada é um estabilizante térmico quando este polímero é usado em determinados tipos de revestimento (71).

A relação entre os processos térmico e fotoquímico deriva do fato de que a maioria dos produtos da degradação térmica atuam como sensibilizadores da fotodegradação, principalmente as insaturações, os grupos hidroperóxidos e as carbonilas conjugadas. Estes surgem durante o processamento do PVC à quente (5).

A absorção da luz ultravioleta por plásticos produz efeito similar àquele da degradação térmica oxidativa. Isto resulta em "embrittlement" (enrijecimento) e descoloração e uma piora geral das propriedades físicas do polímero (72).

Há dois mecanismos principais de degradação de polímeros quando expostos à radiação ultravioleta (72).

- 1 - Ruptura direta das ligações químicas por absorção da radiação ultravioleta. Isto é seguido por uma rápida oxidação dos fragmentos, produzindo descoloração e enrijecimento.
- 2 - Transferência de energia sensibilizada por impurezas excitadas por radiação ultravioleta. Estas seriam resíduos de catalisador ou grupos hidroperóxidos e carbonilas, que podem estar presentes na cadeia polimérica ou como contaminantes na matriz.

A função de um absorvedor ultravioleta é competir, eficientemente, por fótons na região espectral onde absorvem os fotossensibilizadores potenciais, principalmente, entre 280 e 350nm. Ele deve dissipar a energia absorvida numa rota adequada por meio de um processo fotofísico (5). A escolha de um absorvedor ultravioleta depende de que ele absorva, fortemente, no comprimento de onda de máxima sensibilidade do polímero (310nm para o PVC). Além disso, deve ser compatível com o mesmo, permanecer estável à temperatura de processamento, ter baixa volatilidade e contribuir para a ausência de cor no polímero (41).

Um grande número de substâncias potencialmente úteis tem sido investigadas e algumas estruturas tem aparecido na literatura. Entretanto, poucas tem encontrado aplicação geral. Estas são as hidroxibenzofenonas, os benzotriazóis (5 e 72) e os derivados de salicilatos (5).

As hidroxibenzofenonas representam a classe de absorvedores ultravioleta mais usada comercialmente. Isto ocorre por causa da sua alta fotoestabilidade. O seu mecanismo de atuação envolve uma interação entre as formas ceto-enólica (5) (figura 1). A 2-hidroxi-4-metóxi-benzofenona (73 e 74) é uma das mais empregadas.

O hidroxifenil benzotriazol (5 e 74) faz parte de outra importante classe de absorvedores ultravioleta que opera por um mecanismo relacionado com o das hidroxibenzofenonas.

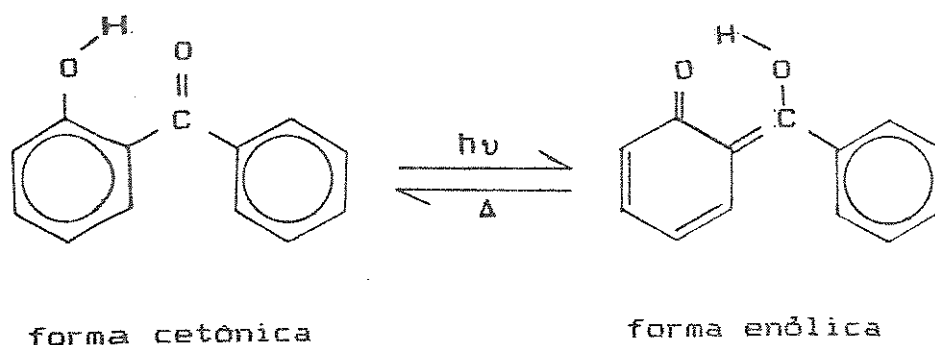


Figura 1 - Mecanismo de dissociação de energia entre as formas ceto-enólica das hidroxibenzofenonas.

Os salicilatos foram os primeiros grupos protetores a serem usados. Atualmente, estão sendo substituídos nas aplicações poliméricas em grande escala (5).

Gupta et alii (74) divulgam que o malonato benzilidênico apresenta um efeito interno de proteção relativamente eficiente contra a foto-oxidação do PVC.

Outra classe de absorvedores ultravioleta é a das aminas impedidas. A 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina (5 e 72) é um exemplo que, por enquanto, tem encontrado pouca aplicação para o PVC (5).

A degradação fotoquímica do PVC pode ser inibida ou retardada usando-se uma série de outros compostos. Entre eles pode-se citar: os maleatos orgânicos de estanho (15), o ciclopentadieno e os fosfitos orgânicos (75) e o óxido de zinco (72 e 76). O óxido de titânio produz alguma proteção para a evolução de HCl, em filmes de PVC, quando o comprimento de onda é menor que 300nm (77) e contra a descoloração do mesmo (78). Bellenger e Verdu (79) citam que o bis-isooctiltioglicolato de dibutilestanho induz a destruição de alguns cromóforos que

permanecem após a polimerização do PVC. O β -caroteno, numa matriz de PVC, pode ser utilizado como fotoestabilizante para filmes do mesmo (80). O ácido esteárico e seus sais com bário, cálcio e cádmio diminuem os efeitos da fotodesidrocloração deste polímero e a formação da sequência de polienos (81).

Há substâncias que são, frequentemente, incluídas nas formulações do PVC cuja função é facilitar aspectos do processo de estabilização, como melhorar alguma propriedade importante do produto acabado. Elas não são suficientemente ativas para funcionar como estabilizantes. Por isso, são conhecidas como estabilizantes secundários (5). A estabilização do PVC, geralmente, inclui compostos organometálicos como estabilizantes primários e compostos orgânicos como secundários. Há uma ação de sinergismo entre estes dois tipos de compostos. Esta baseia-se na influência deles sobre a descoloração inicial no começo das operações de processamento e a sua relação com o tempo de escurecimento do polímero (7).

Existe uma grande variedade destas substâncias, algumas desenvolvidas de uma maneira totalmente empírica. O mecanismo pelo qual elas atuam é, quase sempre, obscuro. Algumas são mencionadas, brevemente, aqui. Compostos epoxidados, dos quais o óleo de soja epoxidado (5 e 7) é um exemplo típico, são empregados no PVC. Eles são usados como co-estabilizantes com carboxilatos de zinco e de cádmio. Durante o estágio de processamento, sua presença induz uma boa estabilização, retardando o começo do escurecimento e da reticulação deste polímero. O α -fenilindol (5 e 7) aumenta a tonalidade da cor do

PVC rígido, supostamente pela reação com cloretos alílicos. Ele é usado em conjugação com compostos epoxidados. Os polióis (5 e 7), principalmente o manitol e o sorbitol, tem sido usados como estabilizantes secundários que provavelmente operam por complexação com cloreto de zinco. Ainda pode-se mencionar os ésteres de α -aminocrotonato, alquil e aril fosfitos e alguns compostos di-cetônicos como estabilizantes secundários para o PVC (7).

Aditivos com baixo peso molecular como óleo de soja epoxidado, são virtualmente degradáveis, enquanto a matriz polimérica raramente é afetada. Atualmente, o aumento da ação microbiológica detectada sobre amostras de polímeros é muito frequente. Isto é devido mais à interação dos microorganismos com os plastificantes, estabilizantes, etc..., do que com a própria macromolécula (82).

A degradação e a estabilização do PVC tem sido, e continua a ser, um assunto de intenso interesse. Isto é refletido pelo grande número de publicações que surge na literatura. No entanto, aparecem alguns problemas quando se analisa este tópico importante. Primeiro, a ambiguidade deliberada da literatura de patentes assegura que a grande maioria dos compostos testados e divulgados, não pode ser incluída em alguma comparação. Secundariamente, os métodos de preparação de amostras, isto é, polimerização, purificação, mistura, calandragem, extrusão, prensagem, temperatura de modelagem e, assim por diante, diferem enormemente. Uma razão óbvia para isto é a grande e crescente faixa de aplicações do PVC e a conseqüente variedade de

propriedades físicas particulares para as quais o estabilizante é dirigido.

A maioria dos estabilizantes discutidos para o PVC são multifuncionais. O estabelecimento de uma relativa ordem de importância destas funções seria difícil, mesmo se ocorresse o ordenamento relacionado à uma constante característica. O mecanismo pelo qual os estabilizantes operam muda consideravelmente com o tempo. Ele é muito diferente durante o início e os estágios posteriores do processamento. A extensão pela qual interações sinérgicas e/ou antagônicas ocorrem entre os componentes de uma formulação, tornou-se aparente só em tempo recente. Certamente é uma área onde um grande desenvolvimento será necessário. Portanto, há várias razões pelas quais é, virtualmente, impossível avaliar o mérito relativo de todos os sistemas de estabilizantes que tem sido investigados para o PVC.

Entre os fatores que afetam a performance de um estabilizante, provavelmente o mais importante seja a sua volatilidade. Esta afeta diretamente a sua permanência no material. Há duas maneiras básicas para aumentá-la. Uma é produzir antioxidantes de alto peso molecular e, portanto, baixa volatilidade. A outra é ligar quimicamente o antioxidante ao polímero, garantindo sua presença no produto final. O método mais versátil de modificação de uma macromolécula é a introdução direta de uma função antioxidante na mesma, Isto ocorre pela reação de um polímero convencional com um aduto reativo adequado. As vantagens de tal modificação são inúmeras. Estas incluem uma multiplicidade de escolhas para o polímero, uma

seleção do nível final da carga do estabilizante e a introdução do mesmo numa etapa separada a partir do processo de produção (83).

I.1.3 - Polímeros organometálicos

Nos últimos anos, tem sido preparada uma grande variedade de polímeros contendo átomos metálicos como uma parte integrante da sua estrutura.

A introdução de um átomo de metal dentro da estrutura polimérica pode aumentar a rigidez ou a estabilidade de um polímero. Isto pode atuar como uma proteção contra a radiação ultravioleta ou sensibilizar o polímero para a mesma (84). O tipo de ligação que ocorre entre o metal e a unidade orgânica, com exceção dos metais presentes nos compostos metallocenos, está dentro da regra geral presente nos compostos orgânicos clássicos (85).

Pode-se citar três tipos de reações utilizadas para incorporar o metal à cadeia polimérica: adição, condensação e coordenação (85).

Gressier et alii (86) afirmam que a obtenção de um polímero organometálico puro é difícil. A melhor rota consiste na preparação do monômero organometálico seguido por copolimerização (86). Outra alternativa é a síntese de monômeros-cluster sob atmosfera inerte e solventes degasados (87).

Os polímeros organometálicos são usados numa variedade de aplicações. Catalisadores (85 e 88), absorvedores ultravioleta

(85 e 88), semi-condutores (88) e agentes "anti-fouling" são algumas delas (86 e 87). Um grande progresso tem sido realizado na preparação de filmes, fibras ou simples cristais destes polímeros que são condutores elétricos ou que podem ser "dopados" para tal (84 e 85). Macromoléculas contendo não-metals são incluídas como polímeros organometálicos, desde que eles exibam comportamento metálico, particularmente, com respeito à condução de eletricidade (85).

Os metais podem ser coordenados com ligantes orgânicos para formar um polímero ou para se obter um complexo de coordenação dentro de uma macromolécula já existente (85). Assim, os polímeros organometálicos-vinílicos são resultantes de uma adição (85) ou de uma coordenação entre o metal e os ligantes presos à cadeia (87). Além disso, o metal pode ser incorporado ao polímero durante a formação de um filme do mesmo (88). As ligações do metal com o radical víniclo para formar o monômero, fazem com que aumente a interação de ressonância entre os orbitais "d" deste elemento e o citado grupo (88). Deve-se citar que a ramificação e/ou reticulação é mais comum com os polímeros organometálicos-vinílicos do que com os polímeros clássicos (85).

I.1.4 - Compostos com níquel

Sabe-se que inúmeros compostos de níquel funcionam como estabilizantes fotoquímicos e/ou térmicos de um grande número de polímeros e seus análogos.

Compostos como o fosfato de níquel, juntamente com derivados da 2-hidroxi-benzofenona e mais uma mistura de antioxidantes, funcionam como estabilizantes de polímeros α -olefínicos (89).

Bis[2,2'-tiobis(4-tert-octilfenolato)] de níquel (II), butilamina[2,2'-tiobis(4-tert-octilfenolato)] de níquel (II) e o dibutilditiotiocarbamato de níquel (II) são antioxidantes para poliolefinas (90). Este último atua na decomposição de peróxidos das poliolefinas (91). Os dialquilditiotiocarbamatos de níquel são catalisadores mais efetivos para a decomposição iônica de hidroperóxidos de poliolefinas, em presença de luz, do que sob condições térmicas oxidativas (92). Os sais de níquel de N-(2-hidroxiarilmetileno) de aminas alifáticas (93), os complexos de níquel de benzofenonas substituídas (94), bem como os sais dialquil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-benzilfosfonato de níquel (95), funcionam como fotoestabilizantes para poliolefinas. A eficácia de alguns complexos de níquel como fotoestabilizantes para poliolefinas tem sido relacionada com o amortecimento dos estados excitados das impurezas presentes nestes polímeros. Este mecanismo antioxidante pode ser classificado como preventivo. Ele interfere com a iniciação da auto-oxidação por remoção dos iniciadores, os radicais livres (92).

Foram examinados os efeitos do dibutilditiotiocarbamato de níquel (96 e 97) e da acetofenona de níquel (97) sobre a oxidação do cumeno e a decomposição dos hidroperóxidos formados. Os resultados confirmaram conclusões preliminares de que complexos estabilizantes de níquel funcionam por mecanismo auto-sinergístico durante o processamento e a exposição ambiental.

Isto envolve proteção contra radiação ultravioleta, quebra de cadeia e processos antioxidantes preventivos. A catálise da decomposição do hidroperóxido de cumeno por 0,0-dibutilditiofosfato de níquel, dibutilditiocarbamato de níquel e o butilxantato de níquel foi examinada. O objetivo era elucidar a atividade antioxidante destes compostos em polímeros e substratos de hidrocarbonetos (98). Também apresentam ação inibidora na oxidação do cumeno, o diisopropilditiofosfato de níquel e o 0,0-bis(p-tert-butilfenil) ditiofosfato de níquel (99).

Ditiofosfatos e xantatos de níquel funcionam como antioxidantes fotoquímicos e térmicos para o poliestireno de baixa densidade (100). Os ditiofosfatos de níquel controlam a formação de hidroperóxidos durante o processamento e a exposição à luz. São fotoestabilizantes mais efetivos em polipropileno do que em polietileno de baixa densidade (101). Dialquilditiofosfatos de níquel estabilizam polipropileno e polietileno de baixa densidade, enquanto os alquilxantatos de níquel são fotoestabilizantes menos efetivos para ambos os polímeros (101). Os estabilizantes ultravioleta mais efetivos para polietileno são os antioxidantes preventivos como os dialquilditiocarbamatos de níquel. Estes previnem a decomposição do vinilideno e a formação de hidroperóxidos durante o processamento e subsequente irradiação (102). Também, o dibutilditiocarbamato de níquel é o melhor estabilizante para a degradação termoxidativa do polietileno e do polipropileno (103).

Um fotoestabilizante que combina as propriedades de acceptor de radicais livres com a decomposição de peróxidos é o bis(estil-

benoditiolato) de níquel (104). Este composto pode funcionar como estabilizante térmico para o polipropileno e para o grupo terminal carboxílico do polibutadieno (105). Um efeito de sinergismo foi observado na inibição da oxidação do polipropileno sólido, usando-se fosfitos como inibidores, na presença de acetilacetato de níquel (106). A avaliação do efeito de estabilizantes ultravioleta sobre a foto-oxidação do polipropileno mostrou que o dietilditiocarbamato de níquel controla a formação de hidroperóxidos (107). O dibutilditiocarbamato de níquel, efetivo amortecedor de oxigênio singlete e de cetonas excitadas, é um fotoestabilizante para solução e filme de polipropileno (108). Alguns quelatos de níquel são efetivos amortecedores de oxigênio singlete. Este procedimento pode ser relacionado com a fotoestabilização em filmes de polipropileno (109, 110 e 111) e polietileno (110). Segundo Owen (5), existe alguma controvérsia relativa ao papel que estes compostos desempenham. Pode-se questionar se sua habilidade é para amortecer oxigênio singlete ou sensibilizar tripletes. Cita-se que um bom resultado contra oxidação do polipropileno é produzido pelo efeito sinérgico entre o estearato de níquel e o 2,2'-tiobis(4-tert-octilfenol) (112). Alquiltiocarboxilatos de níquel são usados como estabilizantes ultravioleta para polipropileno, PVC e nylon 6 (113).

É um fato conhecido que as reações de haletos orgânicos com complexos metálicos de baixa valência tem sido extensivamente investigadas. Normalmente, complexos de níquel tetracoordenados sofrem reações de adição oxidativa com haletos orgânicos para

produzir compostos $L NiRX$ (114). A adição oxidativa de haletos de alquila e reação posterior com moléculas de ligantes tem se tornado uma reação comum na química orgânica do níquel. A partir dela, obtêm-se sistemas tris e tetrakisligantes deste metal.

Já se sabe que a ligação C-Cl do PVC tem alta reatividade quando este polímero é tratado com complexos orgânicos de níquel. Considerando-se o PVC como um haleto de alquila, ele reage com compostos de níquel como bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) e dietil(2,2'-bipiridil)níquel(II) para formar o polímero níquelado (115).

1.2 - Objetivos

Através de uma reação de coordenação, pretende-se ligar quimicamente níquel(0) ao poli(cloreto de vinila), com o objetivo de se obter estabilizantes ancorados na cadeia polimérica.

Após a obtenção do polímero níquelado, planeja-se a reação deste com cada um dos seguintes ligantes: 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, Pó, py e quin. Espera-se realizar esta reação em três proporções para cada ligante. Produzir-se-á um total de quinze polímeros substituídos.

Deseja-se caracterizar, além do PVC, cada um dos produtos obtidos. Serão empregados métodos usuais como espectroscopia IV, VIS/UV e RMN de ¹H. Planeja-se fazer análise elementar e determinar a massa molecular média de cada uma das substâncias em estudo.

Pretende-se analisar a estabilidade fotoquímica, em

condições ambientais, dos produtos preparados em relação ao PVC empregado. As amostras serão irradiadas artificialmente. Esta cinética será acompanhada através de espectroscopia IV e VIS/UV. A formação de carbonilas (1720 cm^{-1}) e de hidroperóxidos (3400 cm^{-1}) serão investigadas por meio do IV. No VIS/UV, planeja-se acompanhar a formação de polienos pela análise em determinados comprimentos de onda característicos (366, 390, 400 e 460nm).

Deseja-se investigar o desempenho durante uma degradação térmica, em condições ambientais, dos polímeros obtidos em relação ao PVC. Todos serão aquecidos a 100°C . A cinética desta reação térmica será acompanhada da mesma forma do que a cinética fotoquímica.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Material

II.1.1 - Reagentes

- Poli(cloreto de vinila) (Eletrocloro S.A.)

Usou-se PVC do tipo K = 258, onde K representa o número de viscosidade ou a viscosidade reduzida. Este foi polimerizado por suspensão. A forma do grão é totalmente irregular, textura porosa e esferóide. É um pó branco, finamente pulverizado, apresentando partículas com diâmetro médio de 100 μm . Purificou-se por dissolução em THF e coagulação em metanol (45 e 116). Secou-se a vácuo e guardou-se sob atmosfera de argônio, Ar, ao abrigo da luz.

- 2,2'-bipiridina (Riedel-De Haën)
- 4,4'-bipiridina diidratada (Ega-Chemie)

Foi recristalizada com hexano a quente e guardada sob Ar.

- Trifenilfosfina (Baker)

Recristalizou-se a partir de metanol e guardou-se sob Ar.

- Piridina (Merck)

Foi seca, preliminarmente, com KOH. Destilou-se sob Ar. Guardou-se, com peneira molecular de 4 Å, sob Ar.

- Quinolina (Merck)

Secou-se com KOH, inicialmente. Destilou-se a vácuo e foi guardada sob Ar com peneira molecular de 4 Å.

- Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) (Strem Chemicals)

1
Caracterizado por RMN de ¹H em THF deuterado.

II.1.2 - Solventes

- Tetraidrofurano, THF. (Labor p.a., Vetec p.a. e Grupo Química p.a.)

Inicialmente foi seco com KOH. Depois de filtrado, adicionou-se Na(fita) e refluxou-se com benzofenona. Destilou-se sob Ar e guardou-se com peneira molecular de 4 Å.

- Éter de petróleo (Vetec p.a. e Merck p.a.)

Secou-se com CaCl₂, preliminarmente. Depois de filtrado, adicionou-se Na(fita). Refluxou-se e destilou-se só na hora do uso.

- Metanol (Merck p.a. e Vetec p.a.)

Secou-se com CaCl₂ e depois refluxou-se com Mg e I₂. Destilou-se sob Ar e guardou-se com peneira molecular de 3 Å.

- Tetraidrofurano deuterado - THF-d₈ (Aldrich 99,5% - Gold label)

- o-Diclorobenzeno (Carlo Erba - RPE)

- Pentacloroetano (Carlo Erba - RPE)

- Acetona deuterada - (CD₃)₂CO (Riedel - De Haën - 99,5%)

- Dissulfeto de carbono (Carlo Erba - RPE)

II.1.3 - Aparelhos e equipamentos

- Espectrofotômetro Infravermelho Jasco A-202
- Espectrofotômetro Infravermelho Perkin Elmer 180
- Espectrofotômetro VIS/UV Micronal B-280
- Espectrofotômetro VIS/UV Bausch-Lomb Spectronic 2000
- Espectrofotômetro RMN Varian T-60
- Espectrofotômetro RMN Varian XL-100
- Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss FND-3
- Estufa de ventilação forçada Fanem 330
- Banho termostaticado
- Banco ótico FUNBEC
- Lâmpada Phillips HPL-N 125 W
- Viscosímetro de vidro tipo Ubbelohde
- Bomba de vácuo de duplo estágio Leybold-Heraeus D4A

II.2 - Procedimento

Depois de purificar o PVC, fez-se um filme deste com boas características de transparência e espessura. Optou-se pelo uso de THF como solvente, pois a resina que se tinha era de alto peso molecular (117).

Preparou-se uma solução de PVC em THF (0,125 g/10,0 ml) sob a proteção de Ar. Usou-se um solvente previamente degasado. Esta solução foi agitada durante 6 horas com proteção contra a luz, devido à pequena estabilidade fotoquímica que a resina de PVC apresentava. Retirou-se 2,0 ml da solução e, lentamente, gotejou-

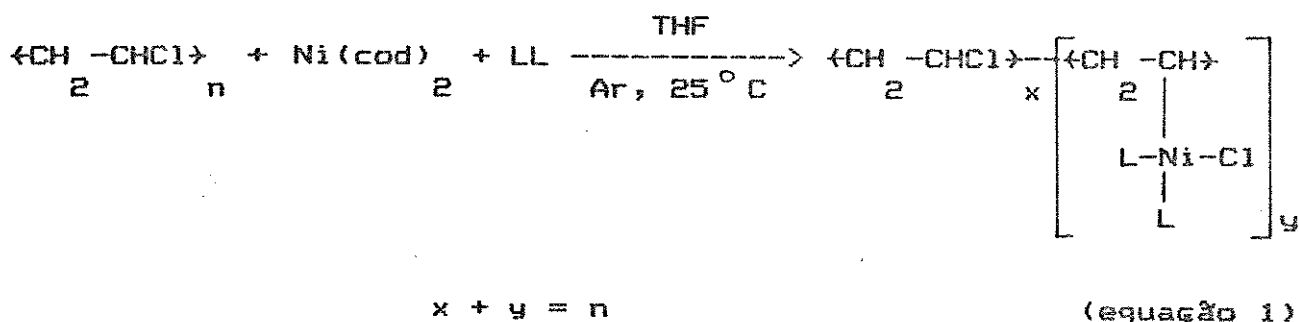
se este volume sobre uma placa de vidro quadrada com a área de 25 cm^2 . Esta se encontrava dentro de um dessecador, pintado de preto, que permaneceu com sua torneira aberta após ser tampado. Isto foi feito, pois se comprovou que a evaporação lenta do solvente (12 horas) melhorava a transparência do filme. A seguir, colocou-se o filme numa moldura de papel que tinha um orifício retangular. Este possibilitava a medição de seus espectros IV e VIS/UV. Depois, o filme de PVC ficou sob vácuo ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$) por mais ou menos 8 horas, a fim de eliminar o solvente residual. Verificou-se a transparência, a espessura e mediu-se o espectro infravermelho de transmitância e o visível/ultravioleta de absorção deste filme.

Em seguida, fez-se várias reações do PVC com um composto organometálico de Ni(0). Utilizou-se o bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), Ni(cod)₂, apresentando, nas diversas reações, como ligantes: 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, trifenilfosfina, piridina e quinolina. O procedimento básico usado, com pequenas modificações, é o citado por Yamamoto (115). Este é descrito, a seguir, resumidamente, para um dos ligantes.

Dissolveu-se 950,0 mg (15,0 mmol de unidades repetitivas) de PVC com 20,0 ml de THF num balão de saída lateral, previamente degasado, sob atmosfera de Ar. Agitou-se por mais ou menos 6 horas até se chegar a uma perfeita dissolução, completamente incolor. Noutro balão colocou-se 33,0 mg (0,12 mmol) de Ni(cod)₂ e 19,0 mg (0,12 mmol) de 2,2'-bipiridina, em 1,0 ml de THF sob Ar. Obteve-se uma coloração púrpura intensa. A seguir, adicionou-se a solução de PVC a este balão. Notou-se que a cor da mistura

reacional mudou, instantaneamente, para vermelho intenso. Agitou-se por 10 minutos, à temperatura ambiente, com o que a reação ficou concluída. Depois, o material polimérico foi coagulado pela adição de, aproximadamente, 40 ml de éter de petróleo. Após a sedimentação estar completa, fez-se uma "filtração inversa". Redissolveu-se o produto com cerca de 40 ml de THF. A seguir, repetiu-se a coagulação, a filtração e a redissolução por mais duas vezes. No final, secou-se o produto por, aproximadamente, 8 horas no vácuo ($1,5 \times 10^{-2}$ mmHg). O mesmo apresentou uma coloração verde claro.

Uma equação geral que representa esta reação seria dada por:



Para cada ligante fez-se três reações variando a relação X:Y do produto que apresentou os valores de 125:1, 62,5:1 e 12,5:1, o que será mostrado nas tabelas a seguir.

Tabela 1. Reação com L = 2,2'-bipiridina

Reagentes e Solventes	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
Ni (cod) ₂	66,0 mg (0,24 mmol)	132,0 mg (0,48 mmol)	330,0 mg (1,20 mmol)
2,2'-bpy	37,5 mg (0,24 mmol)	75,0 mg (0,48 mmol)	187,5 mg (1,20 mmol)
THF	2,0 ml	4,0 ml	10,0 ml
PVC	1900,0 mg (30,0 mmol)	1900,0 mg (30,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)
THF	40,0 ml	40,0 ml	20,0 ml

Tabela 2. Reação com L = 4,4'-bipiridina

Reagentes e Solventes	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
Ni (cod) ₂	66,0 mg (0,24 mmol)	66,0 mg (0,24 mmol)	330,0 mg (1,20 mmol)
4,4'-bpy	37,5 mg (0,24 mmol)	37,5 mg (0,24 mmol)	187,5 mg (1,20 mmol)
THF	2,0 ml	2,0 ml	10,0 ml
PVC	1900,0 mg (30,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)
THF	40,0 ml	20,0 ml	20,0 ml

Tabela 3. Reação com L = trifenilfosfina

Reagentes e Solventes	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
Ni (cod) ₂	66,0 mg (0,24 mmol)	66,0 mg (0,24 mmol)	330,0 mg (1,20 mmol)
Pφ ₃	125,9 mg (0,48 mmol)	125,9 mg (0,48 mmol)	629,5 mg (2,40 mmol)
THF	2,0 ml	2,0 ml	10,0 ml
PVC	1900,0 mg (30,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)
THF	40,0 ml	20,0 ml	20,0 ml

Tabela 4. Reação com L = piridina

Reagentes e Solventes	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
Ni (cod) ₂	66,0 mg (0,24 mmol)	66,0 mg (0,24 mmol)	330,0 mg (1,20 mmol)
py	$4,0 \times 10^{-2}$ ml (0,48 mmol)	$4,0 \times 10^{-2}$ ml (0,48 mmol)	19×10^{-1} ml (2,40 mmol)
THF	2,0 ml	2,0 ml	10,0 ml
PVC	1900,0 mg (30,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)
THF	40,0 ml	20,0 ml	20,0 ml

Tabela 5. Reação com L = quinolina

Reagentes e Solventes	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
Ni (cod) ₂	66,0 mg (0,24 mmol)	132,0 mg (0,48 mmol)	330,0 mg (1,20 mmol)
quin	$6,0 \times 10^{-2}$ ml (0,48 mmol)	$1,1 \times 10^{-1}$ ml (0,96 mmol)	$2,8 \times 10^{-1}$ ml (2,40 mmol)
THF	2,0 ml	4,0 ml	10,0 ml
PVC	1900,0 mg (30,0 mmol)	1900,0 mg (30,0 mmol)	950,0 mg (15,0 mmol)
THF	40,0 ml	40,0 ml	20,0 ml

Após a obtenção de cada um dos produtos, procurou-se a melhor maneira de caracterizá-los.

O primeiro passo foi obter filmes com boas características. Usou-se o mesmo método descrito anteriormente para a resina de PVC, com pequenas variações em alguns casos.

Em seguida, mediu-se espectros infravermelho de cada produto. Usou-se o espectrofotômetro Jasco A-202 na região de 4.000 a 400 cm^{-1} e o espectrofotômetro Perkin Elmer 180, na faixa de 400 a 180 cm^{-1} .

Utilizou-se os mesmos filmes para registrar o espectro visível/ultravioleta de absorção no espectrofotômetro Bausch-Lomb Spectronic 2000 cobrindo a faixa de 850 a 200 nm.

Investigou-se a estrutura do PVC utilizado e de cada substância obtida através de ressonância magnética nuclear protônica. Usaram-se vários solventes como o THF, a mistura 1:1 de CS_2 / $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, o $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ e o $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ na temperatura ambiente ou em temperaturas mais elevadas (150°C).

Preliminarmente, verificou-se a presença de Ni nos produtos através de uma análise qualitativa. Optou-se pela técnica tradicional da dimetilglioxima (118).

A análise elementar da resina de PVC e das amostras de cada produto foi feita no Departamento de Pesquisas Analíticas do Centro de Pesquisas da Rhodia e no Chemical Analytical Services da University of California.

O teor de Ni nos produtos foi determinado por absorção atômica. Fez-se digestão ácida, adicionando-se sobre cada amostra aproximadamente 20,0 ml de HNO₃ (conc.). Após parte da matéria orgânica ter sido destruída, acrescentou-se mais ou menos 5,0 ml de HClO₄ (conc.). Esta operação demorou em torno de 5 horas. Preparou-se soluções aquosas (50 ml) de cada amostra. Fez-se uma solução padrão de Ni metálico para a confecção da curva padrão. Fez-se todas as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss FND-3.

Determinou-se a massa molecular média da resina de PVC e a viscosidade relativa de cada produto obtido através de medidas viscosimétricas. Usou-se um banho termostaticado (30 °C) e um viscosímetro de Ubbelohde modificado. Pipetou-se 20,0 ml do solvente (THF) para o viscosímetro e fez-se as leituras (em média seis) do tempo de escoamento do líquido através do capilar. A seguir, preparou-se uma solução 0,6% de PVC em THF (solução estoque). Repetiu-se o mesmo procedimento. Em seguida, diluiu-se a solução estoque com 10 ml do solvente. Após agitação, fez-se as leituras. Isto se repetiu mais três vezes, chegando-se a um volume total de 60,0 ml no viscosímetro.

Após a reação e a caracterização, fez-se o estudo e o acompanhamento cinético da reação fotoquímica do polímero em questão e dos produtos do PVC niquelado. Para a reação fotoquímica, usou-se como fonte de irradiação uma lâmpada Phillips HPL-N 125 W (média pressão de Hg). Ela estava sem o bulbo externo e era resfriada por um ventilador. Esta lâmpada foi colocada num banco ótico e a amostra a ser irradiada ficou a 10 cm da fonte luminosa. As amostras foram filmes, tanto de PVC como de cada um dos produtos. Tudo foi montado dentro de uma capela, no escuro e ao ar atmosférico. Fez-se o acompanhamento da reação de foto-oxidação através de medidas de espectros infravermelho e do registro de absorbâncias em determinados valores de comprimento de onda (366, 390, 400 e 460nm). O acompanhamento por meio de medidas espectrais fez-se em intervalos de tempos mínimos, no início da reação. Paulatinamente, estes foram crescendo até o final da mesma (cerca de 1.300 horas).

No acompanhamento da degradação térmica do PVC e dos vários produtos obtidos, utilizou-se filmes dos mesmos. Foi usada uma estufa Fanem de ventilação forçada, regulada para uma temperatura de 100 °C. A temperatura foi controlada por um termômetro de contato ligado a um relé. Observou-se o desenvolvimento desta reação (cerca de 1.400 horas) por meio de medidas espectrais de infravermelho e de visível/ultravioleta, tal como no caso da análise fotoquímica descrita anteriormente.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Preparação de filmes

Fez-se várias tentativas de se obter um filme da resina de PVC utilizada que apresentasse boas propriedades, principalmente transparência.

Vários autores (43, 45, 119 e 120) relataram que obtiveram bons filmes por prensagem à quente. Empregou-se temperaturas de 120 °C a 180 °C, pressões de 5 a 10 atm e tempos de 5 a 10 minutos. Chegou-se a obter alguns filmes bons em termos de transparência, embora um pouco rígidos. Entretanto, a maioria deles apresentava algum sinal de oxidação.

A seguir, utilizou-se o método de dissolução e posterior evaporação de um solvente. A maioria dos autores segue este procedimento. Alguns usam o dicloroetano (17, 18, 119, 120, 121 e 122) para PVC de baixo peso molecular, outros utilizam a ciclohexanona (123 e 124) e outros preferem o THF (116, 125 e 126). Como se tinha uma resina de PVC (K = 258) de alto peso molecular, optou-se pelo THF. Os primeiros filmes apresentaram aspecto estriado, quebradiço e de má transparência. Obteve-se um bom filme a partir de 2,0 g de PVC, 30,0 ml de THF e 10,0 ml de tolueno. Abandonou-se a utilização do tolueno quando se escolheu os ligantes para as reações. Verificou-se que, com vários deles,

haveria superposição de bandas no espectro IV. Usou-se o THF tomando o cuidado de se fazer uma evaporação lenta do mesmo (125). Conseguiu-se filmes com ótima transparência e espessura média de 30 μm .

Após solucionar este problema, estudou-se a questão do THF residual. A presença de resíduos de THF num filme de PVC fica evidente quando se observa o seu espectro IV. Ocorre o aparecimento de uma forte absorção característica deste solvente em 1.060 cm^{-1} (125 e 126) e de outra, média, em 908 cm^{-1} . No presente trabalho, observou-se, exatamente, o citado na literatura.

Há algumas maneiras de se diminuir o THF residual. Segundo Margulis et alii (126), fazendo-se vácuo por 6 h a 90 $^{\circ}\text{C}$, baixa-se para 1,5% a concentração do solvente. De acordo com Mori et alii (116), basta mergulhar o filme de PVC em éter dietílico para remover, completamente, o THF. Ainda, conforme Rabek et alii (127), após secagem do filme, permanece de 6 a 8% de THF. Depois de secar, no vácuo (1,0 mmHg), à temperatura ambiente, por 5 horas, pequenas quantidades de THF ainda permanecem. Só se obtêm a retirada dos últimos 2 a 3% do solvente, por tratamento térmico a 80 $^{\circ}\text{C}$, sob vácuo maior que 10 $^{-5}$ mmHg por 6 horas. Para resolver este problema, repetiu-se um dos procedimentos encontrados na literatura (116) e mergulhou-se um filme de PVC em éter dietílico. O resultado foi negativo, pois as bandas de absorção típicas do THF permaneceram no espectro IV do PVC. Aqueceu-se o filme de PVC, a 80 $^{\circ}\text{C}$, sob vácuo de $1,5 \times 10^{-2}$ mmHg por 6 horas. Embora o vácuo utilizado seja menor que o citado na literatura

(127), notou-se que este procedimento deu um resultado satisfatório. Ocorreu o desaparecimento das bandas de 1.060 cm^{-1} e 908 cm^{-1} . Também percebeu-se a ausência das absorções em 1.780 cm^{-1} e em 1.720 cm^{-1} , nos processos de foto-oxidação, tópico que será comentado mais adiante. O descrito acima funcionou perfeitamente para o filme da resina de PVC. No entanto, quando se fez o mesmo tratamento para filmes dos produtos, observou-se que com o aquecimento já se iniciava o processo de degradação de alguns deles. Em vista disto, e para se ter um procedimento padrão, resolveu-se secar os filmes sem aquecimento, embora com o ônus de não remover todo o THF residual.

III.2 - Caracterização do PVC

Tudo o que foi comentado sobre filmes da resina de PVC, pode ser melhor visualizado observando-se o seu espectro de transmitância na região do IV (figuras 2 e 3).

As atribuições relativas às frequências observadas no espectro IV do filme de PVC analisado estão na tabela 6.

O espectro VIS/UV do PVC, medido utilizando-se filme, revelou o que se esperava (79, 116, 122, 125 e 131). Ele começa a absorver em 250 nm, a não ser que já apresente um início de degradação. Se o filme não tiver sofrido um pré-aquecimento, tem-se uma absorção em 280 nm devido ao THF residual (116). Isto realmente ocorreu conforme observamos na figura 4.

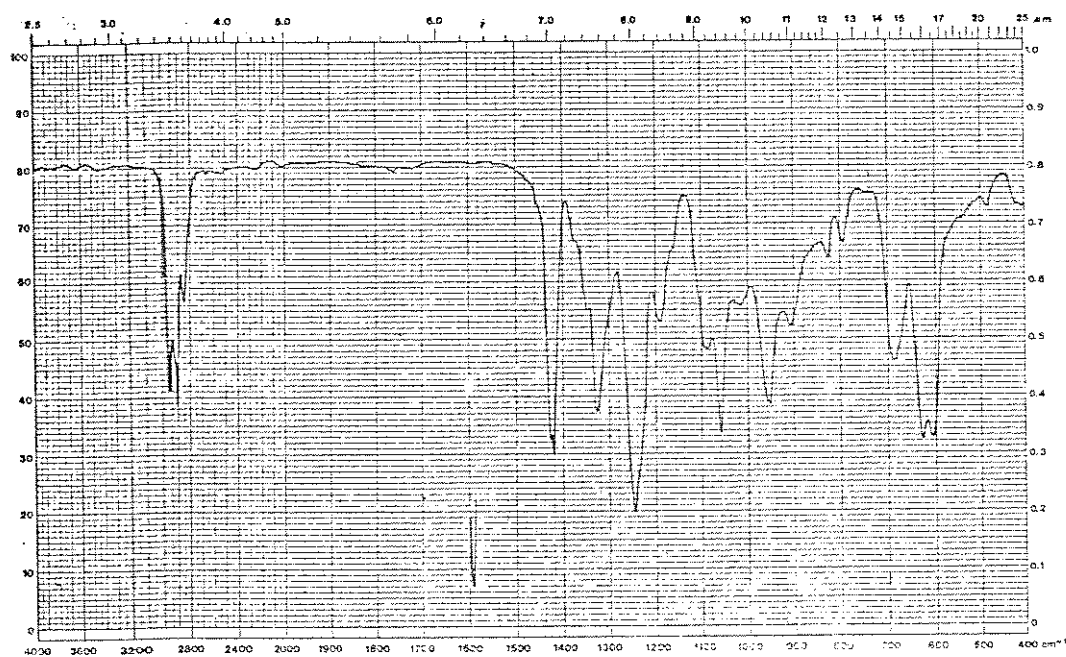


Figura 2. Espectro IV de um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

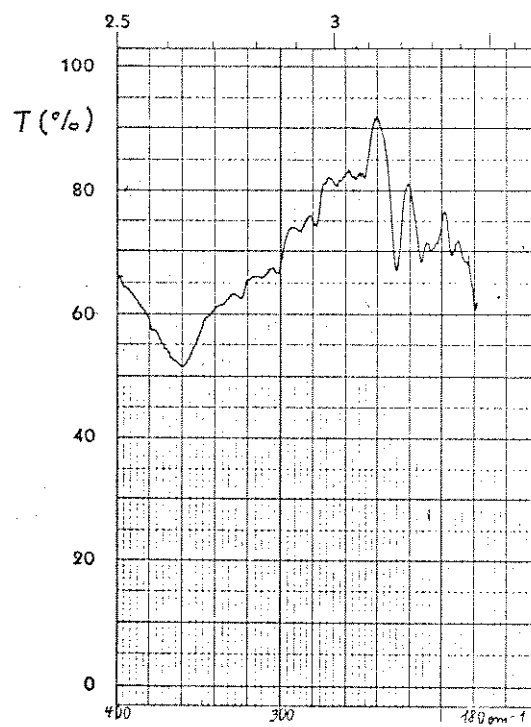


Figura 3. Espectro IV de um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

Tabela 6. Espectro infravermelho e atribuições para o poli(cloreto de vinila).

Frequências observadas (cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Atribuições
2.975	F	$\nu(\text{CH})$ (128, 129 e 130)
2.925	F	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (128, 129 e 130)
2.860	m	$\nu_s(\text{CH}_2)$ (128 e 129)
1.435	F	$\delta(\text{CH}_2)$ (129)
1.429	F	$\delta(\text{CH}_2)$ (128, 129 e 130)
1.355	ff	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ (128, 129 e 130)
1.334	F	$\delta(\text{CH})$ (128 e 129) e $\gamma_t(\text{CH}_2)$ (129 e 130)
1.255	F	$\delta(\text{CH})$ (128, 129 e 130)
1.197	m	$\gamma_w(\text{CH})$ (128)
1.096	f	$\nu(\text{CC})$ (130)
1.070*	F	
1.027	f	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH})$ (130)
958	m	$\gamma_T(\text{CH}_2)$ (129 e 130) e $\nu(\text{CC})$ (130)
914*	f	
832	f	$\gamma_T(\text{CH}_2)$ (129 e 130)
801	f	
693	F	$\nu(\text{CCl})$ (128 e 129)
635	F	$\nu(\text{CCl})$ (128, 129 e 130)
615	F	$\nu(\text{CCl})$ (128 e 129)
493	f	$\delta(\text{CCl})$ (128) e $\delta(\text{CCC})$ (130)
360	F, l	$\delta(\text{CCl})$ (128 e 130)

F - forte, m - média, f - fraca, ff - muito fraca e l - larga

* Absorções relativas ao THF

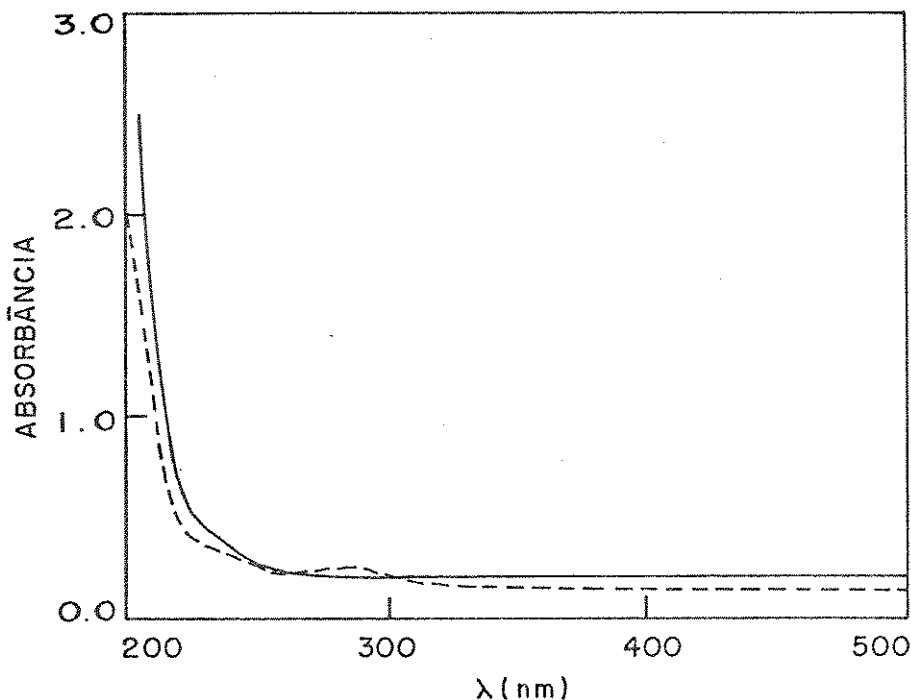


Figura 4. Espectro VIS/UV de um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.
 (---) sem pré-aquecimento (—) com pré-aquecimento

III.3 - Reações e caracterização dos produtos

Inicialmente, fez-se para cada ligante a reação cuja relação X:Y era de 125:1 (equação 1). Como a quantidade de Ni e do ligante eram muito pequenas, o que trazia algumas dificuldades na caracterização do produto, fez-se a reação com a relação 62,5:1. Como persistia este problema, especialmente no tocante à RMN de ¹H, optou-se pela proporção 12,5:1. Isto solucionou alguns problemas. Todavia, trouxe a pouca solubilidade em THF de determinados produtos como elemento complicador em várias operações.

Analisaram-se os produtos após o término de cada uma das

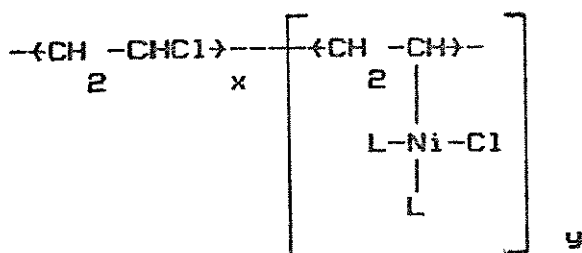
reações. Observou-se que ocorreu uma nítida modificação na cor e no aspecto dos mesmos em relação à resina de PVC (pó branco, finamente pulverizado).

Tabela 7. Características dos produtos das reações de PVC, $Ni(cod)_2$ e L.

L	Características	Relação 125:1	Relação 62,5:1	Relação 12,5:1
2,2'-bpy	Cor Aspecto	verde claro massa amorfa	bege pó	cinza claro pó
4,4'-bpy	Cor Aspecto	gelo pó	bege pó	cinza pó
Pó 3	Cor Aspecto	marrom escuro massa amorfa	marrom escuro massa amorfa	marrom escuro massa amorfa
py	Cor Aspecto	gelo pó	gelo pó	preto pó
quin	Cor Aspecto	cinza claro pó	cinza pó	cinza escuro pó

Conforme se pode ver pela tabela 7, as diferenças observadas nos produtos obtidos em relação ao polímero de partida são substanciais. Elas fornecem indícios de que, de fato, tem-se casos de PVC niquelado.

De acordo com a equação 1, o produto final de qualquer das reações teria a estrutura:



Como apenas variaria a relação X:Y, pode-se continuar essa investigação através da análise dos espectros IV, VIS/UV e RMN de ^1H destes produtos.

Alguns complexos de metais de transição exibem interessante atividade química devido à facilidade com que sofrem adição oxidativa. Esta reação de um complexo de Ni(0) com um haleto orgânico é um método conveniente para a preparação de complexos bisligantes de Ni monoalquil ou monoaril. Neste sentido, tem sido divulgadas reações envolvendo bis(1,5-ciclooctadieno)níquel, bis(fosfinaetileno)níquel, bis(fosfinaciclooctadieno)níquel, bis(fosfinadicarbonil)níquel e complexos tetracoordenados de níquel (114).

Como já se citou anteriormente, a ligação C-Cl do PVC tem alta reatividade, quando este polímero é tratado com complexos orgânicos de Ni(115). Também, é conhecido o fato de que a energia de dissociação da ligação C-Cl é, aproximadamente, 20 kcal/mol menor que a da ligação C-H. Este polímero reage com compostos de Ni como o bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), obtendo-se o PVC níquelado. Este pode ser utilizado para a introdução de grupos funcionais no PVC (115).

No presente trabalho, tem-se a reação entre um complexo de Ni(0) e um haleto orgânico (PVC considerado como tal), além de um ligante em cada ocasião. Deve-se esperar que a reação ocorra. Isto pode ser visualizado quando se analisa o espectro IV dos filmes de cada um dos produtos obtidos, feitos de maneira análoga aos do polímero. Faz-se a comparação destes espectros com o do PVC (figura 2).

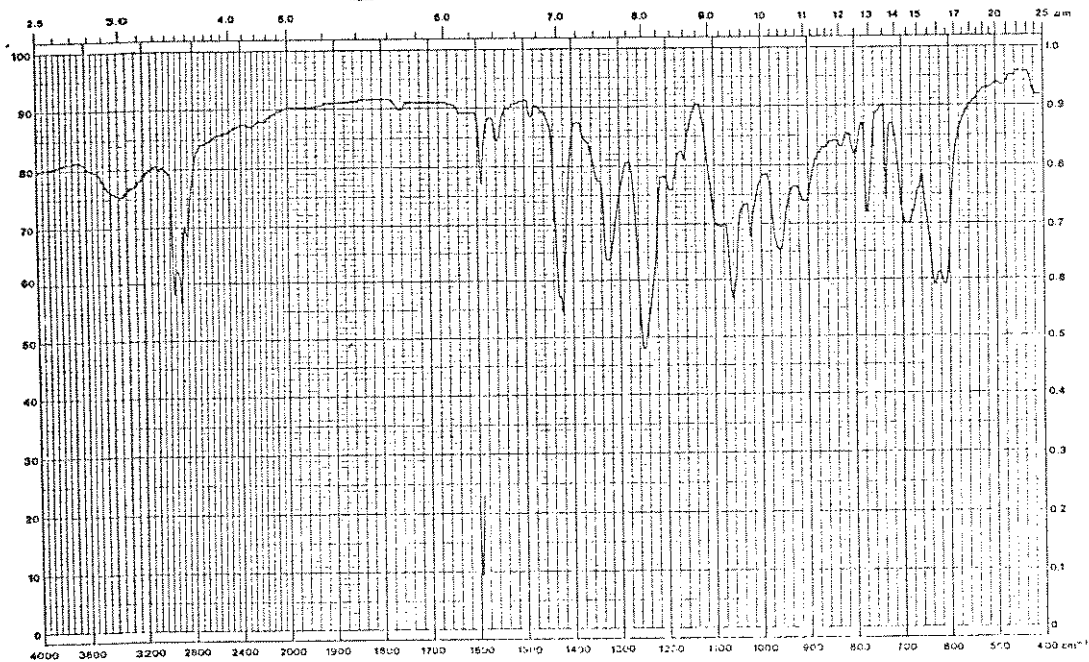


Figura 5. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com 2,2'-bipiridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

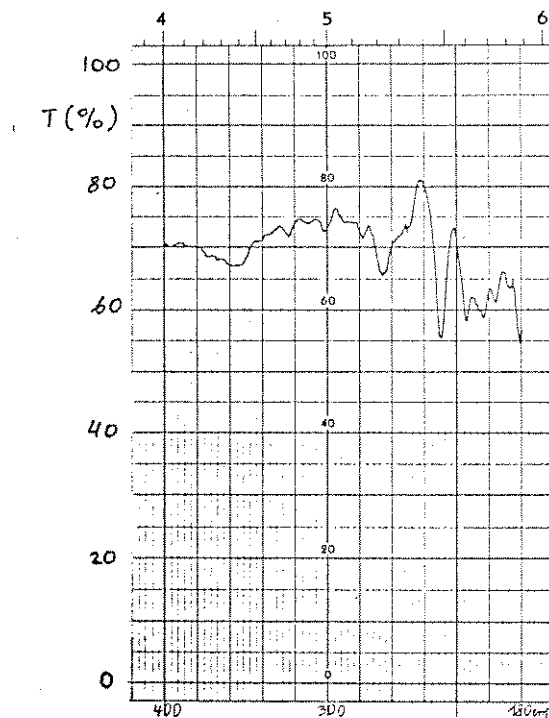


Figura 6. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com 2,2'-bipiridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

Observando-se o espectro IV anterior (figura 5), nota-se que o produto da reação com 2,2'-bipiridina (62,5:1) apresenta bandas de absorção características deste ligante. Percebe-se duas bandas médias de absorção a 739 e a 768 cm^{-1} (δ C-H fora do plano). Nota-se outras duas bandas de absorção fracas a 1.491 cm^{-1} (ν C=C + C=N) e a 1.563 cm^{-1} (ν C=N) e uma média a 1.587 cm^{-1} (ν C=C). Comparando-se a figura 6 com a figura 3, observa-se a acentuada diminuição de intensidade da banda larga e de forte absorção a 360 cm^{-1} (δ CCl). Na análise destes espectros, deve-se levar em consideração a baixa concentração do metal e do ligante em relação à cadeia polimérica.

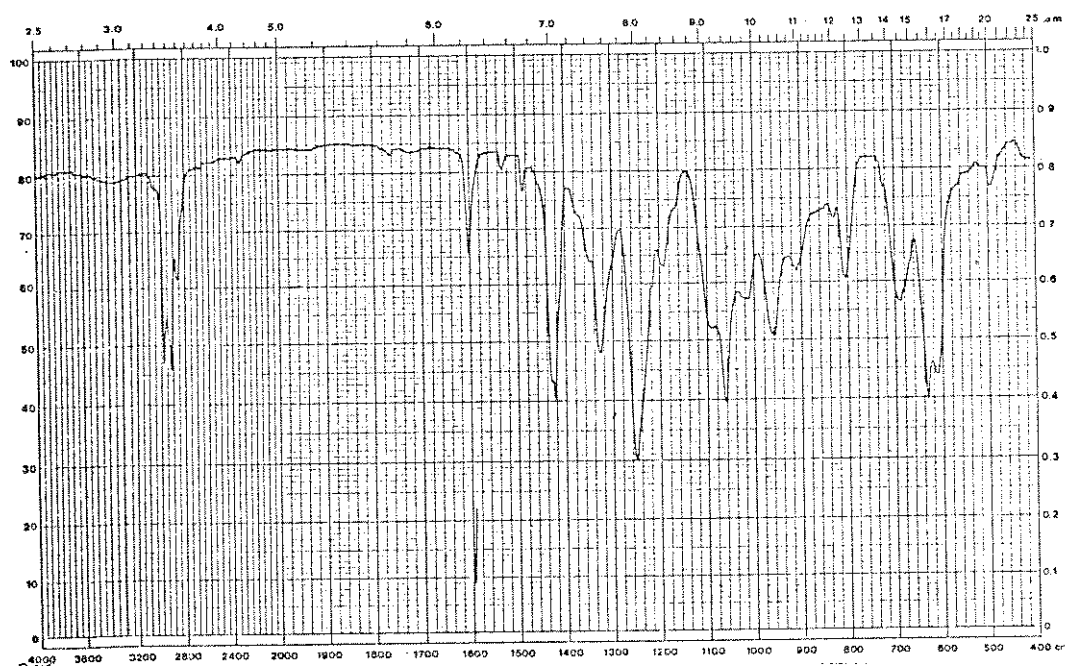


Figura 7. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com 4,4'-bipiridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

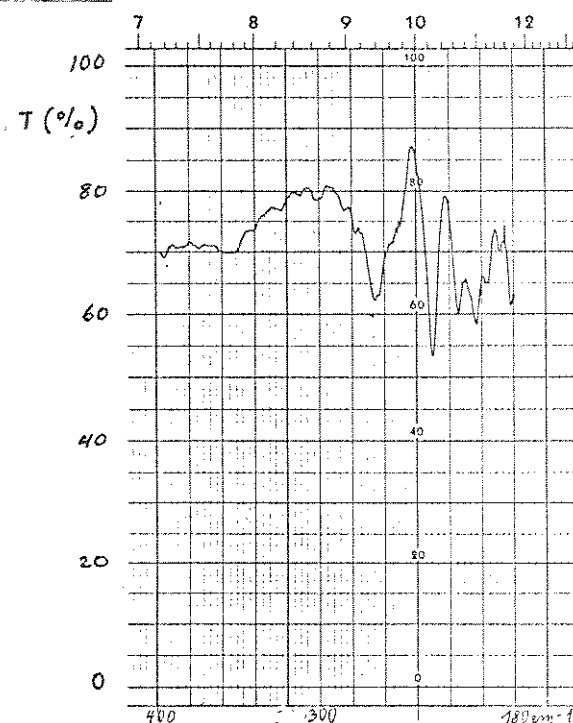


Figura 8. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com 4,4'-bipiridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

Para a 4,4'-bipiridina o espectro IV mostra bandas características do ligante (figura 7) como no caso anterior. Quando se compara com o espectro IV do PVC (figura 2), percebe-se o aparecimento de uma banda de intensidade média a 1.606 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$), outra fraca a 1.535 cm^{-1} ($\nu \text{ C=N}$) e outra absorção fraca a 1.492 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C} + \text{C=N}$). Nota-se o aparecimento de uma banda de intensidade média em 811 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano) superposta a uma do PVC e um pequeno aumento de absorção a 499 cm^{-1} . Comparando-se a figura 8 com a figura 3, ver-se-á que ocorreu o desaparecimento da banda larga e forte a 360 cm^{-1} ($\delta \text{ CCl}$).

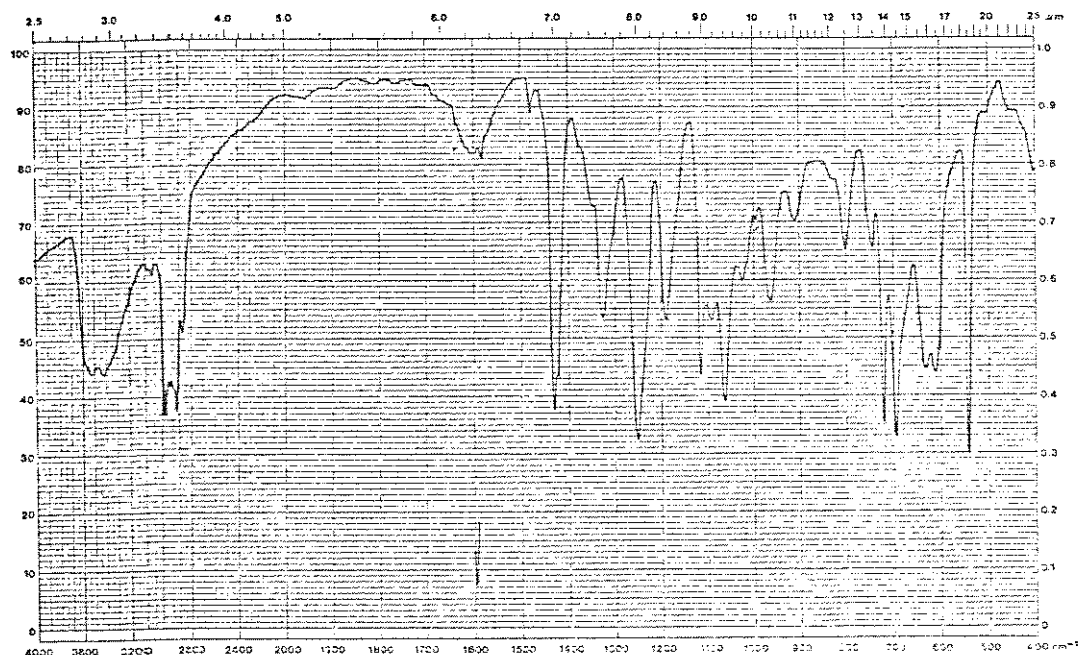


Figura 9. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com trifenilfosfina (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

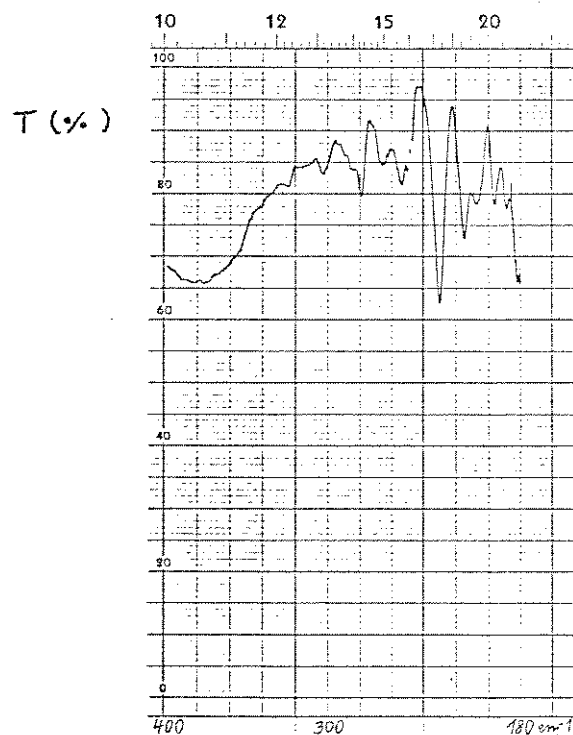


Figura 10. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com trifenilfosfina (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

No caso da trifenilfosfina (figura 9), nota-se algumas bandas de absorção próprias da mesma. Comparando-se com a figura 2, visualiza-se uma banda média de absorção a 1.590 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$), uma fraca a 1.486 cm^{-1} ($\nu \text{ C=C}$) e o aumento de intensidade numa absorção fraca a 1.195 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ no plano). Observa-se uma forte absorção a 1.123 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ no plano), uma média a 751 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano) e outra forte a 727 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano). Tem-se uma forte absorção a 699 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano) superposta a outra do PVC e mais uma forte a 548 cm^{-1} . Na figura 10, em relação à figura 3, percebe-se a diminuição de intensidade da banda larga e forte a 360 cm^{-1} ($\delta \text{ CCl}$).

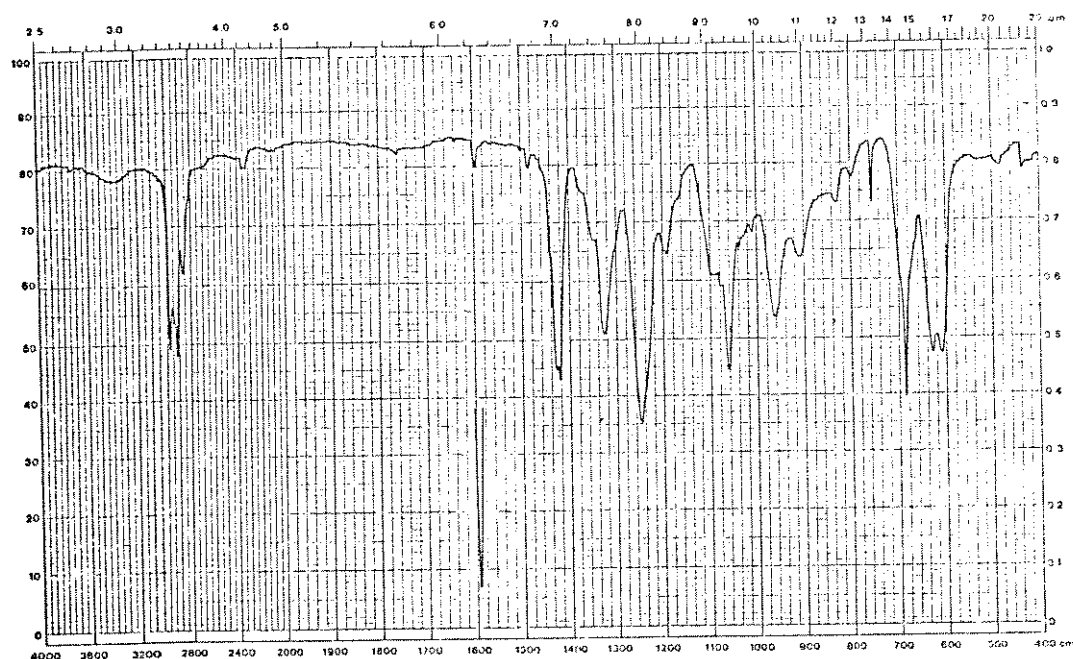


Figura 11. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com piridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

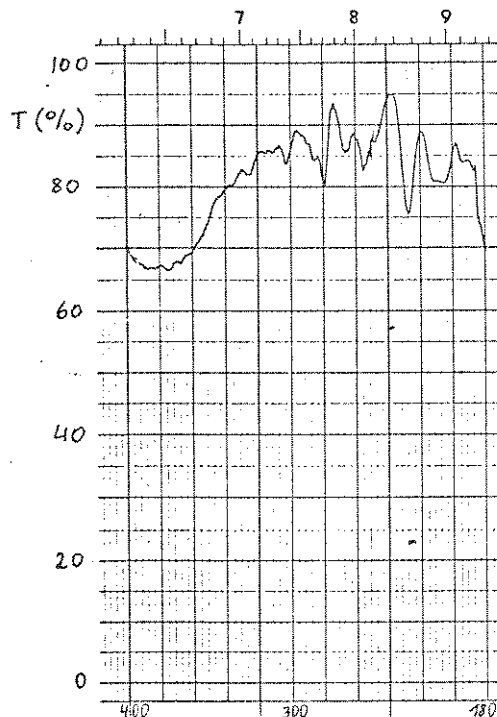


Figura 12. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com piridina (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

Comparando-se o espectro IV do produto da reação com piridina (figura 11) com o do PVC (figura 2), observa-se o aparecimento de algumas bandas de absorção que confirmam a presença da mesma no produto. Tem-se uma banda de absorção fraca em 1.601 cm^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{C}$), outra fraca a 1.493 cm^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$) e uma média a 765 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano). Percebe-se outra absorção a 695 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano), superposta a uma do PVC e outra fraca a 442 cm^{-1} . Analisando-se a figura 12, em relação à figura 3, nota-se uma diminuição de intensidade da absorção larga e forte em 360 cm^{-1} ($\delta \text{ CCl}$).

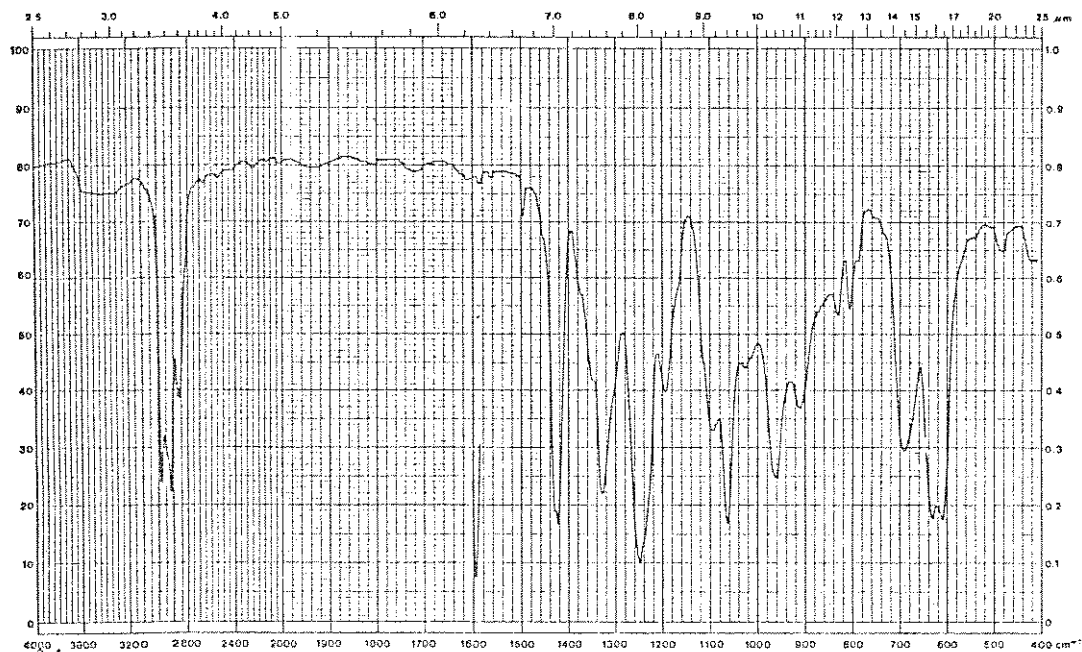


Figura 13. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com quinolina (125:1) evaporado de uma solução em THF.

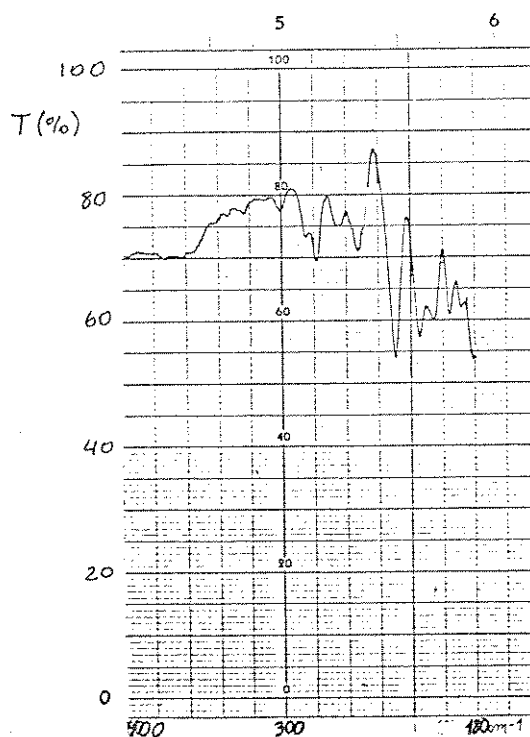


Figura 14. Espectro IV de um filme sólido do produto da reação com quinolina (125:1) evaporado de uma solução em THF.

Relacionando-se o espectro IV do produto da reação com a quinolina (figura 13) com o PVC puro (figura 2), pode-se apontar alguns indícios da presença da mesma no produto final. Nota-se o aparecimento de uma banda de absorção muito fraca a 1.592 cm^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{C}$) e de outra fraca a 1.500 cm^{-1} ($\nu \text{ C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}$). Também se observa uma banda de absorção média a 811 cm^{-1} ($\delta \text{ C-H}$ fora do plano) parcialmente superposta com uma do PVC e um pequeno aumento de outra fraca a 490 cm^{-1} . Comparando-se a figura 14 com a figura 3, vê-se que ocorre a diminuição da intensidade de absorção da banda forte e larga em 360 cm^{-1} ($\delta \text{ CCl}$).

Quando se analisam os espectros IV dos filmes dos vários produtos obtidos neste trabalho, deve-se levar em consideração a pequena proporção com que os ligantes e o metal participam destas substâncias. Além disso, sabe-se que a caracterização de polímeros organometálicos, às vezes, não é tão simples. Em cada um dos espectros mostrados, observa-se com maior ou menor intensidade, dependendo da relação X:Y existente no produto, a presença de bandas de absorção características do ligante presente na substância.

Pode-se fazer alguns comentários sobre a pequena evidência das ligações Ni-C, Ni-N, Ni-P e Ni-Cl. Segundo Nakamoto (132), as frequências do estiramento M-C ($\nu \text{ M-C}$) ficam na faixa de 550 a 400 cm^{-1} . De acordo com Jolly et al (133), o $\nu (\text{Ni-C})$ para $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NiCH}_2\text{Cl}$ ocorre como uma banda de absorção em 526 cm^{-1} . Quando se observa a figura 2, vê-se que a resina de PVC apresenta uma pequena banda de absorção em 493 cm^{-1} que é atribuída a $\delta (\text{CCl})$ no plano (128) ou $\delta (\text{CCC})$ (130). Quando se

analisam os espectros IV do produto da reação com 4,4'-bipiridina (figura 7) e com quinolina (figura 13), observa-se que, em ambos, a banda de absorção citada acima, apresenta um pequeno aumento na sua intensidade relativa. Pensou-se em justificar isto, pela superposição da referida absorção com a da ligação M-C (ν Ni-C). No caso do produto da reação com py (figura 11) esta pequena banda de absorção aparece em 442 cm^{-1} . Quando se tem o derivado da Pó (figura 9), há o aparecimento de uma forte banda de absorção em 548 cm^{-1} , que se atribui como sendo decorrente do ν Ni-P. O fato de que, neste último caso, a absorção ser bem mais forte do que nos outros, pode ser explicado pelo maior caráter nucleofílico da Pó em relação aos demais ligantes.

O ν Ni-Cl apresenta-se na faixa de 400 a 200 cm^{-1} de acordo com algumas fontes (133 e 134). O ν Ni-P se encontra na região de 416 a 150 cm^{-1} (135 e 136). O ν Ni-N e a δ N-M-N situam-se de 550 a 236 cm^{-1} (137). Praticamente todos os espectros IV dos produtos apresentam um traço comum nesta região de baixa frequência (figuras 6, 8, 10, 12 e 14). Há uma diminuição de intensidade, e até desaparecimento num caso (figura 8), da banda forte e larga de absorção em 360 cm^{-1} (δ CCl fora do plano). Presume-se que isto estaria associado à saída de Cl e entrada de Ni junto ao C da cadeia polimérica. De fato, acredita-se que exista uma relação entre o que se observa nesta região dos espectros IV dos produtos e o que se citou anteriormente na literatura. Reconhece-se, nesta faixa de baixa frequência, até por razões de ordem técnica, que as evidências são mais fracas.

Já se falou anteriormente sobre o espectro eletrônico de

filmes de PVC. Após se preparar os produtos, também se mediu espectros de absorção de filmes dos mesmos na região de 500 a 200 nm. De um modo geral, notou-se que o número e a intensidade das absorções cresceu em praticamente todos os espectros.

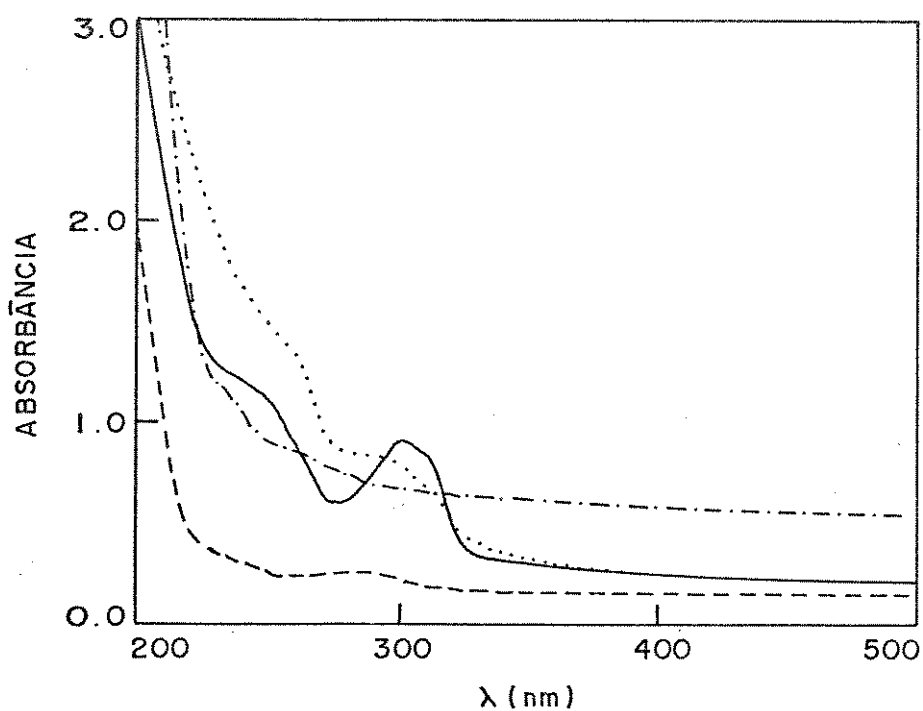


Figura 15. Superposição dos espectros eletrônicos de um filme sólido do PVC (---) e de filmes sólidos dos produtos da reação com 2,2'-bpy (125:1) (—), (62,5:1) (...) e (12,5:1) (-.-) evaporados de uma solução em THF.

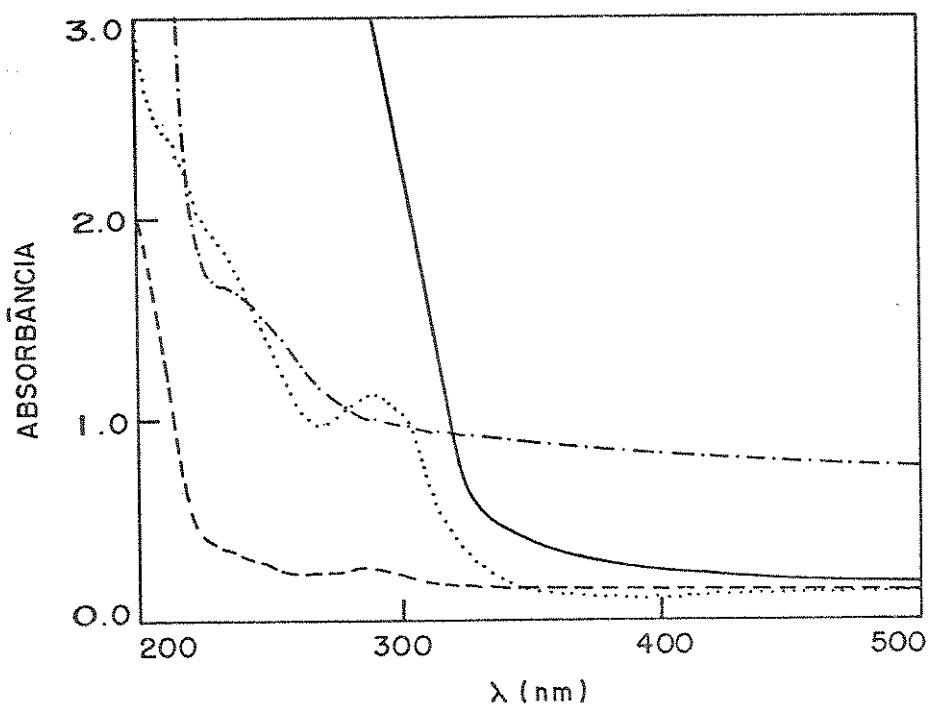


Figura 16. Superposição dos espectros eletrônicos de um filme sólido do PVC (---) e de filmes sólidos dos produtos da reação com 4,4'-bpy (125:1) (—), (62,5:1) (...) e (12,5:1) (-.-) evaporados de uma solução em THF.

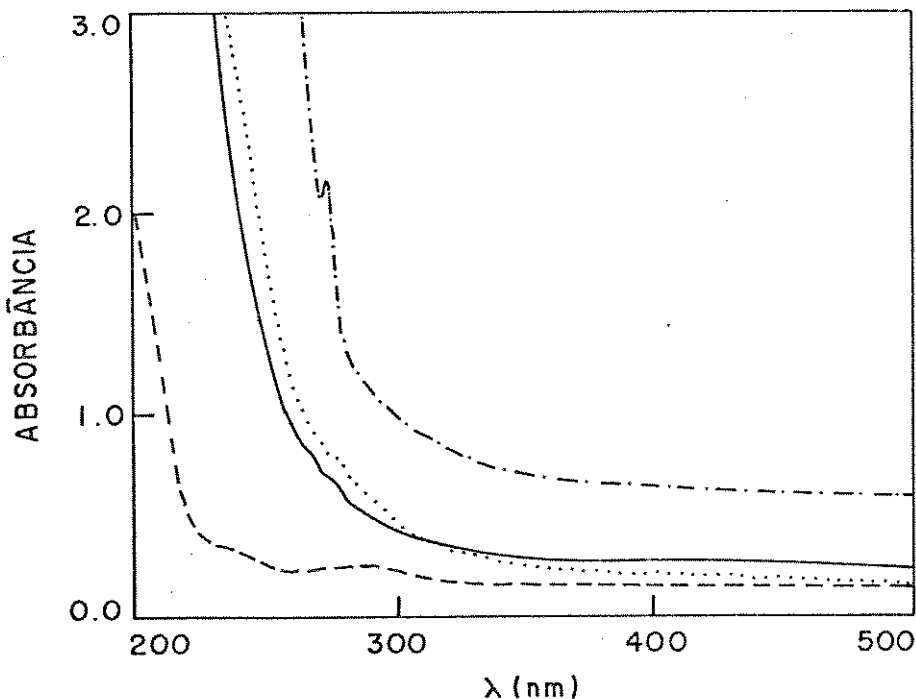


Figura 17. Superposição dos espectros eletrônicos de um filme sólido do PVC (---) e de filmes sólidos dos produtos da reação com P_2O_3 (125:1) (—), (62,5:1) (...) e (12,5:1) (-.-) evaporados de uma solução em THF.

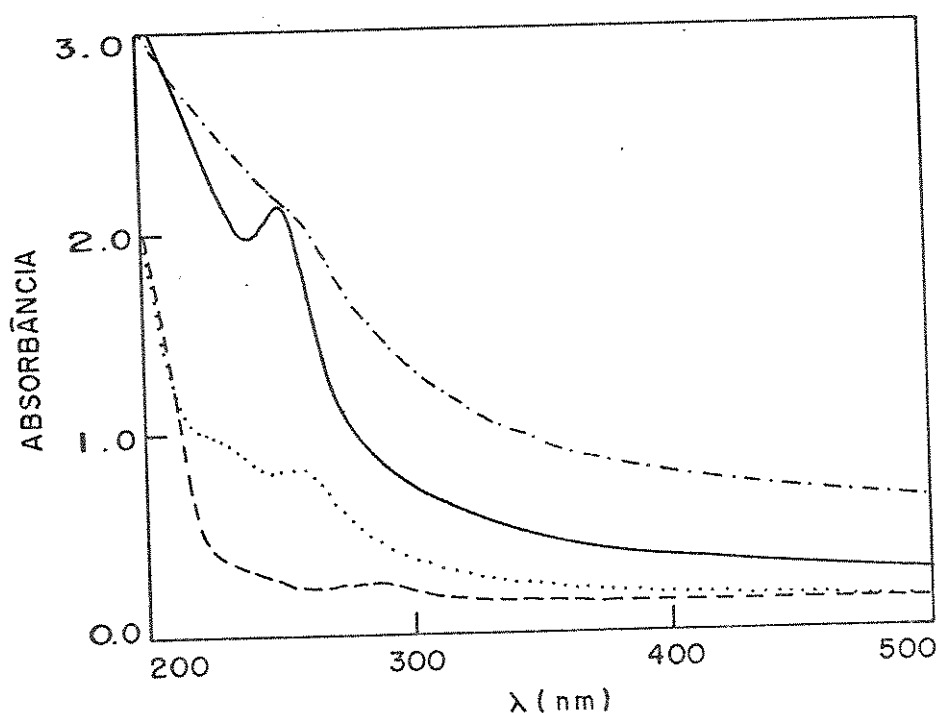


Figura 18. Superposição dos espectros eletrônicos de um filme sólido do PVC (---) e de filmes sólidos dos produtos da reação com py (125:1) (—), (62,5:1) (...) e (12,5:1) (-.-) evaporados de uma solução em THF.

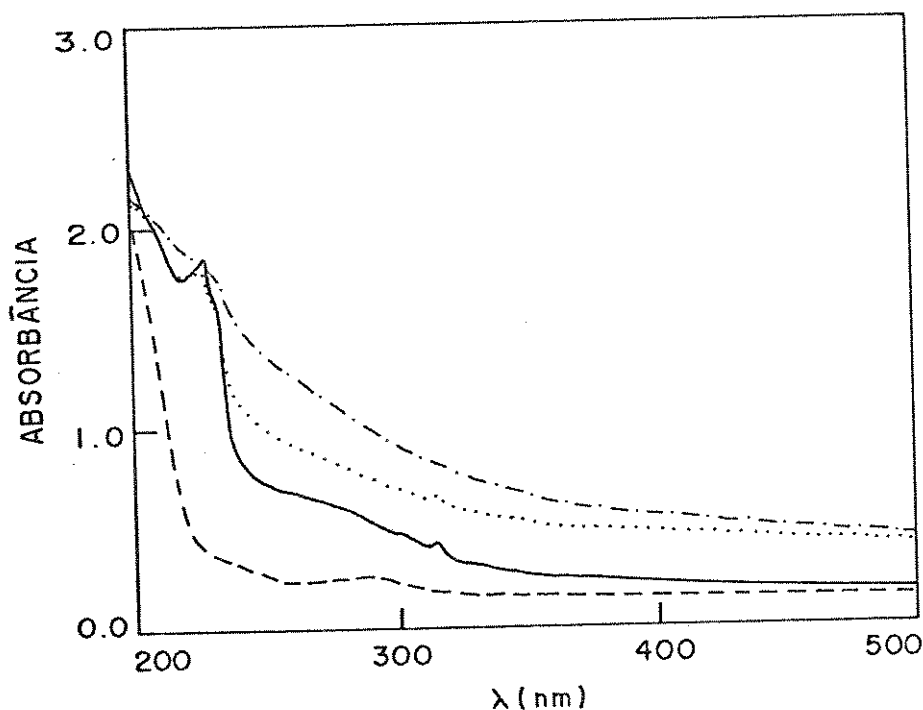


Figura 19. Superposição dos espectros eletrônicos de um filme sólido do PVC (---) e de filmes sólidos dos produtos da reação com quin (125:1) (—), (62,5:1) (...) e (12,5:1) (-.-) evaporados de uma solução em THF.

Numa análise dos espectros de absorção VIS/UV dos produtos, constata-se um aumento no número e na intensidade das absorções. Isto, talvez esteja relacionado com transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem com substâncias que apresentam elétrons π conjugados, como os ligantes aqui empregados que possuem anéis aromáticos. Também se observa, em maior ou menor escala, um deslocamento das absorções máximas da maioria dos produtos em relação ao PVC. Pode-se afirmar que há indícios da presença dos ligantes nos filmes das amostras analisadas.

Usou-se a espectroscopia de RMN de ^1H para identificação da resina de PVC e dos produtos das várias reações. Quando se trabalhou com o PVC, os resultados foram satisfatórios. Entretanto, na análise das substâncias preparadas, surgiram algumas dificuldades. A principal delas foi a relação solubilidade/concentração destes produtos.

O solvente usualmente utilizado para as reações e para a preparação de filmes foi o THF. Usou-se, então, o THF deuterado (THF-d_8). Conseguiu-se fazer um espectro de RMN de ^1H com uma solução 2,5% da resina de PVC (figura 20), caracterizando-o. Entretanto, alguns produtos (relação 125:1) não se solubilizaram. Aqueles que o fizeram apresentaram um espectro onde se percebia apenas o PVC, em vista da baixa concentração do ligante.

Usaram-se as substâncias com relação 62,5:1 e a situação melhorou muito pouco. Resolveu-se preparar os produtos com maior quantidade de ligante (relação 12,5:1) para tentar solucionar este problema. A solubilidade em THF-d_8 diminuiu e só se conseguiu preparar soluções a 1,25%, no máximo. Os espectros obtidos destes

últimos, com uma amplitude alta, dão alguns indícios da presença dos prótons dos vários ligantes (figuras 21, 22, 23, 24 e 25). Pode-se comparar estes sinais com os valores da literatura (tabela 8).

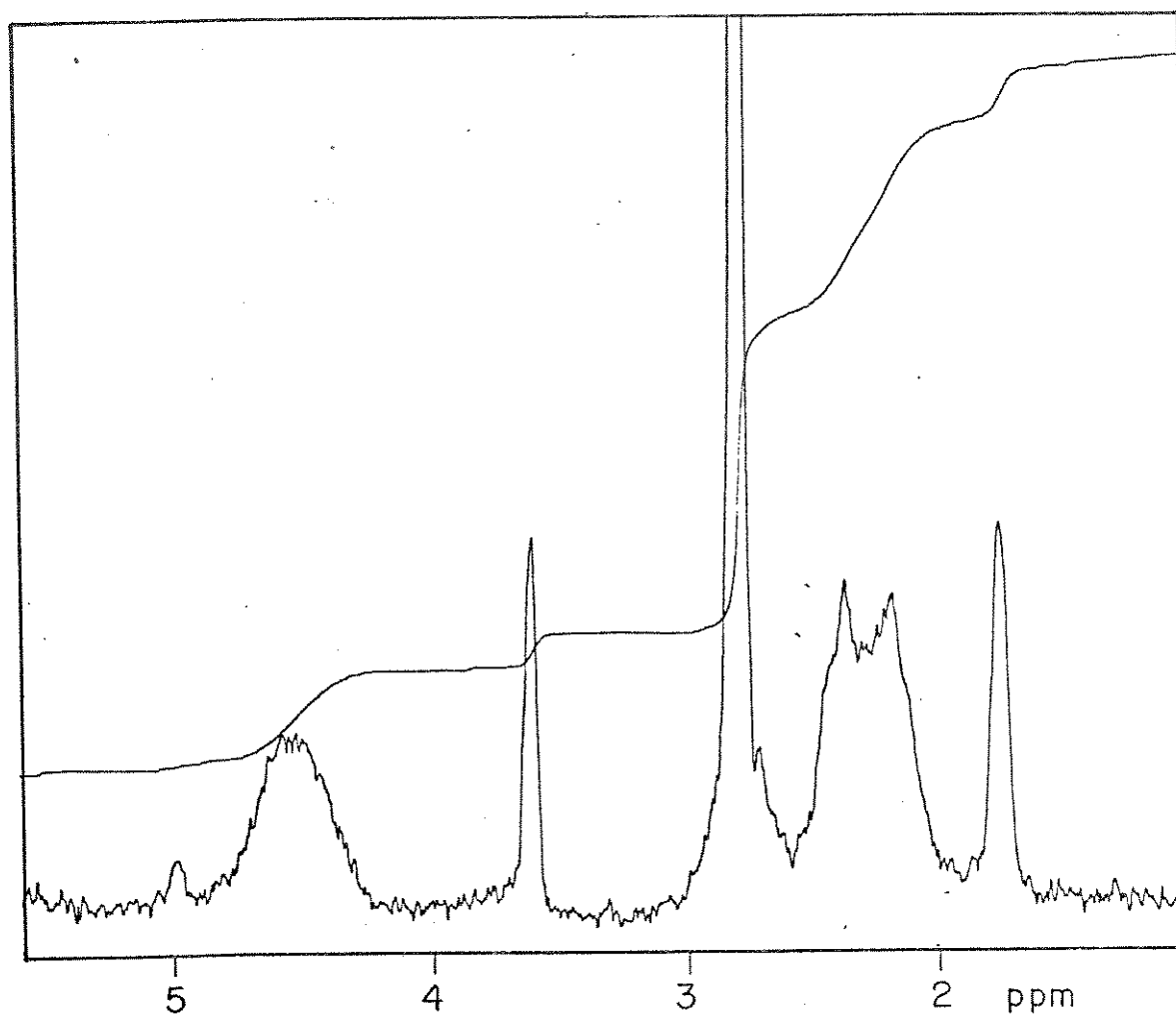


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H do PVC.
Condições: solvente - THF_{d_8} ; concentração - 2,5%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

Tentou-se usar como solvente a mistura de CS_2 / $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ na proporção de 1:1. Conseguiu-se um espectro razoável para o PVC, na concentração de 5%. Para os produtos a dissolução foi difícil e o resultado não foi bom.

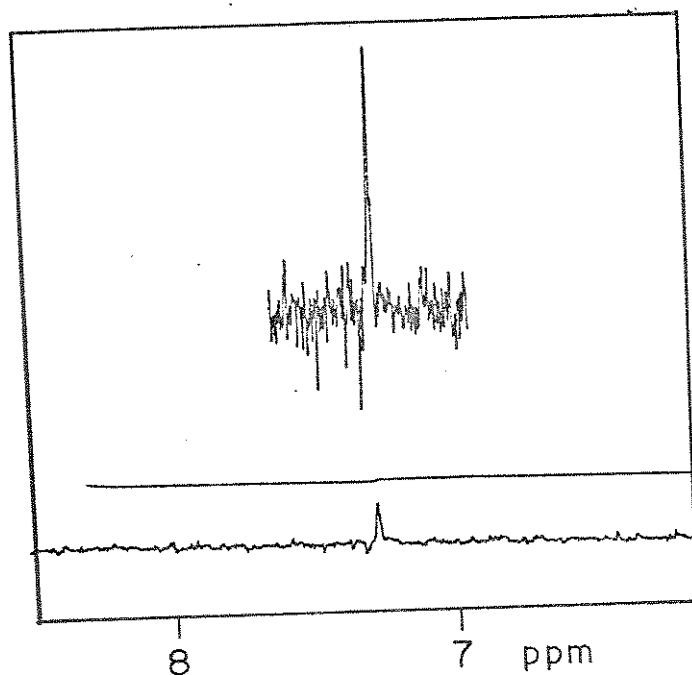


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com 2,2'-bpy (12,5:1).
Condições: solvente - THF_{d_8} ; concentração - 1,25%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

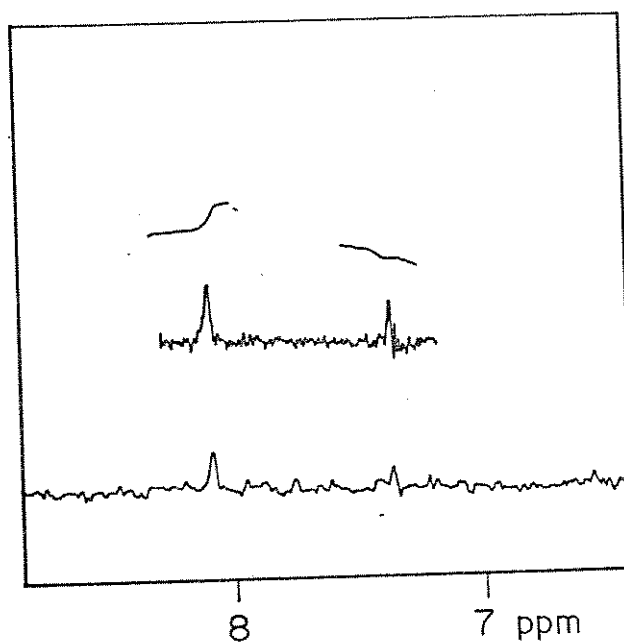


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com 4,4'-bpy (12,5:1).
Condições: solvente - THF_{d_8} ; concentração - 1,25%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

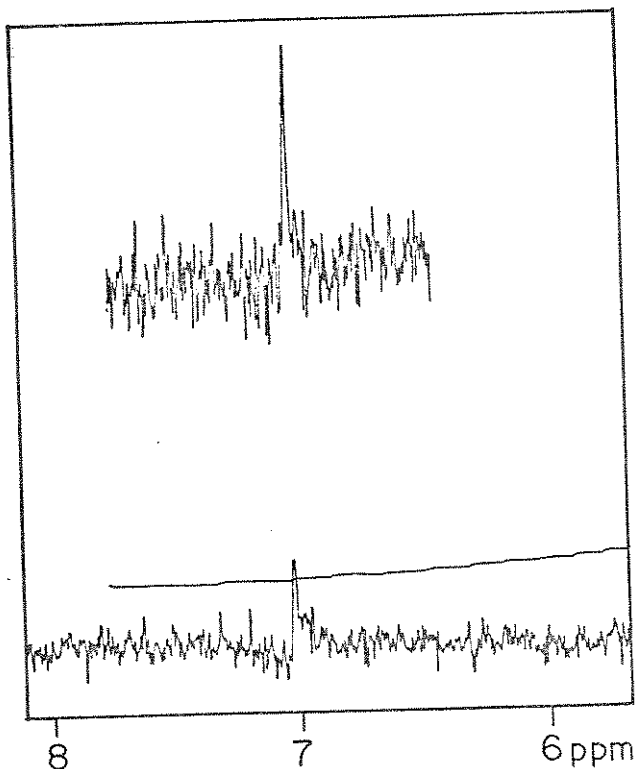


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com Pd_3 (12,5:1).
 Condições: solvente - THF_{d_8} ; concentração - 1,25%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

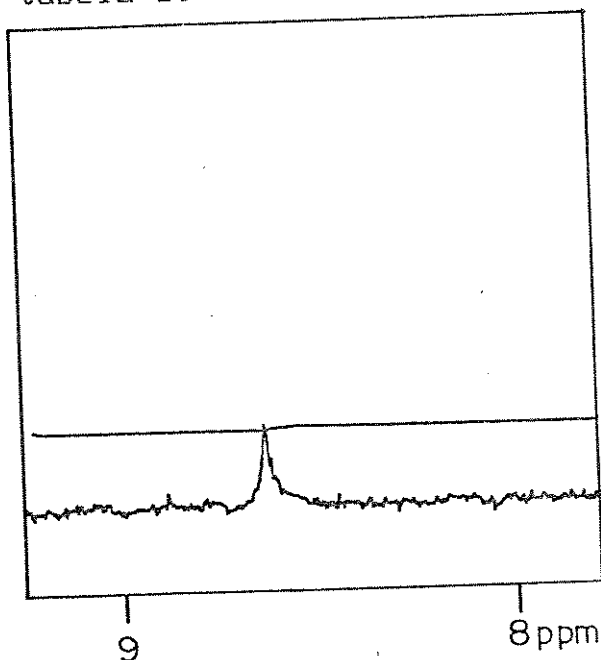


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com Py (12,5:1).
 Condições: solvente - THF_{d_8} ; concentração - 1,25%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

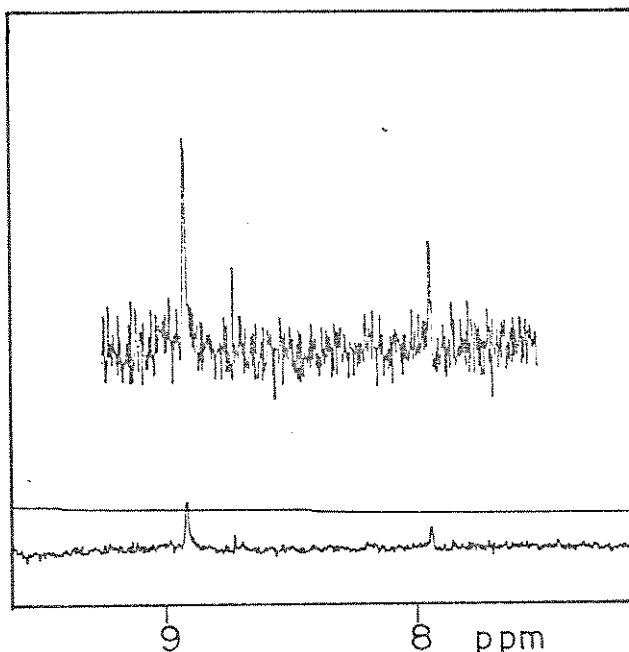


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com quin (12,5:1).

Condições: solvente - THF_{d8} ; concentração - 1,25%; referência - TMS; temperatura de 25°C . As atribuições estão na tabela 8.

De acordo com a literatura, tentou-se outros solventes: o-diclorobenzeno a 140°C (138 e 139) ou a 120°C (140) e pentacloroetano a 140°C (139) ou a 120°C (140). Obteve-se um bom espectro de RMN de ^1H de uma solução a 10% de PVC usando-se o o-diclorobenzeno a 150°C (figura 26). Entretanto, a baixa solubilidade dos produtos impediu que se obtivesse outros espectros com uma boa resolução.

Também, se usou o pentacloroetano. Obteve-se uma boa resolução no espectro de uma solução a 5% de PVC a 150°C (figura 27). Todavia, só se conseguiu um espectro razoável para uma solução a 5% do produto da reação com $\text{P}\phi$ (relação 12,5:1) na mesma temperatura (figura 28). Para as demais substâncias continuou o problema da relação solubilidade/concentração.

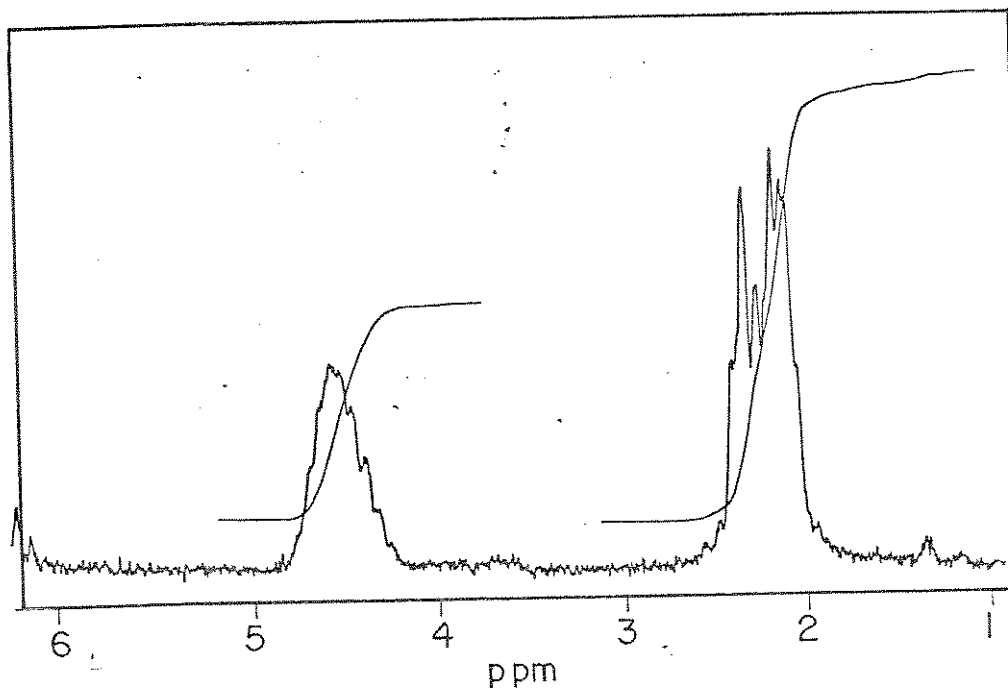


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H do PVC.
 Condições: solvente - *o*-diclorobenzeno; concentração - 10%; referência - TMS; temperatura de 150°C . As atribuições estão na tabela 8.

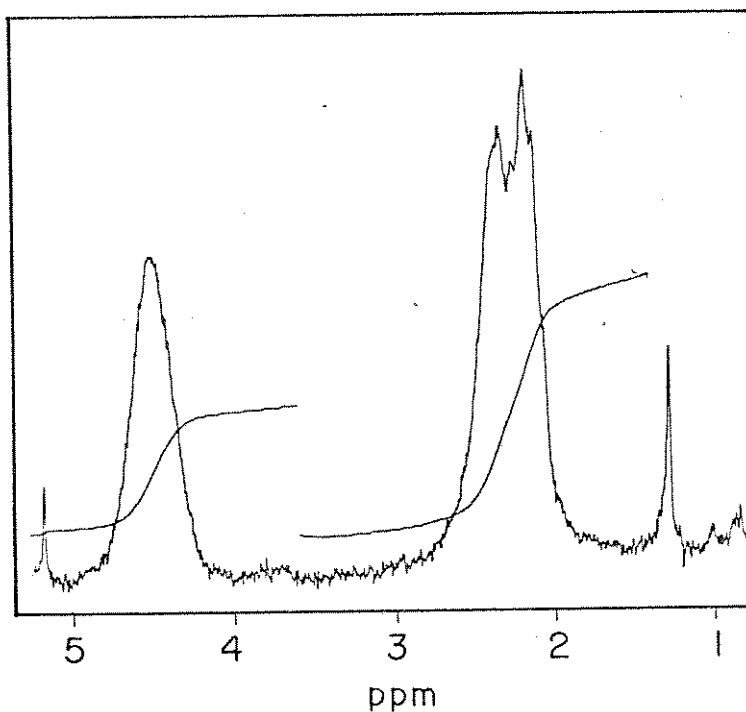


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H do PVC.
 Condições: solvente - pentacloroetano; concentração - 5%; referência - TMS; temperatura de 150°C . As atribuições estão na tabela 8.

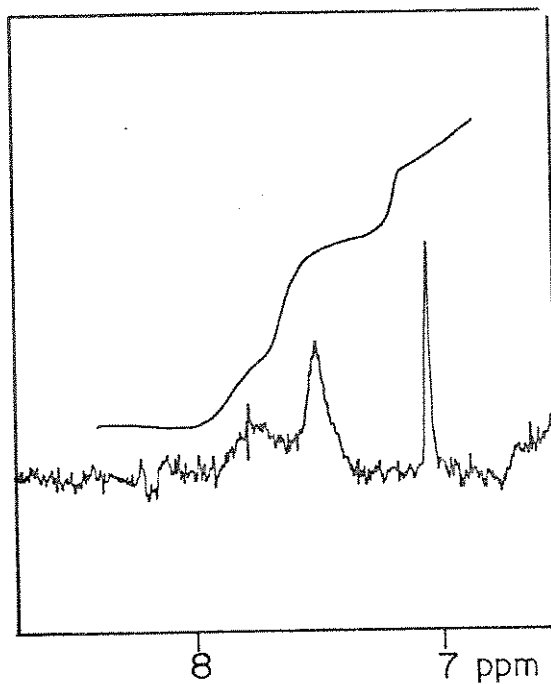
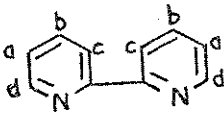
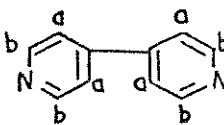
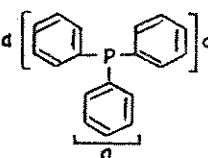
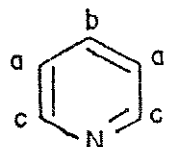
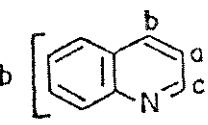


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H do produto da reação com Pd^3 (relação 12,5:1).
Condições: solvente - pentacloroetano; concentração - 5%; referência - TMS; temperatura de 150°C . As atribuições estão na tabela 8.

Tabela 8. Atribuições dos deslocamentos químicos do PVC e dos produtos das reações com os vários ligantes empregados.

Substâncias	Atribuições da literatura (ppm) (138 e 140)	Solvente	Sinais observados (ppm) e respectivas atribuições	Solvente Temp.* (°C)	Observações
(a) (b) $\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right\}_n$	a-2,13 2, 31 b-4,47	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	a-2,19 2,35 b-4,58	THF _{d8} (25)	figura 20
			a-2,16 2,33 b-4,57	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (150)	figura 26
			a-2,19 2,35 b-4,51	C_2HCl_5 (150)	figura 27
	a-7,25 b-7,77 c-8,42 d-8,67	CDCl ₃	a-7,27	THF _{d8} (25)	figura 21
	a-7,51 b-8,71	CDCl ₃	a-7,37 b-8,10	THF _{d8} (25)	figura 22
	a-7,00 7,50	CDCl ₃	a-7,02	THF _{d8} (25)	figura 23
			b-7,49	C_2HCl_5 (150)	figura 28
	a-7,14 b-7,55 c-8,51	CCl ₄	c-8,71	THF _{d8} (25)	figura 24
	a-7,13 b-7,25 8,30 c-8,84	CCl ₄	b-7,95 c-8,92	THF _{d8} (25)	figura 25

* Valores entre parênteses

Porcentagem de C

$$(2 \times 124) + 12 = 260$$

$$260 \times 12,0 = 3.120,0$$

$$8.027,2 - 100\%$$

$$3.120,0 - X$$

$$\underline{X = 38,9\% \text{ de C}}$$

Porcentagem de H

$$(3 \times 124) + 11 = 383,0$$

$$8.027,2 - 100\%$$

$$383,0 - X$$

$$\underline{X = 4,8\% \text{ de H}}$$

Porcentagem de N

$$2 \times 14,0 = 28,0$$

$$8.027,2 - 100\%$$

$$28,0 - X$$

$$\underline{X = 0,4\% \text{ de N}}$$

Porcentagem de Cl

$$125 \times 35,5 = 4.437,5$$

$$8.027,2 - 100\%$$

$$4.437,5 - X$$

$$\underline{X = 55,3\% \text{ de Cl}}$$

Porcentagem de Ni

$$1 \times 58,7 = 58,7$$

$$8.027,2 - 100\%$$

$$58,7 - X$$

$$\underline{X = 0,7\% \text{ de Ni}}$$

Tabela 9. Resultados médios da análise elementar do PVC e dos produtos preparados.

Substância ou ligante [relação (X:Y)]		C (%)		H (%)		N (%)		P (%)		Cl (%) [*]		Ni (%) ^{**}	
		Calc.	Exp. ±0,2	Calc.	Exp. ±0,2	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
PVC		38,4	38,7 ±0,2	4,8	4,9 ±0,2	-	-	-	-	56,8	56,4	-	-
2,2'-bpy	(125:1)	38,9	38,5 ±0,2	4,8	4,7 ±0,2	0,4	0,4 ±0,1	-	-	55,3	55,6	0,7	0,8
	(62,5:1)	39,3	38,8 ±0,2	4,7	4,5 ±0,2	0,7	0,8 ±0,1	-	-	53,8	54,3	1,4	1,6
	(12,5:1)	42,2	40,6 ±0,3	4,6	4,4 ±0,1	2,8	2,4 ±0,1	-	-	44,6	45,6	5,9	7,0
4,4'-bpy	(125:1)	38,9	38,4 ±0,2	4,8	4,6 ±0,1	0,4	0,4 ±0,05	-	-	55,3	56,0	0,7	0,6
	(62,5:1)	39,3	39,4 ±0,2	4,7	4,6 ±0,2	0,7	0,6 ±0,1	-	-	53,8	54,1	1,4	1,3
	(12,5:1)	42,2	41,2 ±0,2	4,6	4,5 ±0,1	2,8	2,5 ±0,1	-	-	44,6	44,9	5,9	6,9
Pφ ₃	(125:1)	40,9	39,6 ±0,2	4,8	4,9 ±0,1	-	-	0,7	-	52,9	-	0,7	0,8
	(62,5:1)	43,0	42,4 ±0,2	4,8	4,8 ±0,1	-	-	1,4	-	49,4	-	1,3	1,4
	(12,5:1)	53,6	49,7 ±0,3	5,0	4,7 ±0,1	-	-	4,5	-	32,5	-	4,3	5,1
py	(125:1)	38,9	38,1 ±0,2	4,8	4,6 ±0,1	0,4	0,3 ±0,05	-	-	55,3	56,2	0,7	0,8
	(62,5:1)	39,3	38,8 ±0,2	4,8	4,5 ±0,2	0,7	0,5 ±0,05	-	-	53,8	54,8	1,4	1,4
	(12,5:1)	42,1	41,1 ±0,3	4,8	4,5 ±0,1	2,8	2,4 ±0,1	-	-	44,5	45,1	5,9	6,9
quin	(125:1)	39,6	39,7 ±0,2	4,8	4,8 ±0,2	0,3	0,3 ±0,05	-	-	54,6	54,4	0,7	0,8
	(62,5:1)	40,6	40,2 ±0,2	4,8	4,6 ±0,1	0,7	0,6 ±0,05	-	-	52,5	53,0	1,4	1,6
	(12,5:1)	47,0	44,5 ±0,2	4,7	4,5 ±0,1	2,6	2,3 ±0,1	-	-	40,4	42,3	5,4	6,4

* A porcentagem de Cl foi calculada por diferença em relação a 100.

** O teor de Ni foi obtido pelo método de espectrofotometria de absorção atômica.

Analisando-se a tabela 9, percebe-se que os valores obtidos na análise elementar dos produtos estão dentro do erro experimental, considerando-se a não uniformidade de um polímero comercial.

A determinação quantitativa de Ni foi efetuada por absorção atômica. A curva padrão, obtida através de uma solução padrão de Ni metálico, apresentou como leitura os seguintes valores: 72 para 2 ppm; 142 para 4 ppm; 212 para 6 ppm; e 278 para 8 ppm. O coeficiente de correlação desta curva é igual a 1 e a sua inclinação é 0,029.

Tabela 10. Resultados médios da análise espectrofotométrica de absorção atômica para o Ni presente nos produtos.

Substância		Leitura	ppm	Ni g% (E)	Ni g% (C)
PVC		-	-	-	-
2,2'-bpy	125:1	179	5,09	0,81	0,73
	62,5:1	203	5,78	1,59	1,42
	12,5:1	233	6,66	6,98	5,89
4,4'-bpy	125:1	148	4,19	0,62	0,73
	62,5:1	163	4,62	1,26	1,42
	12,5:1	230	6,57	6,94	5,89
Pó 3	125:1	157	4,45	0,81	0,70
	62,5:1	213	6,08	1,43	1,31
	12,5:1	225	6,42	5,11	4,30
py	125:1	181	5,15	0,82	0,73
	62,5:1	189	5,38	1,39	1,42
	12,5:1	251	7,18	6,92	5,88
quin	125:1	171	4,85	0,79	0,72
	62,5:1	174	4,94	1,60	1,39
	12,5:1	226	6,45	6,44	5,35

Os resultados apresentados nas tabelas 9 e 10, são médias de, no mínimo, duas determinações em cada caso.

Conforme se nota pela tabela 10, o teor de Ni detectado nas

substâncias preparadas é compatível com a quantidade calculada, com exceção da proporção 12,5:1 onde as diferenças são significativas. Mesmo assim, estes resultados dão mais uma evidência sobre a estrutura dos produtos, que se acredita esteja de acordo com a equação 1.

III.5 - Determinação da massa molecular viscosimétrica média

A massa molecular média do PVC e de cada produto pode ser determinada através de medidas viscosimétricas, sendo chamada de \bar{M}_v , massa molecular viscosimétrica média. Obtém-se a viscosidade específica da solução e, em seguida, calcula-se a viscosidade intrínseca. Por fim, calcula-se a massa molecular viscosimétrica média da referida substância usando-se a equação de Mark-Houwink (141 e 142). Desenvolve-se aqui, como exemplo, o cálculo para o PVC puro.

Ex.: Solução 0,6% de resina de PVC em THF

Tabela 11. Tempo de escoamento de uma solução 0,6% de resina de PVC em THF a 30 °C.

Leituras	Volume (ml)		Tempo de escoamento (s)		
	Solução	Solvente	1ª média (3 a 6 leit.)	2ª média (3 a 6 leit.)	Média Final
	—	20,0	19,00	18,88	18,94
1a	20,0	—	25,59	25,53	25,56
2a	20,0	10,0	22,97	23,07	23,02
3a	20,0	20,0	21,68	21,80	21,74
4a	20,0	30,0	21,09	21,01	21,05
5a	20,0	40,0	20,70	20,64	20,67

Sabe-se que:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_{solv}}{\eta_{solv}} \quad \therefore \quad \eta_{sp} = \frac{t_{sol} - t_{solv}}{t_{solv}} \quad \therefore \quad \eta_r = \frac{t_{sol}}{t_{solv}}$$

onde, η = viscosidade, η_{sp} = viscosidade específica, η_r = viscosidade relativa e t = tempo de escoamento.

Tabela 12. Valores de viscosidade específica e sua relação com a concentração da solução de PVC em THF.

Leitura	Volume	η_{sp}	C (g/100 ml)	η_{sp} / C
1a	20 ml	0,350	0,60	0,583
2a	30 ml	0,215	0,40	0,538
3a	40 ml	0,148	0,30	0,493
4a	50 ml	0,111	0,24	0,463
5a	60 ml	0,091	0,20	0,455

Com os valores da concentração da solução de PVC e com os da relação η_{sp} / C , constrói-se um gráfico (figura 29). Deste obtém-se o valor da viscosidade intrínseca, $[\eta]$.

Usando-se o método de regressão linear, calcula-se, para este caso, o coeficiente de correlação da reta (0,986). Determina-se a sua inclinação (0,332), o seu desvio padrão (0,054), a sua média (0,506) e a sua variância (0,002). Confirma-se a sua intersecção com o eixo y (0,391) que é $[\eta]$.

Conhecendo-se o valor da viscosidade intrínseca e, sabendo-se que ela está relacionada com a massa molecular viscosimétrica

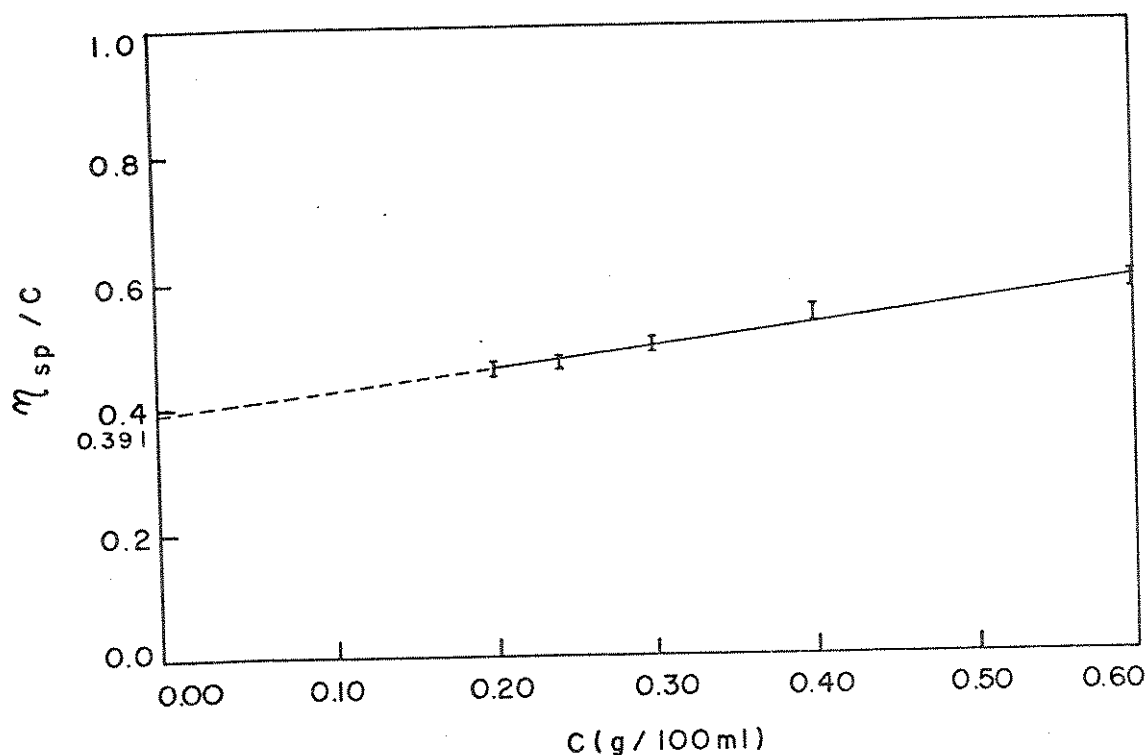


Figura 29. Gráfico da viscosidade reduzida versus concentração de uma solução de PVC em THF.

média através da equação de Mark-Houwink (equação 2), pode-se calcular a última.

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (\text{equação 2})$$

Nesta expressão, K e a são constantes empíricas para um par polímero/solvente numa temperatura específica. Para o par PVC/THF, o valor de a é 0,851 e o de K (ml/g) varia de $1,087 \cdot 10^{-2}$ a $1,67 \cdot 10^{-5}$ T para uma faixa de temperatura de 20 a 50 °C (143), sendo de $3,63 \times 10^{-3}$ para 30 °C.

De acordo com a equação 2, tem-se que:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a}$$

Como para solução de PVC em THF a 30 °C

$$[\eta] = 0,391$$

e considerando os valores de \underline{a} e de \underline{K} citados antes, calcula-se:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{39,1}{3,63 \times 10^{-3}} \right)^{1/0,851}$$

$$\bar{M}_v = 5,47 \times 10^4 \quad (\bar{M}_v \text{ do PVC neste trabalho})$$

Tabela 13. Resultados das medidas viscosimétricas a 30 °C para o PVC e para os produtos (sol 0,6% em THF).

Substância ou L (X:Y)	Tempo médio de escoamento da solução (s)	Viscosidade relativa
PVC	25,56	1,35
2,2'-bpy	125:1	30,95
	62,5:1	34,30
	* 12,5:1	44,62
4,4'-bpy	125:1	28,99
	62,5:1	33,68
	* 12,5:1	43,64
Pp ₃	125:1	27,82
	62,5:1	30,75
	* 12,5:1	41,72
py	125:1	28,95
	62,5:1	30,74
	* 12,5:1	42,96
quin	125:1	27,67
	62,5:1	32,47
	* 12,5:1	43,56

* Sol 0,3% em THF

Os dados da tabela 13 estão dentro de uma esperada regularidade. Através destas medidas comprova-se que a resina de PVC utilizada, neste trabalho, realmente tem alta massa molecular viscosimétrica média. Quando se observa os valores das viscosidades relativas dos produtos poliméricos, nota-se que houve um aumento das mesmas em relação a da resina de PVC. Isto é mais uma evidência da modificação ocorrida na macromolécula. Além disso, percebe-se que, entre os produtos com um mesmo composto, há um incremento da viscosidade relativa, indicando que houve um aumento da \bar{M}_v quando estes apresentam maior quantidade de ligante.

III.6 - Degradação fotoquímica

Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo e o acompanhamento cinético das reações fotoquímicas do PVC e dos vários produtos preparados.

Sabe-se que polímeros de hidrocarbonetos puros saturados não absorvem luz acima de 250 nm. Portanto, não deveriam ser fotodegradados pela radiação ultravioleta do espectro solar. As reações fotoquímicas da maioria dos polímeros comerciais são aceleradas por impurezas externas (resultantes de fabricação, processamento e estocagem), por impurezas internas (grupos cromóforos ao longo das cadeias poliméricas) e por fotosensibilizadores adicionados (144). A degradação do PVC é, geralmente, considerada como sendo iniciada a partir dos defeitos na cadeia do polímero. Todavia a explicação de sua natureza precisa permanece controvertida. Hidroperóxidos, grupos carbonila, insaturações, sais metálicos e irregularidades

estruturais tem sido sugeridas como cromóforos iniciantes (18 e 122).

Em alguns trabalhos expôs-se o PVC à radiações UV, para comprimentos de onda maiores que 250 nm, e observou-se a produção de grande quantidade de HCl. Isto ocorreu junto com a formação de sequências de polienos conjugados que absorvem na região do visível e são responsáveis pela descoloração do material irradiado. Com esta perda de HCl, as estruturas poliméricas sofrem reticulação e ocorrem cisões da cadeia principal. Enquanto isto, grupos carbonila e hidroperóxidos aparecem em cadeias de PVC foto-oxidado (36). Deve-se salientar que resíduos de solventes também são fotoquimicamente ativos (144).

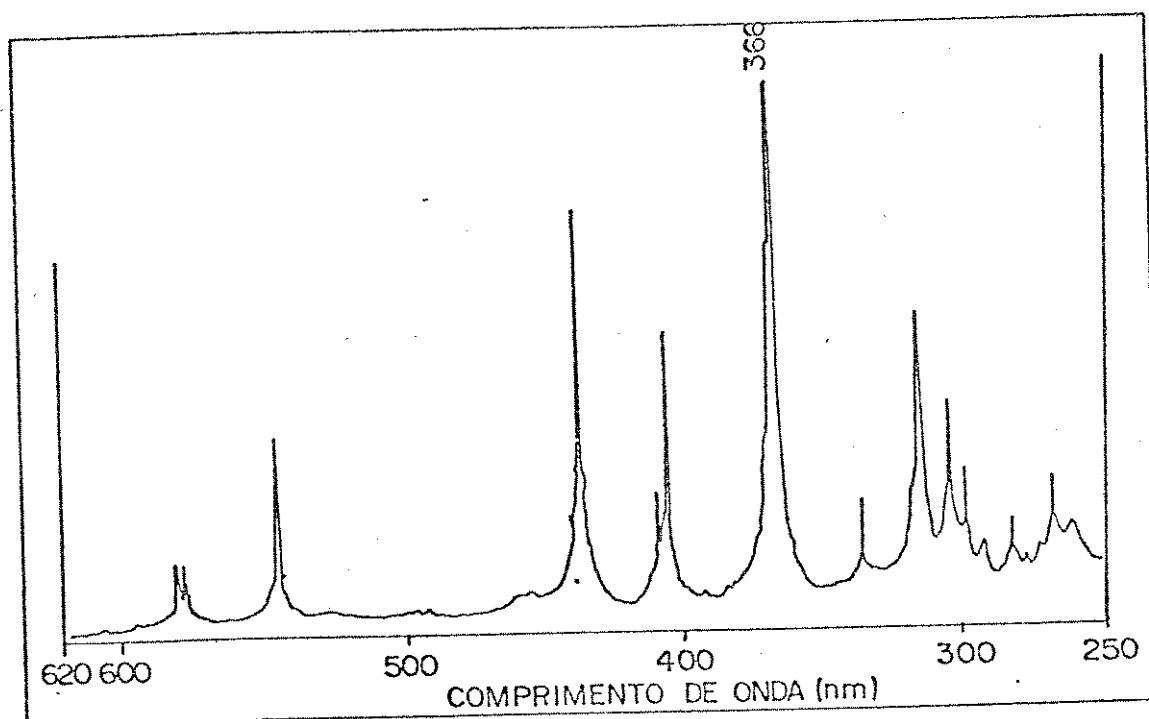


Figura 30. Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPL-N125W sem o bulbo externo.

Neste trabalho, usou-se como fonte de irradiação uma lâmpada Phillips HPL-N125W sem o bulbo externo e sem filtro de vidro pyrex. Fez-se isto para ter radiações de comprimento de onda menor que 300 nm.

Fez-se o acompanhamento do processo fotoquímico para o PVC e seus produtos derivados como descrito no "procedimento" usando espectrofotometria de infravermelho (figuras 31 e 32) e visível/ultravioleta.

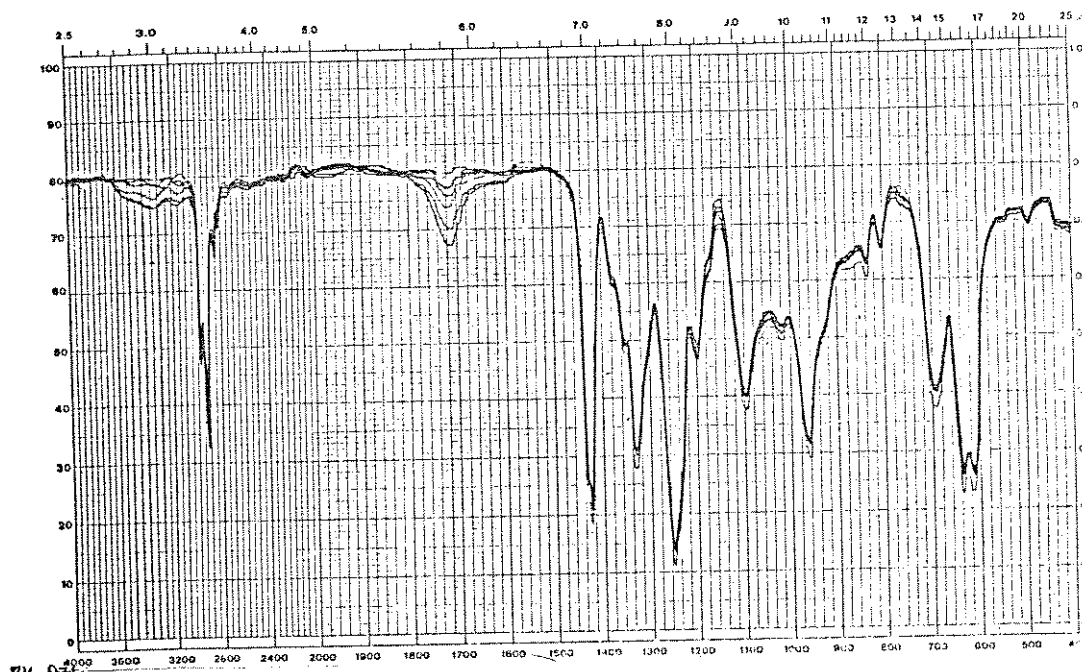


Figura 31. Mudanças no espectro IV de um filme sólido de PVC obtido da evaporação de uma solução em THF. Este foi irradiado por 1,75, 2, 3, 4, 6 e 9 horas.

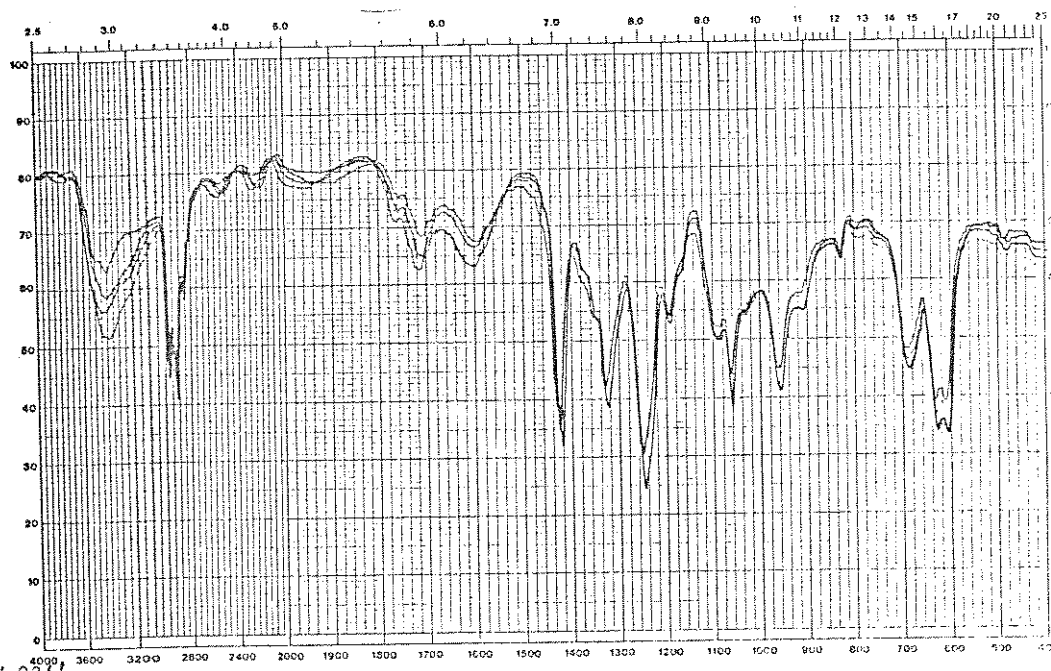


Figura 32. Mudanças no espectro IV de um filme sólido do produto da reação com quin (62,5:1) evaporado de uma solução em THF. Este foi irradiado por 28, 51, 89 e 107 horas.

Investigando-se os espectros IV do PVC e de todos os produtos, notou-se o aparecimento e o crescimento, à medida em que o tempo aumentava, de duas novas bandas, a 1.720 cm^{-1} e a 3.400 cm^{-1} . A banda de absorção a 1.720 cm^{-1} foi atribuída ao grupo carbonila de cetonas e cloro-cetonas principalmente (122). A banda larga centrada em 3.400 cm^{-1} foi atribuída ao grupo hidroxila de hidroperóxido e/ou álcool. Neste caso, não se pode esquecer que a radiação UV interage com o PVC e seus produtos à temperatura ambiente e no ar atmosférico. Isto faz com que aumente a presença de estruturas oxigenadas, notadamente grupos hidroperóxidos e carbonilas.

Em relação ao mecanismo da reação quando o PVC é fotolisado em presença de O_2 , conclui-se que a alternativa proposta por Decker (36) (figura 33) é a que expressa melhor o que ocorre.

Os estados excitados iniciais desaparecem por diferentes rotas. Isto inclui a clivagem da ligação alílica C-Cl com formação de $\dot{\text{C}}\text{l}$ e radicais polienílicos (reação 2). O principal efeito do O_2 aparece quando os radicais alquila, formados destas espécies e que são muito reativos para O_2 , produzem prontamente radicais peroxílicos (reação 3).

Os radicais peroxílicos reagem com CH_2 e com grupos CHCl do PVC em velocidades comparáveis. O ataque sobre o grupo CH_2 produz o radical II (reação 6) e contribui para a perda de HCl do PVC. O ataque sobre o grupo CHCl produz o radical III (reação 9) que não possui cloro lábil em posição β em relação ao grupo CHCl mais próximo. Portanto, é provável que reaja com O_2 para formar um radical V γ -cloroalquilperoxílico (reação 10).

O radical γ -cloroperoxílico tem duas rotas de desaparecimento. Uma é a abstração de H a partir do PVC com formação de grupos hidroperóxidos (reação 11). Outra é uma interação bimolecular. A última aponta para a formação de uma ponte de peróxido (reação 12) considerando uma reticulação observada ou, então, para a formação de radicais alcoxílicos livres (reação 13). A competição entre as duas reações depende, principalmente, da velocidade da iniciação. A hidroperoxidação do PVC será favorecida numa baixa intensidade luminosa, tal como nas condições ambientais naturais. Por outro lado a interação bimolecular necessita alta concentração de radicais peroxílicos para prosseguir eficientemente. Portanto, é favorecida por intensa luminosidade.

A reação mais usual dos radicais alcoxílicos é a abstração

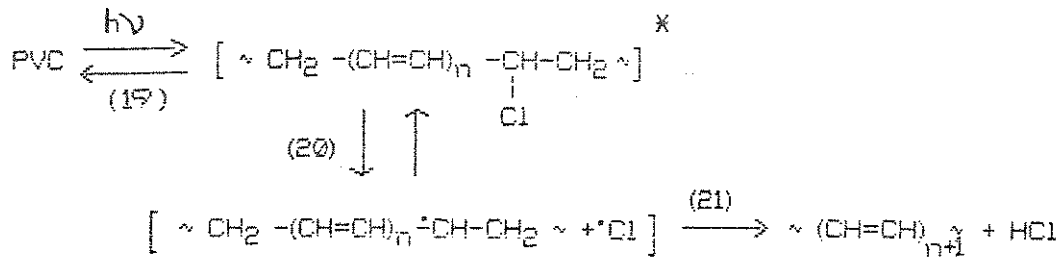
de hidrogênio (reação 14). Rapidamente o α -cloroálcool instável formado se decompõe para a cetona correspondente por eliminação de HCl (reação 17). Radicais alcoílicos terciários são propensos a estabilizar por cisão β , que pode envolver a ligação C-Cl (reação 15) e/ou a ligação C-C (reação 16). Esta última reação induz a clivagem da cadeia principal do polímero.

Dentro deste mecanismo sugerido para a foto-oxidação do PVC (36), a etapa de terminação consiste na recombinação dos radicais peroxílicos em carbonos terciários para se ter uma reticulação de peróxidos (reação 12).

Observando-se bem este mecanismo proposto, percebe-se que os dois maiores processos que se desenvolvem simultaneamente estão claramente visíveis. Um é a perda de HCl por reação em cadeia que produz polienos e HCl. O outro é um processo oxidativo de cadeia que leva para a formação de hidroperóxido, dialquilperóxido e grupos carbonila, juntamente com reticulação e cisão da cadeia polimérica.

Decker (36) também propõe um mecanismo para a reação de fotodegradação do PVC na ausência de D (figura 34). Forma-se um estado excitado inicial. Após, ocorre uma clivagem da ligação mais lábil que é a alílica C-Cl, formando o radical VII (reação 20). O Cl produzido nesta reação pode reagir com o grupo CH₂ adjacente. Neste caso, uma ligação dupla se formará aumentando por uma unidade o tamanho da sequência de polienos (reação 21). Quando o Cl escapa da estrutura inicial, a reação mais provável será a abstração do H do grupo CHCl (reação 22) ou, preferentemente,

Iniciação



VII.

Desidrocloração

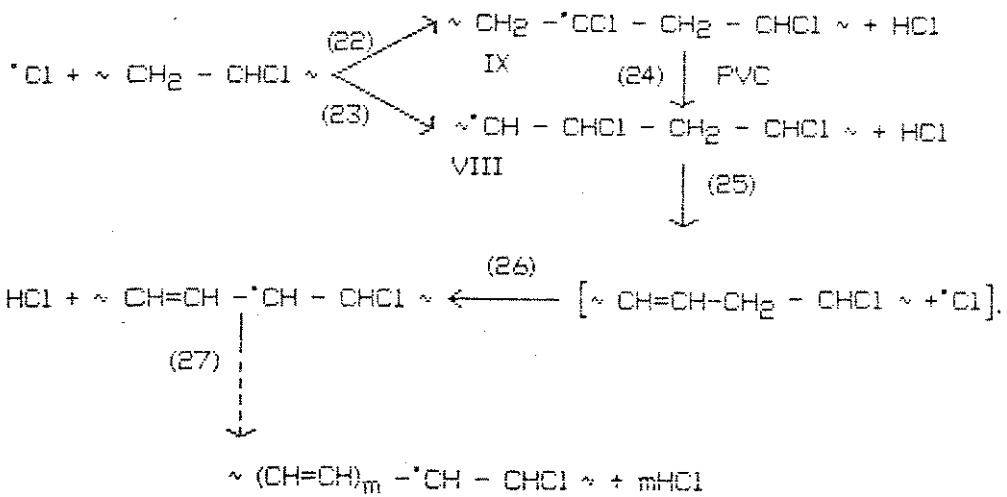


Figura 34. Esquema da reação de fotodegradação do PVC na ausência de O₂.

do grupo CH_2 (reação 23). O radical β -cloroalquílico (VIII) formado se estabiliza rapidamente expulsando o átomo de Cl (reação 25). Se este reagir com o grupo CH_2 (reação 26) iniciará a desidrocloração. Esta, por propagação ao longo da cadeia, produzirá políenos de tamanho maior (reação 27). A reação do $\cdot\text{Cl}$ com o grupo CHCl , embora menos favorecida, tem que ser considerada. Ela induz a formação de um radical α -cloroalquílico (IX). Este por reação com PVC pode regenerar-se ou produzir o radical instável VIII (reação 24), aumentando a contribuição para a formação de políenos. Observando-se este mecanismo proposto por Decker (36), nota-se que a etapa final consiste basicamente na perda de HCl e na formação de políenos.

Aqui, não se pode esquecer o problema do THF residual nos filmes de PVC. Quando o PVC sofre uma fotodegradação, em presença de O_2 , aparecem duas absorções se houver solvente residual: uma a 1.770 cm^{-2} e outra a 1.725 cm^{-1} (116, 118 e 127) ou a 1.780 cm^{-1} e a 1.720 cm^{-1} (126). Elas são resultantes da formação de um complexo de transferência de carga composto pelo THF e pelo oxigênio, segundo Rabek et alii (127). Entretanto, a banda de absorção a 1.725 cm^{-1} é formada, também, na ausência de THF (116). Segundo Osawa et al (125) o THF residual reduz a formação de políenos conjugados, mas provoca um aumento da concentração de grupos carbonila nos filmes de PVC. Alguns autores (145 e 146) mostraram que a quantidade de THF presente não afetou a extensão da degradação. Todavia influenciou a concentração relativa dos políenos conjugados produzidos e resultou em cadeias mais curtas dos mesmos. Entretanto, quando a quantidade de THF, retido no

PVC, for de 2 a 6%, a fotodegradação é influenciada (127).

No presente trabalho, tentou-se eliminar o máximo possível de THF residual. De fato, comprovou-se o descrito na literatura. Quando se faz uma reação fotoquímica com um filme de PVC, além da absorção a 1.720 cm^{-1} , atribuída à presença de grupos carbonila, aparece outra a 1.780 cm^{-1} . Testou-se para ver se ocorria diferença entre a análise fotoquímica deste filme de PVC e de outro que foi seco no vácuo ($1,5 \times 10^{-2}$ mmHg a 80°C) por 6 horas. Não se observou diferença significativa entre os resultados obtidos. Por isso e também pelo fato de que filmes de alguns produtos apresentavam sinais de degradação quando submetidos a este último tratamento, resolveu-se optar pelo método descrito no "procedimento". Assim, a banda que aparecia em 1.780 cm^{-1} , durante a foto-oxidação, foi desprezada, pois ela estava presente em todos os filmes e este estudo era comparativo.

O acompanhamento da foto-oxidação dos filmes de PVC e dos produtos foi feito por espectrofotometria IV. Observou-se o aparecimento de uma banda de absorção a 1.720 cm^{-1} (grupos carbonila) e outra a 3.400 cm^{-1} (hidroperóxidos). Em todos os experimentos usou-se o método da linha base para obter os valores de absorbância nos espectros IV do PVC e análogos (figura 35).

Os valores de absorbância em função do tempo foram colocados em tabelas. Saliente-se que estes valores são médias de, no mínimo, duas cinéticas de foto-oxidação para qualquer substância analisada. Depois, foram plotados em gráficos. Destes calculou-se valores para o período de indução e o ponto em que a reação termina, isto é, onde ocorre a estabilização final dos

produtos da foto-oxidação em estudo.

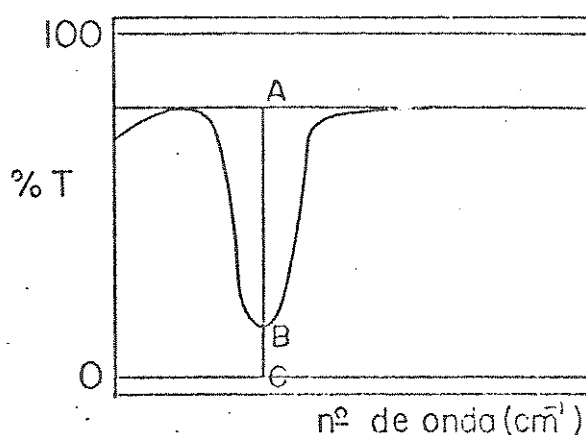


Figura 35. Determinação da absorbância pelo método da linha base.
 $Abs. = \log AC/BC$

As tabelas relativas à degradação fotoquímica do PVC e de todos os produtos preparados estão no Apêndice, no final deste trabalho. As absorbâncias calculadas através do método da linha base para as alterações na absorção a 1.720 cm^{-1} , em função do tempo de irradiação, encontram-se nas tabelas 14 a 19 no citado Apêndice.

Inicialmente, seguiu-se a cinética da reação fotoquímica de um filme de PVC. Os valores encontrados para as variações de absorção a 1.720 cm^{-1} em função do tempo estão na tabela 14. Sua representação gráfica está na figura 36.

Analisou-se a tabela 14 e os gráficos a seguir (figura 36). Calculando-se o coeficiente de correlação e a derivada para cada ponto, chegou-se a conclusão de que o período de indução

para esta reação era de 0,24 horas e o ponto de estabilização final era de 204,00 horas.

Usou-se para todas as substâncias preparadas a mesma sistemática empregada para o PVC. Assim, para os produtos com 2,2'-bpy tem-se a tabela 15 com as alterações na absorção a 1.720 cm^{-1} em função do tempo de irradiação. Isto está representado graficamente na figura 37.

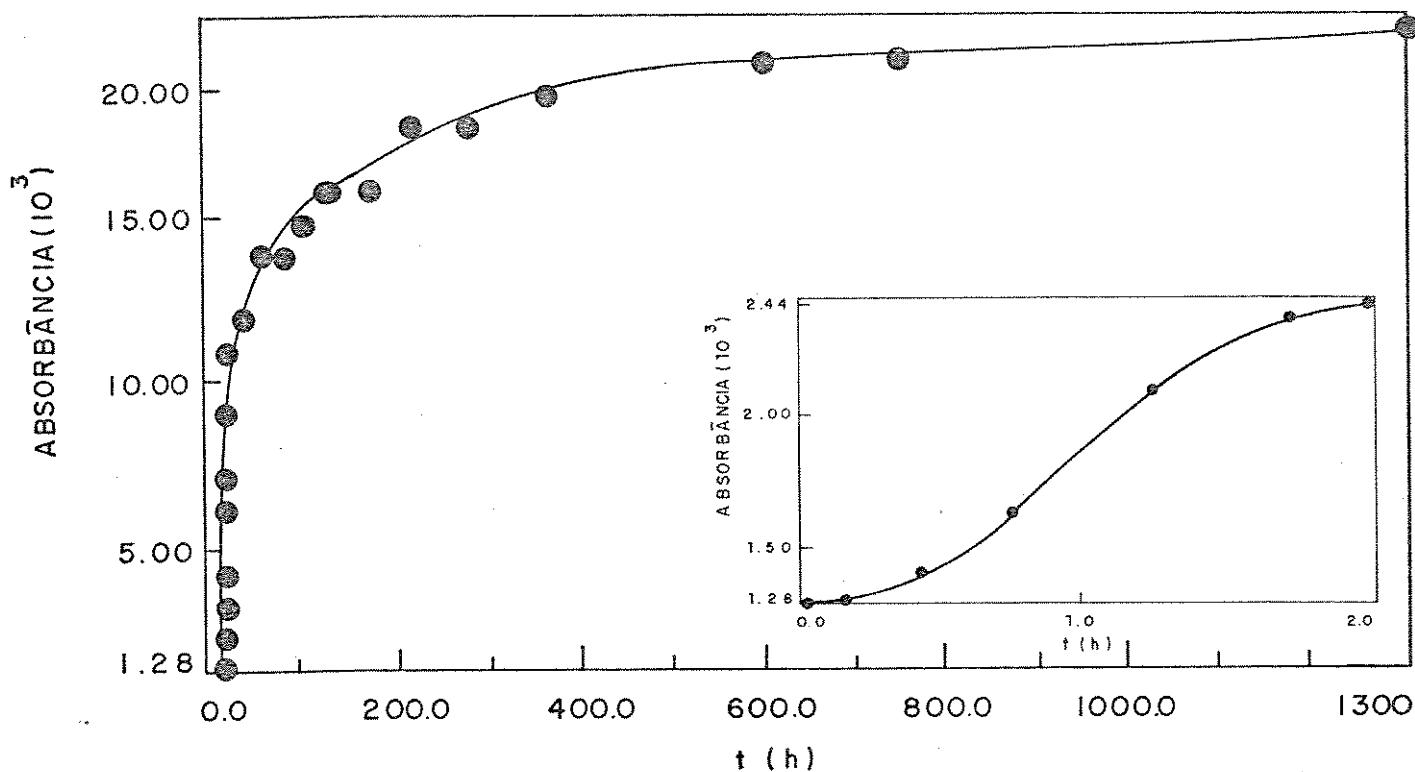


Figura 36. Absorbância no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação de um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF. Na inserção, nota-se a ampliação da parte inicial da curva.

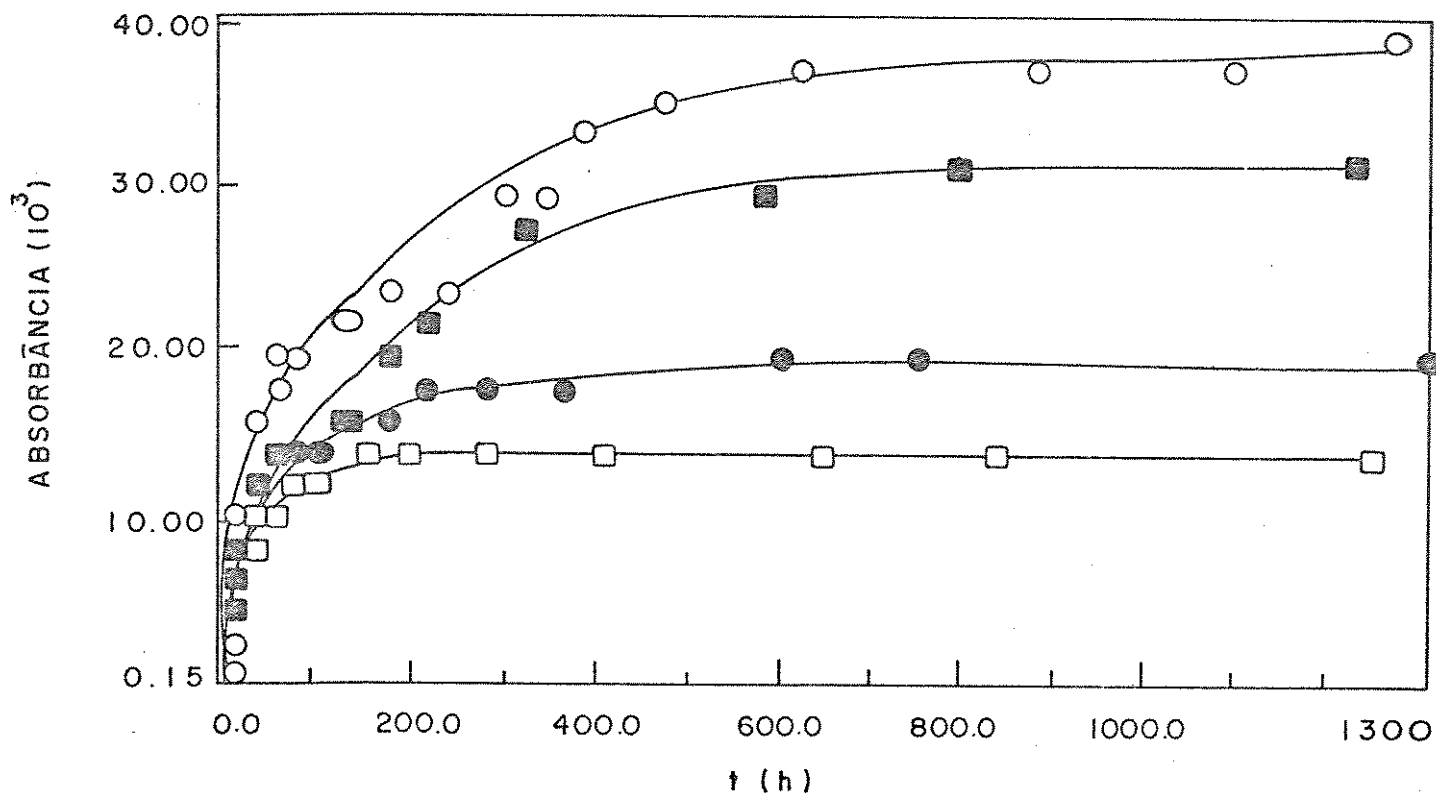


Figura 37. Superposição dos gráficos da absorvância no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), 2,2'-bpy (125:1) (□), 2,2'-bpy (62,5:1) (○) e 2,2'-bpy (12,5:1) (■) evaporados de uma solução em THF.

Para o ligante P^{O} , tem-se a tabela 16 e a figura 38 com o mesmo tipo de informações sobre a cinética fotoquímica destes compostos a 1.720 cm^{-1} em função do tempo.

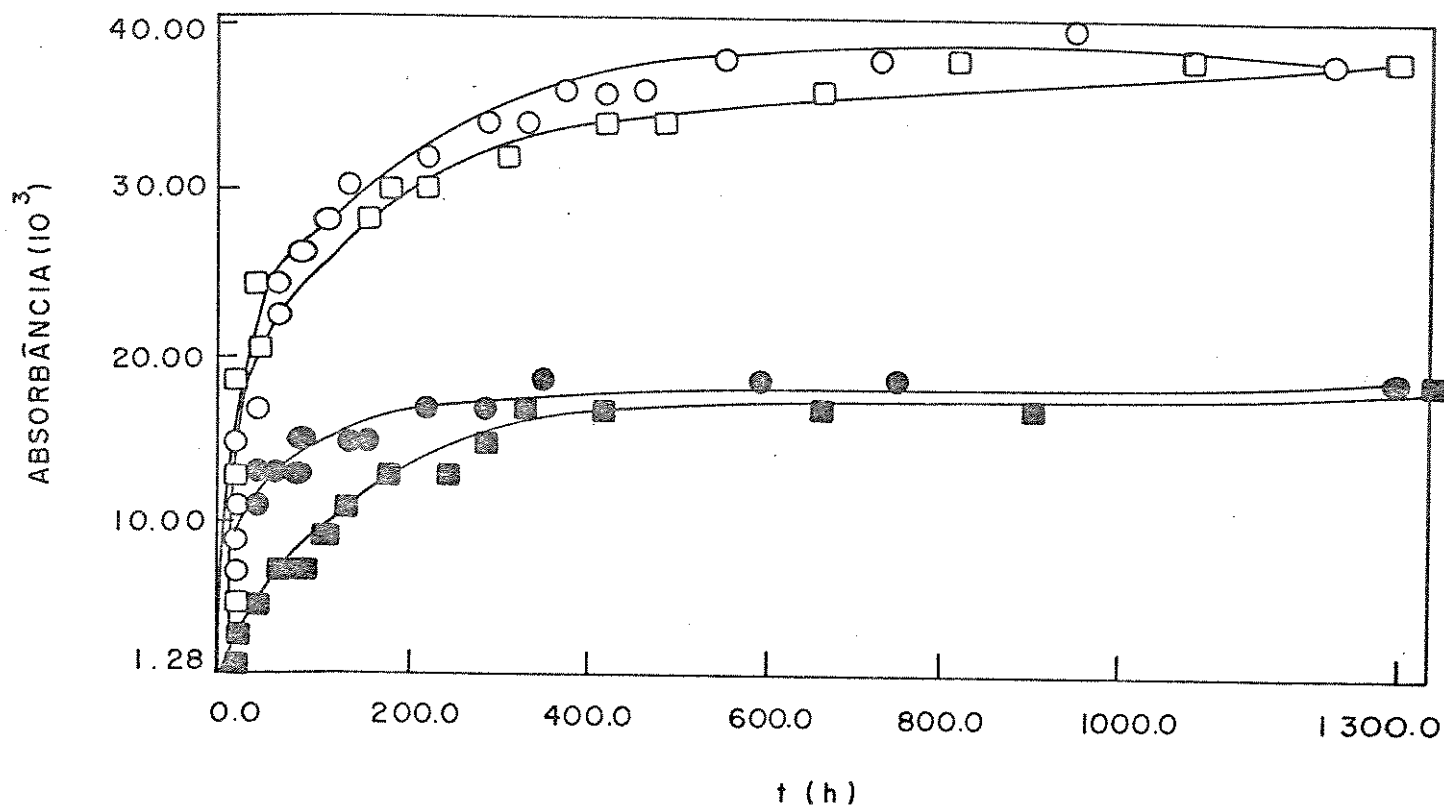


Figura 38. Superposição dos gráficos da absorvância no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), Pó₃ (125:1) (□), Pó₃ (62,5:1) (○) e Pó₃ (12,5:1) (■) evaporados de uma solução em THF.

Tudo o que se fez para os produtos com 2,2'-bpy e com Pó₃, também se realizou para os produtos com 4,4'-bpy, py e quin. Realizou-se o acompanhamento cinético da foto-oxidação, no tocante ao aparecimento e crescimento da banda de absorção em 1.720 cm^{-1} .

Omite-se, aqui, as representações gráficas correspondentes a estes produtos por razões de espaço. As variações das absorções estão nas tabelas. Para os produtos com 4,4'-bpy, tem-se a tabela 17. Os derivados da py apresentam estas alterações na tabela 18. Por fim, a tabela 19 mostra estas mudanças na absorção para os compostos com quin.

Analisou-se os dados das tabelas 14 a 19 e os respectivos gráficos. Obteve-se os valores dos períodos de indução e dos pontos de estabilização final para o PVC e para todas as substâncias preparadas. Assim, tem-se dados para tentar interpretar a formação de carbonilas nesta reação fotoquímica.

Tabela 20. Valores dos períodos de indução para a formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) durante a degradação fotoquímica do PVC e dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Período de indução (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	0,38	0,45	0,56
4,4'-bpy	0,29	0,40	0,48
Pó ₃	0,44	0,66	0,85
py	0,33	0,44	0,50
quin	0,30	0,36	0,53
PVC puro	0,24		

Percebe-se que os períodos de indução para a formação de carbonilas (tabela 20) dos vários produtos obtidos, apresentam

valores superiores ao do PVC. Conclui-se que, de fato, deve ter ocorrido uma ação por parte dos substituintes à cadeia que retardou o início da foto-oxidação dos novos polímeros substituídos. Isto significaria um primeiro indício de que cada um destes polímeros organometálicos formados funcionaria como estabilizante fotoquímico na formação de carbonilas para o PVC estudado. Também se observa que, à medida que aumentou o teor de Ni e do mesmo ligante no PVC, houve um acréscimo desta atividade antioxidante.

Tabela 21. Valores dos pontos de estabilização final para a formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) durante a degradação fotoquímica do PVC e dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Ponto de estabilização final (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	190	459	309
4,4'-bpy	219	290	309
Pd ₃	305	374	417
PY	289	349	382
quin	305	347	420
PVC puro	204		

Observando-se a tabela 21, nota-se que ocorre um aumento dos valores dos pontos de estabilização final dos produtos em relação ao do PVC, com uma exceção. Isto evidencia que o término desta reação de degradação fotoquímica é retardado. De um modo

geral, pode-se afirmar que quanto maior a presença do metal e do mesmo ligante, mais lenta será esta reação.

Tudo o que se fez para o PVC e para os produtos, em relação à absorção em 1.720 cm^{-1} no IV, fez-se para 3.400 cm^{-1} . As tabelas 22 a 27 do Apêndice trazem todos os dados relativos às mudanças de absorção em 3.400 cm^{-1} para esta reação fotoquímica.

Inicialmente, analisou-se a cinética da reação fotoquímica de um filme de PVC. Os valores encontrados para as variações de absorção a 3.400 cm^{-1} em função do tempo, estão na tabela 22. Não se colocam, aqui, os gráficos do tempo de reação pela absorbância. Tanto o gráfico completo como o referente à parte inicial para cada composto, não são apresentados para não se tornarem repetitivos.

As alterações das absorções para os produtos com 2,2'-bpy estão na tabela 23. Os derivados da 4,4'-bpy apresentam estas mudanças de absorção na tabela 24. Para os compostos com Pó^3 , tem-se a tabela 25. Os valores destas variações para os produtos com py estão na tabela 26 e para os derivados da quin encontram-se na tabela 27.

Analisou-se as tabelas 22 a 27 e os respectivos gráficos. Obteve-se os valores dos períodos de indução e dos pontos de estabilização final para o PVC e para todos os produtos obtidos. Com isto, pode-se investigar a formação de hidroperóxidos nesta reação fotoquímica.

Tabela 28. Valores dos períodos de indução para a formação de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}) durante a degradação fotoquímica no PVC e nos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Período de indução (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	1,45	1,68	1,80
4,4'-bpy	1,55	1,75	1,89
Pd ₃	2,00	2,20	2,44
py	1,56	1,70	1,86
quin	1,71	1,83	2,11
PVC puro	1,32		

Repete-se o que foi observado quando se tratou da formação de carbonilas, anteriormente. Os períodos de indução dos vários produtos, na formação de hidroperóxidos, são maiores que o do PVC. Outra vez conclui-se que ocorreu um retardamento do início da reação causado pela presença dos ligantes e do Ni. Novamente se nota que, quando aumenta a quantidade do metal e do mesmo ligante, há um incremento da atividade estabilizante do polímero organometálico.

Tabela 29. Valores dos pontos de estabilização final para a formação de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}) durante a degradação fotoquímica no PVC e nos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Ponto de estabilização final (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	270	459	571
4,4'-bpy	362	385	571
Pd ₂	409	464	656
py	362	512	574
quin	409	419	525
PVC puro	277		

Observando-se a tabela 29, percebe-se que os pontos de estabilização final dos produtos, com uma exceção, são superiores ao do PVC. Além disso, quanto maior o teor de Ni e do mesmo ligante, mais lenta será a reação. Portanto, isto é mais um indicio da atividade estabilizante destes produtos em relação ao PVC usado neste caso.

Ainda não se definiu qual o verdadeiro papel que o metal e os vários ligantes desempenham neste aumento de estabilidade fotoquímica que se verifica nos produtos. Existem muitos trabalhos na literatura sobre tema semelhante. Entretanto, o mecanismo da ação de metais de baixo estado de oxidação, quimicamente ligados à cadeias poliméricas, é tratado de maneira que não satisfaz. Evidentemente, presume-se que ocorra uma diminuição na propagação da reação de foto-oxidação. Isto pode

ocorrer por meio da destruição ou impedimento de algum cromóforo, que se forma após a polimerização. Segundo Winkler (52), hidroperóxidos são decompostos por íons metálicos que possuem dois estados de valência.

Sabe-se que são formadas sequências de polienos dos mais variados comprimentos (números de unidades) quando o PVC sofre qualquer tipo de oxidação ou de degradação (figuras 33 e 34). Continuando o estudo fotoquímico do PVC e dos produtos, fez-se o acompanhamento da formação dos polienos através da espectroscopia VIS/UV. Mediu-se a absorbância dos filmes nos seguintes comprimentos de onda: 366 nm, formação de polienos com sete unidades repetitivas (36 e 147); 390 nm, oito unidades (36, 125 e 147); 400 nm, nove unidades (36 e 147) e 460 nm, onze unidades (36 e 147). Estes valores de absorbância, em função do tempo de irradiação para cada comprimento de onda citado antes, foram tabelados. Estas tabelas (31 a 46) encontram-se no Apêndice, no final deste trabalho. Como o número é grande, fez-se uma tabela para melhor indicação das outras (tabela 30). Posteriormente, estes dados foram lançados em gráficos. Não se colocam todos neste trabalho, pois o seu número é elevado. Como se perceberá na análise de alguns gráficos, a reação que envolve a formação de polienos não apresentou um período de indução característico. Ocorre um crescimento quase linear dos valores de absorbância desde o seu início até o ponto em que se atinge um certo equilíbrio, indicativo do fim do processo. Assim, apenas este ponto é extraído dos gráficos.

Tabela 30. Numeração das tabelas de médias de absorvâncias em função do tempo de irradiação para $\lambda = 366, 390, 400$ e 460 nm.

Substância ou Ligante	Tabelas (número)		
	125:1	62,5:1	12,5:1
PVC	31		
2,2'-bpy	32	33	34
4,4'-bpy	35	36	37
Pó ₃	38	39	40
py	41	42	43
quin	44	45	46

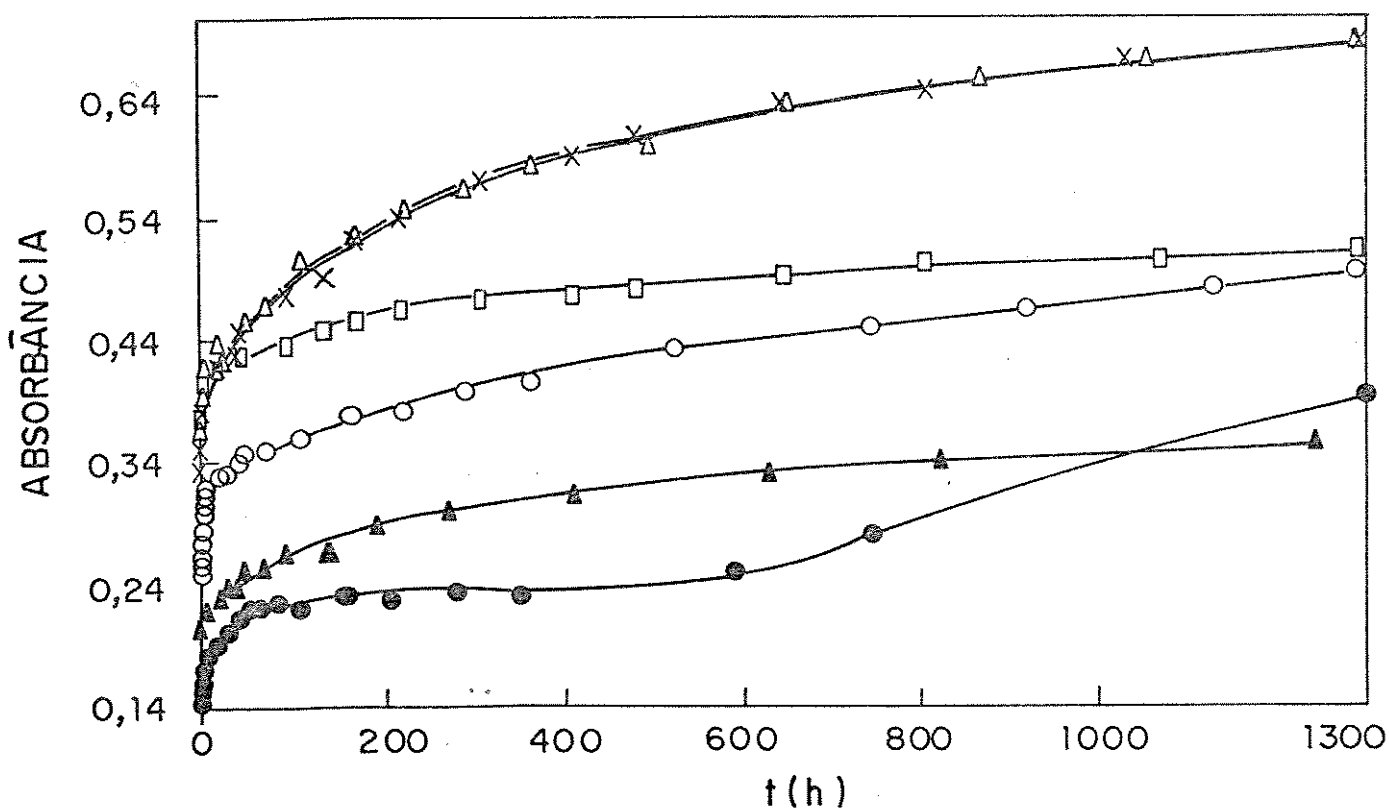


Figura 39. Superposição dos gráficos da absorvância, em 366 nm, em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), 2,2'-bpy (125:1) (▲), 4,4'-bpy (125:1) (○), Pó₃ (125:1) (□), py (125:1) (△) e quin (125:1) (×) evaporados de uma solução em THF.

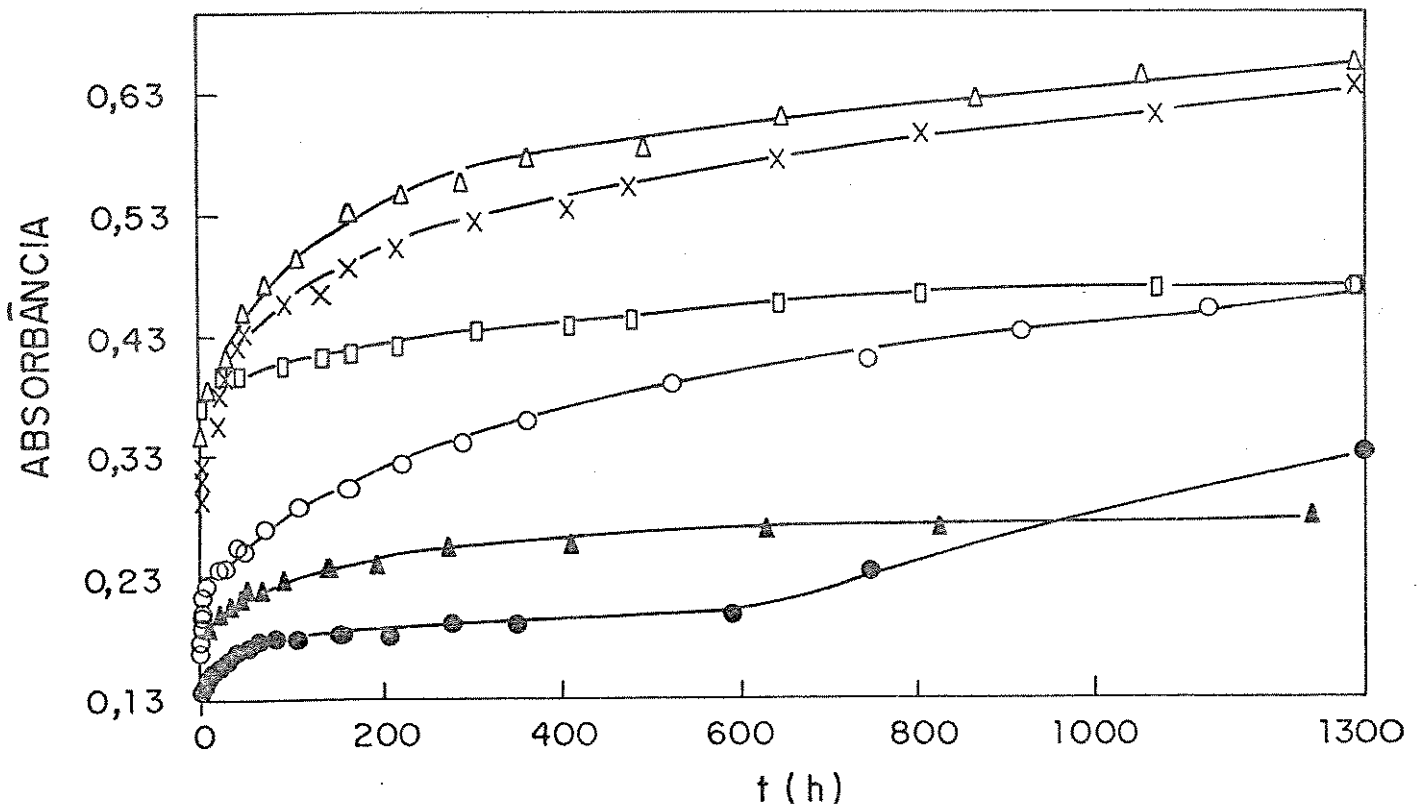


Figura 40. Superposição dos gráficos da absorvância, em 390 nm, em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), 2,2'-bpy (125:1) (▲), 4,4'-bpy (125:1) (○), Pó₃ (125:1) (□), py (125:1) (△) e quin (125:1) (X) evaporados de uma solução em THF.

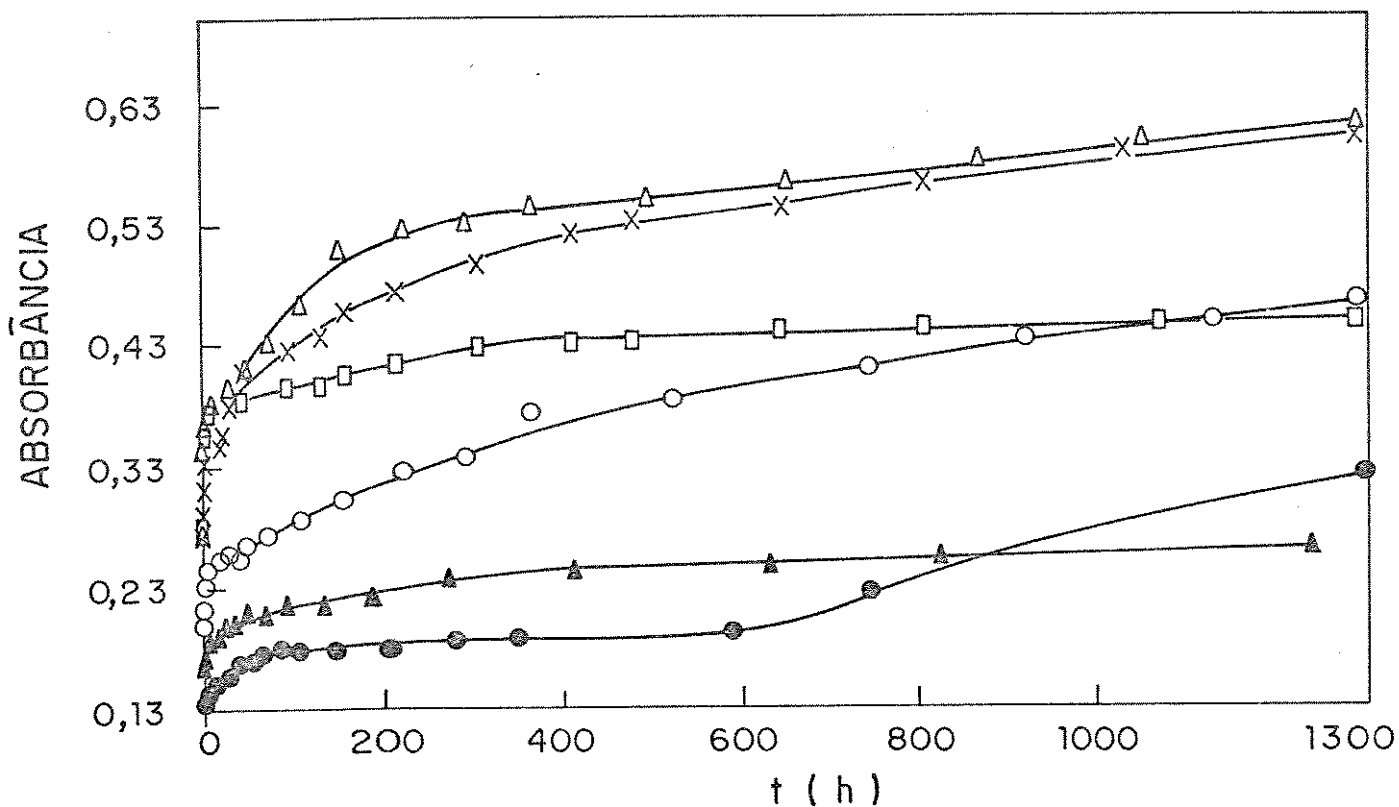


Figura 41. Superposição dos gráficos da absorvância, em 400 nm, em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), 2,2'-bpy (125:1) (▲), 4,4'-bpy (125:1) (○), Pó₃ (125:1) (□), py (125:1) (△) e quin (125:1) (×) evaporados de uma solução em THF.

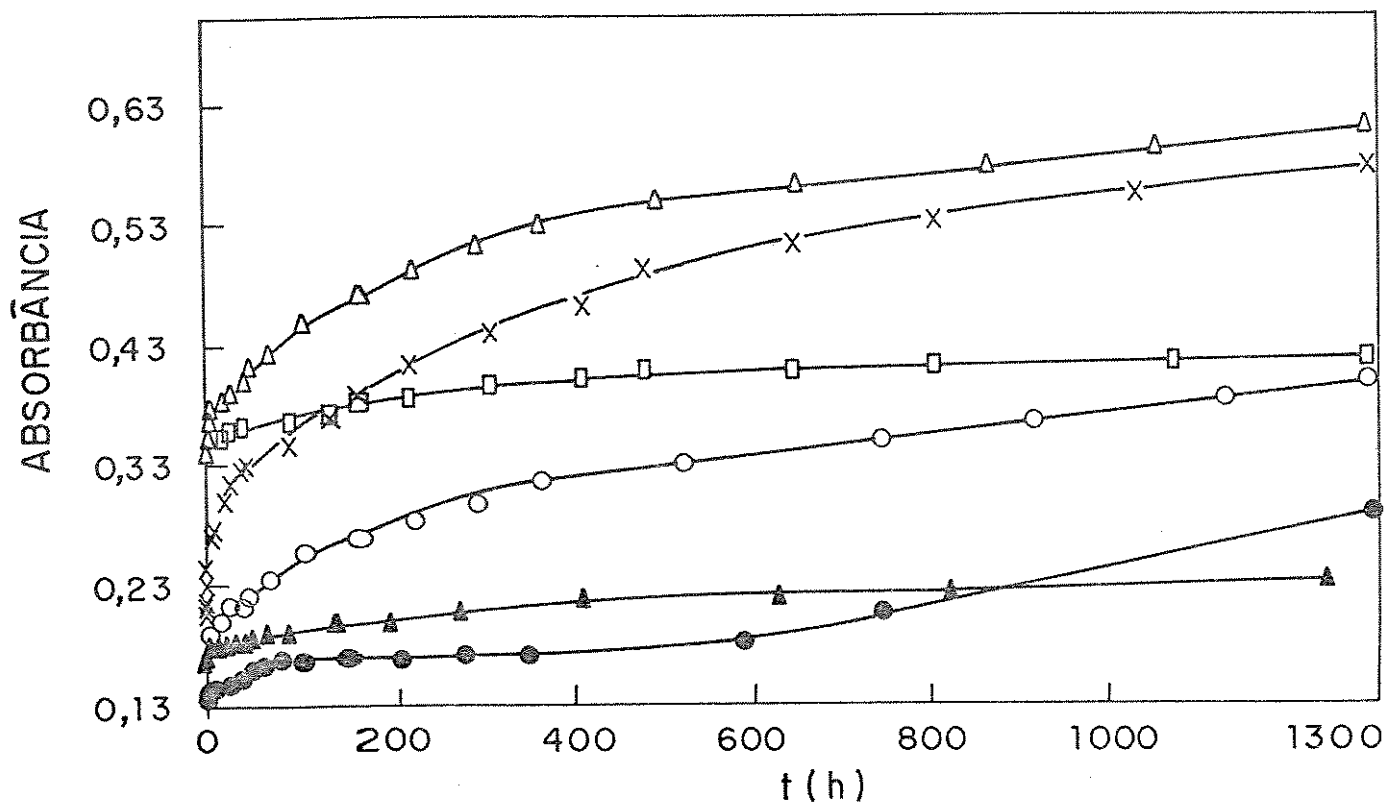


Figura 42 Superposição dos gráficos da absorvância, em 460 nm, em função do tempo de irradiação para filmes sólidos de: PVC (●), 2,2'-bpy (125:1) (▲), 4,4'-bpy (125:1) (○), Pó₂ (125:1) (□), py (125:1) (△) e quin (125:1) (×) evaporados de uma solução em THF.

Quando se observa as figuras 39, 40, 41 e 42, nota-se que o PVC apresenta um ponto de estabilização. Também há uma segunda inflexão que indica um inesperado aumento de absorvância devido à formação de mais polienos. O valor deste último ponto determinado graficamente foi 517 h (366 nm), 477 h (390 nm), 494 h (400 nm) e 514 h (460 nm). Os produtos apresentam, dentro do tempo analisado, apenas um ponto de estabilização final.

Analisou-se as tabelas 31 a 46, além dos seus respectivos

gráficos. Obteve-se os valores dos pontos de estabilização final para o PVC e para cada um dos polímeros preparados. Fez-se isto para os quatro comprimentos de onda investigados. Portanto, pode-se estudar a degradação fotoquímica dos polímeros em questão e a consequente formação dos políenos.

Tabela 47. Valores dos pontos de estabilização final (h) para a formação de políenos durante a degradação fotoquímica do PVC e dos produtos poliméricos obtidos.

Ligantes	Comprimento de onda (nm)											
	366 (n = 7)			390 (n = 8)			400 (n = 9)			460 (n = 11)		
	Relação X:Y											
	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	630	618	793	630	618	793	270	472	571	410	472	571
4,4'-bpy	522	728	793	522	728	793	362	514	571	362	514	793
P ₆₃	806	724	892	806	932	892	305	464	656	479	537	656
py	646	722	764	646	722	764	409	564	764	479	564	764
quin	651	734	863	651	734	970	494	512	705	494	512	873
PVC puro	57			67			277			204		

Pela observação da tabela 47, constata-se que os valores dos pontos de estabilização final dos polímeros preparados são, em geral, superiores aos do PVC. Pode-se dizer que a formação de polienos com $n = 7, 8, 9$ e 11 é retardada. Isto deve ocorrer pela presença do metal e do ligante presos à cadeia polimérica. De um modo geral, quanto maior o teor de Ni e do mesmo ligante, mais demorada será a degradação fotoquímica do composto. Trata-se de outro indicativo de que a introdução deste metal, com diferentes proporções de vários ligantes, faz com que se perceba o aumento do poder estabilizante fotoquímico destes polímeros em relação ao PVC em estudo.

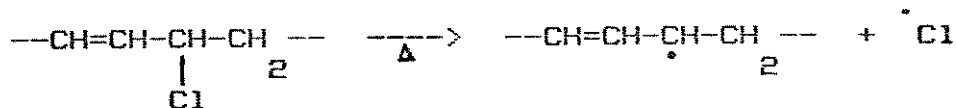
III.7 - Degradação térmica

Outro objetivo básico deste trabalho foi estudar a degradação térmica do PVC e dos polímeros niquelados obtidos. Geralmente é aceito que a degradação incipiente ocorre quando irregularidades na cadeia direcionam para a formação de estruturas alílicas. Estas por sua vez, formam sequências de polienos devido à eliminação de HCl por reação tipo "zipper" (148). A degradação térmica, na presença de O_2 , como é o caso do presente trabalho, não tem sido tão citada na literatura quanto a feita em atmosfera inerte. Segundo Tddös et alii (149) e Gupta et al (150), os principais efeitos do O_2 sobre a degradação térmica do PVC são: aceleração da perda de HCl, cisão da cadeia principal (o que não se observa na ausência de O_2) e diminuição da velocidade da formação de cor.

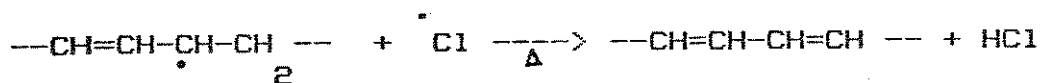
Pode-se dizer, que o mecanismo da degradação termo-oxidativa deste polímero não é conhecido em detalhes. Todavia as principais rotas de reação são (149): perda de HCl e formação de políenos, rápida reação radicalar para a oxidação destes, decomposição rápida dos peróxidos formados e o ataque dos radicais formados na oxidação dos políenos e na decomposição dos peróxidos, sobre unidades intactas do monômero. Sabe-se, que o HCl é o principal produto da degradação do PVC, abaixo de 300 °C. A velocidade de liberação do HCl é lenta no começo, cresce com o tempo (passando através de um máximo) e, depois decai (151). O etileno, o propileno, o tolueno e o benzeno são os principais produtos de decomposição secundária a 400 °C ou mais (152), sendo os aromáticos formados por ciclização intramolecular (13).

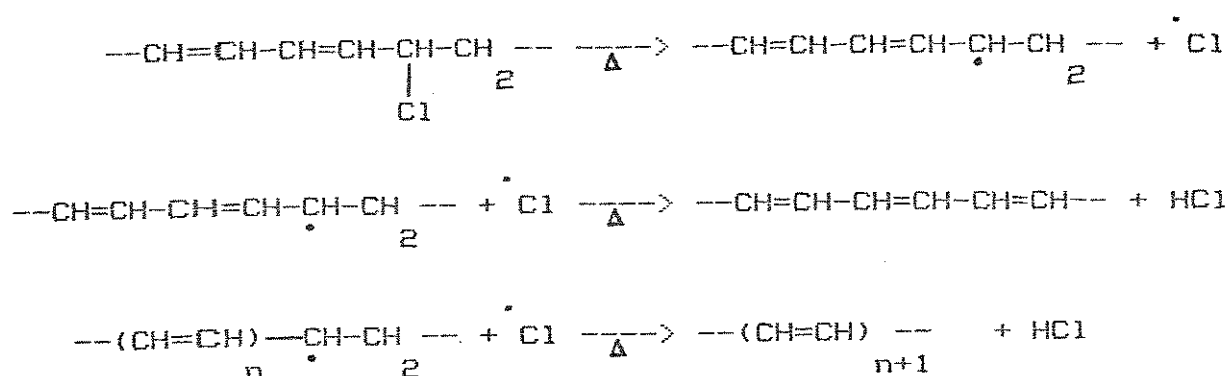
A desidrocloração térmica do PVC inicia com a liberação dos átomos de cloro alílicos. Logo são produzidas ligações duplas rapidamente. Portanto, este processo pode consistir dos dois passos seguintes (29):

Iniciação



Propagação





No presente trabalho, utilizou-se filmes dos polímeros estudados. A temperatura empregada foi de 100 °C, embora a maioria dos autores faça este experimento usando valores maiores. A degradação do PVC começa em torno de 100 °C com a emissão de HCl (54, 153 e 154) e a formação de pequenas sequências de polienos (40). Fez-se o acompanhamento da degradação térmica, desenvolvida no ar atmosférico, do PVC e dos produtos mediante o uso de espectroscopia no IV e no VIS/UV. Seguiu-se o descrito no "procedimento". Observou-se no IV o aparecimento e o crescimento de uma banda de absorção a 1.720 cm⁻¹ (grupos carbonila) para todas as substâncias. Notou-se outra a 3.400 cm⁻¹ (hidroperóxidos), basicamente, para os produtos. No caso específico do PVC, a absorção a 3.400 cm⁻¹ foi quase imperceptível. Ela não apresentou crescimento significativo, mesmo por um tempo de reação superior a 1.400 h. A razão para tal não está, ainda, muito clara. De acordo com Tüdös et alii (149), há uma decomposição rápida dos peróxidos formados numa degradação termo-oxidativa. Isto ocorre devido à labilidade da ligação O-O nos mesmos.

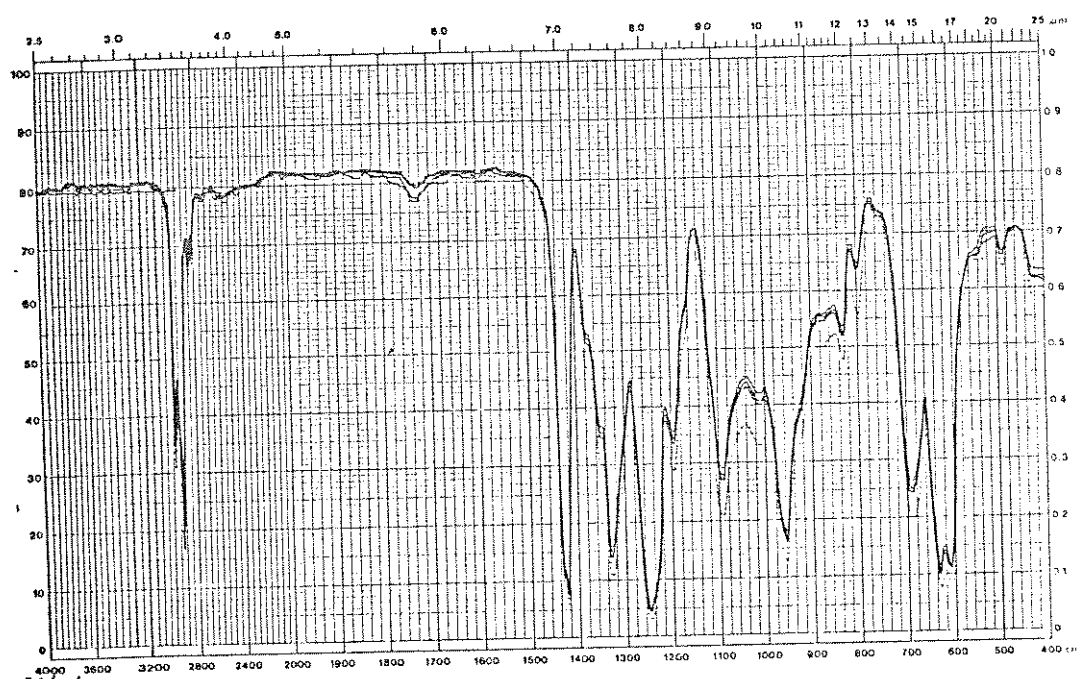


Figura 43. Mudanças no espectro IV de um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF. Este foi aquecido a 100 °C, por 153, 223, 295 e 344 horas.

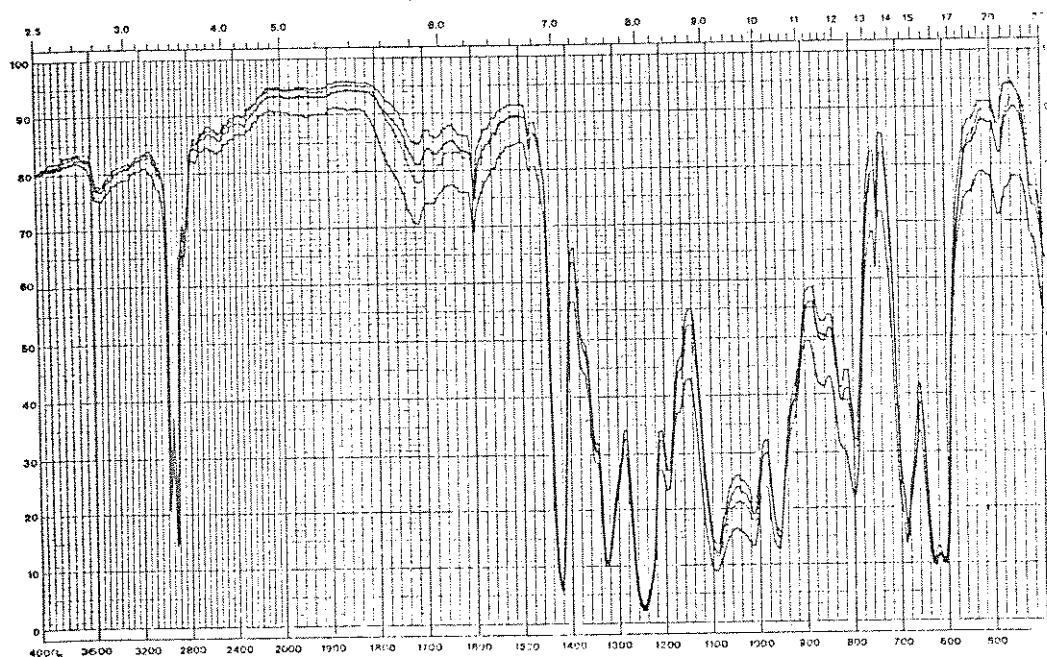


Figura 44. Mudanças do espectro IV de um filme sólido do produto com py (62,5:1) evaporado de uma solução em THF. Este foi aquecido a 100°C , por 146, 196, 254, 315 e 391 horas.

Mais uma vez usou-se o método da linha base para se chegar aos valores das absorvâncias. Ressalte-se que estes correspondem à médias de duas ou mais cinéticas de degradação térmica para qualquer polímero estudado. Estes dados são tabelados em função do tempo de aquecimento. Estas tabelas encontram-se no Apêndice deste trabalho. Depois, estes valores foram plotados em gráficos. Destes, extraiu-se o valor do período de indução e o ponto de estabilização final para cada reação.

Começou-se o acompanhamento da cinética de degradação

térmica pelas alterações na absorção a 1.720 cm^{-1} , em função do tempo de aquecimento. Estes valores estão nas tabelas 48 a 53.

Em primeiro lugar, acompanhou-se a cinética da reação térmica para um filme de PVC. A tabela 48 traz os dados relativos às mudanças de absorção a 1.720 cm^{-1} para este caso. Sua representação gráfica está na figura 45.

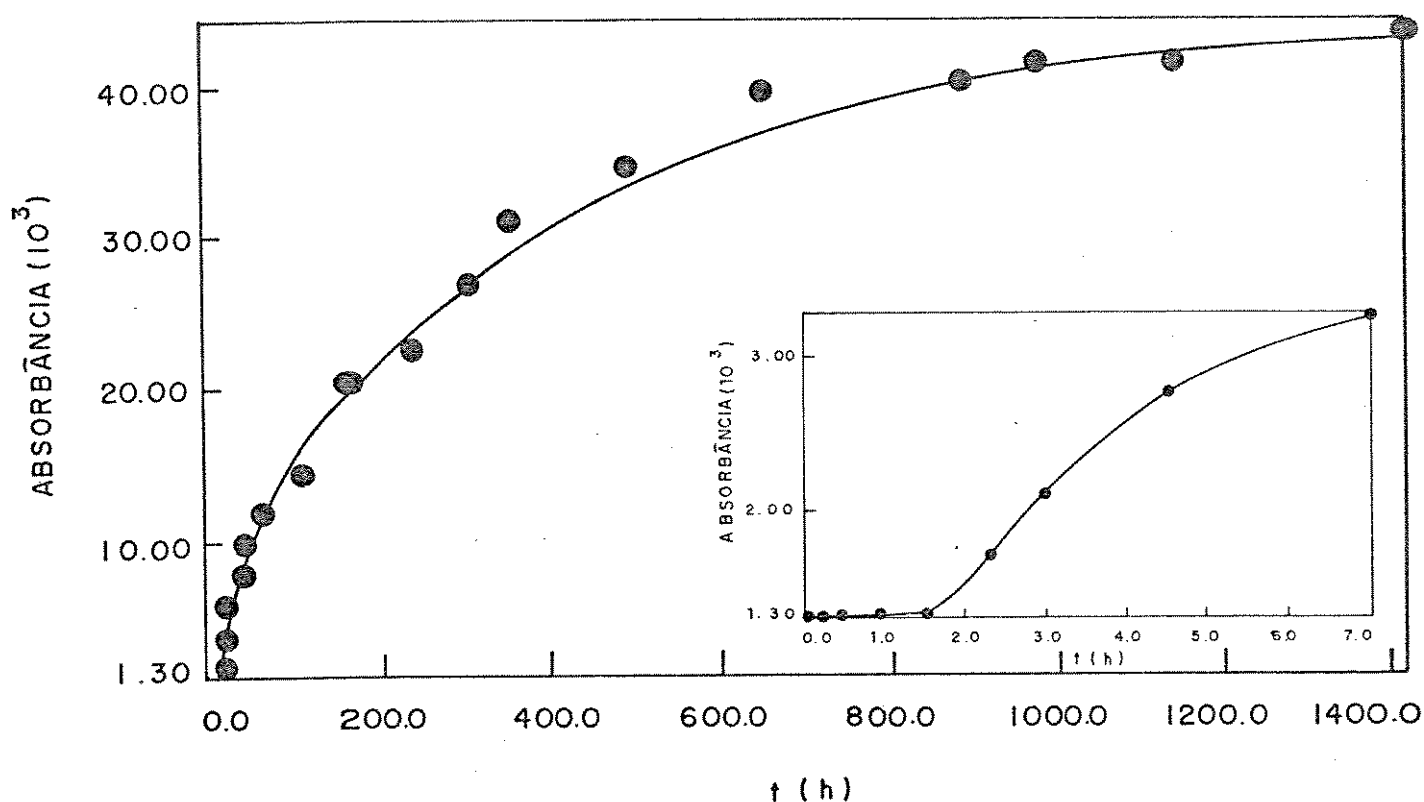


Figura 45. Absorbâncias no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF. Na inserção mostra-se a ampliação da parte inicial da curva.

Analisou-se a tabela 48 e os gráficos anteriores (figura 45). O período de indução foi de 1,27 h e o ponto de estabilização final foi de 486,00 h para o PVC.

Da mesma forma procedeu-se para os produtos, a começar com os derivados da 2,2'-bpy. Os seus dados estão na tabela 49.

Isto está representado, graficamente, na figura 46.

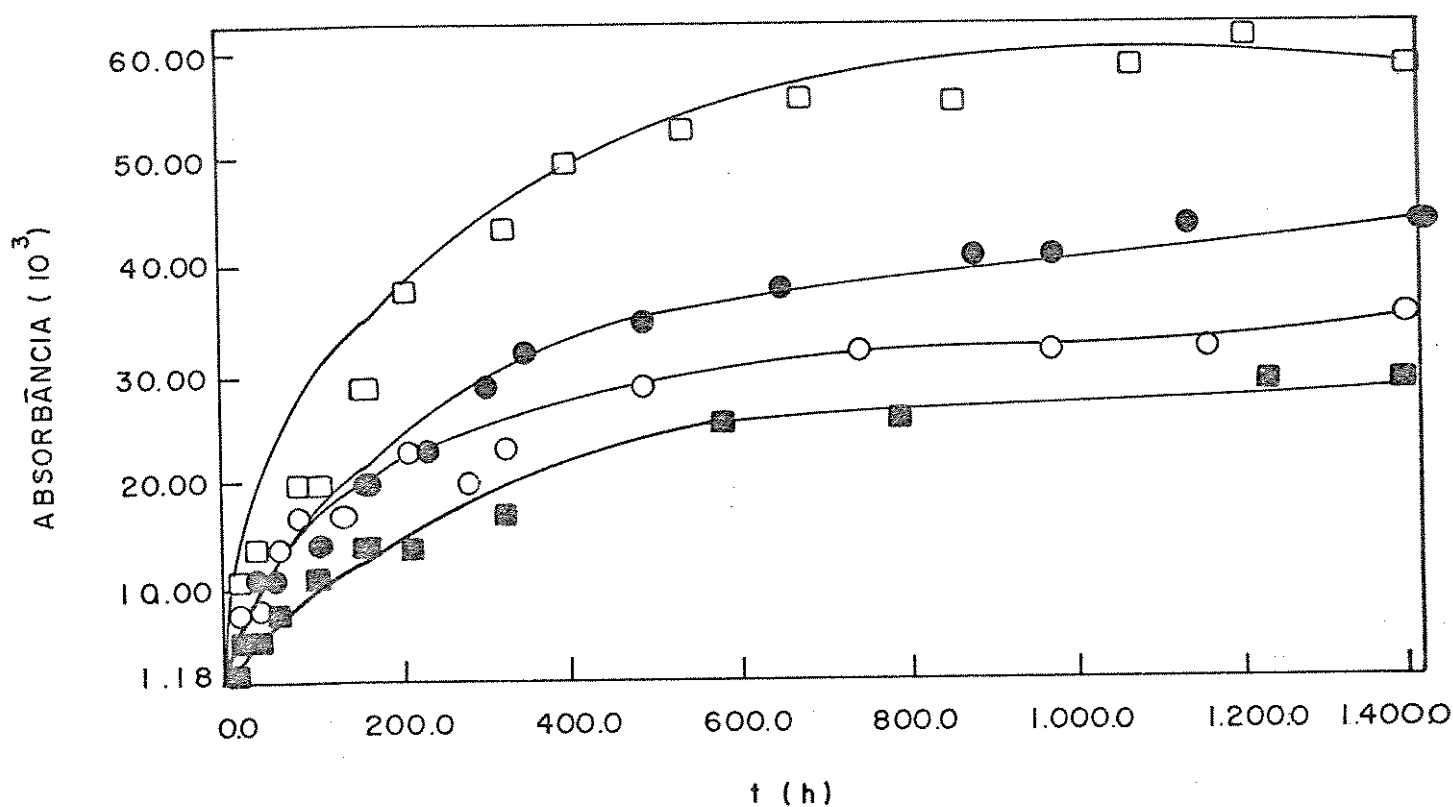


Figura 46. Superposição dos gráficos da absorvância no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos de PVC (\bullet), 2,2'-bpy (125:1) (\square), 2,2'-bpy (62,5:1) (\circ) e 2,2'-bpy (12,5:1) (\blacksquare) evaporados de uma solução em THF.

A tabela 50 apresenta os valores das variações de absorção a 1.720 cm^{-1} para os polímeros com Pó durante esta degradação

térmica. Estes dados estão representados na figura 47.

Tal como nas outras análises, repetiu-se este procedimento para os produtos com 4,4'-bpy, py e quin para a absorção em 1.720 cm^{-1} . Os valores das mudanças de absorção para os compostos com 4,4'-bpy estão na tabela 51. Para os derivados da py, tem-se a tabela 52 e os dados dos produtos com quin, encontram-se na tabela 53. Não se apresentam, aqui, os gráficos correspondentes às tabelas anteriores, pois são semelhantes àqueles já mostrados.

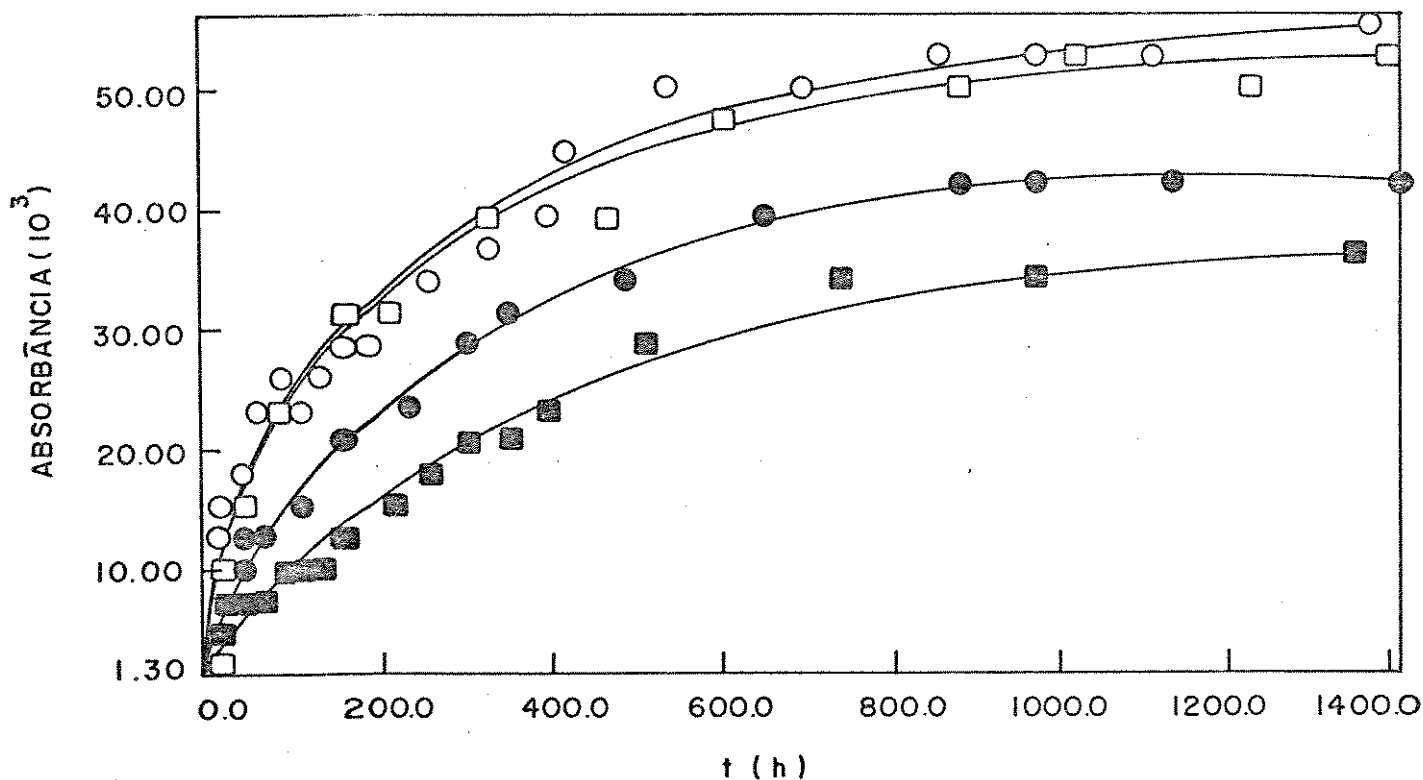


Figura 47. Superposição dos gráficos da absorbância no IV (1.720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos de PVC (●), Pb_3 (125:1) (□), Pb_3 (62,5:1) (○) e Pb_3 (12,5:1) (■) evaporados de uma solução em THF.

Estudou-se os dados das tabelas 48 a 53 e os seus gráficos correspondentes. Os valores dos períodos de indução e dos pontos de estabilização final foram obtidos. Portanto, pode-se analisar a formação de carbonilas nesta degradação térmica.

Tabela 54. Valores dos períodos de indução para a formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) durante a degradação térmica (100°C) do PVC e dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Período de indução (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	1,84	2,29	2,89
4,4'-bpy	1,86	2,26	2,82
Pd ₃	2,15	2,23	2,74
py	2,06	2,31	2,85
quin	1,99	2,41	2,96
PVC puro	1,27		

Os períodos de indução para a formação de carbonilas (tabela 54) dos produtos preparados tem um valor maior do que o do PVC. Isto mostra que ocorreu uma ação retardatória nas reações térmicas estudadas. Possivelmente esta atividade antioxidante seja análoga a que se tem na foto-oxidação destas mesmas substâncias. Observa-se que, quanto maior o teor de Ni e do mesmo ligante no PVC, maior foi o período de indução.

Tabela 55. Valores dos pontos de estabilização final para a formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) durante a degradação térmica (100° C) do PVC e dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Ponto de estabilização final (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	537	732	563
4,4'-bpy	460	625	658
Pd_3	608	857	745
py	557	672	778
quin	468	538	683
PVC puro	486		

Observando-se a tabela 55, nota-se que, de um modo geral, ocorre um aumento dos valores dos pontos de estabilização final dos produtos em relação ao PVC. Pode-se dizer que esta reação de degradação térmica é mais lenta para os polímeros substituídos. Novamente se constata que, à medida que aumenta a quantidade do metal e do mesmo ligante, há um retardamento nesta reação.

Para a absorção em 3.400 cm^{-1} no IV, repetiu-se o mesmo procedimento com relação ao PVC e aos compostos obtidos. Os dados relativos às mudanças de absorção em 3.400 cm^{-1} para a degradação térmica a 100° C estão nas tabelas 56 a 61 do Apêndice.

Em primeiro lugar, investigou-se a cinética da reação térmica de um filme de PVC. A tabela 56 traz os valores encontrados para as mudanças de absorção a 3.400 cm^{-1} em função

do tempo de aquecimento. Os gráficos relativos a esta reação não são apresentados aqui, para evitar a repetição de figuras semelhantes.

As alterações das absorções para os polímeros com 2,2'-bpy encontram-se na tabela 57. Os valores das mudanças de absorção para os compostos com 4,4'-bpy, estão na tabela 58. A tabela 59 traz os dados dos derivados da $P\phi_3$. Os produtos com py apresentam os seus valores na tabela 60 e os com quin encontram-se na tabela 61.

Interpretou-se as tabelas 56 a 61 e os gráficos correspondentes. Obteve-se os valores dos períodos de indução e dos pontos de estabilização final para todos os polímeros substituídos. Com isto, investigou-se o surgimento de hidroperóxidos durante esta reação térmica.

Tabela 62. Valores dos períodos de indução para a formação de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}) durante a degradação térmica (100°C) dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Período de indução (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	4,30	5,56	6,10
4,4'-bpy	5,05	5,98	6,94
$P\phi_3$	4,65	5,61	6,03
py	4,90	6,03	6,83
quin	4,62	5,88	6,67

Quando se analisa a tabela 62, nota-se uma diferença fundamental em relação aos outros casos estudados até agora. Como já foi citado anteriormente, a alteração na absorção a 3.400 cm^{-1} para o PVC, foi insignificante. Pode-se desprezar o cálculo do valor para o seu período de indução. Isto ocorre devido a um crescimento mínimo, mas praticamente linear dos valores de mudanças da absorção em função do tempo de aquecimento para o polímero puro. Portanto, os períodos de indução dos produtos, na formação de hidroperóxidos nesta reação térmica, são menores que o do PVC. Isto é uma evidência de que a formação de hidroperóxidos nesta temperatura é mais rápida nos polímeros substituídos. Ou, ocorre decomposição dos hidroperóxidos no PVC puro. Assim, neste caso particular, os vários compostos produzidos não apresentam atividade estabilizante. Mais uma vez se observa que, aumentando-se o teor de Ni e do mesmo ligante, a reação se torna mais lenta.

Como no caso anterior, ao se observar a tabela 63, percebe-se que os pontos de estabilização final dos produtos são menores que o do PVC. O crescimento das variações dos dados de absorção é muito pequeno e linear, portanto fica difícil calcular o valor real deste ponto para o PVC. Nota-se que a reação térmica, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, atinge o ponto final mais rapidamente nos polímeros substituídos do que no PVC puro. Isto demonstra a incapacidade destes para melhorar a estabilidade térmica do PVC, nesta temperatura. Outra vez, pode-se afirmar que, à medida que aumenta o teor do metal e do mesmo ligante no PVC, tem-se uma diminuição na velocidade desta reação térmica.

Tabela 63. Valores dos pontos de estabilização final para a formação de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}) durante a degradação térmica (100° C) dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Ponto de estabilização final (h)		
	Relação X:Y		
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	537	732	784
4,4'-bpy	597	776	894
$\text{P}\phi_3$	608	691	745
py	671	785	998
quin	595	691	864

Quanto à formação de carbonilas, numa reação térmica a 100° C , pode-se afirmar que os organometálicos de Ni com os vários ligantes testados, apresentam evidências de uma ação estabilizante em relação ao PVC. O mesmo não se pode concluir quando se estuda o comportamento destes polímeros substituídos, em relação à formação de hidroperóxidos, nesta mesma reação. Neste caso, estas modificações na cadeia funcionariam como sensibilizadores para o PVC. Fez-se uma comparação entre as três relações com que um mesmo ligante aparecia nos polímeros obtidos. Em todos os casos, sempre a relação que apresentou maior atividade estabilizante foi aquela que continha o maior teor de Ni e do ligante em questão.

Como na degradação fotoquímica, também na térmica ocorre a

formação de polienos. Fez-se o acompanhamento disto através da espectroscopia VIS/UV. Registrou-se a absorvância dos filmes de PVC e dos produtos nos seguintes comprimentos de onda: 366 nm (n = 7), 390 nm (n = 8), 400 nm (n = 9) e 460 nm (n = 11). Estes valores de absorvância, em função do tempo de aquecimento (100 °C) para cada comprimento de onda citado antes, foram tabelados. As tabelas 65 a 80 estão no Apêndice. Para melhor indicação das demais, apresenta-se uma como referência (tabela 64).

Tabela 64. Numeração das tabelas de médias de absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100 °C) para $\lambda = 366, 390, 400$ e 460 nm.

Substância ou Ligante	Tabelas (número)		
	PVC	65	
	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	66	67	68
4,4'-bpy	69	70	71
Pd ₃	72	73	74
py	75	76	77
quin	78	79	80

Depois, estes valores foram lançados em gráficos. Estes não são expostos aqui, devido ao seu grande número e a sua semelhança com os correspondentes da degradação fotoquímica. A formação de polienos não apresentou um período de indução típico. Nota-se um

crescimento quase linear dos dados de absorvância até um ponto em que se chega a um certo equilíbrio, o que mostra o fim do processo. Só este ponto é extraído dos gráficos. No caso do PVC puro, existe um segundo ponto de inflexão, o que demonstra um aumento de absorvância por causa da formação de mais políenos. Graficamente foi determinado este último ponto para o PVC. O seu valor foi 596 h (366 nm), 608 h (390 nm), 612 h (400 nm) e 604 h (460 nm). Os polímeros preparados apresentam apenas um ponto de estabilização final.

Estudou-se as tabelas 65 a 80 e os seus gráficos correspondentes. Calculou-se os valores dos pontos de estabilização final para o PVC e para cada um dos produtos obtidos. Realizou-se isto para os quatro comprimentos de onda analisados. Assim, pode-se investigar a degradação térmica do PVC, dos polímeros substituídos e a formação da sequência de políenos.

Analisando-se a tabela 81, nota-se que os valores dos pontos de estabilização final dos polímeros obtidos são todos maiores que os do PVC. Pode-se afirmar que, para esta reação térmica, a formação de políenos com $n = 7, 8, 9$ e 11 teve sua velocidade diminuída. A presença de Ni e dos vários ligantes na cadeia polimérica deve ter influência sobre isto. Novamente se constata que, de uma maneira geral, quanto maior a concentração do metal e do mesmo ligante, mais lenta será a degradação térmica da substância em questão. O fato do Ni, com várias proporções de diferentes ligantes, estar preso à cadeia polimérica, pode sugerir um aumento da estabilidade térmica destes novos polímeros em relação ao PVC puro analisado.

Tabela 81. Valores dos pontos de estabilização final (h) para a formação de polienos durante a degradação térmica (100 °C) do PVC e dos produtos poliméricos preparados.

Ligantes	Comprimento de onda (nm)											
	366 (n = 7)			390 (n = 8)			400 (n = 9)			460 (n = 11)		
	Relação X:Y											
	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1	125:1	62,5:1	12,5:1
2,2'-bpy	672	732	784	844	976	784	537	732	784	672	732	784
4,4'-bpy	597	776	894	733	776	894	460	625	784	597	625	894
P ₆₃	608	691	967	608	857	967	468	538	745	608	691	745
py	671	785	998	798	901	998	465	557	778	557	672	778
quin	762	857	864	762	972	864	468	538	683	595	691	864
PVC puro	295			295			223			344		

IV - CONCLUSOES

A ancoragem dos compostos organometálicos de níquel à cadeia polimérica com a formação dos polímeros organometálicos foi demonstrada satisfatoriamente. São quinze compostos obtidos a partir do PVC, Ni(cod) e cada um dos ligantes usados (2,2'-bpy, 4,4'-bpy, Pó², py e quin) em três proporções. As evidências para a sua formação foram obtidas por métodos químicos e medidas de suas propriedades físicas.

A caracterização destes polímeros substituídos foi realizada através da análise por espectroscopia IV para todos, absorção na região do VIS/UV para muitos deles e, com baixa eficiência, por meio de RMN de ¹H. Deve-se salientar que a pequena quantidade de Ni e dos ligantes em relação à cadeia polimérica, dificultou enormemente este tipo de caracterização. Mesmo assim não foi difícil identificar através do IV, a formação dos novos polímeros organometálicos.

A análise elementar dos produtos, bem como a determinação de Ni por absorção atômica, apresentaram variações compatíveis para um material polimérico. Esta foi mais uma evidência da formação dos referidos materiais poliméricos. Isto também ficou comprovado pelos diferentes valores de massa molecular viscosimétrica média indicados pela variação dos valores da viscosidade relativa. Este fato demonstra que não houve degradação durante as reações.

A análise da cinética da degradação fotoquímica mostrou resultados interessantes. Os períodos de indução de todos os polímeros preparados apresentaram valores superiores aos do PVC puro, tanto na formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}) como na de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}). O mesmo, com uma exceção, pode-se afirmar dos pontos de estabilização final. Isto foi um forte indício da atividade estabilizante dos novos polímeros em relação ao PVC utilizado. Durante esta reação fotoquímica, praticamente todas as substâncias preparadas formaram sequências de polienos ($n = 7, 8, 9$ e 11) com uma velocidade menor que o polímero inicial. Isto foi mais uma evidência de que o organometálico ancorado ao PVC aumenta a sua estabilidade fotoquímica. Também ficou bem comprovado, de um modo geral, que quanto maior foi a proporção de Ni e do mesmo ligante na cadeia polimérica, maior foi a estabilidade fotoquímica do polímero em questão.

A análise da cinética da degradação térmica originou conclusões um pouco diferentes. Os períodos de indução de todos os produtos obtidos mostraram ser maiores do que o do PVC na formação de carbonilas (1.720 cm^{-1}). No entanto, foram menores quando se analisou a formação de hidroperóxidos (3.400 cm^{-1}). Repetiu-se o mesmo com relação aos pontos de estabilização final. Pode-se afirmar que os polímeros substituídos demonstraram ser mais estáveis termicamente comparados ao PVC, para a formação de carbonilas. O inverso aconteceu quando se investigou o aparecimento dos hidroperóxidos. Como na degradação fotoquímica, os polímeros obtidos desenvolveram sequências de polienos ($n = 7, 8, 9$ e 11). Esta reação se tornou mais lenta em relação a do PVC

puro. Este foi outro indicativo de que os produtos aumentaram a estabilidade térmica do PVC para este tipo de reação. Quanto maior a quantidade de Ni e de um ligante na cadeia, mais lenta foi a reação térmica. Assim, a presença deste metal e de um ligante, aumentam a estabilidade térmica do PVC puro.

Ficou demonstrado que a ancoragem no PVC do composto organometálico de Ni com os ligantes π -doadores aumenta a estabilidade do material como um todo.

V - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - D. A. Tester, em E. D. Owen (ed.), Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984, Cap. 1, p. 1.
- 2 - G. F. Cohan, Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 58, McGraw-Hill Inc., Nova Iorque, 1981, p. 100.
- 3 - E. W. J. Michell, J. Mater. Sci., 20 (1985) 3816.
- 4 - C. A. S. Hill, J. Appl. Polym. Sci., 27 (1982) 3313.
- 5 - E.D. Owen, em E.D. Owen (ed.), Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984, Cap. 5, p. 197.
- 6 - A. Guyot, M. Bert, P. Burille, M.-F. Llauro e A. Michel, Pure Appl. Chem., 53 (1981) 401.
- 7 - A. Michel e T. V. Hoang, Pure Appl. Chem., 53 (1981) 567.
- 8 - A. Guyot, J. Vinyl Technol., 7 (1985) 92; apud Chem. Abstr., 103, 161049 h (1985).

- 9 - T. Hjertberg e E. M. Sörvik, em E. D. Owen (ed.), Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984, Cap. 2, p. 21.
- 10 - A. I. Rakhimov, V. I. Zegel'man, A. V. Baklanov, A. D. Litinskii, D. S. Bogdanova, A. A. Tipaev e V. A. Titova, Doklady Chemistry (1987) 99; traduzido de Dokl. Akad. Nauk SSSR, 292 (1987) 666.
- 11 - A. A. Caraculacu, Pure Appl. Chem., 53 (1981) 385.
- 12 - C. Decker, em E. D. Owen (ed.), Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984, Cap. 3, p. 81.
- 13 - D. Braun, Pure Appl. Chem., 53 (1981) 549.
- 14 - A. Guyot, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 833.
- 15 - G. Martínez, C. Mijangos e J. Millán, J. Macromol. Sci.-Chem., A 17 (1982) 1129.
- 16 - W. F. Maddams, em E. D. Owen (ed.), Degradation and Stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, 1984, Cap. 4, p. 137.
- 17 - C. Decker e M. Balandier, Eur. Polym. J., 18 (1982) 1085.

- 18 - C. Decker e M. Balandier, J. Photochem., 15 (1981) 213.
- 19 - M. Balandier e C. Decker, Eur. Polym. J., 14 (1978) 995.
- 20 - L. Lapčík, J. Stefanec, J. Valásek, M. Ceppan, A. Blazková e J. Polavka, Chem. zvesti, 35 (1981) 359.
- 21 - G. Scott, M. Tahan e J. Vyvoda, Eur. Polym. J., 14 (1978) 377.
- 22 - A. Kaminska e H. Kaczmarek, J. Therm. Anal., 32 (1987) 1791.
- 23 - J.F. Rabek, G. Canbäck e B. Ranby, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 35 (1979) 299.
- 24 - P. Xu, D. Zhou e D. Zhao, Eur. Polym. J., 25 (1989) 581.
- 25 - V. I. Zegel'man, V. A. Titova, A. O. Litinskii, O.S. Bogdanova, E. G. Pomarantseva e E. N. Zil'berman, Doklady Chemistry (1987) 216; traduzido de Dokl. Akad. Nauk SSSR, 292 (1987) 1422.
- 26 - A. Michel, J. Vinyl Technol., 7 (1985) 77; apud Chem. Abstr., 103 178997p (1985).
- 27 - K. S. Minsker, S. V. Kolesov, V. M. Yanborisov, Al. Al. Berlin e G. Ye. Zaikov, Polym. Sci. USSR, 27 (1985) 1364.

- 28 - K. S. Minsker, Al. Al. Berlin, V. V. Lisitskii, S. V. Kolesov e R. S. Korneva, Doklady Chemistry (1977) 17; traduzido de Dokl. Akad. Nauk SSSR, 232 (1977) 93.
- 29 - P. Xu, D. Zhou e D. Zhao, Eur. Polym. J., 25 (1989) 575.
- 30 - S. V. Kolesov, V. M. Yanborisov, Al. Al. Berlin e K. S. Minsker, Doklady Chemistry (1983,4) 661; traduzido de Dokl. Akad. Nauk SSSR, 272 (1983) 398.
- 31 - Z. Vymazal, L. Mastný e Z. Vymazalová, Eur. Polym. J., 21 (1985) 747.
- 32 - V. I. Zegel'man, V. V. Lisitskii, V. A. Titova, S.I. Mirosh-nichenko, A. L. Aleksandrov, V. N. Genkin e V. A. Popov, Doklady Chemistry (1984,5) 667; traduzido de Dokl. Akad. Nauk SSSR, 277 (1984) 896.
- 33 - S. R. Leijenaar, C. J. M. van den Heuvel e W. G. B. Huysmans, Makromol. Chem., 186 (1985) 1549.
- 34 - B. Iván, J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös, T. T. Nagy e B. Turcsányi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21 (1983) 2177.
- 35 - C. Mijangos, G. Martínez e J. L. Millán, Eur. Polym. J., 18 (1982) 731.

- 36 - C. Decker, Eur. Polym. J., 20 (1984) 149.
- 37 - T. Hjertberg e E. M. Sorvik, Polymer, 24 (1983) 673; apud Chem. Abstr., 99 88921d (1983).
- 38 - T. Hjertberg e E. M. Sorvik, Polymer, 24 (1983) 685; apud Chem. Abstr., 99 88922e (1983).
- 39 - D. Braun e D. Sonderhof, Eur. Polym. J., 18 (1982) 141.
- 40 - K. S. Minsker, S. V. Kolesov, V. M. Yanborisov, Al. Al. Berlin e G. Ye. Zaikov, Polym. Degrad. Stab., 9 (1984) 103; apud Chem. Abstr., 101 192752v (1984).
- 41 - K. S. Minsker, S. V. Kolesov e G. Ye. Zaikov, Polym. Sci. USSR, 23 (1981) 552.
- 42 - C. S. Abramoff, Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 58, McGraw-Hill Inc., Nova Iorque, 1981, p. 144.
- 43 - V. Bellenger, J. Verdu, L. B. Carette, Z. Vymalalova e Z. Vymazal, Polym. Degrad. Stab., 4 (1982) 303.
- 44 - B. B. Cooray e G. Scott, Eur. Polym. J., 17 (1981) 233.
- 45 - V. Bellenger, J. Verdu e L. B. Carette, Polym. Degrad. Stab., 3 (1980) 3.

- 46 - B. Ivan, T. Kelen e F. Tudos, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 29 (1988) 132; apud Chem. Abstr., 109 23492v (1988).
- 47 - A. Gonzalez, J. Martin-Gil, J. A. de Saja e R. Rodriguez, J. Appl. Polym. Sci., 31 (1986) 717; apud Chem. Abstr., 104 169437z (1986).
- 48 - M. Koyama e K. Matsusaka, Nippon Kagaku Kaishi, (1985) 249; apud Chem. Abstr., 102 132916n (1985).
- 49 - A. Guyot, A. Michel e T. V. Hoang, Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 46 (1981) 562; apud Chem. Abstr., 100 52443z (1984).
- 50 - T. V. Hoang e A. Guyot, Polym. Degrad. Stab., 21 (1988) 165; apud Chem. Abstr., 109 93763h (1988).
- 51 - J. Boussely, C. Figerol e P. De Cointet De Fillain, Eur. Pat. Appl. EP 27.439 (1981), FR Appl. 79/25.414 (1979); apud Chem. Abstr., 96 7555a (1982).
- 52 - D. E. Winkler, J. Polym. Sci., Part A, 35 (1959) 3.
- 53 - M. M. Hirschler, Eur. Polym. J., 22 (1986) 153.
- 54 - J. Malac, L. Rektorikova e J. Sumberova, Plasty Kauc., 24 (1987) 306; apud Chem. Abstr., 108 132698s (1988).
- 55 - J. Wypych, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 22 (1984) 425.

- 56 - K. Matsusaka, Y. Sugimoto e I. Murakami, Polym. Commun., 26 (1985) 371; apud Chem. Abstr., 104 89155r (1986).
- 57 - Z. Vymazal, K. Volka, M. W. Sabaa e Z. Vymazalova, Eur. Polym. J., 19 (1983) 63.
- 58 - K. Volka, Z. Vymazal, J. Stavek e V. Seidl, Eur. Polym. J., 18 (1982) 219.
- 59 - A. P. Aleksandrov, V. N. Genkin e V. V. Sokolov, Polym. Sci. USSR, 27 (1985) 1188.
- 60 - N. M. Bityurin, V. N. Genkin, V. P. Lebedev, K. V. Nikitin, V. V. Sokolov, L. D. Strelkova e G. T. Fedoseyeva, Polym. Sci. USSR, 25 (1983) 91.
- 61 - Z. Vymazal e V. Svorcik, Eur. Polym. J., 21 (1985) 1035.
- 62 - K. S. Minsker, S. V. Kolesov e V. V. Petrov, Polym. Sci. USSR, 24 (1982) 2808.
- 63 - L. V. Verizhnikov, P. A. Kirpichnikov, N. S. Kolyubakina, N. A. Mukmeneva e S. I. Karpova, Polym. Sci. USSR, 13 (1971) 808.
- 64 - F. J. Hybart e G. N. Rowley, J. Appl. Polym. Sci., 16 (1972) 715.

- 65 - A. Shakur, I. Mladenov, Kh. Karshalykov e S. Ivanov, Izv. Khim., 18 (1985) 330; apud Chem. Abstr., 105 25034p (1986).
- 66 - P. L. Dubin e W. J. Leonard, Jr., Plast. Eng., 33 (1977) 29.
- 67 - T. L. Latypov, K. D. Nazhimov e S. Masharipov, Uzb. Khim. Zh., (1985) 76; apud Chem. Abstr., 103 88307j (1985).
- 68 - Z. Vymazal, Z. Vymazalova, K. Volka, T. Gogh e M. Karvas, Eur. Polym. J., 20 (1984) 879.
- 69 - A. H. K. Yousufzai, R. Mahmud e S. Hasan, Pak. J. Sci. Ind. Res., 29 (1986) 246; apud Chem. Abstr., 105 227488a (1986).
- 70 - K. Mori e Y. Nakamura, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 20 (1979) 933; apud Chem. Abstr., 94 48229z (1981).
- 71 - D. Matatova, M. A. Askarov, K. Sh. Dzhondzhoyan e G. A. Kapustkina, Deposited Doc. (1973) VINITI 7147, Avail BLLD.; apud Chem. Abstr., 86 122194n (1977).
- 72 - C. S. Abramoff, Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 58, McGraw-Hill Inc., Nova Iorque, 1981, p. 227.
- 73 - A. Torikai, H. Tsuruta e K. Fueki, Polym. Photochem., 2 (1982) 227; apud Chem. Abstr., 97 72923d (1982).

- 74 - B. D. Gupta, L. Jirackova-Audouin e J. Verdu, Eur. Polym. J., 24 (1988) 947.
- 75 - K. S. Minsker, G. T. Fedoseeva, L. D. Strelkova, V. V. Petrov e S. V. Kolesov, Vysokomol. Soedin., Ser. B, 25 (1983) 165; apud Chem. Abstr., 98 180032s (1983).
- 76 - A. G. Lopez, Rev. Plast. Mod., 49 (1985) 560; apud Chem. Abstr., 103 105694c (1985).
- 77 - R. S. Davidson e R. R. Meek, Polym. Photochem., 2 (1982) 1; apud Chem. Abstr., 96 105093t (1982).
- 78 - J. W. Summers e E. B. Rabinovitch, J. Vinyl Technol., 5 (1983) 91.
- 79 - V. Bellenger, J. Verdu e L. B. Carette, J. Macromol. Sci. - Chem., A 17 (1982) 1149.
- 80 - L. Jirackova-Audouin, V. Bellenger e J. Verdu, Polym. Photochem., 5 (1984) 283; apud Chem. Abstr., 101 131243h (1984).
- 81 - T. A. Skowronski, J. F. Rabek e B. Ranby, Polymer, 24 (1983) 1189; apud Chem. Abstr., 99 159357n (1983).
- 82 - W. Schnabel, Polymer Degradation (Principles and Applications), Hanser International, Munique, 1981, p. 166.

- 83 - J. A. Kuczowski e J. G. Gillick, Rubber Chem. Technol., 57 (1984) 621.
- 84 - J. E. Sheats, C. U. Pittman, Jr. e C. E. Carraher, Jr., Fourth Symp. on Inorganic and Organometallic Polymers, Washington, D.C., 29-30 Aug. 1983, Metal-Containing Polymeric Systems, Plenum Press, Nova Iorque, 1984, p. 1.
- 85 - C. E. Carraher, Jr., J. Chem. Ed., 58 (1981) 921.
- 86 - J. C. Gressier, G. Levesque, H. Patin e F. Varret, Macromolecules, 16 (1983) 1577.
- 87 - J. C. Gressier, G. Levesque, H. Patin e F. Varret, em J. E. Sheats, C. E. Carraher, Jr. e C. U. Pittman, Jr. (ed.), Metal-Containing Polymeric Systems, Plenum Press, Nova Iorque, 1985, p. 291.
- 88 - J. E. Sheats, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Metal-Containing Polymers, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1982, Vol. 15, p. 1.
- 89 - K. R. Mills, U.S. Pat. 3.642.690 (1972); apud Chem. Abstr., 77 62772b (1972).
- 90 - J. Flood, K. E. Russell e J. K. S. Wan, Macromolecules, 6 (1973) 669; apud Chem. Abstr., 80 15592v (1974).

- 91 - K. B. Chakraborty e G. Scott, Eur. Polym. J., 13 (1977) 1007.
- 92 - G. Scott, Pure Appl. Chem., 52 (1980) 365.
- 93 - H. A. Cyba, U.S. Pat. 3.364.173 (1968); apud Chem. Abstr., 68 50628k (1968).
- 94 - D. E. Bown, D. E. Nicholson e R. I. McDougall, U.S. Pat. 3.361.709 (1968); apud Chem. Abstr., 68 50638p (1968).
- 95 - P. Kartschmaroff e P. Moser, Ger. Offen. 2.037.965 (1971); apud Chem. Abstr., 74 126832u (1971).
- 96 - R. P. R. Ranaweera e G. Scott, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 13 (1975) 71.
- 97 - R. P. R. Ranaweera e G. Scott, Eur. Polym. J., 12 (1976) 825.
- 98 - S. Al-Malaika e G. Scott, Eur. Polym. J., 16 (1980) 503.
- 99 - I. L. Edilashvili, K. B. Ioseliani, N. V. Zolotova, G. Sh. Bakhturidze e N. F. Dzhanihekow, Neftekhimiya, 19 (1979) 892; apud Chem. Abstr., 92 146048t (1980).
- 100 - S. Al-Malaika e G. Scott, Eur. Polym. J., 16 (1980) 709.

- 101 - S. Al-Malaika e G. Scott, Eur. Polym. J., 19 (1983) 241.
- 102 - G. Scott, ACS Symp. Ser., 25 (1976) 340; apud Chem. Abstr., 85 109331q (1976).
- 103 - F. Tudos, T. Kelen e R. Iring, Kem. Kozl., 47 (1977) 455; apud Chem. Abstr., 87 152684k (1977).
- 104 - N. Uri, Isr. J. Chem., 8 (1970) 125; apud Chem. Abstr., 73 91844z (1970).
- 105 - A. W. Benhow, C. F. Cullis e H. S. Laver, Polymer, 19 (1978) 824; apud Chem. Abstr., 90 6848n (1979).
- 106 - D. G. Pobedimskii, Sch. A. Nasybullin, V. A. Kurbatov e P. A. Kirpichnikov, Vysokomol. Soedin., Ser. A, 19 (1977) 352; apud Chem. Abstr., 86 156374m (1977).
- 107 - K. B. Chakraborty e G. Scott, Polym. Degrad. Stab., 1 (1979) 37; apud Chem. Abstr., 92 23285k (1980).
- 108 - J. P. Guillory e R. S. Becker, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12 (1974) 993.
- 109 - D. J. Harper, J. F. McKellar e P. H. Turner, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2805.

- 110 - J. P. Guillory e C. F. Cook, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11 (1973) 1927.
- 111 - P. J. Briggs e J. F. McKellar, J. Appl. Polym. Sci., 12 (1968) 1825.
- 112 - J. Pan e J. Li, Ganguang Kexue Yu Kuang Huaxue, (1984) 58; apud Chem. Abstr., 104 51494n (1986).
- 113 - E. Burdet e K. Hofer, Ger. Offen. 2.039.629 (1971); apud Chem. Abstr., 74 126836y (1971).
- 114 - P. W. Jolly e G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1, Academic Press, Nova Iorque, 1974, p. 164.
- 115 - T. Yamamoto, Chem. Ind. (1981) 28.
- 116 - F. Mori, K. Marayasu e O. Yoshio, Angew. Makromol. Chem., 64 (1977) 89.
- 117 - O. Fuchs e H.-H. Suhr, em J. Brandrup e E. H. Immergut (ed.), Polymer Handbook, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 2ª ed., Cap. IV, p. 246.
- 118 - A. I. Vogel, Química Analítica Cualitativa, Ed. Kapelusz, Buenos Aires, 2ª ed., 1956, p. 210.

- 119 - I. S. Biggin, D. L. Gerrard e G. E. Williams, J. Vinyl Technol., 4 (1982) 150.
- 120 - G. E. Williams e D. L. Gerrard, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21 (1983) 1491.
- 121 - Z. Osawa e A. Mitsuhiro, Polym. Photochem., 2 (1982) 397.
- 122 - C. Decker e M. Balandier, Polym. Photochem., 5 (1984) 267.
- 123 - R. Sastre, G. Martinez, F. Castillo e J. L. Millán, Makromol. Chem., Rapid Commun., 5 (1984) 541.
- 124 - H. Sobue, Y. Tabata e Y. Tajima, J. Polym. Sci., Part A, 27 (1958) 596.
- 125 - Z. Osawa e A. Mitsuhiro, Polym. Photochem., 2 (1982) 339.
- 126 - L. A. Margulis, B. A. Gorelix e E. I. Semenko, Polym. Sci. USSR, 25 (1983) 775.
- 127 - J. F. Rabek, Y. J. Shur e B. Ranby, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13 (1975) 1285.
- 128 - S. Krimm e C. Y. Liang, J. Polym. Sci., Part A, 22 (1956) 95.

- 129 - S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman e A. R. Berens, J. Polym. Sci., Part A, 1 (1963) 2621.
- 130 - P. C. Painter, M. M. Coleman e J. L. Koenig, The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1982, p. 406.
- 131 - J. E. Campbell e W. R. Rauscher, J. Polym. Sci., Part A, 18 (1955) 461.
- 132 - K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 3a ed., 1978, p. 141.
- 133 - Ref. 114, p. 176.
- 134 - Ref. 132, p. 211, 318, 333 e 373.
- 135 - Ref. 132, p. 331 e 333.
- 136 - Ref. 114, p. 171 e 179.
- 137 - Ref. 132, p. 211, 214 e 441.
- 138 - High Resolution NMR Spectra, Sadtler, J. 157.

- 139 - F. Heatley e F. A. Bovey, Macromolecules, 2 (1969) 241.
- 140 - L. Cavalli, G. C. Borsini, G. Carraro e G. Confalonieri, J. Polym. Sci., Part A, 8 (1970) 801.
- 141 - M. Freeman e P. P. Manning, J. Polym. Sci., Part A, 2 (1964) 2017.
- 142 - M. D. Baijal, J. Macromol. Sci.-Chem., A 2 (1968) 1055.
- 143 - E. A. Collins, C. A. Daniels e C. E. Wilkes, em J. Brandrup e E. H. Immergut (ed.), Polymer Handbook, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 2a ed., 1975, Cap. V, p. 41.
- 144 - B. Ranby e J. F. Rabek, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 35 (1979) 243.
- 145 - W. H. Gibb e J. R. MacCallum, Eur. Polym. J., 9 (1973) 77.
- 146 - M. R. Kamal, M. M. El-Kaissy e M. M. Avedesian, J. Appl. Polym. Sci., 16 (1972) 83.
- 147 - D. Braun e M. Thallmaier, Makromol. Chem., 99 (1966) 59.
- 148 - J. D. Danforth, J. Macromol. Sci.-Chem., A 19 (1983) 897.

- 149 - T. T. Nagy, T. Kelen, B. Turcsanyi e F. Tóth, Angew. Makromol. Chem., 66 (1978) 193.
- 150 - V. P. Gupta e L. E. St. Pierre, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17 (1979) 797.
- 151 - J. D. Danforth, J. Spiegel e J. Bloom, J. Macromol. Sci.-Chem., A 17 (1982) 1107.
- 152 - R. R. Stromberg, S. Strauss e B. G. Achhammer, J. Polym. Sci., Part A, 35 (1959) 355.
- 153 - B. Andersson, J. Chromatogr., 445 (1988) 353.
- 154 - Ref. 9, p. 22.

VI - APENDICE

-1

Tabela 14. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A(x 10 ³)
0,00	1,28
0,17	1,28
0,42	1,42
0,75	1,65
1,25	2,10
1,75	2,43
2,00	2,44
3,00	2,92
4,00	3,94
6,00	5,00
9,00	6,64
12,00	8,14
16,00	9,72
21,00	11,33
34,00	12,89
44,00	14,54
57,00	14,73
67,00	15,13
88,00	15,63
112,00	16,28
154,00	17,08
204,00	18,21
277,00	19,16
348,00	19,62
588,00	20,86
744,00	21,07
1296,00	21,18

-1

Tabela 15. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com 2,2'-bpy evaporados de uma solução em THF.

2,2'-bpy (125:1)		2,2'-bpy (62,5:1)		2,2'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	3,23	0,00	0,15	0,00	4,70
0,08	3,13	0,08	0,15	0,08	4,71
0,17	3,21	0,17	0,18	0,17	4,68
0,25	3,28	0,25	0,15	0,33	4,59
0,42	3,30	0,42	0,25	0,58	4,75
0,75	4,02	0,58	0,27	1,00	6,34
1,25	5,05	1,00	1,81	2,00	6,36
2,00	5,29	2,00	2,22	5,00	8,87
4,00	6,54	4,00	4,53	15,00	9,21
7,00	7,12	8,00	7,52	24,00	11,95
18,00	8,39	21,00	10,51	40,00	12,98
23,00	9,06	29,00	15,96	64,00	14,39
30,00	9,89	44,00	18,03	112,00	17,57
43,00	11,12	53,00	20,11	158,00	20,21
50,00	11,80	75,00	21,38	202,00	22,47
71,00	12,83	116,00	22,54	309,00	28,36
96,00	13,45	163,00	24,96	571,00	30,40
141,00	13,96	218,00	25,01	793,00	31,86
190,00	14,23	285,00	30,13	1231,00	32,13
270,00	14,32	338,00	30,84		
410,00	14,41	388,00	33,92		
630,00	14,30	459,00	35,68		
823,00	14,18	472,00	36,13		
1245,00	14,29	618,00	38,34		
		875,00	37,87		
		1094,00	39,03		
		1272,00	39,10		

-1

Tabela 16. Média das absorvâncias (1720 cm⁻¹) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com P₃ evaporados de uma solução em THF.

3

P ₃ (125:1)		P ₃ (62,5:1)		P ₃ (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	5,32	0,00	3,50	0,00	3,04
0,08	5,32	0,08	3,46	0,08	3,03
0,17	5,33	0,17	3,48	0,17	3,03
0,25	5,40	0,25	3,48	0,33	3,03
0,42	5,44	0,42	3,51	0,58	3,04
0,75	5,83	0,75	3,82	1,00	3,09
1,25	7,85	1,75	7,47	2,00	3,46
2,00	9,03	2,00	7,64	4,00	3,65
4,00	13,09	5,00	9,70	6,00	3,87
6,00	14,66	8,00	11,79	10,00	4,68
9,00	14,74	21,00	17,19	18,00	5,05
21,00	20,55	30,00	18,13	33,00	6,89
26,00	22,35	45,00	24,28	54,00	8,63
31,00	25,40	53,00	26,36	78,00	9,06
43,00	26,81	72,00	29,02	104,00	10,69
48,00	26,32	96,00	30,14	132,00	11,78
99,00	29,76	124,00	32,73	172,00	13,35
138,00	30,01	212,00	34,99	222,00	14,23
164,00	32,08	267,00	36,12	268,00	16,58
215,00	32,76	324,00	36,55	312,00	17,95
305,00	35,23	374,00	38,12	417,00	18,92
409,00	36,63	412,00	38,68	656,00	18,87
479,00	36,32	464,00	39,05	892,00	19,26
646,00	37,43	537,00	41,05	1331,00	19,33
806,00	39,84	724,00	40,77		
1074,00	40,44	932,00	41,24		
1291,00	40,15	1239,00	41,14		

-1

Tabela 17. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com 4,4'-bpy evaporados de uma solução em THF.

4,4'-bpy (125:1)		4,4'-bpy (62,5:1)		4,4'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	2,75	0,00	1,91	0,00	3,21
0,08	2,76	0,08	1,91	0,08	3,19
0,17	2,74	0,17	1,90	0,17	3,20
0,25	2,77	0,25	1,91	0,33	3,21
0,42	2,87	0,42	1,93	0,50	3,23
1,17	3,46	0,75	2,35	1,00	3,92
2,00	4,16	1,25	3,56	2,00	5,31
4,50	5,02	2,00	4,47	5,00	7,54
7,00	5,94	4,00	6,98	15,00	9,17
20,00	6,87	6,00	8,05	24,00	10,89
29,00	7,43	8,00	10,24	40,00	12,08
44,00	8,28	21,00	14,61	64,00	13,62
52,00	8,98	27,00	16,43	112,00	16,11
75,00	10,11	32,00	18,23	158,00	18,82
114,00	11,03	44,00	19,78	202,00	20,46
162,00	12,54	52,00	20,17	309,00	24,31
219,00	13,96	70,00	21,78	571,00	25,57
289,00	14,22	121,00	23,46	793,00	25,68
362,00	14,37	164,00	24,64	1231,00	26,03
522,00	14,32	218,00	25,57		
743,00	14,40	290,00	27,92		
918,00	14,27	385,00	28,43		
1131,00	14,31	514,00	28,81		
1290,00	14,42	728,00	28,76		
		903,00	28,84		
		1055,00	28,83		
		1293,00	28,81		

-1

Tabela 18. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com py evaporados de uma solução em THF.

py (125:1)		py (62,5:1)		py (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	0,88	0,00	3,07	0,00	2,58
0,08	0,89	0,08	3,06	0,08	2,58
0,17	0,88	0,17	3,07	0,25	2,57
0,25	0,87	0,25	3,08	0,50	2,58
0,42	1,05	0,42	3,09	1,00	3,14
1,17	1,55	0,75	3,37	2,00	4,25
2,00	2,59	1,25	4,22	6,00	5,08
4,50	3,89	2,00	5,07	10,00	6,19
7,00	5,22	4,00	6,16	20,00	8,21
20,00	8,91	7,00	7,64	26,00	9,64
29,00	10,24	18,00	9,33	33,00	10,45
44,00	12,47	23,00	10,72	43,00	11,21
52,00	13,97	30,00	12,54	55,00	12,07
75,00	15,78	43,00	14,13	71,00	13,38
114,00	17,79	50,00	15,68	87,00	14,41
162,00	19,77	91,00	17,55	102,00	16,02
219,00	21,03	115,00	19,01	132,00	17,28
289,00	21,88	161,00	20,79	172,00	19,15
362,00	22,37	210,00	22,16	230,00	21,25
494,00	22,23	349,00	25,44	291,00	22,90
651,00	22,50	512,00	26,37	382,00	24,11
868,00	22,48	734,00	26,20	488,00	24,22
1057,00	22,55	908,00	26,39	574,00	24,28
1288,00	22,45	1085,00	26,51	705,00	24,61
		1274,00	26,52	863,00	24,70
				970,00	24,56
				1062,00	24,57
				1297,00	24,51

-1

Tabela 19. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com quin evaporados de uma solução em THF.

quin (125:1)		quin (62,5:1)		quin (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	1,85	0,00	1,47	0,00	0,34
0,08	1,84	0,08	1,48	0,08	0,34
0,17	1,85	0,17	1,47	0,17	0,35
0,25	1,86	0,25	1,49	0,25	0,34
0,42	1,89	0,42	1,48	0,50	0,36
0,75	2,06	0,75	1,52	1,00	0,44
1,25	2,29	1,25	1,57	2,00	0,63
2,00	2,61	2,00	1,63	4,00	0,76
4,00	3,35	4,00	1,70	6,00	0,90
6,00	3,92	6,00	2,84	10,00	1,07
9,00	4,87	21,00	4,36	20,00	1,21
21,00	6,48	24,00	4,87	24,00	1,55
26,00	7,36	28,00	5,68	35,00	2,12
31,00	8,07	51,00	7,58	44,00	3,02
43,00	9,22	89,00	9,24	55,00	4,11
48,00	9,96	107,00	10,67	67,00	5,30
99,00	11,31	132,00	11,93	79,00	6,14
138,00	12,88	159,00	13,17	91,00	7,46
164,00	13,67	199,00	15,08	101,00	8,66
215,00	15,32	250,00	16,85	126,00	10,74
305,00	17,67	293,00	18,12	162,00	13,17
409,00	18,73	347,00	19,92	212,00	17,22
479,00	19,52	419,00	20,67	260,00	19,84
646,00	19,81	564,00	21,93	340,00	22,96
806,00	20,00	722,00	22,11	420,00	26,25
1032,00	19,92	895,00	22,05	525,00	27,31
1291,00	19,85	1023,00	22,08	764,00	27,94
		1279,00	22,10	1002,00	27,82
				1288,00	27,98

-1

Tabela 22. Média das absorvâncias (3400 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	$A(\times 10^{-3})$
0,00	1,04
0,17	1,05
0,42	1,05
0,75	1,06
1,25	1,08
1,75	1,11
2,00	1,16
3,00	1,65
4,00	2,02
6,00	2,41
9,00	2,94
12,00	3,39
16,00	3,87
21,00	4,45
34,00	5,13
44,00	5,84
57,00	6,48
67,00	7,01
88,00	7,85
112,00	8,79
154,00	9,72
204,00	10,69
277,00	11,89
348,00	12,02
588,00	12,38
744,00	12,51
1296,00	12,76

-1

Tabela 23. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com 2,2'-bpy evaporados de uma solução em THF.

2,2'-bpy (125:1)		2,2'-bpy (62,5:1)		2,2'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,85	0,00	1,66	0,00	2,24
0,08	1,85	0,08	1,66	0,08	2,25
0,17	1,84	0,17	1,67	0,17	2,25
0,25	1,86	0,25	1,68	0,33	2,26
0,42	1,85	0,42	1,68	0,58	2,27
0,75	1,86	0,58	1,69	1,00	2,27
1,25	1,86	1,00	1,70	2,00	2,29
2,00	1,92	2,00	1,73	5,00	2,75
4,00	2,11	4,00	1,92	15,00	3,81
7,00	2,46	8,00	2,40	24,00	5,24
18,00	3,88	21,00	3,18	40,00	7,87
23,00	5,30	29,00	4,79	64,00	10,15
30,00	8,07	44,00	6,37	112,00	12,98
43,00	11,54	53,00	7,21	158,00	16,23
50,00	13,92	75,00	9,18	202,00	18,64
71,00	16,36	116,00	12,64	309,00	21,05
96,00	19,22	163,00	14,95	571,00	23,44
141,00	23,43	218,00	17,74	793,00	23,89
190,00	25,52	285,00	20,68	1231,00	24,15
270,00	29,02	338,00	22,83		
410,00	30,54	388,00	25,04		
630,00	31,01	459,00	25,56		
823,00	30,86	472,00	25,73		
1245,00	30,96	618,00	26,39		
		875,00	26,51		
		1094,00	26,94		
		1272,00	27,02		

-1

Tabela 24. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com 4,4'-bpy evaporados de uma solução em THF.

4,4'-bpy (125:1)		4,4'-bpy (62,5:1)		4,4'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,73	0,00	2,64	0,00	2,78
0,08	1,73	0,08	2,64	0,08	2,78
0,17	1,74	0,17	2,64	0,17	2,79
0,25	1,74	0,25	2,65	0,33	2,78
0,42	1,75	0,42	2,66	0,58	2,79
1,17	1,76	0,75	2,66	1,00	2,79
2,00	1,78	1,25	2,67	2,00	2,80
4,50	2,17	2,00	2,68	5,00	3,08
7,00	2,44	4,00	2,84	15,00	3,63
20,00	4,18	6,00	3,00	24,00	4,72
29,00	5,94	8,00	3,54	40,00	6,56
44,00	8,09	21,00	5,10	64,00	9,30
52,00	10,43	27,00	6,77	112,00	12,97
75,00	12,20	32,00	7,98	158,00	16,37
114,00	15,47	44,00	9,47	202,00	19,64
162,00	19,36	52,00	11,06	309,00	24,35
219,00	22,84	70,00	12,86	571,00	28,77
289,00	25,20	121,00	15,18	793,00	29,10
362,00	28,97	164,00	17,15	1231,00	29,13
522,00	31,05	218,00	20,00		
743,00	32,83	290,00	24,11		
918,00	32,80	385,00	28,08		
1131,00	32,88	514,00	28,96		
1290,00	32,92	728,00	29,85		
		903,00	29,84		
		1055,00	29,95		
		1293,00	29,97		

-1

Tabela 25. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com P₆ evaporados de uma solução em THF.

3

P ₆ (125:1) 3		P ₆ (62,5:1) 3		P ₆ (12,5:1) 3	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	3,17	0,00	2,45	0,00	1,84
0,08	3,16	0,08	2,45	0,08	1,85
0,17	3,17	0,17	2,46	0,17	1,87
0,25	3,17	0,25	2,47	0,33	1,86
0,42	3,18	0,42	2,48	0,58	1,87
0,75	3,19	0,75	2,48	1,00	1,87
1,25	3,19	1,75	2,49	2,00	1,89
2,00	3,20	2,00	2,50	4,00	2,11
4,00	3,53	5,00	2,90	6,00	2,43
6,00	3,88	8,00	3,36	10,00	3,08
9,00	4,82	21,00	4,11	18,00	4,23
21,00	6,63	30,00	5,79	33,00	5,82
26,00	8,71	45,00	7,23	54,00	7,38
31,00	9,64	53,00	9,34	78,00	8,91
43,00	11,70	72,00	11,42	104,00	10,74
48,00	13,24	96,00	14,23	132,00	12,05
99,00	17,61	124,00	17,00	172,00	13,47
138,00	21,28	212,00	21,95	222,00	15,36
164,00	24,40	267,00	25,89	268,00	17,04
215,00	26,53	324,00	27,71	312,00	18,33
305,00	31,25	374,00	29,91	417,00	20,60
409,00	35,81	412,00	31,52	656,00	21,72
479,00	36,05	464,00	33,10	892,00	21,84
646,00	36,35	537,00	33,18	1331,00	21,93
806,00	36,76	724,00	33,32		
1074,00	36,87	932,00	33,35		
1291,00	37,08	1239,00	33,40		

-1

Tabela 26. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com py evaporados de uma solução em THF.

py (125:1)		py (62,5:1)		py (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,88	0,00	1,73	0,00	2,28
0,08	1,87	0,08	1,73	0,08	2,28
0,17	1,87	0,17	1,74	0,25	2,29
0,25	1,88	0,25	1,75	0,50	2,29
0,42	1,89	0,42	1,76	1,00	2,30
1,17	1,90	0,75	1,76	2,00	2,31
2,00	1,91	1,25	1,77	6,00	2,88
4,50	2,36	2,00	1,79	10,00	3,26
7,00	2,76	4,00	2,01	20,00	4,20
20,00	3,69	7,00	2,37	26,00	4,97
29,00	4,31	18,00	3,76	33,00	5,85
44,00	5,78	23,00	4,61	43,00	7,34
52,00	6,49	30,00	5,68	55,00	8,31
75,00	7,62	43,00	7,35	71,00	9,68
114,00	9,73	50,00	7,98	87,00	10,83
162,00	11,36	91,00	9,97	102,00	12,24
219,00	13,87	115,00	11,33	132,00	14,46
289,00	16,41	161,00	14,04	172,00	16,65
362,00	18,68	210,00	16,12	230,00	18,70
494,00	19,35	349,00	19,54	291,00	21,22
651,00	20,08	512,00	22,92	382,00	23,77
868,00	20,13	734,00	23,15	488,00	26,27
1057,00	20,43	908,00	23,35	574,00	27,16
1288,00	20,52	1085,00	23,42	705,00	27,28
		1274,00	23,53	863,00	27,55
				970,00	27,60
				1062,00	27,83
				1297,00	27,87

-1

Tabela 27. Média das absorvâncias (3400 cm^{-1}) em função do tempo de irradiação para filmes sólidos dos produtos com quin evaporados de uma solução em THF.

quin (125:1)		quin (62,5:1)		quin (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	1,36	0,00	1,68	0,00	1,52
0,08	1,36	0,08	1,68	0,08	1,53
0,17	1,36	0,17	1,69	0,17	1,53
0,25	1,37	0,25	1,70	0,25	1,53
0,42	1,37	0,42	1,70	0,50	1,54
0,75	1,38	0,75	1,70	1,00	1,54
1,25	1,39	1,25	1,71	2,00	1,55
2,00	1,39	2,00	1,71	4,00	1,70
4,00	1,53	4,00	1,83	6,00	1,88
6,00	1,67	6,00	1,95	10,00	2,47
9,00	2,05	21,00	3,15	20,00	3,15
21,00	3,46	24,00	3,79	24,00	3,88
26,00	4,77	28,00	4,46	35,00	4,63
31,00	5,82	51,00	6,21	44,00	5,36
43,00	7,74	89,00	8,73	55,00	6,19
48,00	8,46	107,00	10,64	67,00	7,07
99,00	12,03	132,00	12,74	79,00	8,21
138,00	14,75	159,00	15,26	91,00	9,38
164,00	17,28	199,00	17,63	101,00	10,64
215,00	20,45	250,00	19,84	126,00	11,96
305,00	24,92	293,00	22,38	162,00	14,30
409,00	28,71	347,00	25,55	212,00	16,64
479,00	29,23	419,00	26,53	260,00	18,62
646,00	29,79	564,00	26,68	340,00	21,25
806,00	30,11	722,00	26,92	420,00	22,93
1032,00	30,21	895,00	27,05	525,00	24,10
1291,00	30,24	1023,00	27,12	764,00	24,18
		1279,00	27,16	1002,00	24,25
				1288,00	24,29

Tabela 31. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,135	0,132	0,130	0,127
0,17	0,140	0,132	0,131	0,128
0,42	0,143	0,133	0,132	0,128
0,75	0,147	0,135	0,134	0,130
1,25	0,152	0,138	0,136	0,132
1,75	0,156	0,139	0,137	0,133
2,00	0,157	0,139	0,137	0,133
3,00	0,160	0,141	0,138	0,134
4,00	0,167	0,143	0,140	0,136
6,00	0,174	0,147	0,143	0,138
9,00	0,183	0,152	0,146	0,139
12,00	0,186	0,155	0,130	0,141
16,00	0,187	0,155	0,152	0,141
21,00	0,191	0,159	0,155	0,143
34,00	0,200	0,165	0,159	0,144
44,00	0,212	0,174	0,169	0,150
57,00	0,219	0,176	0,169	0,157
67,00	0,219	0,181	0,175	0,160
88,00	0,223	0,184	0,179	0,164
112,00	0,219	0,183	0,178	0,163
154,00	0,228	0,186	0,179	0,166
204,00	0,226	0,184	0,178	0,165
277,00	0,232	0,193	0,186	0,168
348,00	0,229	0,194	0,188	0,168
588,00	0,248	0,200	0,194	0,179
744,00	0,280	0,237	0,227	0,203
1296,00	0,392	0,334	0,322	0,287

Tabela 32. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,197	0,182	0,166	0,165
0,08	0,197	0,182	0,167	0,165
0,17	0,198	0,183	0,167	0,166
0,25	0,199	0,183	0,170	0,167
0,42	0,201	0,185	0,173	0,168
0,75	0,204	0,186	0,182	0,170
1,25	0,208	0,187	0,184	0,172
2,00	0,210	0,187	0,186	0,173
4,00	0,215	0,189	0,186	0,175
7,00	0,216	0,190	0,187	0,176
16,00	0,218	0,194	0,188	0,177
23,00	0,230	0,202	0,196	0,177
30,00	0,235	0,209	0,201	0,179
43,00	0,237	0,210	0,203	0,180
50,00	0,251	0,217	0,208	0,182
71,00	0,253	0,220	0,209	0,186
96,00	0,261	0,227	0,214	0,188
141,00	0,265	0,239	0,217	0,194
190,00	0,286	0,242	0,220	0,195
270,00	0,298	0,256	0,238	0,203
410,00	0,311	0,260	0,244	0,214
630,00	0,331	0,271	0,249	0,218
823,00	0,340	0,273	0,256	0,221
1245,00	0,356	0,282	0,261	0,229

Tabela 33. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,302	0,242	0,223	0,174
0,08	0,304	0,244	0,228	0,177
0,17	0,310	0,249	0,234	0,180
0,25	0,317	0,256	0,238	0,185
0,42	0,321	0,261	0,246	0,193
0,58	0,326	0,268	0,253	0,199
1,00	0,336	0,277	0,265	0,208
2,00	0,356	0,295	0,286	0,225
4,00	0,372	0,303	0,292	0,227
8,00	0,384	0,322	0,305	0,233
21,00	0,406	0,336	0,317	0,245
29,00	0,407	0,338	0,319	0,248
44,00	0,414	0,349	0,321	0,256
53,00	0,426	0,361	0,343	0,273
75,00	0,437	0,375	0,350	0,284
116,00	0,455	0,371	0,357	0,309
163,00	0,463	0,392	0,369	0,332
218,00	0,476	0,404	0,392	0,347
285,00	0,494	0,425	0,404	0,364
338,00	0,504	0,440	0,416	0,372
388,00	0,513	0,445	0,423	0,375
459,00	0,536	0,463	0,437	0,387
472,00	0,535	0,467	0,445	0,396
618,00	0,552	0,473	0,453	0,406
875,00	0,576	0,493	0,463	0,430
1094,00	0,596	0,515	0,498	0,457
1272,00	0,615	0,526	0,514	0,466

Tabela 34. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,411	0,316	0,272	0,225
0,08	0,414	0,320	0,276	0,229
0,17	0,417	0,323	0,279	0,232
0,33	0,422	0,327	0,284	0,237
0,58	0,429	0,333	0,292	0,244
1,00	0,438	0,342	0,300	0,252
2,00	0,450	0,354	0,313	0,264
5,00	0,464	0,365	0,324	0,277
15,00	0,481	0,379	0,336	0,291
24,00	0,496	0,392	0,348	0,300
40,00	0,508	0,412	0,366	0,319
64,00	0,525	0,425	0,382	0,328
112,00	0,542	0,444	0,399	0,350
158,00	0,562	0,462	0,417	0,371
202,00	0,580	0,481	0,435	0,386
309,00	0,605	0,500	0,464	0,406
571,00	0,639	0,534	0,502	0,442
793,00	0,671	0,574	0,530	0,469
1231,00	0,710	0,605	0,561	0,498

Tabela 35. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,245	0,156	0,164	0,114
0,08	0,249	0,163	0,169	0,117
0,17	0,255	0,167	0,172	0,120
0,25	0,261	0,172	0,176	0,125
0,42	0,266	0,176	0,182	0,129
1,17	0,282	0,191	0,198	0,143
2,00	0,296	0,200	0,213	0,151
4,50	0,309	0,217	0,232	0,174
7,00	0,314	0,226	0,245	0,185
20,00	0,326	0,238	0,253	0,197
29,00	0,328	0,240	0,258	0,210
44,00	0,337	0,257	0,254	0,209
52,00	0,344	0,254	0,266	0,218
75,00	0,347	0,273	0,274	0,232
114,00	0,357	0,291	0,286	0,254
162,00	0,376	0,306	0,303	0,265
219,00	0,379	0,326	0,326	0,279
289,00	0,395	0,343	0,337	0,294
362,00	0,404	0,362	0,374	0,313
522,00	0,430	0,391	0,385	0,327
743,00	0,449	0,411	0,411	0,346
918,00	0,464	0,434	0,435	0,364
1131,00	0,483	0,452	0,451	0,382
1290,00	0,496	0,471	0,468	0,397

Tabela 36. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,393	0,302	0,283	0,212
0,08	0,397	0,305	0,287	0,215
0,17	0,401	0,308	0,290	0,219
0,25	0,404	0,311	0,294	0,223
0,42	0,410	0,316	0,300	0,228
0,75	0,418	0,324	0,308	0,237
1,25	0,428	0,333	0,318	0,247
2,00	0,439	0,342	0,329	0,257
4,00	0,448	0,353	0,339	0,269
6,00	0,460	0,362	0,350	0,277
8,00	0,469	0,372	0,359	0,288
21,00	0,481	0,385	0,370	0,300
27,00	0,489	0,393	0,377	0,309
32,00	0,499	0,401	0,383	0,316
44,00	0,510	0,410	0,391	0,325
52,00	0,518	0,419	0,399	0,333
70,00	0,530	0,434	0,408	0,346
121,00	0,548	0,449	0,427	0,359
164,00	0,558	0,458	0,436	0,370
218,00	0,572	0,470	0,446	0,384
290,00	0,591	0,488	0,461	0,400
385,00	0,601	0,497	0,472	0,412
514,00	0,613	0,513	0,496	0,428
728,00	0,641	0,548	0,510	0,448
903,00	0,653	0,566	0,529	0,462
1055,00	0,667	0,564	0,544	0,478
1293,00	0,682	0,604	0,556	0,492

Tabela 37. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,489	0,396	0,364	0,271
0,08	0,493	0,399	0,367	0,275
0,17	0,496	0,403	0,370	0,277
0,33	0,500	0,408	0,374	0,281
0,58	0,506	0,414	0,380	0,288
1,00	0,516	0,424	0,389	0,297
2,00	0,529	0,438	0,402	0,310
5,00	0,540	0,448	0,411	0,319
15,00	0,551	0,461	0,422	0,331
24,00	0,559	0,470	0,430	0,339
40,00	0,572	0,483	0,444	0,356
64,00	0,585	0,498	0,460	0,373
112,00	0,601	0,512	0,476	0,391
158,00	0,618	0,528	0,492	0,410
202,00	0,624	0,539	0,508	0,424
309,00	0,643	0,558	0,528	0,446
571,00	0,673	0,585	0,571	0,484
793,00	0,711	0,625	0,588	0,511
1231,00	0,747	0,661	0,619	0,542

Tabela 38. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com $P\phi$ (125:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,383	0,364	0,357	0,332
0,08	0,385	0,366	0,358	0,332
0,17	0,387	0,368	0,361	0,332
0,25	0,390	0,372	0,364	0,333
0,42	0,393	0,375	0,368	0,334
0,75	0,396	0,379	0,370	0,336
1,25	0,399	0,380	0,372	0,338
2,00	0,401	0,383	0,373	0,341
4,00	0,402	0,383	0,373	0,341
6,00	0,403	0,384	0,374	0,344
9,00	0,407	0,384	0,377	0,345
21,00	0,415	0,396	0,379	0,349
26,00	0,416	0,396	0,381	0,352
31,00	0,419	0,397	0,384	0,357
43,00	0,420	0,399	0,384	0,358
48,00	0,424	0,400	0,387	0,361
99,00	0,433	0,407	0,396	0,364
138,00	0,444	0,410	0,397	0,370
164,00	0,452	0,415	0,406	0,380
215,00	0,461	0,421	0,415	0,383
305,00	0,469	0,434	0,431	0,392
409,00	0,474	0,437	0,432	0,398
479,00	0,479	0,443	0,435	0,406
646,00	0,490	0,456	0,441	0,407
806,00	0,499	0,464	0,447	0,411
1074,00	0,505	0,469	0,448	0,413
1291,00	0,511	0,473	0,452	0,416

Tabela 39. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com P ϕ (62,5:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,468	0,462	0,452	0,433
0,08	0,471	0,466	0,455	0,437
0,17	0,475	0,469	0,457	0,441
0,25	0,479	0,472	0,459	0,443
0,42	0,485	0,478	0,463	0,446
0,75	0,493	0,485	0,469	0,454
1,75	0,509	0,500	0,484	0,472
2,00	0,514	0,505	0,488	0,476
5,00	0,524	0,517	0,495	0,485
8,00	0,535	0,527	0,506	0,494
21,00	0,552	0,540	0,518	0,507
30,00	0,561	0,549	0,527	0,518
45,00	0,578	0,564	0,538	0,533
53,00	0,593	0,577	0,549	0,545
72,00	0,612	0,589	0,560	0,561
96,00	0,626	0,608	0,579	0,570
124,00	0,646	0,630	0,601	0,599
212,00	0,672	0,661	0,641	0,615
267,00	0,691	0,679	0,662	0,639
324,00	0,704	0,703	0,673	0,649
374,00	0,722	0,719	0,686	0,654
412,00	0,736	0,726	0,701	0,676
464,00	0,748	0,743	0,719	0,681
537,00	0,764	0,754	0,726	0,692
724,00	0,799	0,786	0,746	0,708
932,00	0,834	0,822	0,767	0,727
1239,00	0,876	0,842	0,787	0,746

Tabela 40. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com P₀ (12,5:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,532	0,508	0,476	0,447
0,08	0,536	0,511	0,480	0,450
0,17	0,539	0,515	0,483	0,453
0,33	0,543	0,520	0,487	0,458
0,58	0,550	0,525	0,493	0,464
1,00	0,559	0,534	0,503	0,475
2,00	0,574	0,547	0,517	0,489
4,00	0,586	0,556	0,526	0,500
6,00	0,596	0,567	0,537	0,511
10,00	0,607	0,577	0,546	0,520
18,00	0,618	0,589	0,557	0,532
33,00	0,628	0,602	0,569	0,543
54,00	0,642	0,612	0,583	0,558
78,00	0,665	0,630	0,604	0,581
104,00	0,689	0,656	0,625	0,604
132,00	0,714	0,680	0,633	0,624
172,00	0,739	0,705	0,664	0,643
222,00	0,765	0,728	0,683	0,657
268,00	0,792	0,752	0,698	0,676
312,00	0,803	0,775	0,709	0,690
417,00	0,829	0,798	0,730	0,703
656,00	0,871	0,834	0,765	0,733
892,00	0,908	0,865	0,780	0,754
1331,00	0,946	0,897	0,815	0,782

Tabela 41. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com py (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,364	0,343	0,341	0,334
0,08	0,366	0,346	0,343	0,336
0,17	0,369	0,348	0,345	0,338
0,25	0,373	0,350	0,346	0,339
0,42	0,378	0,354	0,349	0,342
1,17	0,389	0,365	0,358	0,349
2,00	0,398	0,374	0,364	0,356
4,30	0,412	0,386	0,369	0,365
7,00	0,417	0,390	0,382	0,376
20,00	0,434	0,398	0,396	0,381
29,00	0,429	0,412	0,398	0,387
44,00	0,447	0,419	0,404	0,395
52,00	0,453	0,451	0,412	0,407
75,00	0,465	0,473	0,434	0,419
114,00	0,501	0,494	0,465	0,444
162,00	0,522	0,532	0,511	0,468
219,00	0,543	0,547	0,526	0,490
289,00	0,561	0,558	0,532	0,509
362,00	0,578	0,577	0,546	0,529
494,00	0,595	0,585	0,551	0,549
651,00	0,632	0,611	0,565	0,563
868,00	0,652	0,625	0,583	0,576
1057,00	0,669	0,644	0,603	0,592
1288,00	0,683	0,656	0,616	0,608

Tabela 42. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com py (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,447	0,415	0,406	0,377
0,08	0,451	0,419	0,410	0,381
0,17	0,455	0,424	0,413	0,384
0,25	0,459	0,427	0,418	0,389
0,42	0,465	0,434	0,425	0,394
0,75	0,475	0,444	0,435	0,403
1,25	0,487	0,455	0,448	0,414
2,00	0,497	0,467	0,458	0,425
4,00	0,507	0,476	0,467	0,437
7,00	0,518	0,488	0,476	0,446
18,00	0,532	0,499	0,493	0,459
23,00	0,537	0,505	0,501	0,465
30,00	0,542	0,510	0,509	0,473
43,00	0,553	0,521	0,520	0,480
50,00	0,557	0,525	0,527	0,486
91,00	0,573	0,539	0,539	0,495
115,00	0,583	0,547	0,545	0,506
161,00	0,591	0,558	0,562	0,511
210,00	0,608	0,575	0,572	0,526
349,00	0,629	0,592	0,589	0,542
512,00	0,650	0,614	0,617	0,565
734,00	0,687	0,646	0,636	0,587
908,00	0,704	0,663	0,651	0,604
1085,00	0,721	0,681	0,670	0,625
1274,00	0,735	0,698	0,686	0,642

Tabela 43. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com py (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,502	0,479	0,450	0,414
0,08	0,505	0,483	0,454	0,417
0,25	0,509	0,487	0,459	0,421
0,50	0,514	0,493	0,466	0,427
1,00	0,523	0,503	0,477	0,436
2,00	0,536	0,515	0,490	0,450
6,00	0,548	0,524	0,501	0,460
10,00	0,551	0,535	0,510	0,471
20,00	0,560	0,546	0,521	0,481
26,00	0,568	0,553	0,528	0,487
33,00	0,576	0,563	0,534	0,494
43,00	0,587	0,572	0,543	0,502
55,00	0,598	0,581	0,554	0,511
71,00	0,611	0,592	0,566	0,523
87,00	0,617	0,600	0,575	0,529
102,00	0,629	0,607	0,589	0,538
132,00	0,639	0,617	0,594	0,547
172,00	0,648	0,628	0,607	0,556
230,00	0,665	0,636	0,624	0,566
291,00	0,675	0,653	0,631	0,580
382,00	0,691	0,671	0,649	0,590
488,00	0,706	0,683	0,667	0,599
574,00	0,723	0,688	0,679	0,614
705,00	0,742	0,706	0,701	0,634
863,00	0,763	0,721	0,711	0,642
970,00	0,769	0,735	0,720	0,650
1062,00	0,780	0,740	0,724	0,663
1297,00	0,798	0,757	0,739	0,681

Tabela 44. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com quin (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,313	0,282	0,273	0,202
0,08	0,314	0,283	0,274	0,204
0,17	0,317	0,287	0,276	0,206
0,25	0,325	0,290	0,280	0,209
0,42	0,332	0,295	0,285	0,215
0,75	0,340	0,302	0,293	0,221
1,25	0,352	0,313	0,303	0,232
2,00	0,364	0,325	0,314	0,244
4,00	0,376	0,343	0,333	0,263
6,00	0,387	0,348	0,339	0,269
9,00	0,395	0,351	0,345	0,275
21,00	0,413	0,359	0,350	0,296
26,00	0,417	0,381	0,358	0,305
31,00	0,420	0,402	0,382	0,313
43,00	0,431	0,424	0,403	0,324
48,00	0,440	0,432	0,415	0,328
99,00	0,476	0,459	0,429	0,346
138,00	0,488	0,467	0,439	0,368
164,00	0,520	0,490	0,459	0,389
215,00	0,538	0,504	0,476	0,411
305,00	0,568	0,527	0,500	0,439
409,00	0,587	0,536	0,526	0,460
479,00	0,605	0,554	0,536	0,493
646,00	0,634	0,578	0,548	0,512
806,00	0,644	0,598	0,567	0,529
1032,00	0,669	0,615	0,593	0,554
1291,00	0,686	0,637	0,604	0,576

Tabela 45. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com quin (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,391	0,370	0,354	0,296
0,08	0,395	0,374	0,359	0,300
0,17	0,398	0,378	0,362	0,303
0,25	0,401	0,381	0,366	0,306
0,42	0,406	0,387	0,371	0,312
0,75	0,414	0,396	0,380	0,320
1,25	0,424	0,406	0,393	0,330
2,00	0,433	0,417	0,402	0,339
4,00	0,439	0,422	0,409	0,345
6,00	0,448	0,431	0,416	0,353
21,00	0,460	0,441	0,425	0,360
24,00	0,468	0,450	0,431	0,367
28,00	0,473	0,456	0,435	0,371
51,00	0,488	0,467	0,445	0,379
89,00	0,509	0,489	0,464	0,398
107,00	0,521	0,503	0,478	0,416
132,00	0,529	0,513	0,489	0,421
159,00	0,538	0,526	0,498	0,435
199,00	0,556	0,534	0,507	0,440
250,00	0,577	0,550	0,518	0,452
293,00	0,585	0,567	0,526	0,458
347,00	0,603	0,592	0,548	0,473
419,00	0,625	0,606	0,559	0,492
564,00	0,648	0,628	0,584	0,509
722,00	0,691	0,652	0,605	0,528
895,00	0,715	0,674	0,629	0,551
1023,00	0,734	0,693	0,645	0,575
1279,00	0,758	0,726	0,682	0,609

Tabela 46. Média das absorvâncias em função do tempo de irradiação para um filme sólido do produto com quin (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,452	0,426	0,396	0,330
0,08	0,455	0,430	0,400	0,333
0,17	0,459	0,433	0,404	0,337
0,25	0,462	0,436	0,406	0,341
0,50	0,468	0,444	0,415	0,346
1,00	0,479	0,454	0,426	0,357
2,00	0,493	0,468	0,440	0,374
4,00	0,503	0,477	0,450	0,384
6,00	0,512	0,487	0,459	0,392
10,00	0,521	0,498	0,471	0,404
20,00	0,530	0,511	0,482	0,413
24,00	0,537	0,516	0,488	0,418
35,00	0,545	0,524	0,495	0,426
44,00	0,555	0,535	0,504	0,433
55,00	0,568	0,540	0,514	0,441
67,00	0,580	0,548	0,526	0,449
79,00	0,592	0,556	0,535	0,458
91,00	0,606	0,567	0,548	0,471
101,00	0,617	0,579	0,556	0,480
126,00	0,638	0,598	0,568	0,492
162,00	0,655	0,605	0,580	0,505
212,00	0,674	0,626	0,592	0,525
260,00	0,690	0,641	0,612	0,546
340,00	0,710	0,658	0,625	0,563
420,00	0,727	0,673	0,638	0,576
525,00	0,737	0,694	0,658	0,591
764,00	0,771	0,734	0,692	0,628
1002,00	0,800	0,761	0,720	0,656
1288,00	0,827	0,782	0,745	0,678

-1

Tabela 48. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	$A \times 10^3$
0,00	1,31
0,17	1,30
0,42	1,31
0,92	1,31
1,50	1,35
2,25	1,76
3,00	2,19
4,50	2,85
7,00	3,28
10,00	4,73
15,00	6,22
29,00	9,07
38,00	11,45
58,00	13,31
99,00	16,37
153,00	21,24
223,00	23,73
295,00	29,57
344,00	32,75
486,00	38,16
642,00	41,03
871,00	41,38
968,00	42,98
1135,00	44,58
1405,00	45,08

-1

Tabela 49. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com 2,2'-bpy evaporados de uma solução em THF.

2,2'-bpy (125:1)		2,2'-bpy (62,5:1)		2,2'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	1,21	0,00	5,24	0,00	3,13
0,08	1,23	0,08	5,23	0,08	3,10
0,17	1,18	0,17	5,22	0,17	3,11
0,25	1,20	0,25	5,22	0,33	3,10
0,42	1,19	0,42	5,25	0,58	3,12
0,75	1,22	0,75	5,27	1,00	3,14
1,25	1,24	1,25	5,28	4,00	3,43
2,00	1,37	2,00	5,30	7,00	4,27
5,00	2,93	4,00	5,51	14,00	5,03
7,00	4,37	7,00	6,75	23,00	5,46
16,00	7,97	21,00	8,43	39,00	6,47
21,00	11,03	31,00	9,85	63,00	8,91
27,00	13,72	53,00	14,31	109,00	10,81
36,00	16,33	72,00	17,21	156,00	15,31
77,00	20,11	122,00	18,33	202,00	15,89
101,00	22,49	193,00	23,43	308,00	17,60
146,00	31,78	264,00	22,65	563,00	27,46
196,00	38,78	306,00	25,78	784,00	28,45
315,00	44,67	484,00	30,07	1222,00	30,93
391,00	50,76	732,00	32,79	1387,00	31,03
537,00	55,42	976,00	33,98		
672,00	57,77	1156,00	35,17		
844,00	58,93	1402,00	35,34		
1065,00	61,18				
1197,00	63,03				
1396,00	62,89				

-1

Tabela 50. Média das absorvâncias (1720 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com Pd evaporados de uma solução em THF.

Pd (125:1) 3		Pd (62,5:1) 3		Pd (12,5:1) 3	
t(h)	A ($\times 10^{-3}$)	t(h)	A ($\times 10^{-3}$)	t(h)	A ($\times 10^{-3}$)
0,00	6,84	0,00	6,25	0,00	5,13
0,08	6,85	0,08	6,23	0,08	5,13
0,17	6,85	0,17	6,22	0,17	5,14
0,25	6,87	0,25	6,24	0,33	5,12
0,42	6,82	0,42	6,26	0,58	5,15
0,75	6,83	0,75	6,26	1,00	5,14
1,25	6,84	1,25	6,30	3,00	5,18
2,00	6,88	2,00	6,31	5,00	5,49
3,00	7,09	7,00	7,92	7,00	5,69
7,00	9,04	17,00	12,21	11,00	6,38
15,00	12,84	20,00	16,72	22,00	6,57
20,00	14,49	24,00	19,40	31,00	6,64
25,00	14,41	47,00	22,92	44,00	6,53
37,00	17,78	87,00	25,82	66,00	7,01
42,00	18,21	104,00	24,71	86,00	8,85
92,00	24,35	118,00	28,24	105,00	9,89
132,00	27,06	144,00	29,74	130,00	11,22
157,00	32,41	186,00	30,96	152,00	11,80
210,00	33,52	237,00	34,69	197,00	15,35
324,00	39,91	308,00	38,50	245,00	17,32
468,00	42,26	379,00	40,24	293,00	21,08
608,00	48,76	420,00	45,66	338,00	21,45
879,00	51,36	538,00	51,39	367,00	25,19
1024,00	54,13	691,00	52,87	492,00	28,73
1231,00	53,65	857,00	54,87	745,00	35,11
1388,00	54,78	972,00	55,67	967,00	34,24
		1123,00	56,14	1399,00	36,09
		1378,00	36,83		

-1

Tabela 51. Média das absorvâncias (1720 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com 4,4'-bpy evaporados de uma solução em THF.

4,4'-bpy (125:1)		4,4'-bpy (62,5:1)		4,4'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	2,35	0,00	1,79	0,00	2,04
0,08	2,36	0,08	1,78	0,08	2,04
0,17	2,35	0,17	1,79	0,17	2,05
0,25	2,34	0,25	1,79	0,33	2,06
0,50	2,35	0,42	1,80	0,58	2,07
1,00	2,36	0,75	1,79	1,00	2,06
2,00	2,37	1,25	1,80	2,00	2,07
4,00	2,77	2,00	1,81	4,00	2,19
7,00	3,36	4,00	1,90	7,00	2,52
11,00	5,14	7,00	2,09	10,00	2,91
17,00	8,23	13,00	3,45	14,00	4,02
25,00	11,01	21,00	5,18	23,00	5,65
40,00	14,78	31,00	6,92	39,00	7,33
49,00	16,92	53,00	9,10	63,00	9,98
72,00	19,65	72,00	11,42	109,00	12,81
111,00	22,41	122,00	13,84	156,00	14,96
158,00	24,87	193,00	16,08	202,00	17,05
191,00	27,32	264,00	18,33	308,00	20,23
246,00	30,91	306,00	20,14	425,00	22,87
303,00	35,30	397,00	22,34	563,00	25,98
381,00	39,08	503,00	25,87	658,00	27,68
460,00	43,25	625,00	29,25	784,00	27,81
597,00	43,66	776,00	30,45	894,00	27,87
733,00	45,19	914,00	31,03	1016,00	28,12
864,00	45,12	1067,00	31,12	1145,00	28,08
1013,00	45,10	1184,00	30,96	1282,00	28,39
1202,00	45,23	1300,00	31,11	1406,00	28,36
1397,00	45,28	1402,00	31,10		

-1

Tabela 52. Média das absorvâncias (1720 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com py evaporados de uma solução em THF.

py (125:1)		py (62,5:1)		py (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	0,95	0,00	3,12	0,00	2,37
0,08	0,96	0,08	3,12	0,08	2,36
0,17	0,96	0,17	3,13	0,17	2,38
0,25	0,95	0,25	3,14	0,33	2,37
0,50	0,97	0,42	3,12	0,58	2,37
1,00	0,98	0,75	3,14	1,00	2,38
2,00	1,00	1,25	3,13	2,00	2,40
4,00	1,18	2,00	3,15	3,50	2,48
7,00	1,76	5,00	3,48	7,00	3,02
11,00	2,81	7,00	3,74	11,00	3,95
17,00	4,22	11,00	4,88	17,00	4,75
25,00	6,17	16,00	6,63	26,00	5,93
40,00	8,50	21,00	8,42	31,00	7,11
49,00	9,76	27,00	10,31	41,00	8,42
72,00	12,13	36,00	12,85	53,00	9,87
111,00	15,08	67,00	15,17	65,00	11,25
158,00	17,64	100,00	17,54	74,00	12,79
191,00	19,82	146,00	19,46	87,00	14,34
246,00	22,47	196,00	21,70	99,00	15,31
303,00	25,68	254,00	24,49	119,00	17,33
384,00	28,31	315,00	27,14	138,00	19,16
465,00	32,21	391,00	30,02	163,00	20,68
557,00	34,25	557,00	33,86	185,00	22,00
671,00	37,05	672,00	37,23	230,00	24,41
798,00	37,08	785,00	37,40	278,00	26,37
887,00	37,16	901,00	38,12	326,00	27,99
915,00	37,22	1043,00	38,05	371,00	29,97
1060,00	37,27	1202,00	38,14	420,00	31,89
1214,00	37,09	1403,00	38,15	525,00	33,93
1398,00	37,21			778,00	35,85
				998,00	36,04
				1187,00	36,08
				1400,00	36,07

-1

Tabela 53. Média das absorvâncias (1720 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com quin evaporados de uma solução em THF.

quin (125:1)		quin (62,5:1)		quin (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,94	0,00	1,69	0,00	0,57
0,08	1,95	0,08	1,68	0,08	0,57
0,17	1,94	0,17	1,67	0,25	0,56
0,25	1,95	0,25	1,68	0,50	0,56
0,42	1,95	0,42	1,68	1,00	0,57
0,75	1,95	0,75	1,67	2,00	0,57
1,25	1,95	1,25	1,67	4,00	0,65
2,00	1,96	2,00	1,70	7,00	0,88
3,00	2,03	4,00	1,78	10,00	1,55
5,00	2,18	7,00	1,95	20,00	2,61
7,00	2,34	11,00	2,08	26,00	3,35
10,00	3,03	17,00	2,86	33,00	4,04
15,00	4,12	20,00	3,50	43,00	4,87
20,00	5,29	24,00	4,23	55,00	5,73
25,00	6,32	47,00	5,81	71,00	6,92
37,00	8,38	87,00	7,75	79,00	7,75
52,00	10,21	104,00	8,98	91,00	9,23
92,00	12,96	118,00	10,11	113,00	11,13
132,00	15,55	144,00	11,94	125,00	12,79
157,00	18,87	186,00	14,61	145,00	14,62
210,00	22,09	237,00	17,49	164,00	16,41
324,00	26,41	308,00	20,53	189,00	18,24
468,00	30,88	379,00	23,88	212,00	20,83
595,00	31,95	420,00	26,06	256,00	23,36
762,00	32,71	538,00	29,95	305,00	25,96
935,00	33,05	691,00	30,75	353,00	27,88
1188,00	32,95	857,00	31,20	398,00	30,13
1394,00	33,03	972,00	31,45	446,00	32,88
		1091,00	31,42	550,00	35,76
		1218,00	31,50	683,00	40,23
		1405,00	31,48	864,00	41,14
				1023,00	41,31
				1211,00	41,26
				1408,00	41,29

-1

Tabela 56. Média das absorvâncias (3400 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A(x 10^3)
0,00	1,10
0,17	1,10
0,42	1,11
0,92	1,10
1,50	1,11
2,25	1,11
3,00	1,12
4,50	1,12
7,00	1,12
10,00	1,12
15,00	1,13
29,00	1,13
38,00	1,14
58,00	1,13
99,00	1,15
153,00	1,16
223,00	1,16
295,00	1,16
344,00	1,17
486,00	1,18
642,00	1,18
871,00	1,18
968,00	1,19
1135,00	1,20
1405,00	1,20

-1

Tabela 57. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com 2,2'-bpy evaporados de uma solução em THF.

2,2'-bpy (125:1)		2,2'-bpy (62,5:1)		2,2'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,21	0,00	3,02	0,00	2,81
0,08	1,21	0,08	3,02	0,08	2,80
0,17	1,21	0,17	3,03	0,17	2,81
0,25	1,22	0,25	3,03	0,33	2,81
0,42	1,22	0,42	3,04	0,58	2,82
0,75	1,23	0,75	3,05	1,00	2,82
1,25	1,24	1,25	3,05	4,00	2,83
2,00	1,24	2,00	3,06	7,00	2,91
5,00	1,28	4,00	3,07	14,00	3,25
7,00	1,48	7,00	3,12	23,00	3,94
16,00	2,32	21,00	3,90	39,00	4,46
21,00	2,72	31,00	4,88	63,00	5,72
27,00	3,65	53,00	6,14	109,00	8,03
36,00	5,06	72,00	8,45	156,00	10,17
77,00	7,72	122,00	11,32	202,00	12,35
101,00	10,13	193,00	13,96	308,00	15,95
146,00	13,48	264,00	17,12	563,00	20,48
196,00	16,60	306,00	19,38	784,00	22,07
315,00	20,57	484,00	23,90	1222,00	22,21
391,00	24,42	732,00	25,11	1387,00	22,26
537,00	26,01	976,00	25,29		
672,00	26,09	1156,00	25,38		
844,00	26,18	1402,00	25,41		
1065,00	26,25				
1197,00	26,26				
1396,00	26,28				

-1

Tabela 58. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com 4,4'-bpy evaporados de uma solução em THF.

4,4'-bpy (125:1)		4,4'-bpy (62,5:1)		4,4'-bpy (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,67	0,00	1,92	0,00	1,88
0,08	1,67	0,08	1,92	0,08	1,88
0,17	1,67	0,17	1,93	0,17	1,88
0,25	1,68	0,25	1,93	0,33	1,89
0,50	1,68	0,42	1,93	0,58	1,89
1,00	1,69	0,75	1,94	1,00	1,90
2,00	1,70	1,25	1,94	2,00	1,90
4,00	1,72	2,00	1,95	4,00	1,92
7,00	1,76	4,00	1,97	7,00	1,97
11,00	1,93	7,00	2,03	10,00	2,07
17,00	2,15	13,00	2,26	14,00	2,42
25,00	2,71	21,00	2,78	23,00	3,21
40,00	3,58	31,00	3,67	39,00	4,43
49,00	4,97	53,00	5,32	63,00	6,21
72,00	6,82	72,00	7,11	109,00	9,44
111,00	9,16	122,00	10,56	156,00	12,49
158,00	11,34	193,00	14,09	202,00	15,05
191,00	13,66	264,00	17,64	308,00	19,18
246,00	16,48	306,00	19,51	425,00	23,05
303,00	19,55	397,00	23,13	563,00	27,22
381,00	21,88	503,00	26,85	658,00	29,27
460,00	25,76	625,00	30,49	784,00	30,04
597,00	29,19	776,00	31,88	894,00	30,69
733,00	29,65	914,00	32,03	1016,00	30,75
864,00	29,94	1067,00	32,17	1145,00	30,81
1013,00	30,12	1184,00	32,26	1282,00	30,83
1202,00	30,18	1300,00	32,34	1406,00	30,84
1397,00	30,18	1402,00	32,37		

-1

Tabela 59. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com Pó evaporados de uma solução em THF.

Pó (125:1) 3		Pó (62,5:1) 3		Pó (12,5:1) 3	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	2,75	0,00	3,05	0,00	3,18
0,08	2,75	0,08	3,05	0,08	3,17
0,17	2,76	0,17	3,05	0,17	3,18
0,25	2,76	0,25	3,06	0,33	3,18
0,42	2,77	0,42	3,06	0,58	3,19
0,75	2,78	0,75	3,07	1,00	3,19
1,25	2,78	1,25	3,08	3,00	3,20
2,00	2,78	2,00	3,08	5,00	3,23
3,00	2,79	7,00	3,16	7,00	3,29
7,00	2,94	17,00	3,88	11,00	3,66
15,00	3,42	20,00	4,35	22,00	4,73
20,00	3,81	24,00	5,16	31,00	5,35
25,00	4,56	47,00	7,08	44,00	7,53
37,00	5,31	87,00	10,30	66,00	9,48
42,00	5,58	104,00	11,44	86,00	10,96
92,00	8,93	118,00	13,37	105,00	13,11
132,00	11,83	144,00	15,24	130,00	15,49
157,00	13,32	186,00	18,08	152,00	17,62
210,00	16,21	237,00	21,65	197,00	21,36
324,00	20,87	308,00	24,66	245,00	23,64
468,00	25,32	379,00	28,14	293,00	26,06
608,00	26,58	420,00	29,75	338,00	28,76
879,00	26,69	538,00	31,11	387,00	31,46
1024,00	26,81	691,00	31,63	492,00	34,02
1231,00	26,85	857,00	31,72	745,00	35,73
1388,00	26,87	972,00	31,80	967,00	35,88
		1123,00	31,84	1399,00	35,91
		1378,00	31,86		

-1

Tabela 60. Média das absorvâncias (3400 cm⁻¹) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com py evaporados de uma solução em THF.

py (125:1)		py (62,5:1)		py (12,5:1)	
t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)	t(h)	A (x 10 ³)
0,00	1,16	0,00	1,80	0,00	2,05
0,08	1,16	0,08	1,80	0,08	2,05
0,17	1,16	0,17	1,81	0,17	2,05
0,25	1,17	0,25	1,81	0,33	2,06
0,50	1,17	0,42	1,82	0,58	2,06
1,00	1,18	0,75	1,83	1,00	2,07
2,00	1,19	1,25	1,83	2,00	2,08
4,00	1,21	2,00	1,84	3,50	2,09
7,00	1,25	5,00	1,86	7,00	2,11
11,00	1,38	7,00	1,90	11,00	2,39
17,00	1,58	11,00	2,00	17,00	2,85
25,00	1,96	16,00	2,21	26,00	3,57
40,00	2,74	21,00	2,50	31,00	4,03
49,00	3,11	27,00	3,01	41,00	5,33
72,00	4,56	36,00	3,72	53,00	6,56
111,00	6,48	67,00	5,27	65,00	7,91
158,00	8,63	100,00	7,55	74,00	8,87
191,00	10,59	146,00	10,36	87,00	9,98
246,00	13,38	196,00	14,08	99,00	11,48
303,00	17,17	254,00	16,94	119,00	13,98
384,00	20,48	315,00	20,39	138,00	16,12
465,00	23,87	391,00	24,35	163,00	18,87
557,00	27,19	557,00	30,35	185,00	21,05
671,00	28,62	672,00	32,96	230,00	24,33
798,00	28,71	785,00	33,91	278,00	27,62
887,00	28,78	901,00	34,12	326,00	31,57
915,00	28,84	1043,00	34,38	371,00	34,05
1060,00	28,88	1202,00	34,46	420,00	36,02
1214,00	28,90	1403,00	34,49	525,00	39,81
1398,00	28,93			778,00	41,04
				998,00	41,90
				1187,00	41,93
				1400,00	41,94

-1

Tabela 61. Média das absorvâncias (3400 cm^{-1}) em função do tempo de aquecimento (100°C) para filmes sólidos dos produtos com quin evaporados de uma solução em THF.

quin (125:1)		quin (62,5:1)		quin (12,5:1)	
t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)	t(h)	A ($\times 10^3$)
0,00	1,07	0,00	1,32	0,00	1,47
0,08	1,07	0,08	1,32	0,08	1,47
0,17	1,08	0,17	1,32	0,25	1,48
0,25	1,08	0,25	1,33	0,50	1,48
0,42	1,08	0,42	1,33	1,00	1,49
0,75	1,09	0,75	1,34	2,00	1,50
1,25	1,10	1,25	1,34	4,00	1,51
2,00	1,11	2,00	1,35	7,00	1,53
3,00	1,13	4,00	1,37	10,00	1,60
5,00	1,16	7,00	1,39	20,00	1,93
7,00	1,20	11,00	1,47	26,00	2,26
10,00	1,36	17,00	1,69	33,00	2,68
15,00	1,60	20,00	1,81	43,00	3,24
20,00	1,81	24,00	2,18	55,00	3,95
25,00	2,03	47,00	3,03	71,00	5,29
37,00	2,41	87,00	5,46	79,00	6,26
52,00	3,00	104,00	7,30	91,00	7,67
92,00	5,34	118,00	9,08	113,00	9,58
132,00	7,66	144,00	11,03	125,00	10,88
157,00	9,23	186,00	14,35	145,00	12,25
210,00	12,02	237,00	17,18	164,00	14,33
324,00	16,87	308,00	19,99	189,00	15,75
468,00	21,66	379,00	23,47	212,00	17,15
595,00	26,65	420,00	25,93	256,00	19,08
762,00	27,03	538,00	29,35	305,00	21,91
935,00	27,33	691,00	32,69	353,00	23,42
1188,00	27,42	857,00	32,90	398,00	25,15
1394,00	27,47	972,00	33,12	446,00	26,72
		1091,00	33,25	550,00	29,87
		1218,00	33,29	683,00	33,34
		1405,00	33,31	864,00	33,98
				1023,00	34,05
				1211,00	34,13
				1408,00	34,18

Tabela 65. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido de PVC evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,135	0,133	0,129	0,126
0,17	0,137	0,134	0,130	0,126
0,42	0,140	0,136	0,131	0,127
0,92	0,145	0,139	0,133	0,128
1,50	0,150	0,145	0,138	0,132
2,25	0,155	0,149	0,140	0,135
3,00	0,160	0,152	0,143	0,137
4,50	0,168	0,156	0,148	0,141
7,00	0,176	0,161	0,152	0,145
10,00	0,184	0,168	0,158	0,148
15,00	0,189	0,172	0,161	0,151
29,00	0,200	0,182	0,170	0,159
38,00	0,207	0,190	0,177	0,165
58,00	0,214	0,197	0,185	0,172
99,00	0,226	0,206	0,202	0,191
153,00	0,227	0,206	0,207	0,195
223,00	0,244	0,217	0,224	0,209
295,00	0,260	0,242	0,232	0,215
344,00	0,265	0,248	0,239	0,221
486,00	0,280	0,261	0,247	0,229
642,00	0,300	0,279	0,265	0,245
871,00	0,325	0,300	0,276	0,266
968,00	0,360	0,328	0,308	0,295
1135,00	0,395	0,361	0,341	0,321
1405,00	0,462	0,421	0,391	0,375

Tabela 66. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100 °C) para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,200	0,191	0,169	0,164
0,08	0,201	0,191	0,169	0,165
0,17	0,202	0,192	0,170	0,165
0,25	0,204	0,193	0,171	0,166
0,42	0,205	0,194	0,173	0,167
0,75	0,207	0,196	0,176	0,168
1,25	0,210	0,198	0,179	0,170
2,00	0,213	0,200	0,183	0,172
5,00	0,221	0,205	0,191	0,177
7,00	0,224	0,208	0,195	0,179
16,00	0,229	0,211	0,198	0,181
21,00	0,233	0,217	0,202	0,183
27,00	0,237	0,226	0,207	0,185
36,00	0,247	0,235	0,210	0,188
77,00	0,263	0,247	0,217	0,195
101,00	0,280	0,258	0,219	0,200
146,00	0,298	0,271	0,226	0,208
196,00	0,317	0,280	0,233	0,215
315,00	0,341	0,299	0,244	0,229
391,00	0,355	0,310	0,253	0,236
537,00	0,372	0,318	0,263	0,242
672,00	0,392	0,329	0,269	0,255
844,00	0,402	0,342	0,276	0,261
1065,00	0,417	0,348	0,283	0,269
1197,00	0,426	0,355	0,289	0,273
1396,00	0,436	0,358	0,293	0,277

Tabela 67. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100 °C) para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,305	0,241	0,220	0,175
0,08	0,308	0,243	0,224	0,179
0,17	0,312	0,246	0,227	0,183
0,25	0,317	0,251	0,233	0,188
0,42	0,322	0,256	0,238	0,193
0,75	0,331	0,266	0,248	0,199
1,25	0,343	0,276	0,258	0,207
2,00	0,357	0,290	0,275	0,217
4,00	0,376	0,309	0,297	0,236
7,00	0,390	0,327	0,314	0,252
21,00	0,405	0,334	0,322	0,263
31,00	0,414	0,345	0,328	0,269
53,00	0,432	0,364	0,351	0,290
72,00	0,441	0,371	0,359	0,303
122,00	0,460	0,391	0,369	0,325
193,00	0,488	0,407	0,383	0,356
264,00	0,516	0,424	0,405	0,381
306,00	0,522	0,436	0,420	0,386
484,00	0,559	0,469	0,458	0,411
732,00	0,592	0,504	0,502	0,451
976,00	0,611	0,515	0,521	0,471
1156,00	0,632	0,527	0,533	0,493
1402,00	0,651	0,542	0,540	0,507

Tabela 68. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com 2,2'-bpy (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,396	0,308	0,266	0,221
0,08	0,400	0,312	0,269	0,224
0,17	0,404	0,316	0,273	0,227
0,33	0,410	0,319	0,277	0,232
0,58	0,415	0,325	0,281	0,235
1,00	0,421	0,333	0,288	0,243
4,00	0,446	0,349	0,315	0,267
7,00	0,461	0,362	0,327	0,280
14,00	0,475	0,378	0,338	0,293
23,00	0,492	0,392	0,342	0,301
39,00	0,505	0,413	0,357	0,321
63,00	0,520	0,423	0,378	0,335
109,00	0,541	0,447	0,397	0,353
156,00	0,562	0,466	0,416	0,373
202,00	0,581	0,482	0,436	0,391
308,00	0,592	0,500	0,462	0,410
563,00	0,629	0,540	0,502	0,445
784,00	0,665	0,557	0,529	0,472
1222,00	0,712	0,596	0,565	0,503
1387,00	0,731	0,613	0,582	0,521

Tabela 69. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,238	0,172	0,159	0,119
0,08	0,242	0,175	0,163	0,122
0,17	0,247	0,179	0,167	0,126
0,25	0,252	0,184	0,172	0,130
0,50	0,257	0,189	0,179	0,137
1,00	0,265	0,198	0,188	0,145
2,00	0,275	0,211	0,199	0,155
4,00	0,289	0,221	0,211	0,167
7,00	0,302	0,232	0,222	0,179
11,00	0,314	0,242	0,232	0,189
17,00	0,327	0,251	0,242	0,198
25,00	0,337	0,259	0,249	0,205
40,00	0,348	0,272	0,260	0,214
49,00	0,357	0,280	0,269	0,225
72,00	0,363	0,295	0,275	0,241
111,00	0,380	0,309	0,288	0,260
158,00	0,392	0,325	0,304	0,277
191,00	0,402	0,340	0,316	0,281
246,00	0,416	0,355	0,331	0,300
303,00	0,428	0,378	0,352	0,317
381,00	0,442	0,386	0,372	0,323
460,00	0,463	0,405	0,391	0,348
597,00	0,499	0,430	0,404	0,371
733,00	0,512	0,456	0,421	0,384
864,00	0,525	0,468	0,436	0,400
1013,00	0,538	0,481	0,450	0,413
1202,00	0,555	0,504	0,470	0,432
1397,00	0,567	0,517	0,485	0,445

Tabela 70. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,390	0,306	0,285	0,214
0,08	0,394	0,309	0,289	0,217
0,17	0,397	0,313	0,293	0,221
0,25	0,401	0,317	0,298	0,225
0,42	0,406	0,322	0,303	0,229
0,75	0,414	0,327	0,310	0,236
1,25	0,423	0,336	0,318	0,244
2,00	0,432	0,344	0,326	0,256
4,00	0,445	0,355	0,337	0,267
7,00	0,457	0,366	0,346	0,278
13,00	0,468	0,375	0,356	0,288
21,00	0,480	0,387	0,367	0,301
31,00	0,498	0,398	0,375	0,306
53,00	0,519	0,418	0,396	0,322
72,00	0,538	0,439	0,417	0,334
122,00	0,555	0,460	0,439	0,342
193,00	0,576	0,476	0,459	0,362
264,00	0,610	0,483	0,471	0,384
306,00	0,615	0,496	0,482	0,403
377,00	0,639	0,511	0,497	0,411
503,00	0,664	0,530	0,511	0,424
625,00	0,689	0,554	0,533	0,449
776,00	0,724	0,582	0,552	0,470
914,00	0,738	0,602	0,571	0,490
1067,00	0,752	0,620	0,587	0,510
1184,00	0,766	0,640	0,607	0,529
1300,00	0,783	0,652	0,620	0,542
1402,00	0,789	0,659	0,629	0,551

Tabela 71. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com 4,4'-bpy (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,495	0,394	0,367	0,270
0,08	0,498	0,397	0,370	0,274
0,17	0,502	0,400	0,374	0,278
0,33	0,506	0,404	0,378	0,282
0,58	0,511	0,410	0,383	0,288
1,00	0,520	0,418	0,391	0,297
2,00	0,534	0,428	0,401	0,309
4,00	0,546	0,442	0,412	0,323
7,00	0,555	0,456	0,427	0,333
10,00	0,565	0,465	0,437	0,342
14,00	0,574	0,473	0,447	0,351
23,00	0,581	0,481	0,452	0,359
39,00	0,593	0,493	0,463	0,370
63,00	0,608	0,508	0,477	0,380
109,00	0,632	0,531	0,501	0,408
156,00	0,646	0,546	0,515	0,419
202,00	0,659	0,560	0,527	0,432
308,00	0,680	0,575	0,546	0,452
425,00	0,696	0,597	0,560	0,465
563,00	0,719	0,612	0,585	0,487
658,00	0,737	0,637	0,601	0,509
784,00	0,753	0,662	0,628	0,529
894,00	0,778	0,684	0,645	0,550
1016,00	0,794	0,696	0,658	0,567
1145,00	0,805	0,714	0,671	0,578
1282,00	0,825	0,726	0,690	0,598
1406,00	0,839	0,740	0,704	0,612

Tabela 72. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com P_o (125:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,392	0,369	0,360	0,335
0,08	0,394	0,371	0,362	0,337
0,17	0,397	0,373	0,364	0,339
0,25	0,400	0,376	0,366	0,342
0,42	0,403	0,378	0,369	0,344
0,75	0,407	0,381	0,372	0,348
1,25	0,410	0,385	0,375	0,352
2,00	0,414	0,389	0,379	0,356
3,00	0,418	0,393	0,382	0,361
7,00	0,425	0,399	0,388	0,367
15,00	0,430	0,405	0,394	0,373
20,00	0,434	0,411	0,400	0,378
25,00	0,439	0,416	0,404	0,385
37,00	0,444	0,420	0,409	0,390
42,00	0,446	0,422	0,411	0,394
92,00	0,464	0,442	0,428	0,406
132,00	0,475	0,452	0,438	0,415
157,00	0,480	0,454	0,442	0,420
210,00	0,489	0,464	0,454	0,425
324,00	0,502	0,474	0,469	0,438
468,00	0,512	0,489	0,485	0,450
608,00	0,528	0,503	0,493	0,462
879,00	0,543	0,517	0,507	0,475
1024,00	0,552	0,525	0,515	0,483
1231,00	0,560	0,532	0,520	0,489
1388,00	0,568	0,540	0,527	0,496

Tabela 73. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com P₀ (62,5:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,475	0,464	0,450	0,431
0,08	0,479	0,467	0,453	0,435
0,17	0,483	0,470	0,456	0,438
0,25	0,487	0,474	0,459	0,442
0,42	0,494	0,479	0,465	0,447
0,75	0,499	0,486	0,469	0,453
1,25	0,504	0,491	0,474	0,457
2,00	0,511	0,498	0,481	0,465
7,00	0,524	0,517	0,498	0,480
17,00	0,540	0,535	0,516	0,495
20,00	0,551	0,543	0,524	0,504
24,00	0,563	0,552	0,535	0,516
47,00	0,585	0,580	0,555	0,527
87,00	0,616	0,617	0,582	0,556
104,00	0,633	0,624	0,591	0,567
118,00	0,646	0,632	0,599	0,574
144,00	0,659	0,645	0,616	0,594
186,00	0,686	0,670	0,644	0,615
237,00	0,709	0,695	0,669	0,643
308,00	0,718	0,720	0,683	0,661
379,00	0,745	0,746	0,706	0,680
420,00	0,760	0,753	0,724	0,691
538,00	0,785	0,781	0,748	0,714
691,00	0,813	0,806	0,767	0,742
857,00	0,838	0,834	0,793	0,760
972,00	0,851	0,846	0,800	0,772
1123,00	0,878	0,853	0,821	0,788
1378,00	0,904	0,873	0,844	0,808

Tabela 74. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com P₆ (12,5:1) evaporado de uma solução em THF. 3

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,524	0,503	0,468	0,449
0,08	0,528	0,507	0,471	0,453
0,17	0,532	0,510	0,475	0,456
0,33	0,535	0,513	0,478	0,460
0,58	0,542	0,520	0,485	0,465
1,00	0,547	0,525	0,489	0,470
3,00	0,563	0,541	0,503	0,485
5,00	0,576	0,556	0,516	0,499
7,00	0,588	0,566	0,526	0,509
11,00	0,598	0,576	0,537	0,519
22,00	0,610	0,587	0,547	0,529
31,00	0,621	0,597	0,556	0,538
44,00	0,632	0,616	0,565	0,546
66,00	0,650	0,633	0,582	0,567
86,00	0,662	0,641	0,591	0,572
105,00	0,691	0,665	0,611	0,590
130,00	0,715	0,688	0,632	0,615
152,00	0,720	0,695	0,640	0,631
197,00	0,743	0,724	0,663	0,645
245,00	0,768	0,747	0,686	0,666
293,00	0,796	0,777	0,711	0,691
338,00	0,804	0,794	0,720	0,710
387,00	0,822	0,804	0,748	0,717
492,00	0,852	0,832	0,781	0,744
745,00	0,897	0,880	0,815	0,792
867,00	0,933	0,911	0,836	0,809
1399,00	0,973	0,936	0,862	0,830

Tabela 75. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com py (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t (h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,369	0,341	0,336	0,324
0,08	0,371	0,343	0,339	0,326
0,17	0,373	0,346	0,341	0,328
0,25	0,376	0,349	0,345	0,332
0,50	0,380	0,353	0,349	0,336
1,00	0,386	0,359	0,355	0,343
2,00	0,395	0,368	0,363	0,351
4,00	0,409	0,381	0,377	0,363
7,00	0,420	0,393	0,388	0,375
11,00	0,428	0,402	0,396	0,384
17,00	0,439	0,412	0,407	0,394
25,00	0,448	0,419	0,413	0,401
40,00	0,460	0,430	0,423	0,412
49,00	0,468	0,439	0,431	0,421
72,00	0,488	0,460	0,451	0,440
111,00	0,512	0,484	0,472	0,462
158,00	0,535	0,505	0,490	0,479
191,00	0,554	0,511	0,502	0,490
246,00	0,569	0,530	0,515	0,509
303,00	0,582	0,554	0,540	0,523
384,00	0,606	0,569	0,551	0,539
465,00	0,631	0,592	0,570	0,559
557,00	0,643	0,615	0,580	0,573
671,00	0,663	0,634	0,601	0,589
798,00	0,678	0,660	0,617	0,609
887,00	0,688	0,667	0,622	0,614
915,00	0,698	0,673	0,629	0,619
1060,00	0,709	0,684	0,648	0,636
1214,00	0,730	0,703	0,669	0,657
1398,00	0,746	0,721	0,688	0,673

Tabela 76. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com py (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,434	0,407	0,399	0,368
0,08	0,437	0,410	0,401	0,371
0,17	0,441	0,413	0,404	0,374
0,25	0,446	0,417	0,409	0,378
0,42	0,453	0,422	0,415	0,383
0,75	0,464	0,432	0,424	0,391
1,25	0,477	0,441	0,432	0,400
2,00	0,486	0,450	0,442	0,408
5,00	0,504	0,471	0,460	0,427
7,00	0,513	0,480	0,468	0,436
11,00	0,522	0,489	0,476	0,444
16,00	0,531	0,496	0,485	0,452
21,00	0,538	0,504	0,492	0,460
27,00	0,545	0,510	0,498	0,467
36,00	0,558	0,522	0,511	0,478
67,00	0,582	0,547	0,535	0,501
100,00	0,593	0,555	0,544	0,511
146,00	0,616	0,571	0,560	0,526
196,00	0,635	0,595	0,580	0,547
254,00	0,657	0,608	0,594	0,568
315,00	0,673	0,623	0,612	0,592
391,00	0,696	0,643	0,624	0,613
557,00	0,714	0,665	0,650	0,634
672,00	0,735	0,689	0,666	0,655
785,00	0,763	0,710	0,683	0,667
901,00	0,780	0,727	0,699	0,679
1043,00	0,795	0,741	0,714	0,694
1202,00	0,816	0,762	0,738	0,710
1403,00	0,831	0,781	0,757	0,725

Tabela 77. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com Py (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,495	0,475	0,448	0,415
0,08	0,498	0,478	0,451	0,417
0,17	0,501	0,481	0,454	0,420
0,33	0,506	0,484	0,456	0,423
0,58	0,512	0,490	0,463	0,429
1,00	0,519	0,495	0,468	0,434
2,00	0,530	0,505	0,477	0,443
3,50	0,538	0,513	0,486	0,452
7,00	0,551	0,525	0,498	0,466
11,00	0,559	0,533	0,506	0,474
17,00	0,566	0,540	0,514	0,481
26,00	0,577	0,550	0,524	0,492
31,00	0,585	0,558	0,533	0,500
41,00	0,593	0,562	0,540	0,506
53,00	0,606	0,574	0,551	0,518
65,00	0,614	0,582	0,560	0,526
74,00	0,621	0,590	0,567	0,534
87,00	0,627	0,596	0,574	0,540
99,00	0,638	0,605	0,584	0,549
119,00	0,644	0,612	0,590	0,556
138,00	0,658	0,624	0,603	0,568
163,00	0,666	0,633	0,611	0,575
185,00	0,677	0,643	0,622	0,585
230,00	0,686	0,652	0,630	0,593
278,00	0,703	0,667	0,646	0,609
326,00	0,710	0,674	0,653	0,616
371,00	0,723	0,686	0,665	0,626
420,00	0,731	0,694	0,672	0,632
525,00	0,752	0,710	0,693	0,649
778,00	0,777	0,736	0,713	0,675
998,00	0,804	0,759	0,734	0,695
1187,00	0,821	0,777	0,753	0,712
1400,00	0,838	0,794	0,771	0,727

Tabela 78. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com quin (125:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,311	0,274	0,272	0,205
0,08	0,313	0,277	0,274	0,207
0,17	0,316	0,280	0,276	0,209
0,25	0,320	0,284	0,279	0,212
0,42	0,324	0,289	0,283	0,217
0,75	0,330	0,297	0,288	0,223
1,25	0,340	0,308	0,298	0,234
2,00	0,351	0,318	0,309	0,242
3,00	0,361	0,328	0,318	0,253
5,00	0,373	0,339	0,329	0,264
7,00	0,383	0,347	0,337	0,274
10,00	0,391	0,357	0,346	0,284
15,00	0,398	0,363	0,352	0,291
20,00	0,408	0,372	0,360	0,300
25,00	0,417	0,381	0,374	0,311
37,00	0,438	0,404	0,398	0,343
52,00	0,463	0,436	0,430	0,366
92,00	0,493	0,461	0,459	0,391
132,00	0,513	0,471	0,475	0,403
157,00	0,525	0,491	0,497	0,417
210,00	0,539	0,512	0,520	0,435
324,00	0,575	0,539	0,551	0,462
468,00	0,599	0,566	0,580	0,487
595,00	0,626	0,589	0,590	0,514
762,00	0,651	0,612	0,603	0,534
935,00	0,673	0,623	0,617	0,556
1188,00	0,691	0,649	0,629	0,575
1394,00	0,715	0,664	0,643	0,598

Tabela 79. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com quin (62,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,397	0,373	0,358	0,297
0,08	0,401	0,377	0,360	0,300
0,17	0,405	0,380	0,363	0,302
0,25	0,408	0,383	0,366	0,305
0,42	0,413	0,389	0,372	0,312
0,75	0,418	0,394	0,376	0,317
1,25	0,426	0,403	0,383	0,325
2,00	0,435	0,412	0,392	0,334
4,00	0,447	0,423	0,402	0,345
7,00	0,458	0,435	0,413	0,355
11,00	0,465	0,443	0,420	0,363
17,00	0,471	0,449	0,426	0,369
20,00	0,477	0,456	0,431	0,376
24,00	0,486	0,466	0,441	0,384
47,00	0,502	0,480	0,456	0,400
87,00	0,522	0,502	0,475	0,417
104,00	0,533	0,514	0,487	0,430
118,00	0,545	0,525	0,499	0,439
144,00	0,551	0,533	0,507	0,448
186,00	0,569	0,553	0,524	0,463
237,00	0,587	0,573	0,544	0,482
308,00	0,598	0,596	0,568	0,506
379,00	0,620	0,617	0,592	0,522
420,00	0,640	0,627	0,603	0,533
538,00	0,662	0,646	0,624	0,552
691,00	0,695	0,676	0,648	0,581
857,00	0,724	0,700	0,669	0,599
972,00	0,742	0,723	0,684	0,618
1091,00	0,759	0,737	0,700	0,633
1218,00	0,776	0,752	0,713	0,648
1405,00	0,792	0,768	0,725	0,662

Tabela 80. Média das absorvâncias em função do tempo de aquecimento (100°C) para um filme sólido do produto com quin (12,5:1) evaporado de uma solução em THF.

t(h)	A - 366nm	A - 390nm	A - 400nm	A - 460nm
0,00	0,445	0,430	0,404	0,327
0,08	0,448	0,433	0,406	0,329
0,25	0,453	0,437	0,410	0,333
0,50	0,459	0,442	0,415	0,338
1,00	0,469	0,451	0,423	0,345
2,00	0,482	0,467	0,434	0,356
4,00	0,493	0,482	0,448	0,368
7,00	0,504	0,496	0,460	0,379
10,00	0,512	0,505	0,467	0,386
20,00	0,523	0,516	0,477	0,395
26,00	0,532	0,526	0,486	0,404
33,00	0,540	0,534	0,493	0,412
43,00	0,552	0,544	0,504	0,424
55,00	0,566	0,556	0,516	0,437
71,00	0,579	0,568	0,528	0,450
79,00	0,592	0,580	0,539	0,461
91,00	0,605	0,591	0,550	0,473
113,00	0,615	0,600	0,560	0,482
125,00	0,624	0,608	0,567	0,489
145,00	0,640	0,618	0,581	0,501
164,00	0,647	0,624	0,587	0,509
189,00	0,656	0,637	0,598	0,515
212,00	0,667	0,647	0,605	0,528
256,00	0,677	0,657	0,612	0,539
305,00	0,693	0,669	0,624	0,552
353,00	0,704	0,674	0,635	0,563
398,00	0,721	0,689	0,654	0,577
446,00	0,729	0,694	0,663	0,585
550,00	0,753	0,718	0,685	0,604
683,00	0,776	0,739	0,705	0,624
864,00	0,806	0,766	0,723	0,646
1023,00	0,821	0,781	0,741	0,663
1211,00	0,838	0,799	0,756	0,685
1408,00	0,857	0,816	0,775	0,706