UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Esta tese foi aprovada e corrigida

Isabel

Eva Gonçalves Magacho

ESTUDO DO MECANISMO DA FOTO-OXIDAÇÃO DO CIS-POLI-ISOPRENO

Tese de Mestrado

Maria Aparecida Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS

1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe, pela dedicação
e estímulo.

A G R A D E C I M E N T O S

Em especial, ao MARCO pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química.

À CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

À Profa. Dra. Anita Jocelyne Marsaioli pelos espectros de RMN de ^{13}C e pela sua valiosa colaboração na interpretação dos mesmos.

Ao Prof. Dr. Fred Yukio Fugiwara pelos espectros de RMN de ^{1}H.

À EMBRAPA/CPTAU - Manaus pelo envio das amostras de Borracha Natural.

À Fátima pelas amostras de Lignina.

Ao Gerhard pela colaboração no laboratório.

À Eliane pela ajuda no laboratório e pelo capricho nos desenhos.

À Taka pela datilografia.

Aos amigos Bel, Sonia, Roni, Dias, Carlos, Macedo, Geovan, Ortellado, Justino, Luiz, Ralf e demais colegas do laboratório.

As amigas Clarinha, Renî, Elza, Ana e Regina pela amizade e convívio.

Í N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO 1

1.1. HISTÓRIA DA BORRACHA NATURAL 1

1.2. HISTÓRIA DA BORRACHA SINTÉTICA 4

1.3. FOTO-OXIDAÇÃO DA BN 6

1.4. ANTIOXIDANTES NATURAIS 18

1.5. REAÇÕES COM OXIGÊNIO SINGLETE 19

1.6. SUPRESSÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE 24

1.7. VISCOSIMETRIA 26

1.8. OBJETIVOS DO TRABALHO 31

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL 32

2.1. MATERIAIS UTILIZADOS 32

2.2. EQUIPAMENTOS 32

2.3. PURIFICAÇÃO DO CIS-PIP SINTÉTICO 34

2.4. PURIFICAÇÃO DO CIS-PIP NATURAL (SERINGUEIRA) 34

2.5. PREPARAÇÃO DE FILMES 35

2.5.1. Filmes de cis-PIP 36

2.5.2. Filmes de cis-PIP sobre HDPE 36

2.6. MEDIDAS CINÉTICAS 37

2.6.1. Acompanhamento cinético da foto-oxidação 38

2.6.2. Cinéticas com filmes de BN contendo aditivos. 38

2.7. REAÇÃO DE UM FILME OXIDADO COM NaOH 39
2.8. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO 39
2.9. MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS COM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO 39

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CIS-PIP SINTÉTICO E NATURAL (AMBOS PURIFICADOS) 42
3.2. CINÉTICA DA FOTO-OXIDAÇÃO 48
3.2.1. Cis-PIP sintético e natural 48
3.2.2. BN com diferentes graus de purificação 57
3.2.3. BN contendo os supressores de $^1O_2$: 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano e 1,3-difenilisobenzofurano 59
3.2.4. BN contendo lignina do bagaço da cana-de-açúcar (LB) 63
3.3. ESPECTROS DE RMN DE ^1H DOS POLÍMEROS PUROS 64
3.4. ESPECTROS DE RMN DE ^{13}C DOS POLÍMEROS PUROS E OXIDADOS 67
3.5. FILME OXIDADO REAGIDO COM NaOH 73
3.6. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO 74
3.7. VISCOSIMETRIA 75

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES 81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86

R E S U M O

Neste trabalho estudou-se a cinética da foto-oxidação do cis-1,4-poli-isopreno (cis-PIP) natural e sintético, no estado sólido, sob a forma de filmes.

Para caracterizar os produtos formados nos polímeros oxidados, foram utilizados os métodos físicos: espectroscopia de iv., RMN de ^{1}H e ^{13}C, e, alguns métodos químicos. Foi observado a formação dos seguintes grupos funcionais: hidroperóxidos, peróxidos, álcoois, cetonas, aldeídos, epóxidos e ácidos carboxílicos.

Cinéticas comparativas da foto-oxidação da borracha natural (BN) e do cis-PIP sintético, indicaram que a BN apresenta maior estabilidade. A presença de estabilizantes naturais na BN, também, foi confirmada através do estudo cinético desta com diferentes etapas de purificação.

Cinéticas da foto-oxidação de filmes de BN contendo os supressores de $^{1}O_2$: 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO) e 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF), indicaram que a sua foto-oxidação não é por um processo via oxigênio singlete.

As medidas da variação da viscosidade intrínseca de uma solução de BN em tolueno, em função do tempo de irradiação, mostraram que durante a foto-oxidação do cis-PIP, o processo de rompimento de cadeia é mais acentuado que o processo de reticulação.

O efeito da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar (LB), sobre a foto-oxidação da BN, também, foi investigado. Os resultados mostraram que essa lignina possui forte ação estabilizante sobre a borracha.

A B S T R A C T

We have studied, the kinetics of the photo-oxidation of natural and synthetic cis-1,4-polyisoprene in the solid state, in the form of films.

Physical methods such as ir spectroscopy ^{1}H and ^{13}C - NMR were used to characterize the oxidation products, together with chemical methods. The formation of the following functional groups were observed: hydroperoxides, peroxides, alcohols, ketones, aldehydes, epoxides and carboxylic acids.

Comparing the photo-oxidation kinetics of natural rubber (NR) and synthetic cis-1,4-polyisoprene, we observed that the NR is more stable. The presence of natural stabilizers in NR was confirmed by a study of the kinetics of photo-oxidation of samples with diferent degrees of purification.

Kinetics of the photo-oxidation of NR films containing $^{1}O_2$ quenchers, such as 1,4-diazabicycle [2.2.2] octane (DABCO) and 1,3-diphenylisobenzofurane (DPBF), showed that this excited species is not involved in the reaction.

Changes of intrinsic viscosity of a toluene solution of NR, as a function of irradiation time, showed that chain - scission predominates over crosslinking during the photo-oxidation.

The effect of sugar cane bagasse - lignin on the photo-oxidation of NR was also investigated. The results show that this compound exerts a stabilizing effect over NR.

SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

cis-PIP - cis-poli-isopreno

BN - borracha natural

PB - polibutadieno

LB - lignina do bagaço de cana-de-açúcar

PI - período de indução

TC - tempo corrigido

N - nº médio de cisão por cadeia

$|\eta|$ - viscosidade intrínseca

ν - estiramento

δ - deformação

Einstein- $6,02 \times 10^{23}$ fótons

HDPE - Polietileno de alta densidade

K_q - Constante de velocidade de supressão

$\emptyset$ - rendimento quântico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRIA DA BORRACHA NATURAL

A borracha natural é extraída, comercialmente, do látex da "*Hevea Brasiliensis*", planta nativa da região amazônica. A borracha assim produzida pode conter, além de hidrocarbonetos, pequena quantidades de proteínas, carboidratos, sais minerais, substâncias resinosas e ácidos graxos. Estes outros constituintes podem atuar, em parte, como aceleradores ou antioxidantes naturais.

Quimicamente, a borracha natural é o cis-1,4 poli-isopreno, que apresenta a fórmula empírica $(C_5H_8)_n$ e a fórmula estrutural

$$\left[-CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2-\right]_n$$

A história da borracha natural teve início em 1496, quando Cristóvão Colombo divulgou ter encontrado nativos do Haiti brincando com uma bola feita da goma de uma árvore. Antes de 1500, esta borracha foi encontrada e usada por tribos indígenas no Novo Mundo, como impermeabilizante de tecido.

Em 1745, Charles Marie de La Condamine fez o primeiro relato científico sobre a borracha à Academia de Ciências de Paris. La Condamine observou que os nativos do Amazonas faziam sapatos e impermeáveis, por imersão de moldes e tecidos no suco da Hevea, endurecendo-os sobre fumaça.

Em 1763, Macquer e Herissant, descobriram que a terebentina dissolvia a borracha. Porém, eles observaram ainda, que estes artigos de borracha ficavam pegajosos em tempo quente, enquan

to que em temperaturas frias, tornavam-se duros e quebradiços. Em 1768, Macquer fez um par de botas com borracha dissolvida em éter, para Frederido, o Grande. Em 1790, Priestley observou que a goma elástica da Seringueira servia para apagar marcas de lápis. Em 1791, Samuel Peal patenteou, na Inglaterra, a preparação de tecidos impermeáveis de borracha.

A primeira fábrica de borracha foi instalada em Viena por Johann Reithofer em 1811. E a primeira patente sobre borracha foi concedida a Jacob Humel em 1813 na Filadélfia. Entre 1813 e 1830, surgiram diversas patentes sobre tecidos e sapatos impermeáveis.

Em 1839, Goodyear descobriu a vulcanização quando fazia testes do efeito do calor sobre mistura na borracha e enxofre. Este evento marcou o início da manufaturação da borracha. Entretanto, como Goodyear não divulgou o fato, Hancock patenteou este processo, em 1844.

Antes de 1860, a demanda da borracha natural era pequena. Grande parte da borracha era explorada pelos índios do Amazonas, que faziam moldes sob fumaça e a trocavam por adornos sem valor com comerciantes portugueses. Estes a transportavam para o Pará. Em 1850, a quantidade de borracha exportada mal excedeu 1000t. No período de 1860-1865, aumentou a demanda da borracha e, também, a inflação como conseqüência da guerra civil dos Estados Unidos.

Em 1866, com a abertura do Rio Amazonas aos barcos oceânicos por D. Pedro II, a demanda da borracha cresceu muito. Houve também, grande exploração dos nativos e destruição de milhares de árvores por sangria imprópria.

A emigração da Seringueira para outros países aconteceu em 1876, quando Henry Wickhan enviou milhares de sementes de Hevea do Amazonas para Liverpool, de onde foram encaminhadas para

"*Ken Gardens*" em Londres. Dessas sementes 70.000 foram plantadas em viveiros adequados, mas só 2.800 germinaram. Foram enviadas, então, 1920 mudas de Hevea ao Ceilão (hoje Sri Lanka), porém só 90% sobreviveram. Também, foram levadas algumas mudas para o Sr. Hugh Low, na Malásia, que as cultivou em seu jardim e, em 1882, enviou uma parte delas à Singapura, Índia e Java.

De 1880 a 1900, muitos experimentos foram feitos com plantações de borracha e, em 1888, foram espalhadas 1000 árvores pela península da Malásia. Nesta época, a indústria de borracha cresceu muito, graças ao método bastante econômico da extração do látex desenvolvido por Ridley.

Também, em 1888, John Dunlop na Inglaterra fabricou o primeiro pneumático, anunciando a nova era dos automóveis.

O primeiro ano de recorde oficial da borracha foi em 1899, com a extração de 4t de borracha de 4000 acres de cultivo. Em 1910, a produção aumentou para 8,2t, a partir de 1.125.000 acres.

Em 1912, a plantação de borracha do Sudeste asiático superou a produção do Brasil e, em 1922, chegou a 93% da produção mundial alcançando 98% em 1932.

Entre 1920 e 1940, houve grandes flutuações no suprimento e demanda da borracha, o que causou muita instabilidade nos preços.

Em 1940, os Estados Unidos se preparando para a 2ª guerra mundial, estocaram muita borracha natural, chegando a importar em 1941, mais de um milhão de toneladas.

Em 1942, com a ocupação japonesa no Sudeste asiático, o suprimento mundial de borracha natural caiu em 90%.

Durante a 2ª guerra mundial, nos Estados Unidos teve início o desenvolvimento das indústrias de borracha sintética. E, a partir de 1950, com o crescimento da petroquímica e dos polímeros,

começou a grande competição técnico-econômica com a borracha natural.

Em 1970, foi criada a Associação dos Países Produtores de Borracha Natural compreendendo a Malásia, Indonésia, Sri Lanka, Singapura, Tailândia e Vietname. Esta associação criou um fórum para aproximar os produtores, com a finalidade de estudar a estabilidade de preços. Também, em 1979, em Genebra, foi firmado um acordo entre os principais países produtores e consumidores, para estabilizar os preços e o abastecimento do mercado mundial. Porém, é matéria difícil, controlar e estabilizar o preço da borracha natural satisfazendo os interesses dos produtores e consumidores(1).

1.2. HISTÓRIA DA BORRACHA SINTÉTICA

As pesquisas relativas a borracha ocorreram muito lentamente e, em 1826, Faraday determinou a fórmula empírica da borracha natural. Em 1860, Willian observou que o isopreno era reconvertido a um produto semelhante a borracha natural. E, em 1875-1879, Bouchardat obteve polímeros a partir do isopreno, por aquecimento a 280°C em tubos selados. Em 1884, Tilden observou que o isopreno era convertido em um polímero por tratamento com ácido hidroclórico, já em 1892, ele divulgou a preparação de um polímero "*tipo borracha*" por polimerização espontânea do isopreno obtido da terebentina.

A partir deste período, começou a surgir o interesse pela produção de borracha sintética. E, em 1910, foi patenteado, na Inglaterra, por Mathews e Strange a polimerização do isopreno e outros dienos utilizando sódio como catalisador. Apesar deste processo ter sido descoberto na mesma época por Harries, na Alemanha, a prioridade da invenção foi reconhecida aos ingleses.

Nesta época, a maior ênfase era concedida ao isopreno , porém outros dienos análogos, também, foram estudados. E, em 1881 Hofmann polimerizou o 1-metilbutadieno. O 2,3-dimetilbutadieno foi polimerizado por Kondakov em 1900 e o butadieno, em 1910, por Lebedev.

Como a obtenção do monômero isopreno não estava sendo viável economicamente, o interesse se voltou para o butadieno que era obtido mais facilmente em grande escala. Porém, a produção de borracha sintética não chegou a prosperar, devido a ocorrência de uma queda no preço da borracha natural.

Durante este tempo, na Alemanha, obteve-se a partir do dimetilbutadieno, um polímero com propriedades físicas muito inferiores as da borracha natural. Mesmo assim, em conseqüência do bloqueio naval da Alemanha, foram produzidas 2500 toneladas desta borracha no período de 1914-1918. Até o final deste período, nenhum produto havia substituído a borracha natural, porém, polímeros semelhantes eram obtidos a partir do butadieno e seus homólogos com aplicação de vários catalisadores.

Apesar do conceito de macromoléculas só ter sido reconhecido por Staundiger no período de 1920-1930, Harries já tinha estabelecido a estrutura da borracha como sendo 1,4-poli-isopreno através de ozonólise. Ele havia, também, chegado a conclusão de que as estruturas do poli-isopreno sintético diferiam entre si e com a da borracha natural, dependendo do catalisador utilizado.

Mesmo depois da 1ª guerra mundial, os polímeros diênicos continuaram em desenvolvimento na Alemanha e na Rússia. O interesse pelo butadieno também continuou devido ao baixo custo deste monômero, que era obtido a partir do acetileno na Alemanha e a partir do etanol na Rússia. A polimerização do butadieno por catalisadores de metais alcalinos, também, teve muito progresso na Alemanha e Rússia, tanto que, em 1930, obteve-se produtos com

propriedades mecânicas razoáveis, porém não igualáveis a borracha natural.

E foi durante a 2ª guerra mundial que surgiu a grande necessidade de se produzir borracha sintética em maior escala, pois, como conseqüência da guerra, houve quase uma extinção no abastecimento de borracha natural. Nos Estados Unidos, foram construídas várias fábricas com a cooperação de grandes Cias de borracha. Neste período de emergência, o produto principal obtido foi o copolímero de butadieno e estireno conhecido como GR-S. Em 1945, a produção deste polímero nos Estados Unidos e Canadá chegou a 0,85 milhões de toneladas, superando a produção de qualquer outro elastômero sintético no mundo.

Foram muitas as tentativas de se produzir um polímero comercialmente importante e similar a borracha natural, mas, só com o descobrimento do catalisador de Ziegler Natta, é que a síntese deste polímero foi possível. A partir deste evento, por volta de 1955, muitos estudos em laboratórios foram realizados com a finalidade de desenvolver um processo comercial em grande escala para produzir cis-poli-isopreno. Como resultado desses esforços, em 1959, foi produzido o primeiro cis-poli-isopreno comercial (2).

Apesar de todo o progresso dos catalisadores estereospecíficos, até hoje não se conseguiu obter o cis-poli-isopreno com configuração 100% cis, como o produzido pela "*Seringueira*".

1.3. FOTO-OXIDAÇÃO DA BORRACHA NATURAL

A ação dos raios solares, especialmente, da luz ultravioleta, na BN, foi verificada desde o início do século, tanto que os primeiros relatos científicos sobre a sua foto-oxidação e degradação começaram a surgir nesta época.

Os raios ultravioleta solares que atingem a superfície da terra, estão na faixa de 300 a 400 nm (figura 1.1) e representam apenas 6% da radiação total do sol (3). Porém esta região do espectro é a mais prejudicial para polímeros em geral.

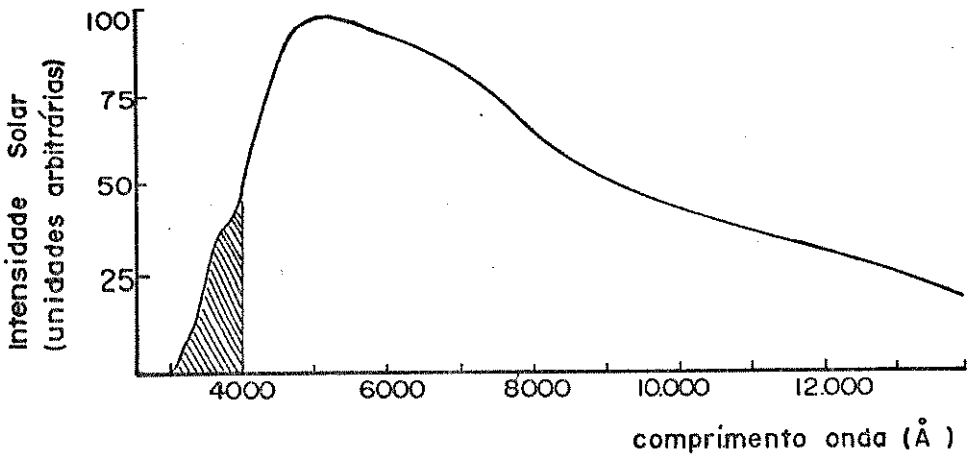


Figura 1.1 - Distribuição da energia solar. (ref. 3).

A borracha natural, pela sua composição, não deveria absorver luz nesta faixa espectral, que é típica de absorção de carbonilas e de compostos insaturados conjugados. No entanto, a mesma absorve ativamente a luz solar e sofre oxidação.

Os efeitos da luz UV na BN começaram a ser estudados sistematicamente por Henry, em 1911. Este observou que a BN era lentamente atacada pelos raios ultravioleta perdendo sua elasticidade e tornando-se pegajosa (4). Henry pôde concluir que o processo que ocorria era uma oxidação, pois quando a borracha era exposta aos raios ultravioleta em tubos de quartzo evacuados, ela permanecia inalterada.

Em estudos realizados, alguns anos depois, verificou-se que soluções a 1% de BN em benzeno ou xileno, sofriam degradação com uma velocidade extraordinária, quando exposta a luz UV de uma lâmpada de quartzo em presença de ar ou CO_2 (5).

Horrobin e colaboradores, em 1945, estudaram o efeito da luz na velocidade de absorção de oxigênio pela BN vulcanizada em função da concentração de antioxidantes e grau de vulcanização (6). Destes experimentos, eles observaram que a velocidade de absorção de oxigênio torna-se muito mais acentuada na ausência de antioxidantes e é diretamente proporcional ao grau de vulcanização.

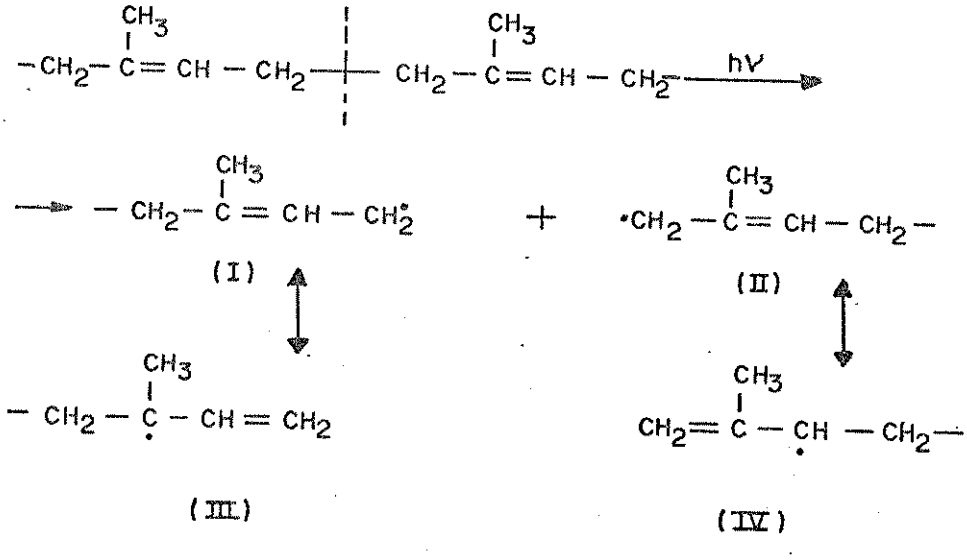
Hart e Matheson, também, realizaram medidas de velocidade de absorção de oxigênio pela BN em função do tempo de irradiação, nos comprimentos de onda: 2537; 3130; 3660 e 4358 Å (7). Através de cálculos de rendimentos quânticos, esses pesquisadores concluíram que em menores comprimentos de onda, maior é a velocidade de absorção de oxigênio pela borracha.

Em 1946, Bateman analisou detalhadamente o efeito da irradiação ultravioleta na borracha natural sob vácuo (8). Ele observou que a borracha irradiada em temperatura menor que 150°C, torna-se insolúvel e libera uma mistura gasosa composta principalmente de hidrogênio. Enquanto que a mesma irradiada em temperatura maior que 150°C, desprende pequena quantidade de isopreno como produto volátil. Ainda de acordo com suas observações: a velocidade de formação de gás depende linearmente da intensidade da luz irradiada. Considerando que o hidrogênio é o produto principal da reação e que a velocidade da mesma triplica em 365 nm, Bateman concluiu que as ligações C–H alfa-metilênicas, devem ser os pontos principais de dissociação e que toda a energia absorvida é transferida para estas ligações.

Baseado neste trabalho de Bateman, Golub realizou um estudo espectroscópico detalhado sobre o 1,4 poli-isopreno (9). Seu trabalho consistiu na irradiação de filmes deste polímero sob vácuo em 2537 Å e na análise de infravermelho e RMN dos mesmos, antes e depois da irradiação. As modificações encontradas no polí

mero irradiado, foram: isomerização cis-trans, perda da dupla ligação, formação de grupos ciclopropil e ainda aparecimento de duplas ligações externas (unidades vinil e vinilideno). Os rendimentos quânticos encontrados para os três primeiros processos foram: 0,041, 0,083 e 0,018 respectivamente.

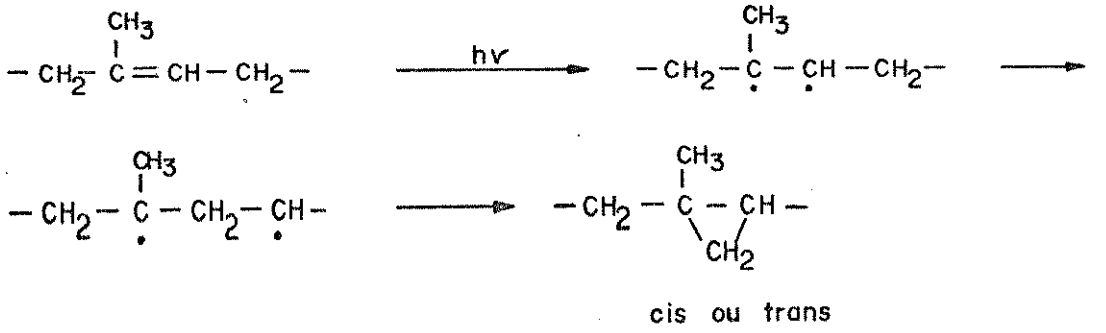
Em um trabalho realizado anteriormente, Golub e Stephens consideram que a foto-isomerização do 1,4 poli-isopreno ocorre através da excitação eletrônica das duplas ligações que, no seu estado triplete, com uma energia de aproximadamente 74 Kcal/mol, podem voltar para o estado fundamental assumindo a configuração cis ou trans (10). Eles supõem, ainda, que alguma energia absorvida pela dupla ligação, pode ser desviada na ruptura da ligação C-C que une duas unidades isoprênicas.



ESQUEMA I

Os radicais (I-IV) podem combinar-se de quatro maneiras diferentes, podem também, ser adicionados as duplas ligações nos mesmos

ou em outras cadeias macromoleculares. A excitação das duplas ligações explica também o aparecimento dos grupos ciclo-propil, isto é, a formação de um birradical, seguido pela migração de hidrogênio 1,2 e fechamento do anel.



ESQUEMA 2

A degradação térmica do cis-PIP, também foi investigada por Golub e Gargiulo, com ajuda da espectroscopia de iv e RMN (11). Neste estudo os autores concluíram que aquecimento e irradiação produzem os mesmos efeitos sobre a sua degradação.

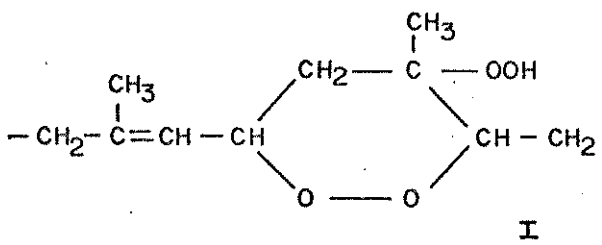
A oxidação da borracha natural, foi estudada por um grupo de pesquisadores, em 1955, com aplicação da espectroscopia de infravermelho. (12). Uma solução 2,5% de BN em tetracloreto de carbono, foi deixada exposta por 55 semanas, a luz do dia, na temperatura do laboratório (25-35^{o}C). A seguir foi medido o espectro de IV desta solução, de filmes obtidos desta solução por evaporação do solvente a vácuo em temperatura ambiente e ainda, de solução do polímero recém-preparada. Através desta experiência, os pesquisadores puderam observar indícios de oxidação na borracha envelhecida, ou seja seus espectros de iv, apresentaram uma elevação nas absorções em 3333 e 1706 cm^{-1}, as quais foram atribuídas aos grupos hidroxilas e carbonilas, como produtos de oxidação. Os

autores verificaram também, uma perda de 19,1% da insaturação da borracha, a qual pode estar associada a certas modificações estruturais como: ciclização, oxidação e reticulação.

Um estudo sobre a foto-oxidação do cis-PIP, também, foi realizado com aplicação da espectroscopia de iv. por Tkáč e Kello (13). As modificações observadas pelos autores no espectro de iv. da borracha oxidada, indicaram a presença de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, além de grupos hidroxílicos.

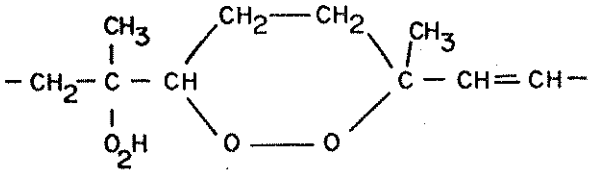
Como eram muitas as dificuldades encontradas, para se trabalhar com polímeros, principalmente, antes do avanço dos métodos analíticos, os estudos realizados para se chegar ao mecanismo da oxidação da borracha foram começados com certos hidrocarbonetos insaturados. Vários autores estudaram alguns hidrocarbonetos tais como: alquenos, cicleños e oligomeros, e os resultados encontrados com esses compostos foram então extrapolados para a borracha (14).

Para exemplificar, Bolland, em 1949 (15), deduziu a estrutura do peroxihidroperóxido cíclico (I) como produto principal da oxidação do esqualeno. Logo depois, muitos autores sugeriram a formação desta estrutura na auto-oxidação da borracha (16).



I

Em 1955, Beviláqua, identificou o levunaldeído como sendo o principal produto da oxidação da borracha natural e propos uma estrutura (II) para explicar a sua formação (17 e 18).

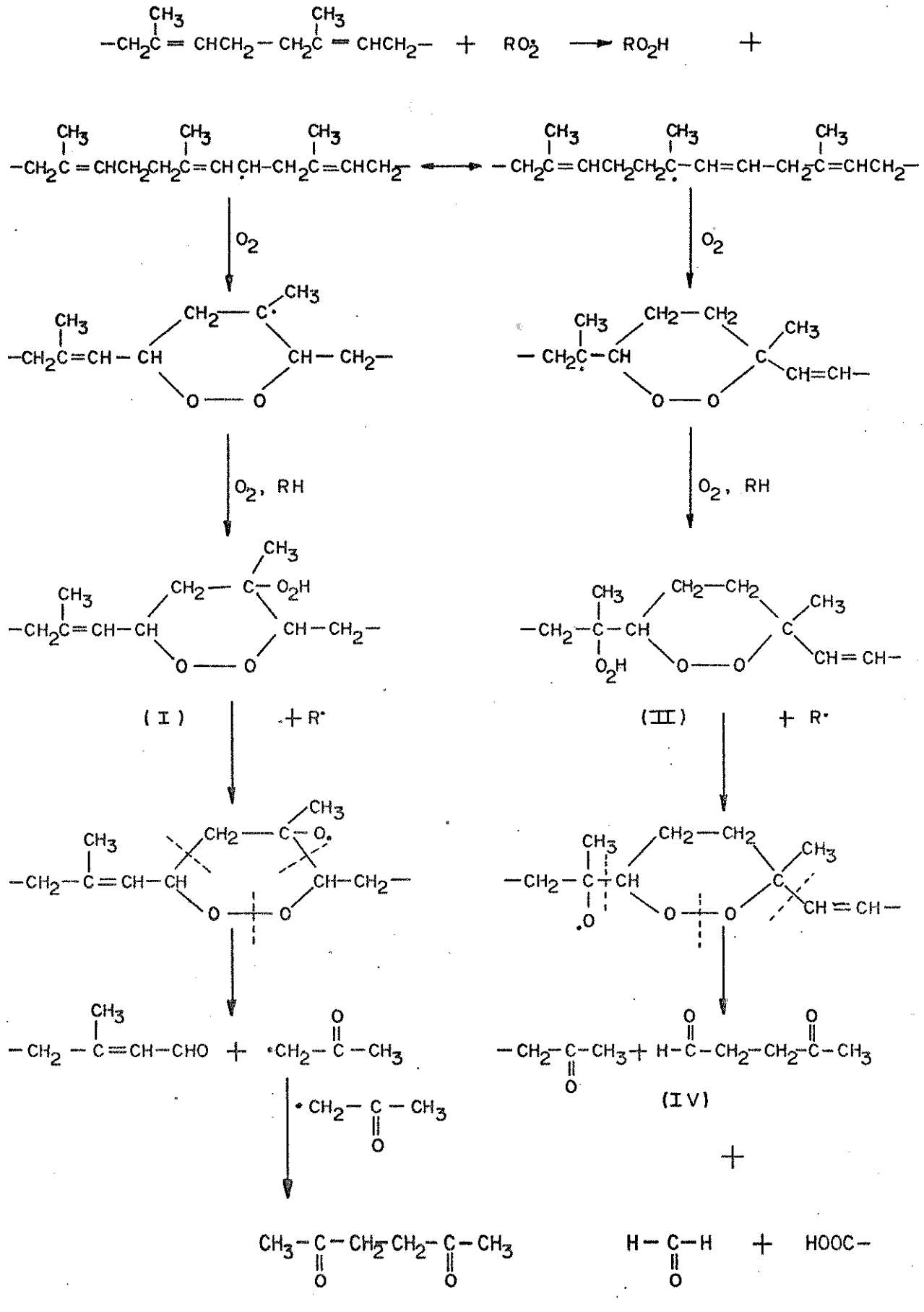


II

De acordo com Morand (14), Beviláqua identificou também como produtos voláteis da oxidação da borracha, os compostos metacroleína e metil vinil cetona.

Empregando RMN de ^{1}H e ^{13}C, Golub e Colabs, estudaram minuciosamente a oxidação térmica do cis-PIP natural e sintético trazendo grandes contribuições para o mecanismo da oxidação do cis-PIP (19). Espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C de ambos cis-PIP oxidados a temperatura de 55-150°C, foram analisados e comparados com espectros do esqualeno e di-hidromirceno oxidados e parcialmente epoxidados. Desta forma, os autores comprovaram a formação de epóxidos, peróxidos, hidroperóxidos e álcoois como produtos da oxidação do cis-PIP. Através dos espectros, foi possível verificar também, perda de dupla ligação e ciclização da borracha, bem como, excluir a possibilidade de isomerização cis-trans com a oxidação. Os autores observaram ainda, que a temperatura não influi sobre o mecanismo da oxidação, mas sim sobre a velocidade desta. Quanto ao mecanismo, acredita-se que no estágio inicial, os radiciais peróxidos ($RO_2\cdot$) são gerados pela decomposição de hidroperóxidos (RO_2H), que são produtos primários da oxidação, e/ou são formados no estágio de propagação da reação, pela adição a um radical poli-isoprenil.

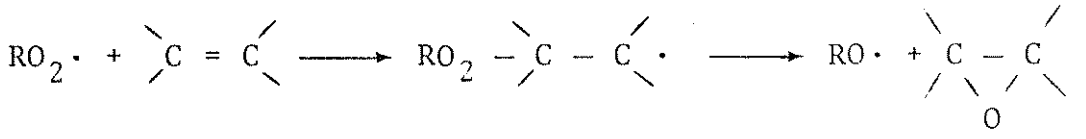
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$



ESQUEMA 3

O mecanismo apresentado pelos autores (esquema 3) para a oxidação do cis-PIP, engloba as estruturas de Bolland (I) e Bevilâqua (II).

A formação de epóxidos durante a oxidação do cis-PIP, conforme sugestão de Barnard e colabs (20), pode ser explicada pe la reação:



Esquema 4

Esta reação leva a incorporação de epóxidos na cadeia polimérica e ainda, a formação de álcoois através da abstração de hidrogênios pelos grupos alcoxílicos.

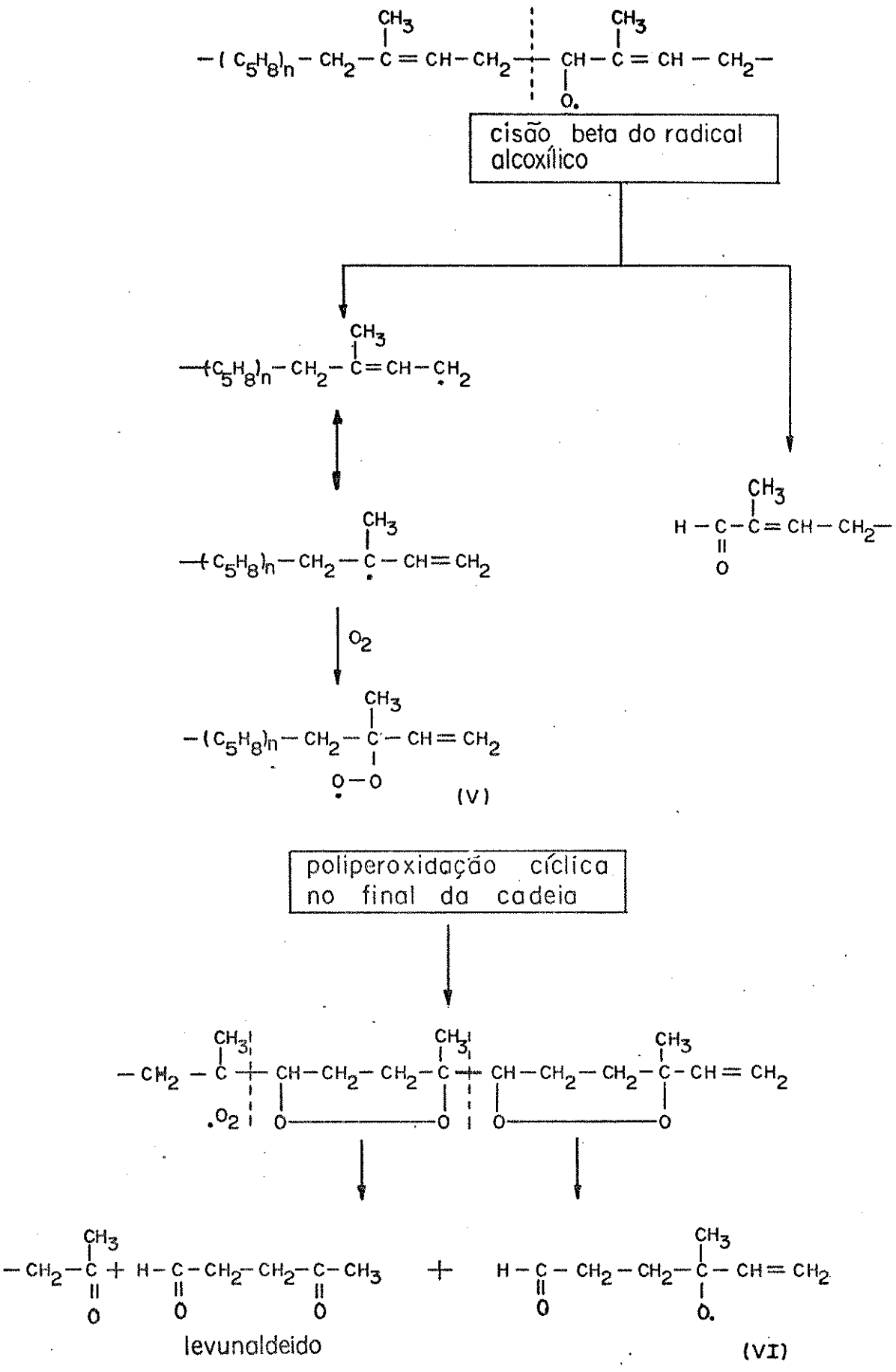
Um trabalho que trouxe também, muitas informações sobre a oxidação da borracha, foi o de Morand (14). Ela detectou por cromatografia gasosa e identificou por espectroscopia de iv., NMR e ainda, por espectrometria de massa, vários produtos voláteis da oxidação térmica do cis-PIP natural e sintético, como resultado da cisão de cadeia. Esses produtos são:

- metacroleína
- metil vinil cetona
- levunaldeído
- 4-hidroxi-2-butanona

ou
- 4-hidroxi-4-metil-5-hexenal
- 4-hidroxi-4-metil-hemiacetal

- 4-metil-4-vinil-butirolactona
- 5-hidroxi-6-metil-6-hepteno-2-ona

Baseada em seus resultados Morand, apresenta um mecanismo para o processo de cisão de cadeia que deve ocorrer durante a oxidação da borracha (esquema 5). Como a autora evidenciou compostos com


cisão beta do radical alcoxílico
O2
(V)
poliperoxidação cíclica no final da cadeia
levunaldeido
(VI)

ESQUEMA 5

sete átomos de carbono, que não tinham sido encontrados anteriormente, ela descarta a possibilidade desses compostos serem formados pela decomposição das estruturas I ou II. Sugere então, duas hipóteses para explicar o mecanismo: quebra da ligação C-C entre as duas unidades monoméricas ou ocorrência de uma cisão beta do radical alcoxílico formado na cadeia principal. Sendo a última hipótese a mais provável. Neste mecanismo, o radical alcoxílico está representado no grupo metileno da posição α do átomo de carbono quaternário, porém, este radical pode ser formado também, no outro grupo metileno.

O cis-PIP, além de sofrer cisão de cadeia quando oxidado termicamente ou com irradiação ultravioleta, pode sofrer também reticulação (21 e 22). Sendo que o processo de cisão de cadeia normalmente predomina sobre a reticulação. A razão entre cisão de cadeia e reticulação, pode ser determinada através da teoria de Charlesby et al (23), conforme a equação:

$$S + \sqrt{S} = p_o/q_o + 1/(q_o \cdot u_1 \cdot t)$$

equação 1

onde:

- S = fração solúvel
- p_o = grau de cisão de cadeias
- q_o = grau de reticulação
- u_1 = nº do peso molecular médio
- t = tempo de irradiação ou aquecimento

O valor de p_o/q_o é obtido pela intersecção do gráfico $S + \sqrt{S}$ x $1/t$. Nestes trabalhos citados (21 e 22), os autores estudaram o efeito da irradiação ultravioleta e do aquecimento, sobre homopolíme-

ros de cis-PIP com diferentes micro-estruturas, e também, sobre copolímeros estireno/isopreno (SIR) de composições variadas. Através dos resultados, concluíram que a relação p_o/q_o depende fortemente da microestrutura e da composição dos polímeros. Os resultados comprovaram também, a predominância do processo de rompimento de cadeias sobre a reticulação nos polímeros estudados.

No início desta introdução, foi argumentado sobre a absorção da borracha natural no UV e sua conseqüente foto-oxidação. Tem-se conhecimento de que hidrocarbonetos acíclicos insaturados, não devem absorver na região do UV, acima de 300 nm. Como explicar então a foto-oxidação da borracha nesta região?

Bateman, em seu estudo sobre a fotólise da BN (8), concluiu que os rompimentos de cadeia que ocorriam na mesma, eram causados pela presença de substâncias foto-ativas (ex. cetonas), atuando como foto-iniciadores.

Em 1972, Morand, num estudo sobre a foto-oxidação de elastômeros, afirma que os elastômeros comerciais podem conter em suas microestruturas, diversos tipos de cromóforos, tais como: hidroperóxidos, carbonilas, seqüências de duplas ligações conjugadas e grupos etilênicos isolados (24). Estes cromóforos podem ser responsáveis pelo início da reação de foto-oxidação, pois são capazes de absorver fótons entre 300 e 400 nm.

A autora atribui também, a foto-oxidação da BN a dois tipos de cromóforos, os quais podem participar do seu processo fotofísico primário. Um desses cromóforos, são algumas seqüências de duplas ligações conjugadas, em que os elétrons π, atingem o primeiro estado excitado singlete e decaem para o seu estado fundamental, por excitação vibracional originando radicais livres. Outro tipo de cromóforo atribuído, sendo talvez o mais provável, são as duplas ligações isoladas. Estas, dentro do seu estado excitado triplete, podem produzir radicais livres na cadeia macromole

cular. Esses radicais livres formados nos elastômeros após a excitação eletrônica de seus cromóforos, podem iniciar uma absorção de oxigênio auto-catalítica. Morand, chegou também a conclusão de que após o início fotofísico, a cinética da foto-oxidação da BN torna-se completamente similar a sua termo-oxidação.

1.4. ANTIOXIDANTES NATURAIS

A presença de certos antioxidantes naturais na BN, foi verificada em 1927, através de um estudo da relação entre a purificação da borracha e sua velocidade de oxidação (25). Neste trabalho, foi demonstrado que a borracha purificada por extração com acetona, oxidava bem mais rapidamente que a borracha original.

Neste mesmo ano, Bruson e seus colabs., isolaram da BN, alguns compostos com atividades antioxidantes (26). Os autores repetiram os experimentos de um grupo de pesquisadores, que já haviam encontrado anteriormente a presença de quebrachitol, d-valina, fitosterol, fitosterol glucosídeo e os ácidos oleico, linoleico e esteáricos. Porém, estas substâncias não apresentaram nenhuma atividade antioxidante. Bruson e colabs. concluíram que o "*extrato cetônico*" poderia conter algum constituinte ainda não estudado. Por separação cuidadosa da parte não saponificável deste extrato, conseguiram então isolar dois compostos com propriedades antioxidantes acentuadas. Cujas fórmulas mínimas determinadas foram: $C_{27}H_{42}O_3$ e $C_{20}H_{30}O$.

No "*extrato aquoso*", encontraram também, compostos cetônicos e fenólicos com poderosa ação antioxidante.

O interesse pelas substâncias presentes na BN continuou nos anos subseqüentes e muitos pesquisadores se dedicaram a estudá-las.

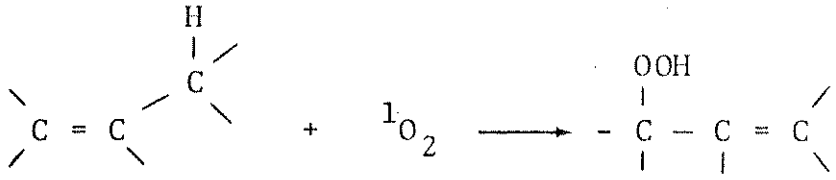
Ng , em 1960, isolou uma série de aminoácidos livres do látex da BN, através de coluna de troca iônica, identificando-os por cromatografia de papel (27). Os aminoácidos encontrados foram: glicina, alanina, iso-leucina, fenilalanina, tirosina, ácido aspártico, ácido glutâmico, lisina, cistina, triptofano e em menores quantidades valina, arginina, prolina e treonina. Esses aminoácidos foram apenas isolados e identificados, ou seja, não foi realizado nem um tipo de estudo com relação a atividade antioxidante dos mesmos.

De acordo com Nadarajah e seus colabs, os antioxidantes que ocorrem naturalmente no látex da BN, são principalmente: fosfolipídeos, aminoácidos, fenóis, tocotrienóis e betaínas (28). Esses antioxidantes são responsáveis pela proteção da borracha, evitando a sua deterioração, especialmente, durante o processo de coagulação e secagem. A maioria destes compostos foram detectados por estes pesquisadores no látex da BN. Encontraram inclusive os compostos α, γ e δ tocotrienóis, na forma livre e esterificada e as betaínas: trigonilina, ergotioneína e hercinina. Conforme afirmação dos autores, as betaínas são compostos muito importantes , pois contribuem com o alto índice de retenção a plasticidade (PRI) da borracha natural.

1.5. REAÇÕES COM OXIGÊNIO SINGLETE

O oxigênio molecular, no seu estado fundamental classificado como um estado triplete ($^3\Sigma_g^-$), pode ser excitado eletronicamente por algum processo físico ou químico, produzindo dois estados excitados singletes, ($^1\Delta_g$, 22,5 Kcal/mol) e ($^1\Sigma_g^+$, 37,5 Kcal/mol). Sendo que, o estado ($^1\Delta_g$, $^1O_2$) é bastante reativo em foto-oxidação sensibilizada (29).

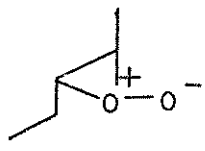
O oxigênio singlete ($^1O_2$) pode reagir com polidienos, produzindo hidroperóxidos alílicos de acordo com o mecanismo "*eno*" (30).



Esquema 6

No entanto, esse mecanismo, tem sido bastante questionado. Outra suposição é que o ataque inicial do $^1O_2$ resulte nos intermediários: dioxetano (VII) ou peróxido (VIII), os quais são transformados em produtos finais da reação (31).

(VII)

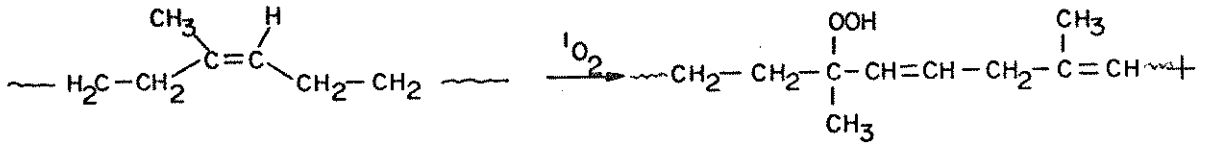


(VIII)

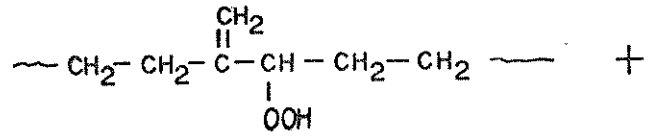
Porém, segundo Golub, já existe um consenso a respeito do processo "*eno*" (32).

A atuação de $^1O_2$, na foto-oxidação de polímeros é limitada à etapa de iniciação e a sua contribuição ao processo de rompimento de cadeia é, apenas, de uma maneira indireta (33).

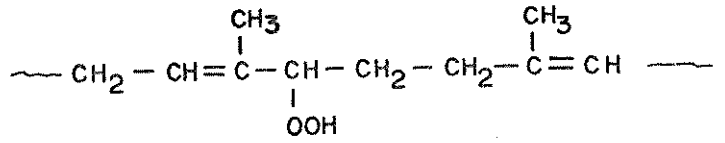
Ng e Guillet, compararam reações do cis-PIP com $^1O_2$, obtido por sensibilização do rosa de bengala e por descarga de micro-ondas (34). Fazendo uma analogia com compostos modelos, os autores consideraram que a adição de $^1O_2$ ao cis-PIP é consistente com o mecanismo tipo "*eno*".



a) maior produto



b) menor produto



c) menor produto

ESQUEMA 7

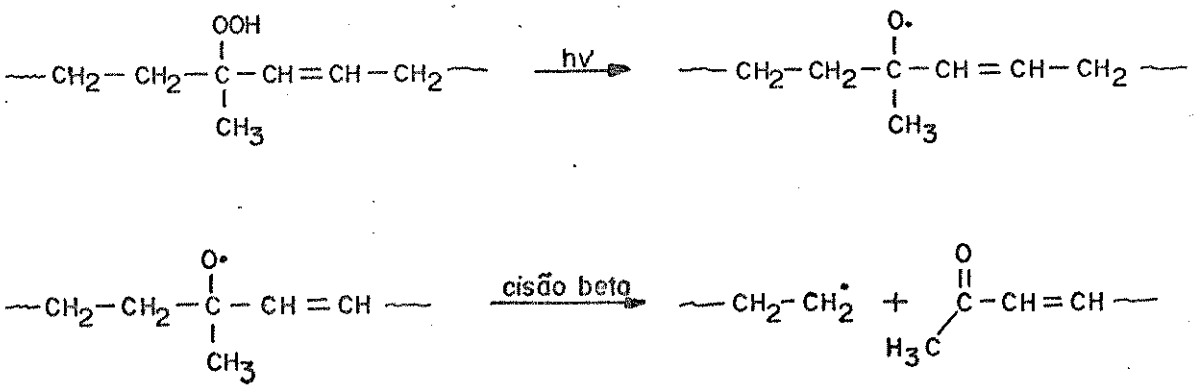
A oxidação do polímero foi acompanhada por espectrofotometria de infravermelho e os produtos da reação com $^1O_2$, apresentaram espectros similares independentemente da maneira como o $^1O_2$ foi gerado. Porém, a formação de hidroperóxido foi bem maior na reação com $^1O_2$, obtido pelo método do corante sensibilizado.

A foto-decomposição do aduto cis-PIP-hidroperóxido, em diferentes condições iniciais (Tab. 1), apresentou altos valores de rendimento quântico, demonstrando que a foto-decomposição é um processo em cadeia. Ao mesmo tempo, a dependência da concentração inicial de ROOH reforça o mecanismo de cadeia radicalar.

Amostra	[ROOH] μM	Temp. °C	Ø ROOH
PIPH 1	1,04	30	3,1 ± 0,1
PIPH 2	2,15	30	5,6 ± 0,2
PIPH 2	2,15	40	5,4 ± 0,2
PIPH 2	2,15	22,3	5,5 ± 0,2
PIPH 3	2,05	12,9	5,1 ± 0,2
PIPH 4	6,01	30	8,4 ± 0,2

Tabela 1 - Rendimento quântico da foto-decomposição do cis-1,4 PIP-hidroperóxido (Ø ROOH) a 313 nm; 0,6% em peso em ciclo-hexano e intensidade da luz incidente de $7,2 \times 10^{-7}$ einstein/min. (tabela 1 da ref. 34).

No processo fotoquímico primário que envolve a fotólise do hidroperóxido, ocorre a formação de radicais ·OH e alcóxido. O rompimento de cadeia através da cisão beta do radical alcóxido deve ocorrer num estágio subseqüente da reação.



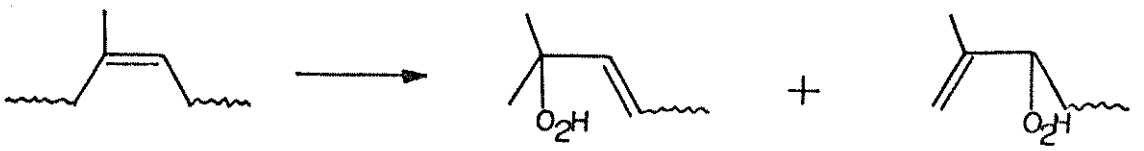
ESQUEMA 8

Os rendimentos quânticos dos rompimentos de cadeias, também, foram determinados pelos autores a partir de medidas viscosimétricas. Os valores encontrados foram relativamente baixos, da ordem de 0,1. Este fato pode ser atribuído à competição entre as reações de cisão beta do radical alcóxido macromolecular e a abstração de hidrogênio.

Golub e colabs., estudaram a foto-oxidação sensibilizada do cis-PIP, juntamente com a do trans-PIP e esqualeno, aplicando espectroscopia de iv, RMN de ^{1}H e ^{13}C (35). No espectro de iv, do cis-PIP foto-oxidado na presença de clorofila como sensibilizador, observaram as seguintes modificações: uma forte absorção referente a hidroperóxido em 3.448 cm^{-1} e uma absorção em 971 cm^{-1} atribuída a (trans-CH=CH-), além da larga absorção em, aproximadamente, 835 cm^{-1}, sugerindo a formação de exo-metilenos. Uma diminuição da banda em 833 cm^{-1} pertencente a (cis -C(CH$_3$) = CH) também foi verificada. É interessante notar que não houve nenhuma modificação no espectro de iv na região de estiramento C=O.

Quanto ao espectro de RMN de ^{1}H do cis-PIP oxidado, ocorreu uma redução nas intensidades de suas ressonâncias originais e o aparecimento de quatro novas ressonâncias: 1,30 ppm - (H_3C-C(-O-)); 2,80 ppm - (=C-CH_2-C=); 4,20 ppm - (-CH-O-) e 5,54 ppm - (-CH=CH-).

Segundo os autores, não foi possível detectar prótons relativos à hidroperóxidos no espectro de RMN do cis-PIP oxidado. Porém, os mesmos foram detectados, nos espectros do trans-PIP e esqualeno oxidados, através de uma ressonância larga em 8 ppm. A partir das áreas relativas das absorbâncias 5,54 e 4,20 ppm, os autores fizeram uma estimativa de 27% de hidroperóxido no cis-PIP oxidado, dividido igualmente entre as formas A e B.



A B

Através dos espectros RMN de ^{13}C, os pesquisadores comprovaram a formação de hidroperóxidos e a redução destes a álcoois com $NaBH_4$.

A reação do $^1\Delta O_2$ produzido por descarga de micro-ondas com filmes de trans-PIP, entre outros polímeros insaturados, foi estudada por Breck e cols. (36). Foram testados, ainda, com o trans-PIP, os compostos quelatos: di-isopropilditiofosfato de níquel, di-etilditiocarbamato de níquel e di-n-butilditiocarbamato de zinco. Através do espectro de ATR/iv (Reflectância Total Atenuada), confirmaram a formação de hidroperóxidos como produtos da reação do trans-PIP com $^1O_2$. Concluíram, também, que a oxidação do polímero ocorre, somente, na superfície, isto porque o $^1O_2$ sofre desativação antes de sua difusão no polímero. Uma outra observação feita pelos autores é a de que os compostos de níquel impedem a formação de peróxidos no trans-PIP pela desativação do $^1\Delta O_2$, presente no polímero.

1.6. SUPRESSÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE

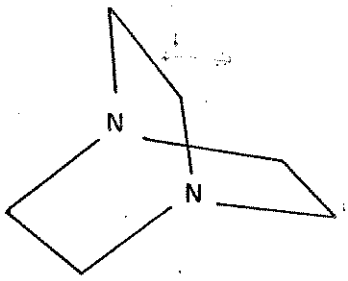
O $^1O_2$ pode ser desativado por processos físicos ou químicos, através de supressores específicos. Na supressão do $^1O_2$, um dos processos abaixo pode ser envolvido (37).

$$^1O_2 + A \longrightarrow AO_2 \qquad (1)$$

$$^1O_2 + Q \longrightarrow {}^3O_2 + Q \qquad (2)$$

$$^1O_2 + {}^3O_2 \longrightarrow {}^3O_2 + {}^3O_2 \qquad (3)$$

Vários compostos orgânicos são conhecidos como ativos supressores de $^1O_2$. Dentre estes compostos o β-caroteno é um dos mais eficientes (38). Este composto suprime o oxigênio singlete fisicamente, sem sofrer alteração, ou seja, sua atuação é por um processo de transferência de energia, e o seu Kq varia entre 1,4 a $30x10^9$ mol^{-1} seg^{-1} (39). As aminas, também, agem como eficientes supressores de $^1O_2$ (40). Esta eficiência foi descoberta por Quannês e Wilson ao observarem que o 1,4 diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO), tinha grande poder inibidor sobre reações de oxigênio singlete em solução e em fase gasosa.



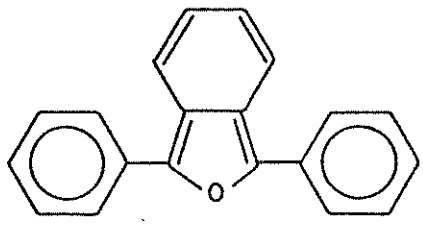
(DABCO)

O DABCO, apesar de ser um moderado supressor de $^1O_2$, sendo 1000 vezes menos eficiente que o β-caroteno, possui grande aplicação para diagnosticar a participação ou não do $^1O_2$ em reações de oxigenação (41). O DABCO, também, tem a vantagem de não absorver luz acima de 300 nm.

A eficiência do DABCO, também, já foi comprovada em polímeros. Ou seja, sua capacidade de supressão de $^1O_2$, foi observada durante a irradiação de filmes de acetato de celulose em presença de rosa de bengala e de 9,10-dimetilantraceno (DMA) (42).

Um outro composto, também, bastante efetivo como supressor de $^1O_2$, é o 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF). Este composto apresenta uma alta constante de velocidade de supressão ($8x10^8$ mol^{-1} seg^{-1}) e reage quimicamente com o $^1O_2$ (43). Porém, um efei-

to de sensibilizador exercido pelo DPBF, foi verificado por alguns pesquisadores, na degradação foto-oxidativa do cis-1,4 polibutadieno (44 e 45).



(DPBF)

1.7. VISCOSIMETRIA

A viscosimetria é uma ferramenta muito importante no estudo de polímeros. A partir de dados viscosimétricos pode se extrair informações muito úteis a respeito de um dado polímero, tais como: determinação do peso molecular (PM) e a relação entre rompimento de cadeias e reticulação no caso de fotodegradação.

Em soluções poliméricas diluídas, normalmente contendo não mais do que 1g de polímero por 100 ml de solução (46), vários resultados viscosimétricos podem ser obtidos.

Viscosidade relativa (η_r)

É a razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente puro.

$$\eta_r = \frac{\eta_{sol}}{\eta_{solv}} \qquad \text{equação 2}$$

Na determinação da viscosidade relativa, o tempo de escoamento

da solução e do solvente, devem ser medidos no mesmo viscosímetro, levando em consideração que a densidade da solução diluída e do solvente puro sejam aproximadamente as mesmas ($d=d_o$).

Então:

$$\eta_r = \frac{t}{t_o} \qquad \text{equação 3}$$

Viscosidade específica (η_{sp})

É o aumento da viscosidade (devido a presença de um polímero) dividido pela viscosidade do solvente puro.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_{solv}}{\eta_{solv}} = \eta_r - 1 \qquad \text{equação 4}$$

Viscosidade reduzida (η_{red})

É a razão entre a viscosidade específica e a concentração.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \qquad \text{equação 5}$$

Viscosidade Intrínseca ($[\eta]$)

A viscosidade reduzida se relaciona com a concentração, através da equação da reta.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a_1 + a_2 c \qquad \text{equação 6}$$

Onde a intersecção da reta com a ordenada (a_1) é chamada viscosidade intrínseca (figura 1.2).

Obviamente

$$a_1 = \left(\lim \frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0} \qquad \text{equação 7}$$

$$[\eta] = \left(\lim \frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0} \qquad \text{equação 8}$$

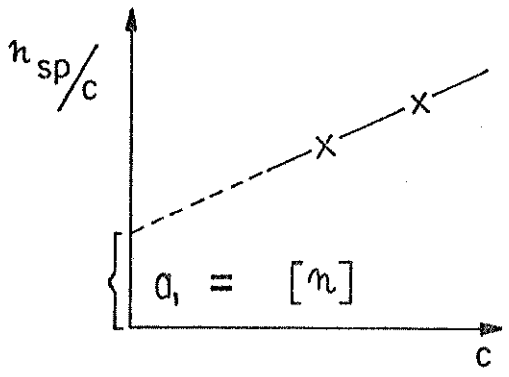


Figura 1.2 - Dependência da viscosidade reduzida de uma solução polimérica diluída numa determinada concentração (ref. 46).

Considerando que a viscosidade relativa e a viscosidade específica são adimensionais, de acordo com a equação 8, a viscosidade intrínseca tem dimensão de concentração, ml/g ou dl/g.

A viscosidade intrínseca [η], está relacionada diretamente com o PM, através da conhecida equação de Mark-Houwink (46).

$$[\eta] = K\, M^a \qquad \text{equação 9}$$

onde K e a são constantes empíricas para um par polímero/solvente, numa temperatura específica.

Segundo Geuskens, durante a fotodegradação de polímeros, podem ocorrer dois tipos de reações, as quais podem modificar as propriedades mecânicas da amostra. Estas reações são: rompimento de cadeias e reticulação (47). Rompimentos de cadeias podem ser originados como uma conseqüência de processos fotoquími-

cos primários ou secundários ou subseqüentes reações térmicas, resultando num decréscimo do peso molecular médio.

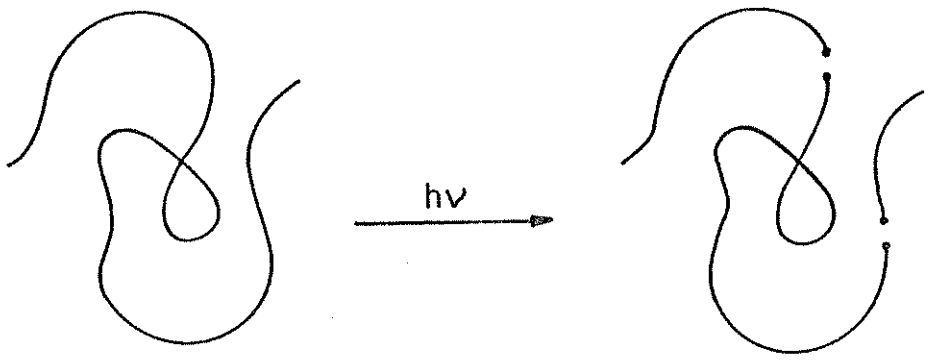


Figura 1.3 - Rompimento de cadeia.

Ainda conforme Geuskens, o número de rompimentos por cadeia, N, produzido por uma certa dose de irradiação, pode ser determinado através da medida do peso molecular média inicial (M_n^o) e do peso molecular médio após a irradiação por tempo t (M_n).

$$N = \frac{M_n^o}{M_n} - 1 \qquad \text{equação 10}$$

Se a radiação for absorvida igualmente em qualquer uma das unidades monoméricas da cadeia, a cisão da cadeia principal ocorrerá de forma aleatória. Uma distribuição do PM, inicialmente aleatória, permanecerá aleatória após as quebras. Então, a rélação entre viscosidade média e o PM médio, não será modificada. Desta forma N pode ser determinado pela equação.

$$N = \frac{M_v^o}{M_v} - 1 \qquad \text{equação 11}$$

Onde M_v^o e M_v são respectivamente, o PM médio medido por viscosi-

metria, antes e depois da irradiação. Além disso, se

$$[\eta] = K M_v^a \qquad \text{equação 9}$$

então

$$N = \frac{[\eta]_o}{[\eta]} - 1 \qquad \text{equação 12}$$

onde $[\eta]_o$ e $[\eta]$ são, respectivamente, as viscosidades intrínsecas antes e depois da irradiação.

Rendimento quântico de cisão da cadeia principal, $\emptyset$ cs, pode ser determinado a partir da equação

$$\emptyset \text{ cs} = \frac{N}{\frac{o}{M_n} \cdot r} \qquad \text{equação 13}$$

Sendo r a energia em Einstein por grama do polímero.

1.8. OBJETIVOS DO TRABALHO

Existe uma grande quantidade de trabalhos sobre a oxidação do cis-PIP que tenta elucidar os diferentes estágios de sua degradação. No entanto, há ainda, uma controvérsia na literatura a respeito dos produtos formados na sua reação de oxidação.

A ação da luz ultravioleta na borracha natural é conhecida desde o início do século. Apesar disso, existe pouco estudo sobre a sua foto-oxidação e a maioria dos trabalhos se refere à sua termo-oxidação. Porém, têm-se evidências de que após o processo inicial, as oxidações térmica e fotoquímica apresentam o mesmo comportamento.

Diante desses argumentos, decidiu-se estudar a foto-oxidação do cis-PIP, na região do espectro solar, visando esclarecer alguns aspectos do seu mecanismo de foto-oxidação. E, ao mesmo tempo, fazer um estudo comparativo entre o cis-PIP natural e sintético, com o objetivo de analisar o comportamento fotoquímico desses polímeros com relação à estabilidade.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os solventes utilizados foram com grau de pureza comercial, previamente secos e destilados. Sendo: clorofórmio, metanol e tolueno.

Utilizou-se cis-poli-isopreno sintético EGA-CHEMIE e cis-poli-isopreno natural extraído da "*Hevea Brasiliensis*" (Seringueira).

Como suporte para os filmes de cis-PIP, foi utilizado polietileno de alta densidade (HDPE) bi-orientado, (34-43% T à 366 nm), com espessura média de 17 μ, fornecido pela ELETROCLORO.

Para a obtenção dos espectros de RMN de ^{1}H e de ^{13}C utilizou-se clorofórmio deuterado Merck como solvente e tetrametilsilano Merck como referência interna padrão.

Outros reagentes utilizados: 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO) - Aldrich, 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF). Aldrich e Lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar de acordo com a ref. (48).

2.2. EQUIPAMENTOS

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro JASCO modelo A-202, utilizando como referência um filme de poliestireno.

Os espectros UV/visível foram obtidos em um espectrofo-

tômetro de duplo feixe Zeiss DMR-21.

Para as medidas de absorção de luz na região do ultravioleta (λ=366 nm), usou-se um espectrofotômetro mono feixe Micronal modelo B-280.

Os espectros de RMN de ^{1}H foram obtidos nos espectrômetros Varian modelos T-60 e XL-100. Sendo que no T-60 só foram feitas as medidas prévias destes espectros.

Os espectros de ^{13}C foram registrados em um espectrômetro Varian Asssociates modelo XL-100 operando em 25,2 MHz, acoplado a um computador Varian 620-L que opera com transformador de Fourier.

A fonte de luz utilizada para as irradiações, foi uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, Phillips HPK-125W, envolta em uma camisa de vidro pyrex, com circulação de água para refrigeração. Seu espectro de emissão está representado na figura (2.1). Para medir o espectro de emissão da lâmpada utilizou-se um

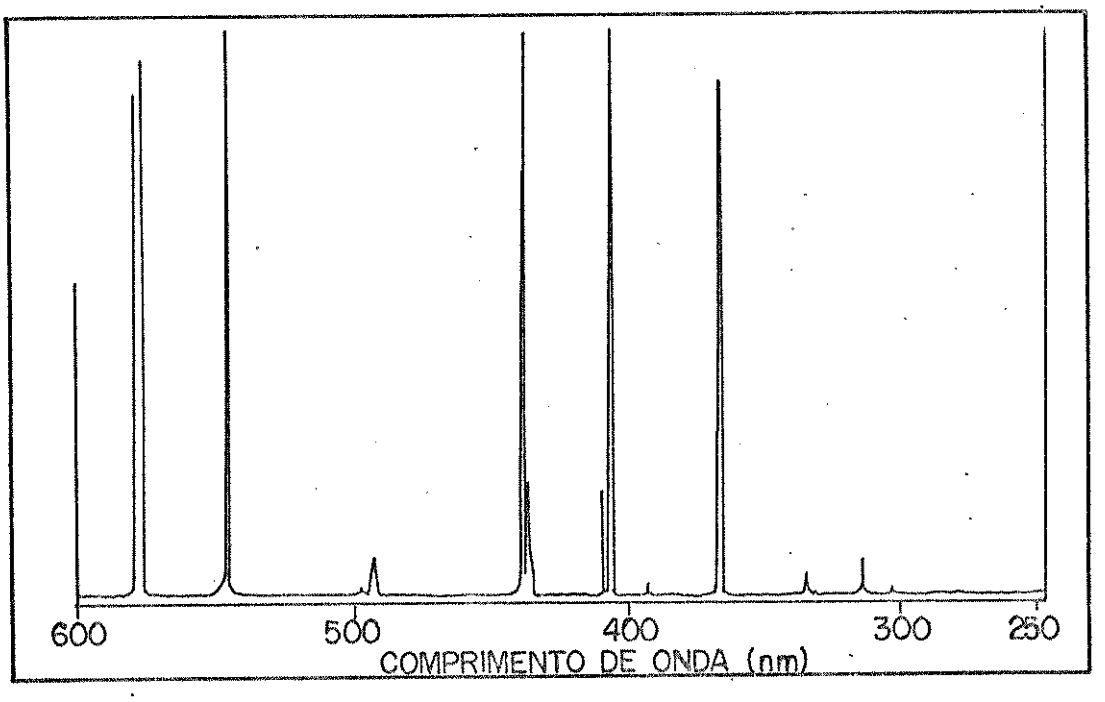


Figura 2.1 - Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPK-125W.

monocromador Jarrel Ash modelo 82-020 e uma fotomultiplicadora SSR - Instuments modelo 1140B, acoplada a um fotômetro Princeton Applyed Research modelo 1140A, conectado a um registrador Hewllet -Packard modelo 7100BM.

Para medir a intensidade de luz emitida pela lâmpada utilizou-se um fotômetro Black-Ray-Ultraviolet Meter modelo J-221 contendo um sensor, com sensibilidade no comprimento de onda de 366 nm.

Para controlar a distância da fonte de luz à amostra foi usado um banco óptico construído pela Funbec, sendo fixado no mesmo um carrossel apropriado, onde coloca-se vários filmes de amostra de uma só vez. Este carrossel é movimentado continuamente por um motor, permitindo que as amostras sejam irradiadas nas mesmas condições.

2.3. PURIFICAÇÃO DO CIS-PIP SINTÉTICO

Dissolve-se o cis-PIP em clorofórmio destilado na proporção de 4,30 g/100 ml, com agitação durante 24 horas e proteção da luz. Após a dissolução, faz-se a coagulação do polímero, adicionando-se esta solução polimérica sobre metanol, cuja quantidade deve ser cerca de 5 a 6 vezes a de clorofórmio. Lava-se o precipitado com mais uma porção de metanol e seca-se à vácuo durante 4 horas, sempre com proteção da luz. Este processo é repetido por três vezes. O polímero puro é guardado sob argônio, (no escuro) , em um refrigerador à $-10^{o}C$ até o instante de ser usado.

2.4. PURIFICAÇÃO DO CIS-PIP NATURAL (SERINGUEIRA)

Como a borracha natural passa por um processo de trata-

mento através de "*defumação*", o qual é indispensável para a sua preservação, a sua purificação torna-se um pouco mais trabalhosa.

Retira-se toda a camada superficial da borracha originada do tratamento para preservação. Dissolve-se a mesma em clorofórmio destilado na proporção de 1g/100 ml, com agitação durante 24 horas e proteção da luz. Filtra-se a solução à vácuo para remover as impurezas sólidas em suspensão. Faz-se a coagulação com metanol, da mesma forma procedida com o cis-PIP sintético. O precipitado também é lavado com uma porção de metanol e secado à vácuo durante 4 horas com proteção da luz. Repete-se este procedimento por três ou mais vezes (até ser removido toda a impureza). Após a purificação o polímero também é guardado até o instante de ser utilizado, nas condições já especificadas.

2.5. PREPARAÇÃO DE FILMES

Considerações Gerais

Uma parte deste trabalho, foi realizada utilizando-se filmes de cis-poli-isopreno preparados conforme técnica desenvolvida por De Paoli (49). Porém, o cis-poli-isopreno apresenta certas propriedades que diferem muito das propriedades do polibutadieno, principalmente quanto ao seu comportamento após a irradiação. Devido a esse fato, muitas dificuldades foram encontradas para trabalhar com filmes de cis-PIP, isto porque o filme se rompia facilmente durante as irradiações.

Várias tentativas foram feitas no sentido de melhorar as condições para trabalhar com filmes de cis-PIP. Depois de muitos esforços, conseguiu-se uma técnica que veio favorecer muito o andamento deste trabalho. Ou seja, a preparação de filme de cis-PIP sobre um filme de HDPE atuando como suporte. Utilizando, en-

tão, filmes obtidos desta forma, foi possível concluir a parte restante do trabalho.

2.5.1. Filmes de cis-PIP

Dissolve-se o cis-PIP puro, (sintético ou natural) em tolueno destilado, na proporção de 21,5 mg/ml, com agitação durante 24 horas e proteção da luz. Adiciona-se uma alíquota de 9ml desta solução sobre uma placa de Teflon de 5x5 cm, espalhando-se uniformemente. Esta quantidade de solução é adicionada em 3 etapas, colocando-se 3 ml de cada vez, e, entre uma adição e outra, deixa-se evaporar o solvente durante 2 horas no escuro. Após a última alíquota, deixa-se evaporar o solvente por 12 horas, também no escuro. O filme isento de solvente é retirado com auxílio de uma pinça e colocado firmemente sobre uma moldura metálica apropriada de 3 cm de diâmetro. O filme obtido é de aproximadamente 170 μ de espessura.

2.5.2. Filmes de cis-PIP sobre HDPE

Coloca-se um filme de polietileno de alta densidade (HDPE), bi-orientado, com 34 a 43% T em 366 nm e espessura média de 17 μ, sobre uma moldura metálica apropriada, de 3 cm de diâmetro. Sobre este filme, adiciona-se, então, a solução polimérica (obtida conforme descrição acima), em quantidades que podem variar de acordo com a espessura do filme que se deseja obter. Deixa-se evaporar o solvente, também, por 12 horas no escuro. Após a evaporação do solvente, o filme do cis-PIP está pronto para ser estudado.

2.6. MEDIDAS CINÉTICAS

Para a realização destas medidas, coloca-se o filme de polímero num carrossel, o qual é preso a um cavaleiro fixado em um banco óptico (figura 2.2), e determina-se a distância do filme até a fonte de luz. Irradia-se o filme em presença de ar (atmosfera ambiental), em intervalos regulares de tempo. Após cada intervalo de irradiação mede-se o espectro de transmitância no iv. e a absorbância no comprimento de onda da luz irradiada. Durante o manuseio do filme para a medição de espectro e absorbância, o filme é protegido da luz ambiente. Para a estabilização da fonte de luz liga-se a mesma durante 15 minutos antes de começar a irradiação. A intensidade da fonte de luz também é controlada, fixando-se rigorosamente a distância entre o filme e a lâmpada.

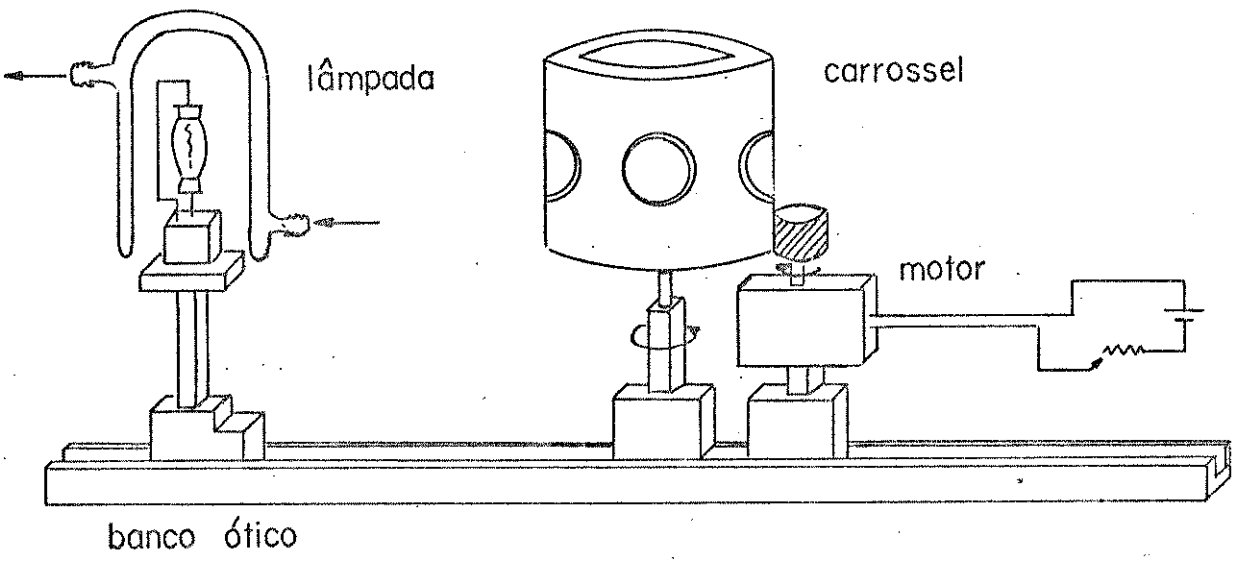


Figura 2.2 - Sistema utilizado para as irradiações.

Nas medidas cinéticas realizadas com filmes de cis-PIP suportados sobre filmes de HDPE, o conjunto desses filmes foi co-

locado para irradiar, de forma que a fonte de irradiação incidisse diretamente sobre o filme a ser estudado. Para a medida dos espectros de iv. no acompanhamento das reações, utilizou-se um filme de HDPE como referência, o qual também foi irradiado nas mesmas condições.

2.6.1. Acompanhamento cinético da foto-oxidação

Efetuou-se medidas cinéticas com filmes de cis-PIP Sintético; sem purificar e purificado por três vezes. Da mesma forma, comparou-se filmes de cis-PIP sintético e natural, ambos com o mesmo grau de purificação (três purificações). Realizou-se também cinéticas com filmes de BN com diferentes graus de purificação. Ou seja, os filmes foram originados de soluções de borracha natural, cujas amostras sofreram: uma, duas e três etapas de purificação.

2.6.2. Cinéticas com filmes de BN contendo aditivos

Fez-se um estudo cinético com filmes de BN contendo diferentes concentrações de DABCO, e, de DPBF. Preparou-se estes filmes com soluções de borracha natural em tolueno, com 0,0; 1,0; 5,0 e 10,0% em peso, dos respectivos compostos. Esses aditivos foram colocados para dissolver junto com o polímero.

Também, acompanhou-se cinéticas de filmes de BN com diversas concentrações de lignina (0,0; 1,0; 5,0 e 10,0%) em peso. Extraiu-se a lignina de bagaço de cana-de-açúcar (LB) pelo método do ácido sulfúrico (48), pulverizou-se a mesma adicionando-a nas devidas concentrações sobre solução de BN em tolueno. Como a LB não é solúvel em tolueno, deixou-se a mistura em agitação durante 12 horas, obtendo-se uma dispersão homogênea da lignina na solução. Preparou-se filmes com estas soluções conforme técnica já descrita.

Obs.: Todas as medidas cinéticas foram realizadas no mínimo duas vezes.

2.7. REAÇÃO DE UM FILME OXIDADO COM NaOH

Imerge-se um filme oxidado em uma solução de NaOH 5% em metanol, deixando-o por três horas. Tira-se o filme da solução reacional e lava-se várias vezes com metanol. Evapora-se o solvente e observa-se a reação pela modificação no espectro de iv.

2.8. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO

A concentração de peróxido pode ser encontrada por uma adaptação dos métodos de Mair, Graupner e Uri (50).

Pesa-se cerca de 5,0 a 10,0 mg do filme do polímero oxidado. Refluxa-se durante uma hora, com 2,0 ml de Iodeto de Sódio em álcool isopropílico (200 g/l) e com 7,0 ml de ácido acético/álcool isopropílico 1:10 em volume). Esfria-se a solução e dilui-se com H_2O destilada até 10,0 ml. Paralelamente, faz-se um refluxo com os reagentes (branco). Determina-se a absorbância desta solução em λ=360 nm. A concentração de peróxido é obtida através da relação A=Ebc.

2.9. MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS COM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO

Para efetuar essas medidas utiliza-se um viscosímetro de Ostwald modificado (figura 2.3), o qual já é próprio para irradiações de soluções poliméricas. Coloca-se o viscosímetro con-

tendo a solução de polímero em um banho termostatizado à 30,0 ± 0,5°C, deixa-se durante 30 minutos para a solução atingir o equilíbrio. Após o equilíbrio, faz-se a leitura do tempo de escoamento da solução, quando a mesma escoa pela região marcada no capilar do viscosímetro. Este tempo é acompanhado com o auxílio de um cronômetro. Faz-se no mínimo três leituras para cada solução e obtém-se uma média. Da mesma forma, determina-se o tempo de escoamento do solvente utilizado.

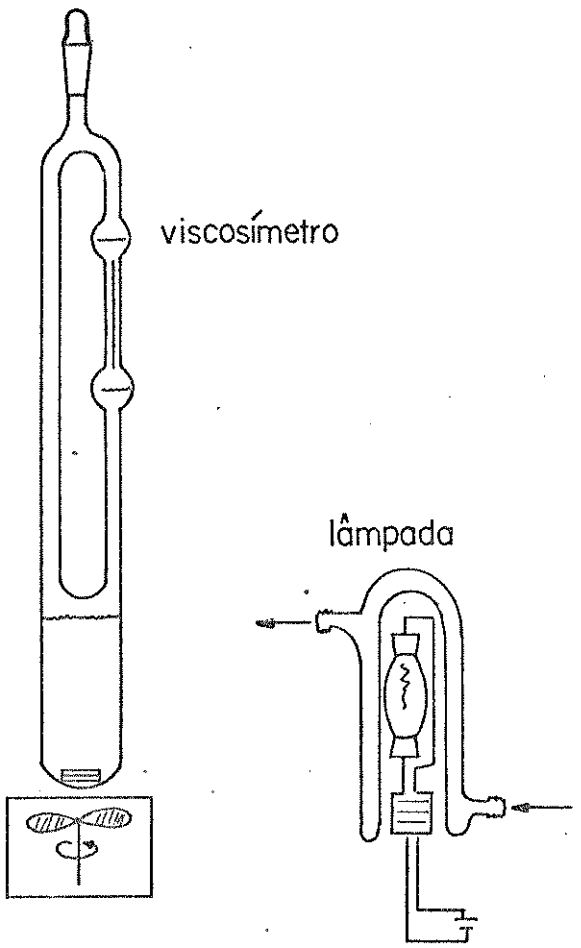


Figura 2.3 - Viscosímetro de Ostwald modificado utilizado para as irradiações.

Fez-se estas medidas com soluções de cis-PIP sintético e natural em tolueno, com diferentes tempos de irradiação. Ou se-

ja, trabalhou-se com soluções: sem irradiação, irradiadas por uma, duas e três horas. As soluções foram irradiadas no interior do viscosímetro, com agitação constante durante a irradiação. A distância fixa entre as amostras e a fonte de irradiação foi de 10 cm. As concentrações das soluções estudadas foram: 0,664; 0,443; 0,332; 0,265 e 0,221 g/100 ml, de acordo com as respectivas diluições, realizadas no próprio viscosímetro. Durante estas diluições, as soluções foram homogeneizadas por agitação durante quinze minutos, no escuro. O tempo de escoamento do tolueno puro também foi determinado.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CIS-PIP SINTÉTICO E NATURAL (AMBOS PURIFICADOS)

Antes de dar início ao estudo cinético destes polímeros, fez-se a caracterização dos mesmos através de técnicas espectrofotométricas e espectrométricas. Uma das técnicas aplicadas foi a espectrofotometria de infravermelho que é de grande importância na análise de elastômeros e outros polímeros. Mediu-se espectros de transmitância na região do infravermelho de filmes de cis-PIP sintético e BN, de aproximadamente 100 microns de espessura. As figuras (3.1a e 3.1b) retratam estes espectros e as absorções mais importantes com suas possíveis atribuições estão listadas na tabela (3.1).

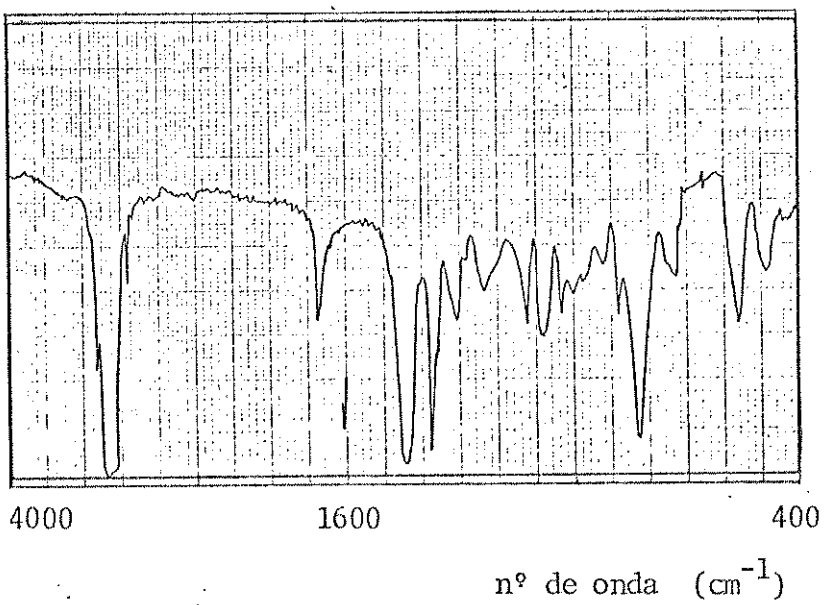


Fig. 3.1a - Espectro de iv. do cis-PIP sintético.

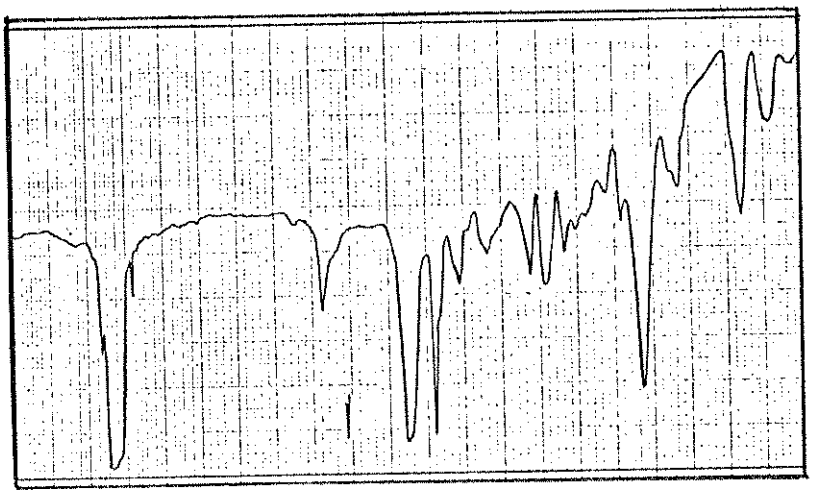


Fig. 3.1b - Espectro de iv. da BN

Bandas observadas (cm^{-1})		Atribuições
3020	m	ν C-H (CHR)
2900	F,ℓ	ν C-H simétrico
2690	f	
1735	ff	(?) ν C=O[a]
1660	m	ν C=C $R_1HC=CHR_2$ cis
1440	F,ℓ	δ C-H no plano
1370	F	δ C-H $-CH_3$
1300	f	
1230	f,ℓ	
1115	m	
1075	m	
1020	f	
870	f	
820	F,ℓ	
725	f	δ C-H fora do plano cis RCH=CHR'
553	F,ℓ	
477	f	

Tabela 3.1 - Bandas observadas nos espectros de iv. do cis-PIP sintético e da borracha natural atribuída de acordo com a ref. (51) F=forte, f=fraco, m=médio, ℓ=largo.
a. banda observada somente no espectro da BN.

Como a espectrometria de RMN de ^1H é uma técnica muito

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

valiosa no estudo de estruturas químicas em geral, foi também empregada na caracterização dos polímeros. Os espectros de RMN de ^1H do cis-PIP sintético e da BN estão representados nas figuras (3.2a e 3.2b), a tabela (3.2) fornece os dados referentes a estes espectros.

δ(ppm)	Atribuições
5,14 ℓ (1H)	$-\overset{|}{C} = \overset{H}{\overset{|}{C}}-$
2,05 d (4H)	$-CH_2-$
1,69 s (3H)	$-CH_3$
1,62 o	$-CH_3$ [a]

Tabela 3.2 - Dados referentes aos espectros de RMN de ^1H do cis-PIP natural e sintético em solução de $CDCl_3$.

ℓ = sinal largo; d = dublete; s = singlete; o = ombro.

a. pequeno ombro que aparece no espectro do cis-PIP sintético indicando pequena quantidade do isômero trans.

Pela relação entre as áreas dos sinais dos prótons metílicos no espectro de RMN de ^1H expandido do cis-PIP sintético (Fig. 3.3), pode se observar melhor, bem como calcular a porcentagem do isômero trans contida no polímero.

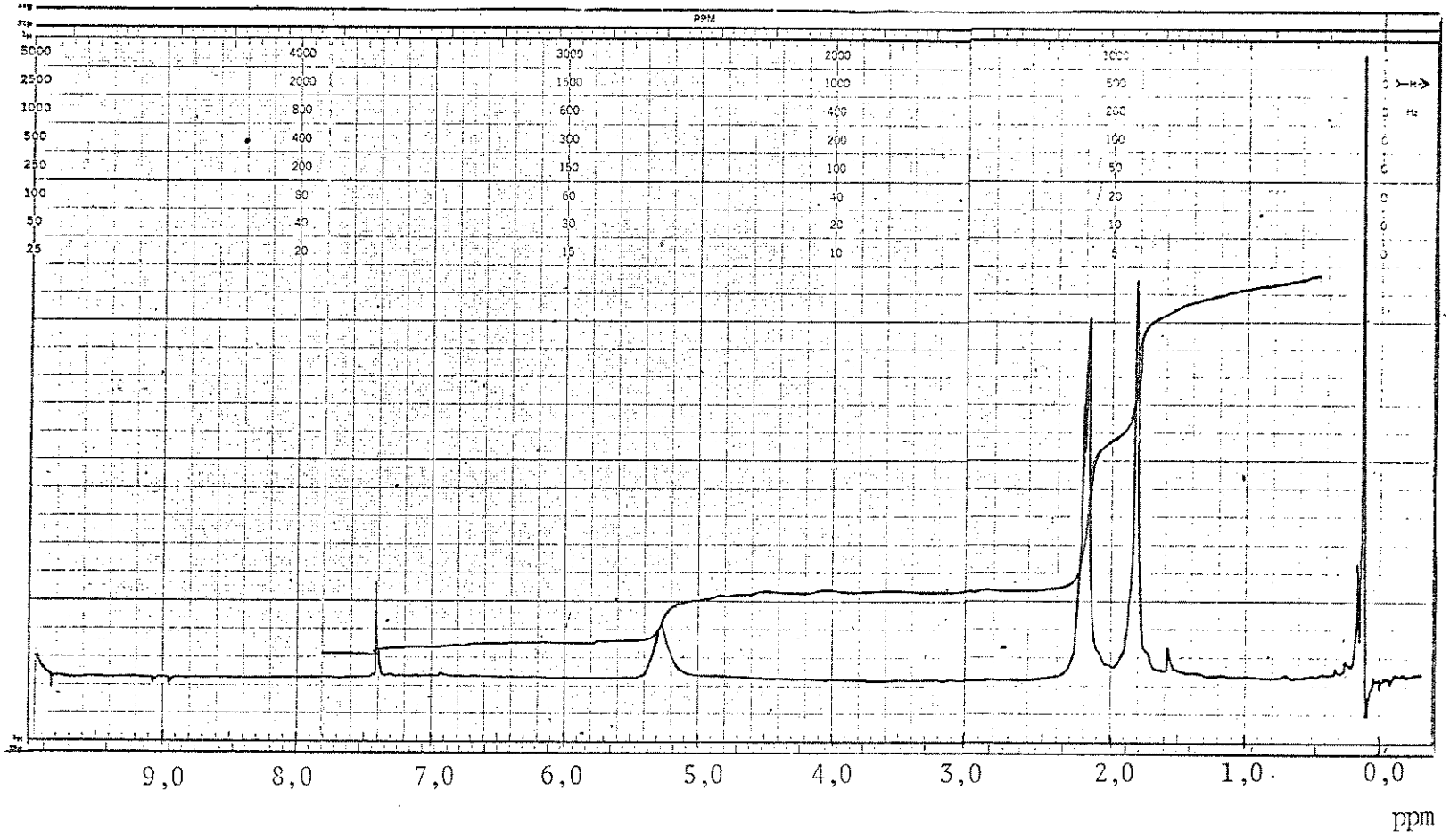


Figura 3.2a - Espectro de RMN de ^{1}H em solução de $CDCl_3$ do cis-PIP sintético.

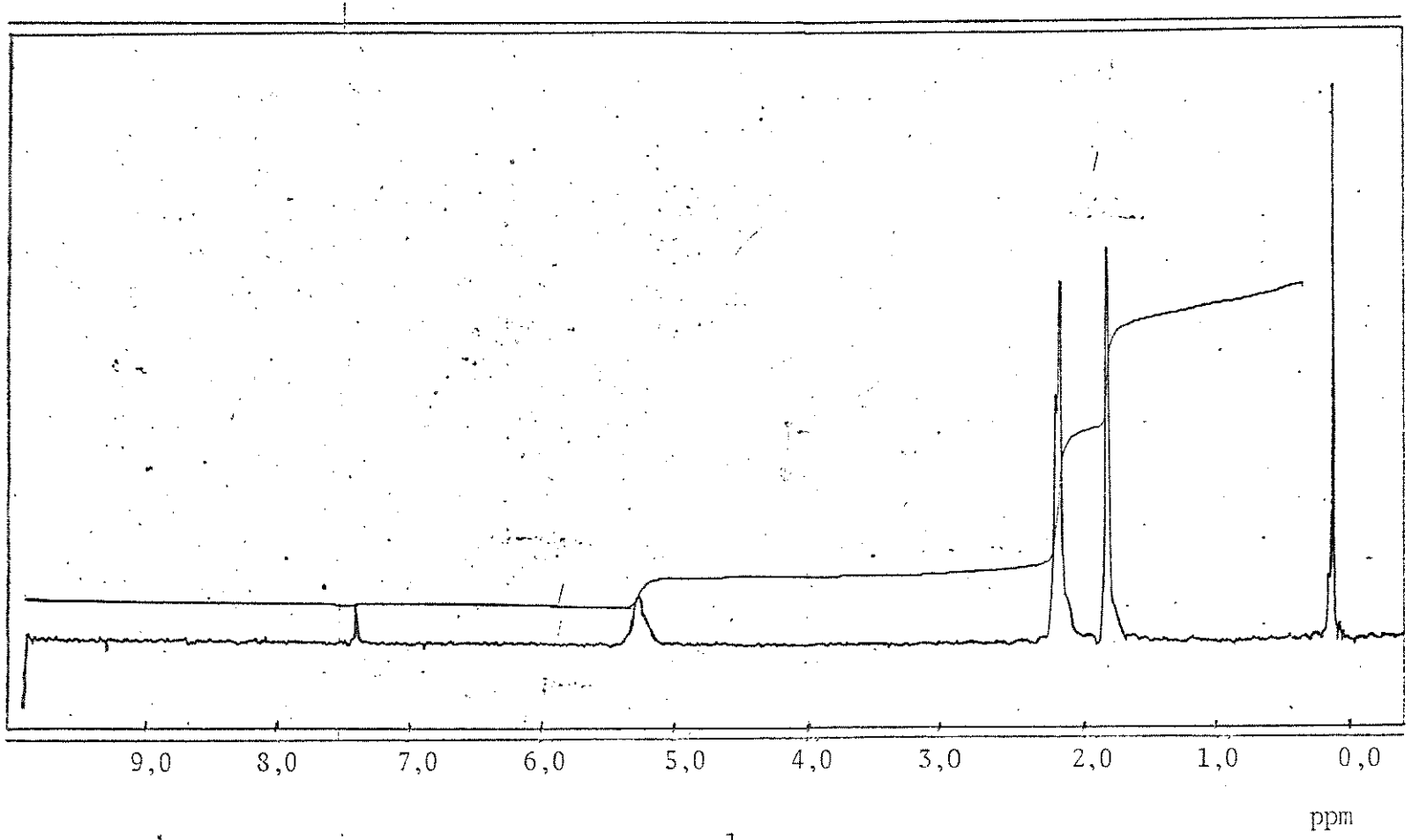


Figura 3.2b - Espectro de RMN de ^{1}H em solução de $CDCl_3$ da BN.

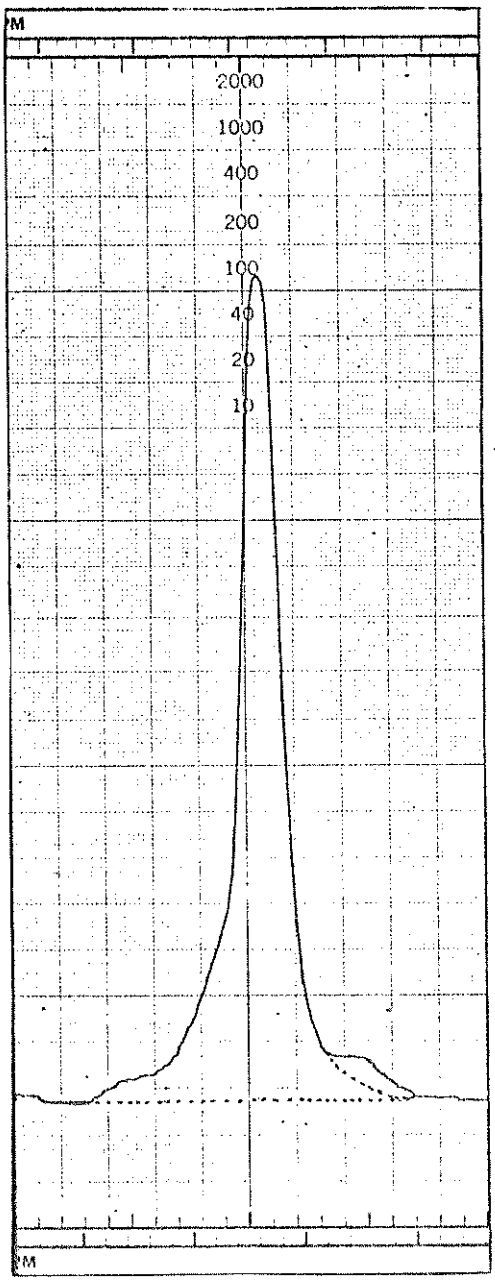


Figura 3.3 - Parte do Espectro RMN de ^{1}H expandido do cis-PIP sintético.

Pelos cálculos realizados a área tracejada corresponde a 3,3% de unidades 1,4-trans.

Espectros de absorção na região do ultravioleta dos polímeros em questão, também contribuíram com este estudo. O espectro de UV da BN e do cis-PIP sintético são praticamente idênticos, ambos apresentam uma larga e intensa absorção na faixa de 200 a 230 nm (Fig. 3.4). Esta absorção é causada pela transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos elétrons π entre os estados fundamental e excitado (24).

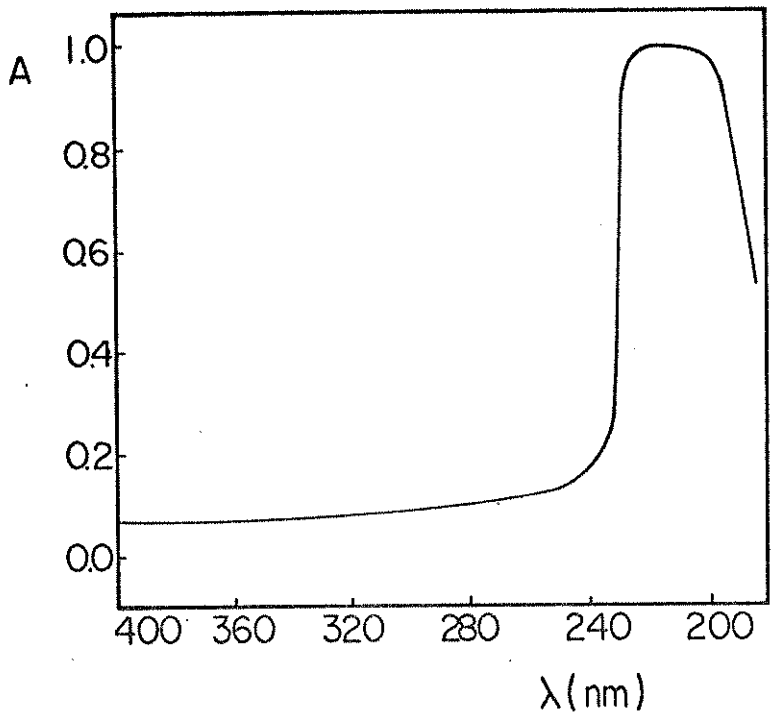
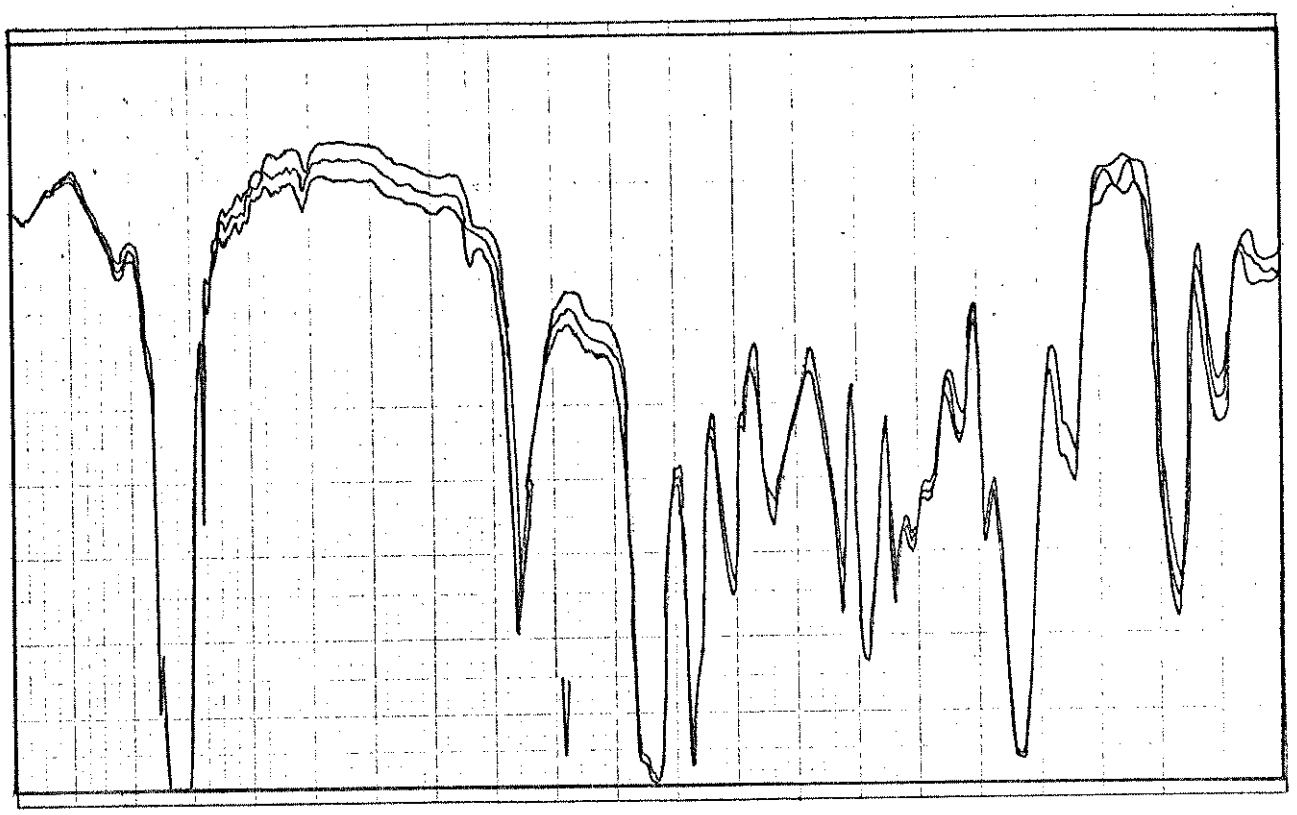


Fig. 3.4 - Espectro de UV de um filme de BN.

3.2. CINÉTICA DA FOTO-OXIDAÇÃO

3.2.1. Cis-PIP sintético e natural

A seguir estão relacionados os resultados das medidas cinéticas da foto-oxidação do cis-PIP sintético puro e sem purificação, e ainda, do cis-PIP natural puro. A seqüência de espectros de iv (figura 3.5), mostra o desenvolvimento da foto-oxidação do cis-PIP sintético puro. Através desses espectros é possível observar que a irradiação ultravioleta provoca certas modificações no polímero. Durante as primeiras horas de irradiação, surgem no espectro de iv três novas absorções, estas ocorrem a 1720, 3300 e 3440 cm^{-1}. Com o decorrer da experiência ocorre uma fusão das bandas 3300 e 3440 cm^{-1}, formando uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1}. A absorção em 1720 cm^{-1} pode ser atribuída a compostos carbonílicos. E, as absorções na região de OH, podem ser atribuídas a hidroperóxidos e álcoois, pois tem-se evidências que esses produtos são formados durante a foto-oxidação do polímero. Porém é



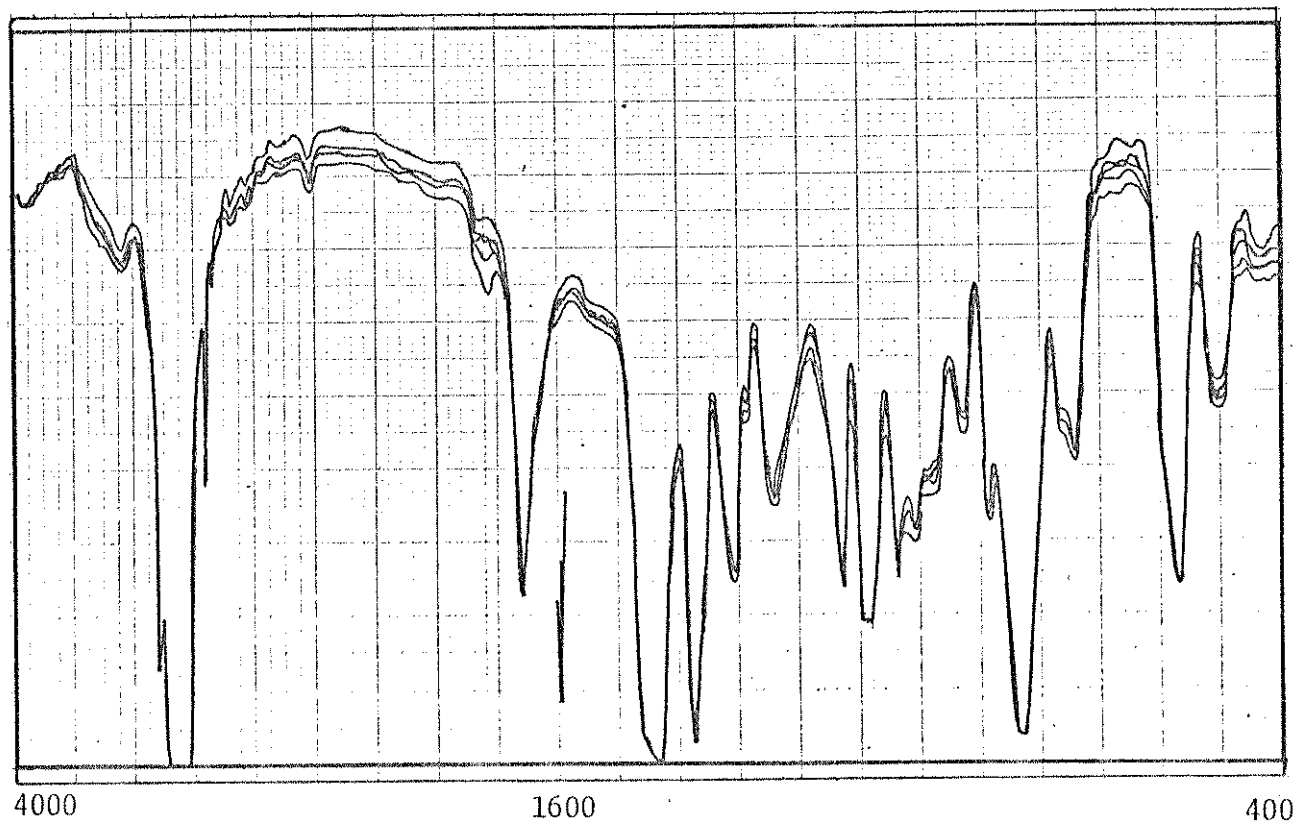
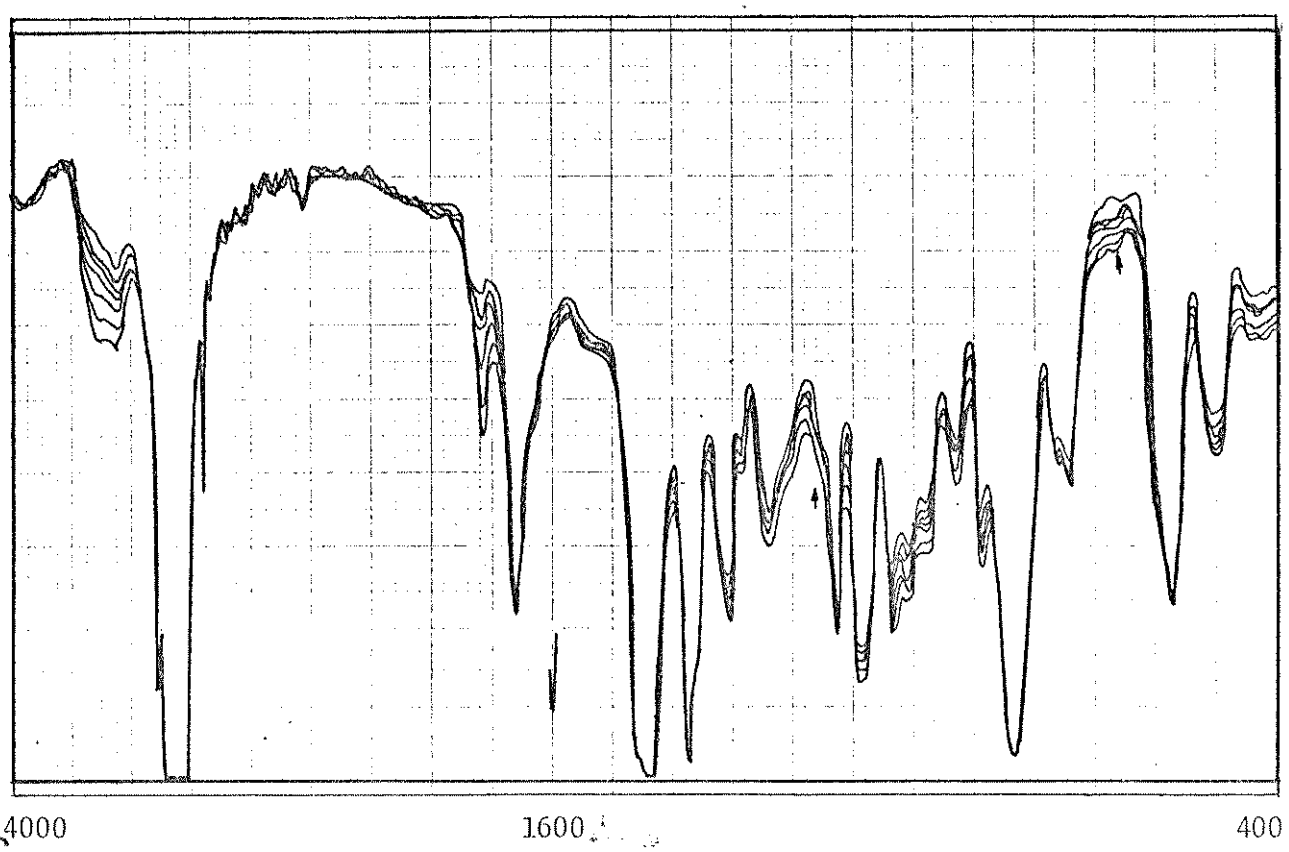


Fig. 3.5 a e b



5631/BC

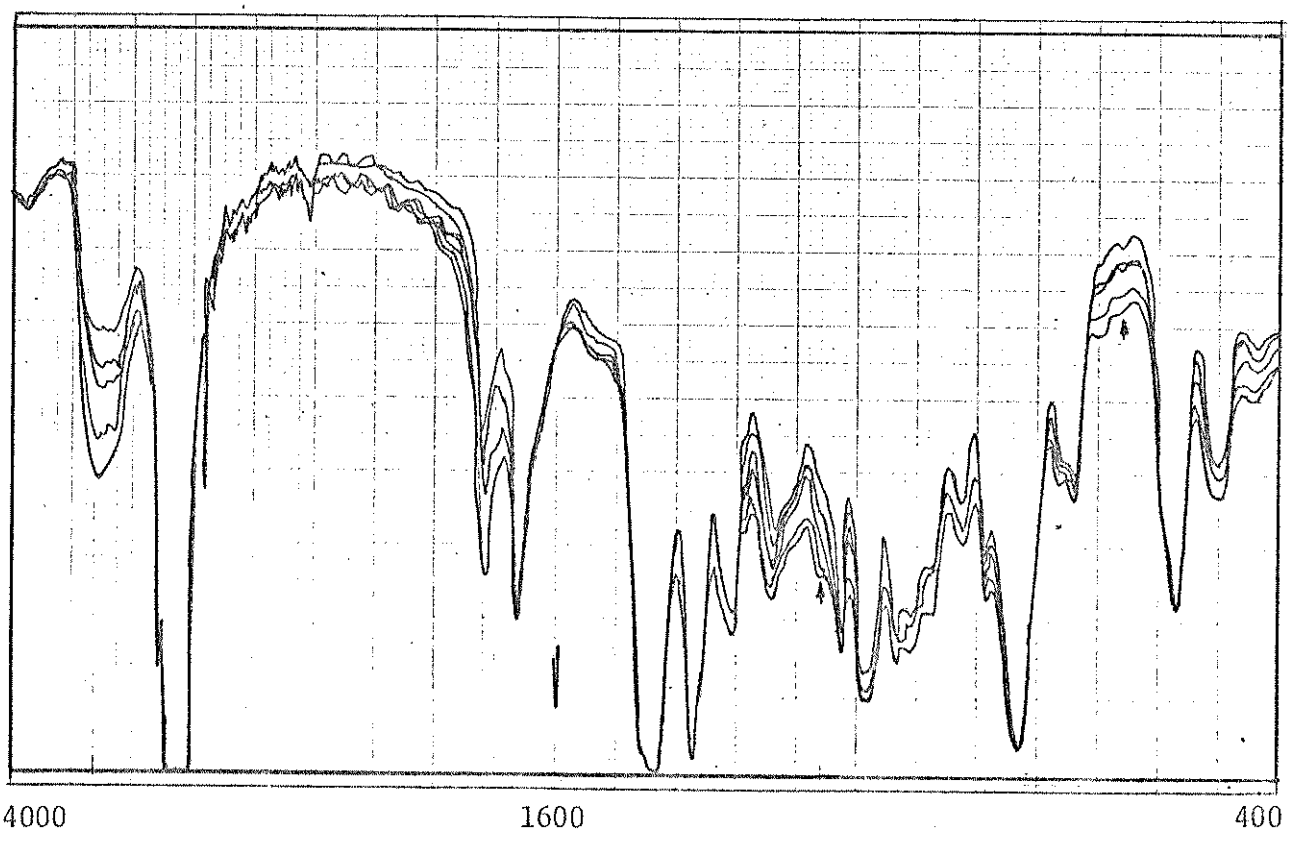


Fig. 3.5 c e d

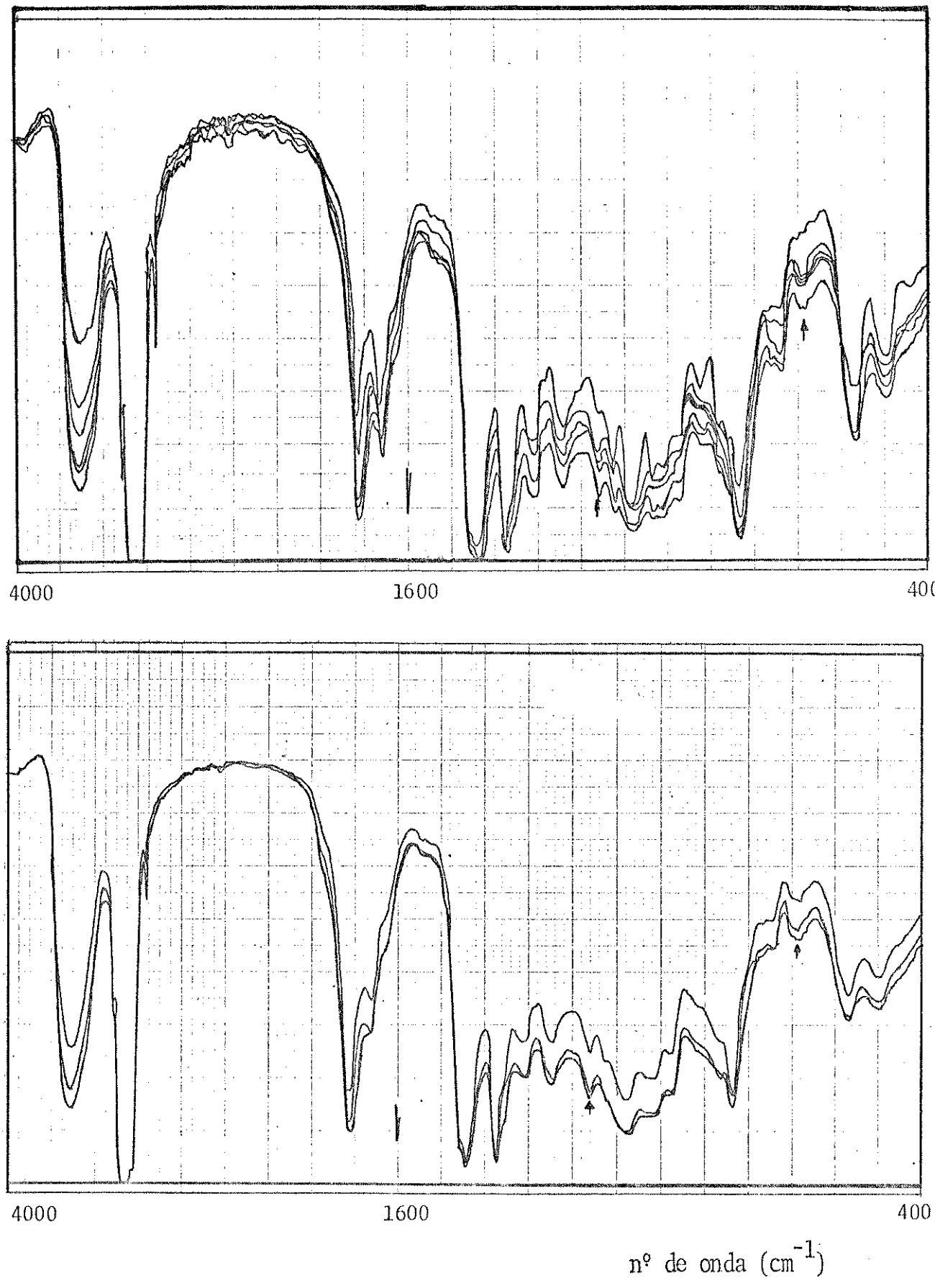


Figura 3.5 - Variação do espectro de iv em função do tempo de irradiação, para um filme de cis-PIP puro. Intervalos de 2 horas.

difícil atribuir qual banda pertence a cada um desses produtos, pois álcoois e hidroperóxidos absorvem praticamente na mesma região (52). De Paoli, estudou a decomposição fotoquímica de hidroperóxidos em filmes de PB oxidado e observou que a absorção em 3440 cm^{-1} no espectro de iv do PB oxidado pertence a hidroperóxido (53). Com base nos seus resultados, pode-se atribuir a absorção em 3440 cm^{-1} a hidroperóxidos e a banda em 3300 cm^{-1} a produtos secundários, os quais podem ser álcoois e outros grupos hidroxílicos.

No final da foto-oxidação, a absorção em 1660 cm^{-1} torna-se totalmente encoberta pela absorção de 1720 cm^{-1}. É perceptível, também, nesta parte da experiência o aparecimento de duas novas absorções fracas, uma em 1160 cm^{-1} e outra em 690 cm^{-1}. Ocorre ainda, uma diminuição na intensidade das absorções a 820 cm^{-1} e 553 cm^{-1} e um alargamento geral das absorções na região de 1380 a 800 cm^{-1}. A nova absorção em 1160 cm^{-1} pode ser atribuída a éter ou até mesmo um éster.

Para acompanhar a cinética da foto-oxidação, obtém-se os valores da absorbância do espectro de iv para as novas espécies formadas, conforme método da linha base (fig. 3.6). Os valores de absorbância são plotados em gráfico, em função do tempo de irradiação corrigido (tc) (54).

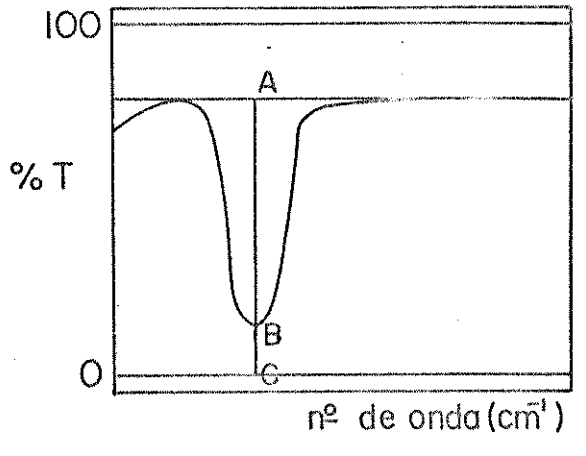


Figura 3.6 - Determinação da absorbância pelo método da linha base em que Abs.=log AC/BC.

Conforme descrito na parte experimental, acompanhou-se inicialmente, uma cinética com filmes de cis-PIP sintético sem purificação e purificado, com a qual pode se concluir que o polímero continha algum tipo de estabilizante adicionado durante a sua fabricação. Isto foi confirmado pela comparação dos períodos de indução (PI) encontrados a partir do gráfico Abs x tempo de irradiação (fig. 3.7). O PI para o aparecimento da banda em 1720 cm^{-1} do polímero sem sofrer purificação foi 922 minutos enquanto que para o polímero puro foi apenas 302 minutos.

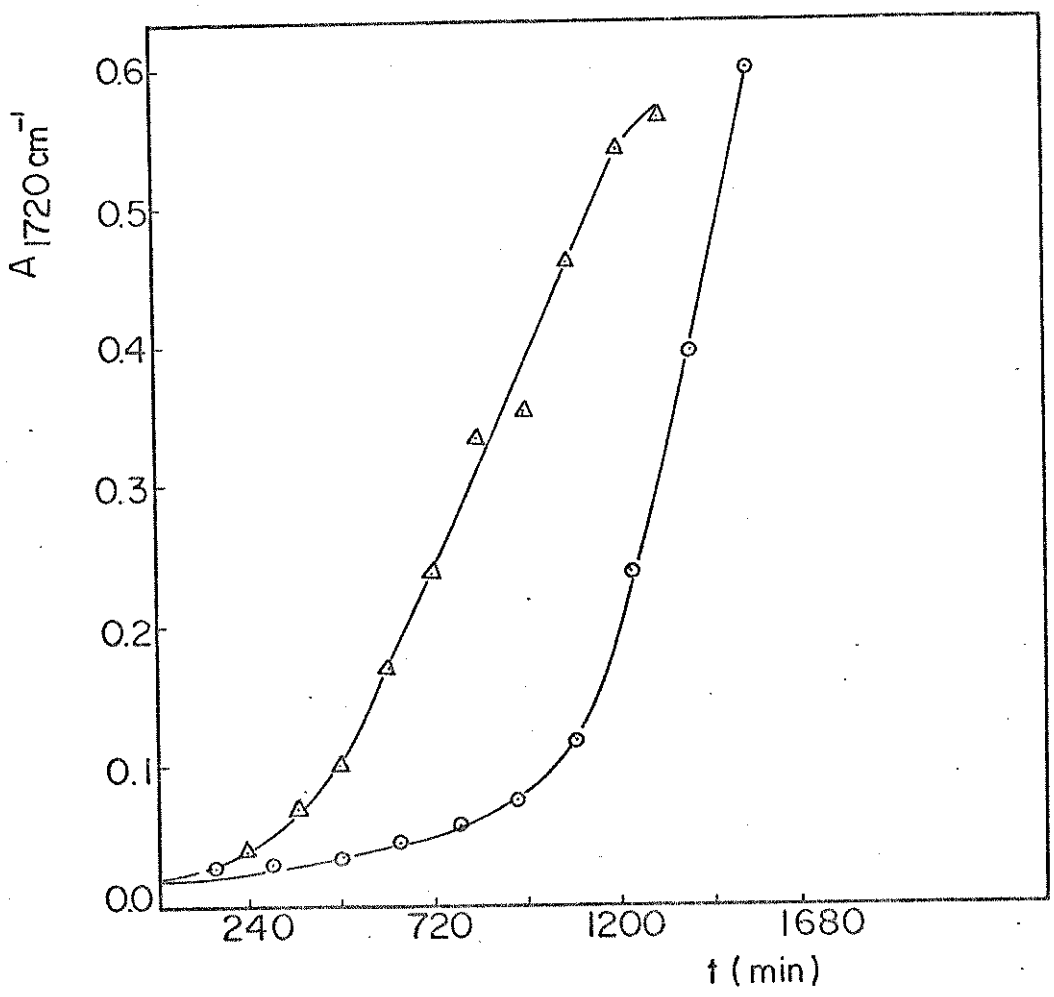


Figura 3.7 - Absorbância no iv em função do tempo de irradiação.
o- cis-PIP sintético sem purificação
Δ- cis-PIP sintético puro.

Obs.: Nesta experiência o tempo plotado no gráfico (fig. 3.7) é o tempo real de irradiação.

Na cinética comparativa entre o cis-PIP sintético e natural, o mesmo comportamento foi observado com relação as novas absorções no espectro de iv. Uma única diferença pode ser salientada, como foi verificado na parte da caracterização dos polímeros, o espectro de iv da BN, apresenta uma pequena absorção em 1735 cm^{-1}, a qual pode ser atribuída a compostos carbonílicos que ocorrem naturalmente na borracha e que não foram totalmente eliminados com a purificação. Com a irradiação, observa-se o desaparecimento desta banda durante o PI, em seguida começa surgir a nova absorção em 1720 cm^{-1} (Fig. 3.8). Para este fato encontra-se duas explicações: pode-se estar ocorrendo um consumo destas substâncias com irradiação ou, como estas substâncias se encontram em pequena concentração, podem estar sendo encobertas pelo aumento da concentração dos produtos formados.

As figuras 3.9a e 3.9b, representam as cinéticas da foto-oxidação do cis-PIP sintético e natural respectivamente.

Através dos dados cinéticos calculou-se o PI e a inclinação das curvas (tabela 3.3).

Absorção	cis-PIP sintético		Borracha Natural	
	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc(min^{-1})x10^3$	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc(min^{-1})x10^3$
1720	187	1,2	452	1,9
3300	291	0,9	514	2,0
3440	203	0,8	509	1,8

Tabela 3.3 - $\Delta A/\Delta tc$ e PI obtidos para a formação de produtos na reação de foto-oxidação do cis-PIP sintético e natural.

Conforme pode ser observado, o PI para a formação de produtos na BN é bem mais longo que no cis-PIP sintético, o qual

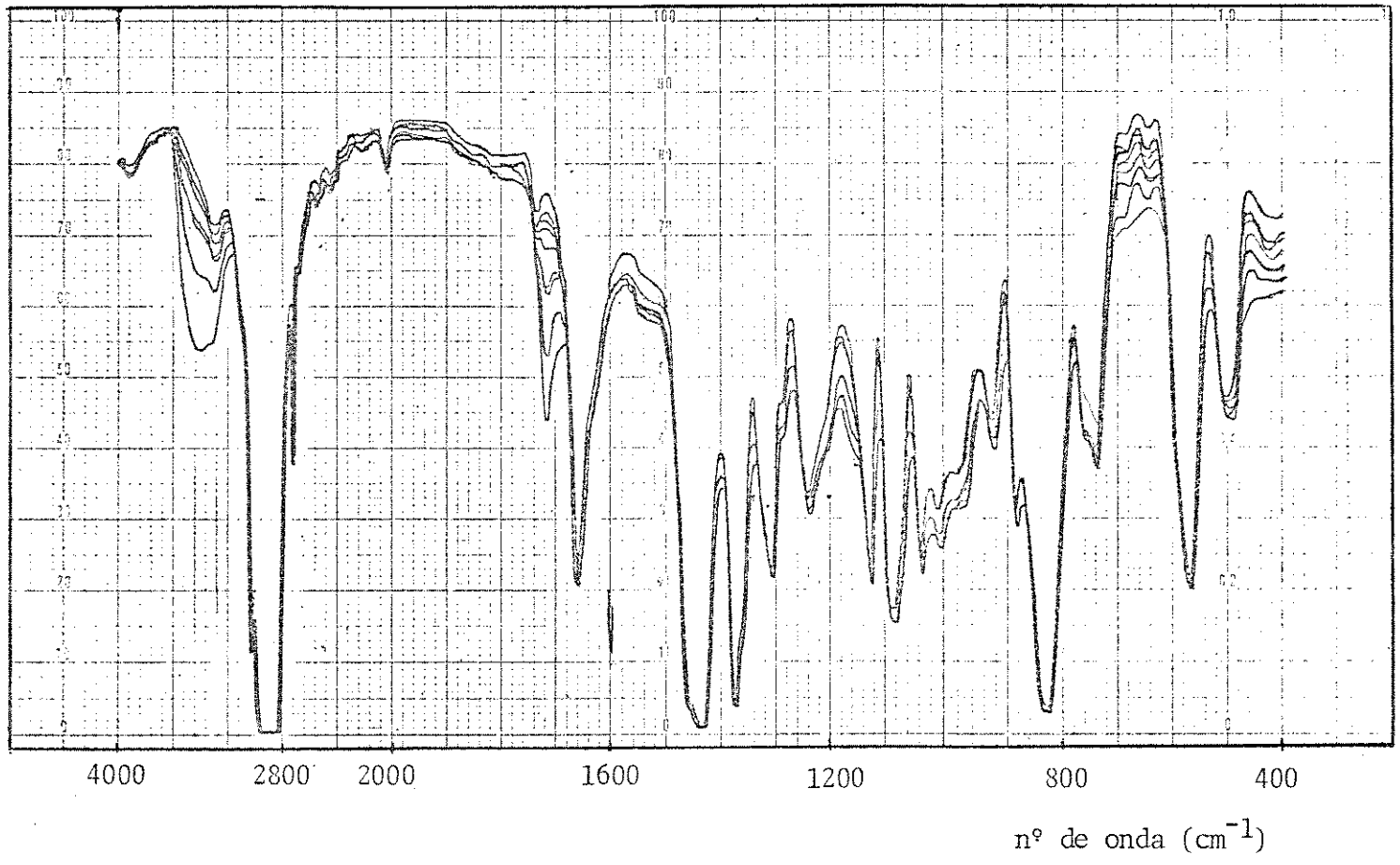


Figura 3.8 - Variação do espectro de iv. em função do tempo de irradiação, para um filme de cis-PIP natural purificado. Intervalos de 2 horas.

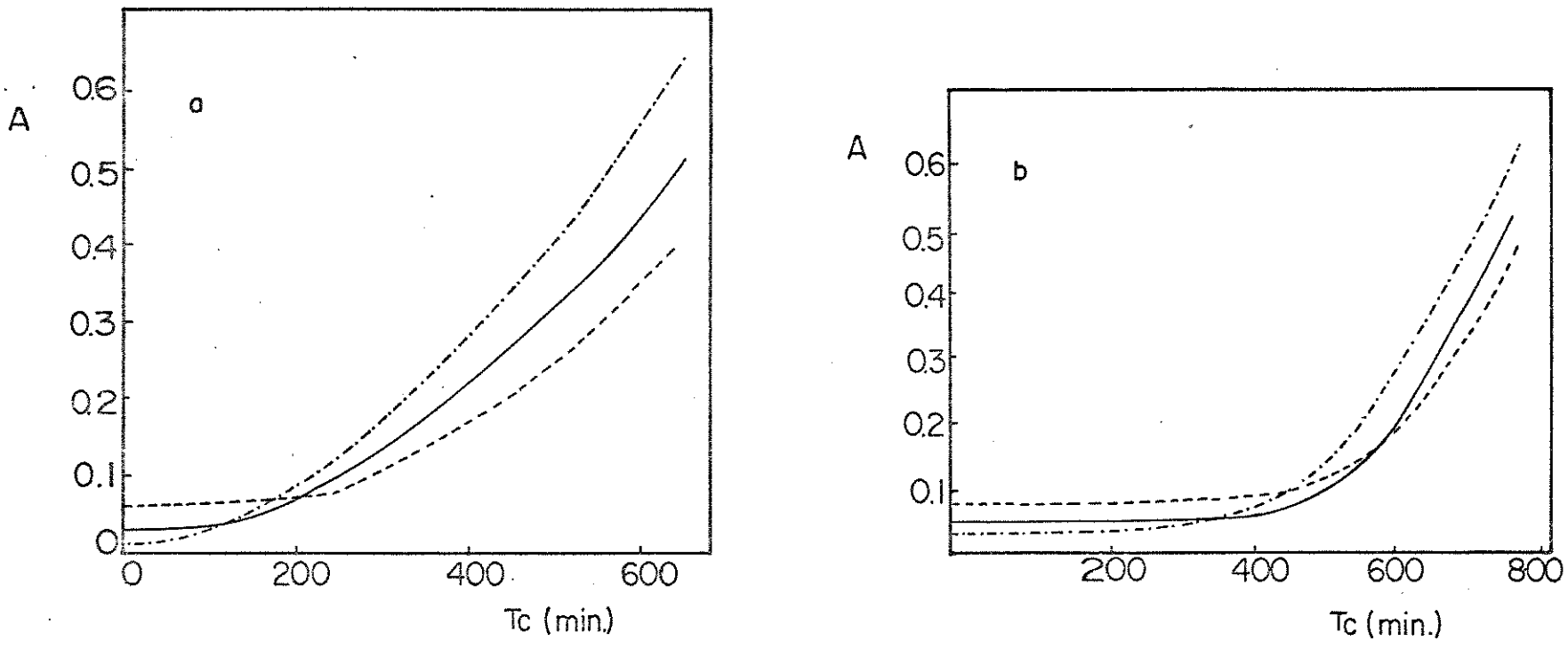


Figura 3.9 - Absorbância no iv. em função do tempo corrigido. a) cis-PIP sintético; b) BN (·---·) 1720 cm^{-1}; (---) 3300 cm^{-1} e (——) 3440 cm^{-1}.

a torna mais estável fotoquimicamente. Por outro lado, a velocidade da formação de produtos na BN, também, é maior. Isto significa que apesar da BN ser mais estável que o cis-PIP sintético frente a luz ultravioleta, após o PI a sua reação da foto-oxidação se processa de forma mais rápida.

3.2.2. BN com diferentes graus de purificação

Devido ao comportamento de maior estabilidade, apresentado pela BN, frente ao cis-PIP sintético, resolveu-se estudar a BN mais detalhadamente. Acompanhou-se, então, a cinética da foto-oxidação de filmes de BN com diferentes etapas de purificação, ou seja, comparativamente estudou-se as amostras 1, 2 e 3 correspondendo respectivamente a uma, duas e três etapas de purificação. Os gráficos da absorbância no iv em função do tempo de irradiação corrigido para as absorções: 3440 e 1720 cm^{-1}, são mostrados na figura 3.10 para cada amostra.

Os valores de PI e $\Delta A/\Delta tc$ estão indicados na tabela 3.4.

Absorção (cm^{-1})	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc$ (min^{-1})x10^3	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc$ (min^{-1})x10^3	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc$ (min^{-1})x10^3
1720	194	1,7	165	2,6	122	2,4
3440	180	1,4	158	2,1	129	2,0

Tabela 3.4 - $\Delta A/\Delta tc$ e PI obtidos para a formação de produtos na reação de foto-oxidação da BN com diferentes graus de purificação.

Pela comparação dos PI encontrados para as diferentes

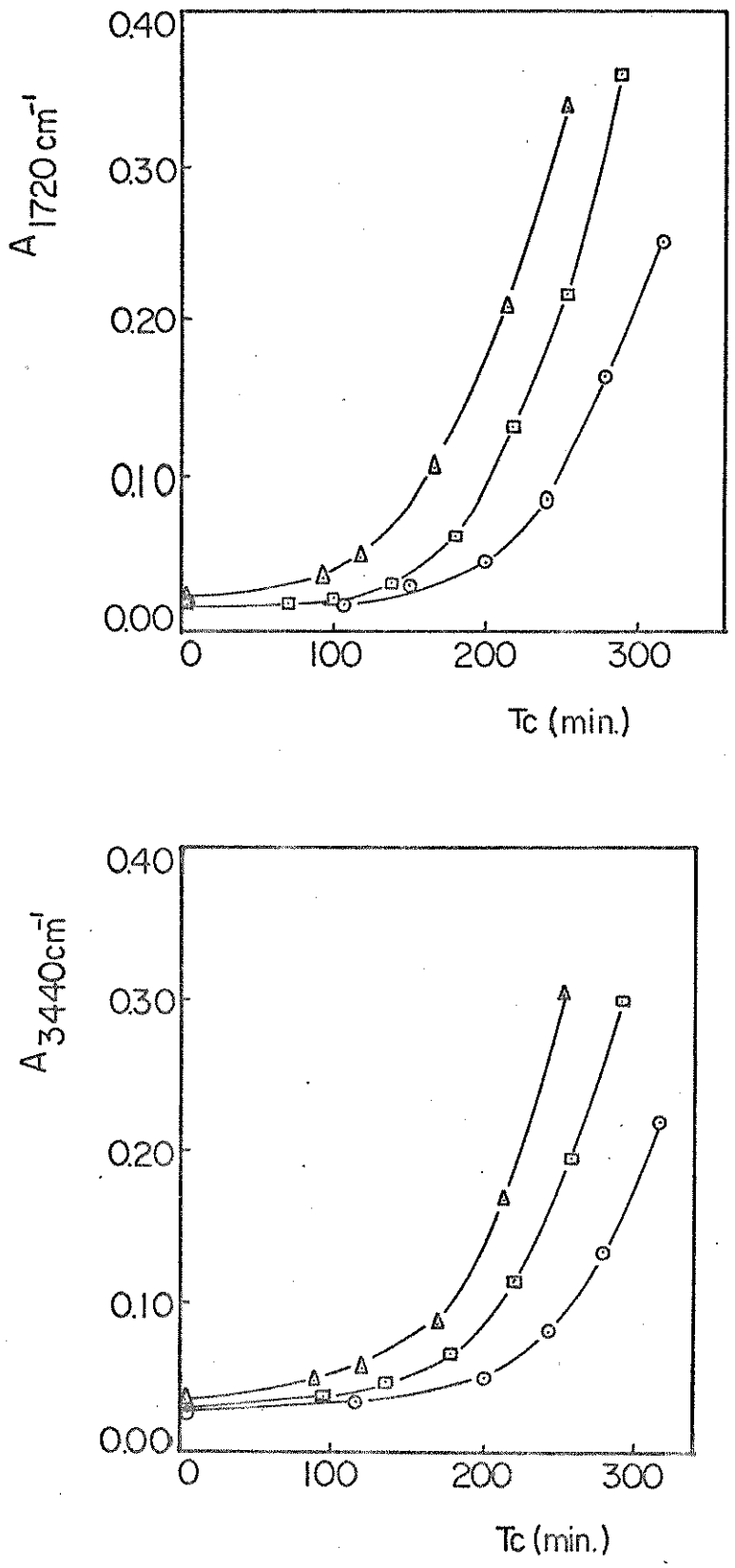


Figura 3.10 - Absorbância no iv. em função do tempo corrigido (⊙ ⊙) amostra 1, (□ □) amostra 2 e (△ △) amostra 3.

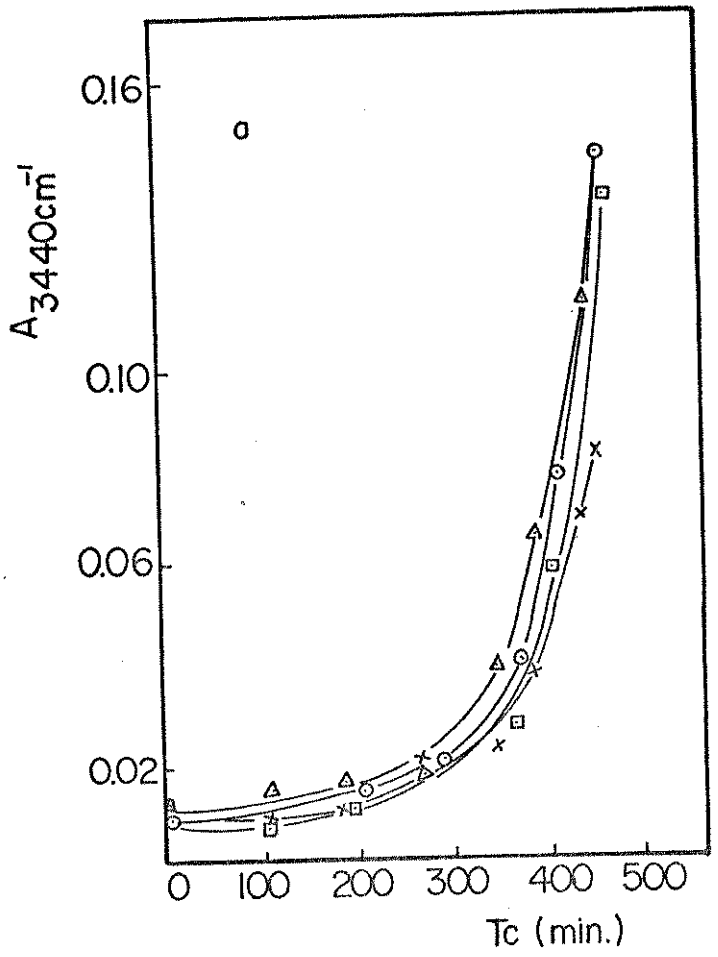
amostras, pode se concluir que a velocidade da foto-oxidação aumenta com o grau de purificação da borracha. Este resultado comprova a presença de substâncias com ação antioxidante na BN, as quais são removidas durante o processo de purificação.

3.2.3. BN contendo os supressores de $^1O_2$: 1,4 — diazabiciclo[2.2.2]octano e 1,3-difenilisobenzofurano.

Com o intuito de verificar a participação ou não de $^1O_2$ na etapa inicial da foto-oxidação da BN, estudou-se o efeito exercido por estes supressores na sua reação de foto-oxidação. As figuras (3.11a e 3.11b) retratam a cinética da foto-oxidação de filmes de BN contendo 0,0; 1,0; 5,0 e 10,0% de DABCO.

Através das figuras, observa-se que o DABCO não exerceu nenhum efeito sobre a foto-oxidação da borracha. Para todas concentrações estudadas, as curvas obtidas foram coincidentes, dentro do erro experimental. Estes resultados indicam que a reação não está ocorrendo através da formação de $^1O_2$, isto porque se o $^1O_2$ fosse o principal responsável pela foto-iniciação da oxidação da borracha, um efeito de retardamento na velocidade da reação, seria observado com o aumento da concentração de DABCO.

Na figura (3.12), é mostrado o desenvolvimento da foto-oxidação de filmes de BN contendo 0,0; 1,0; 5,0 e 10,0 de DPBF.



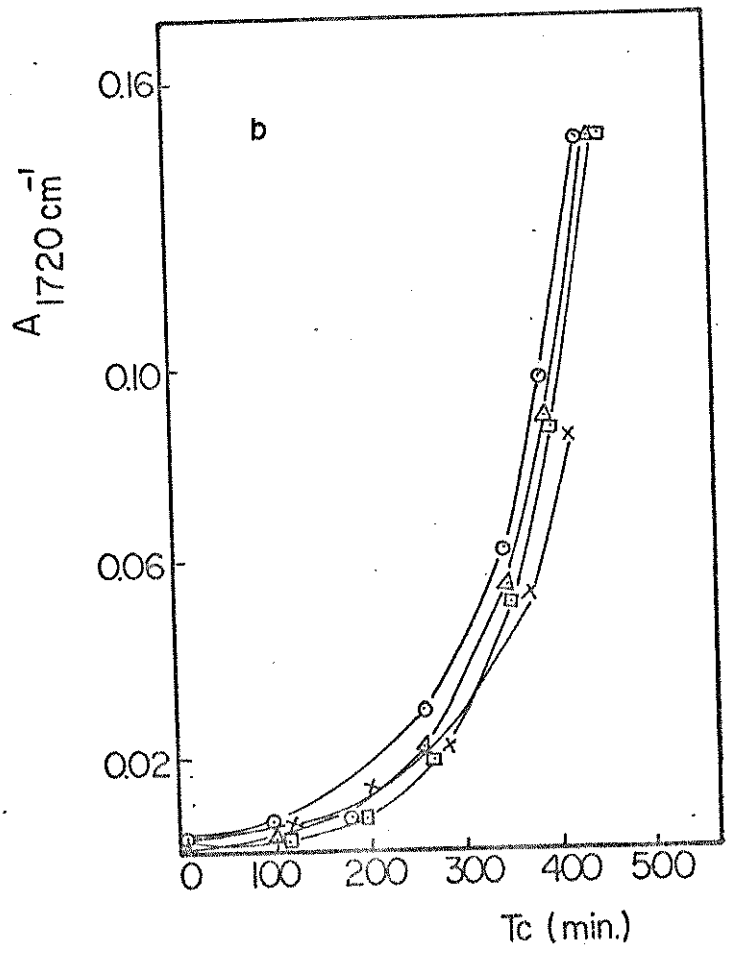


Figura 3.11 - Mudanças observadas na absorbância a 3440 cm^{-1} (a) e 1720 cm^{-1} (b) no espectro de iv de filmes de BN contendo DABCO. (⊙ ⊙) filme de BN puro, (△ △) 1,0%, (□ □) 5,0% e (x x) 10,0%

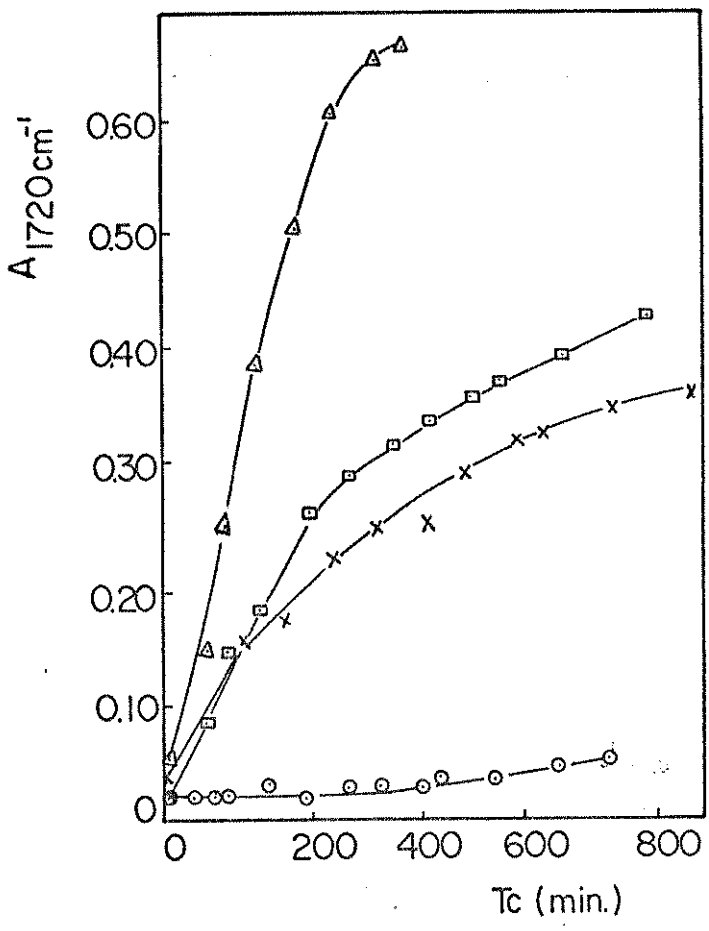


Figura 3.12 - Mudanças observadas na absorbância a 1720 cm^{-1} no espectro de iv de filmes de BN contendo DPBF. (oo) filme de BN puro, (ΔΔ) 1,0%, (□□) 5,0% e (xx) 10,0%.

Observando as curvas na figura 3.12, nota-se que o DPBF teve um efeito acelerador sobre a velocidade da reação. Porém, este efeito não foi proporcional ao aumento da concentração de DPBF. Ou seja, em todos os filmes de BN contendo DPBF, praticamente não houve PI, no entanto a velocidade da reação variou na seguinte ordem 1,0% > 5,0% > 10,0% > filme puro. O fato da aceleração não ser proporcional a concentração do DPBF, pode ser atribuída a seguinte hipótese: este composto possui uma alta absorbância na região estudada (λ=366 nm), a qual pode ser observada através da figura 3.13, portanto, ele pode estar atuando como filtro impedindo a passagem de luz no filme. Este efeito cresce com o aumento de sua concentração.

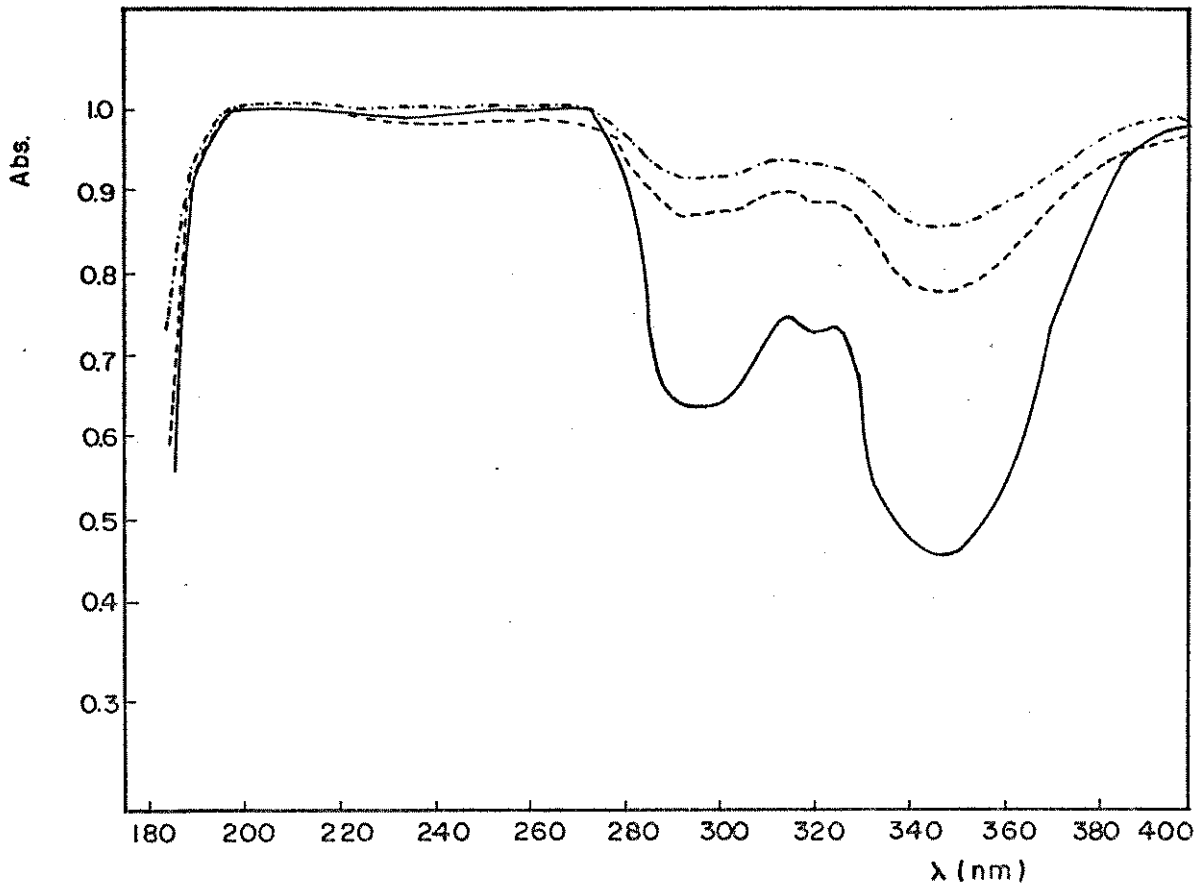


Figura 3.13 - Espectro de UV de filmes de BN contendo DPBF. —— 1,0%, ---- 5,0% e -·-·- 10,0%.

Para o DPBF, também, seria esperado um efeito de retardamento na velocidade da foto-oxidação da BN, caso a reação fosse via oxigênio singlete. Porém, como observado a sua atuação foi de um sensibilizador, causando efeito contrário. Este comportamento do DPBF, já foi observado anteriormente por Lala e Rabek (44), na degradação foto-oxidativa do PB. E os autores concluíram que a aceleração da reação era provocada por radicais livres formados na decomposição do DPBF frente a irradiação ultravioleta. Esta explicação, também, pode ser aceita para a BN, pois, tem-se conhecimento de que a sua reação de foto-oxidação é iniciada por radicais livres. Este resultado pode ser então, uma comprovação do seu mecanismo radicalar.

Os resultados encontrados com os dois tipos de supressores estudados, mostraram fortes evidências de que a reação de foto-oxidação do cis-PIP não é por um processo via oxigênio singlete.

3.2.4 - BN contendo lignina do bagaço da cana-de-açúcar (LB)

A partir do estudo cinético da BN com diferentes purificações, obteve-se evidências conclusivas sobre a presença de estabilizantes naturais na mesma (25-28). Com base neste resultado, e, tendo conhecimento de certas propriedades antioxidantes da lignina (55), também, comprovadas em trabalhos desenvolvidos neste laboratório, um interesse em estudar o seu efeito na foto-oxidação da BN, foi despertado. Realizou-se, então uma cinética com filmes de BN contendo diferentes concentrações de LB (0,0; 1,0; 5,0 e (10,0%) em peso, cujo resultado pode ser observado na figura 3.14.

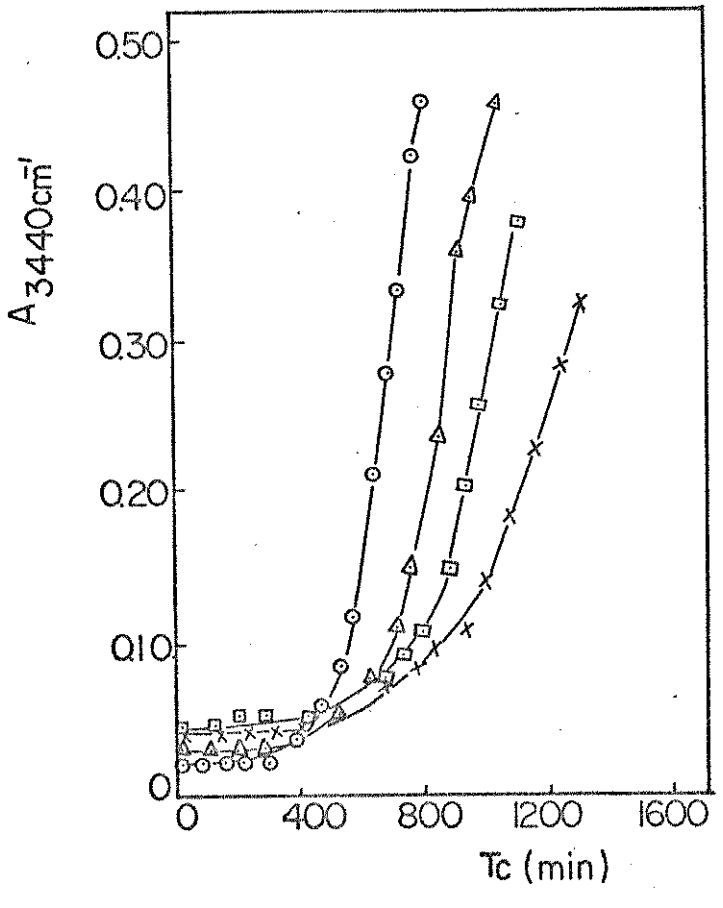


Figura 3.14 - Mudanças observadas na absorbância a 3440 cm^{-1} no espectro de iv de filmes de BN contendo LB. (⊙⊙) 0,0%, (△△) 1,0%, (□□) 5,0% e (xx) 10,0%.

Para uma melhor interpretação dos resultados, calculou-se PI e $\Delta A/\Delta tc$ (tab. 3.5).

LB	PI(min)	$\Delta A/\Delta tc(min^{-1}) x10^3$
0,0%	476	1,3
1,0%	620	1,0
5,0%	687	0,8
10,0%	702	0,9

Tabela 3.5 - PI e $\Delta A/\Delta tc$ na reação de foto-oxidação da BN contendo LB.

De acordo com os resultados obtidos, a LB exerceu forte ação estabilizante sobre a foto-oxidação da BN. Pois, foi observado um aumento nítido no PI com o aumento da concentração de LB.

Esta propriedade da lignina, deve-se ao fato de que várias espécies de lignina, possuem em sua estrutura diferentes grupos fenólicos relativamente impedidos, os quais a torna comparável com certos antioxidantes fabricados comercialmente.

3.3. ESPECTROS DE RMN DE ^1H DOS POLÍMEROS OXIDADOS

As figuras 3.15 e 3.16 mostram os espectros de RMN de ^1H do cis-PIP natural e sintético oxidados. Comparando esses espectros com os espectros dos polímeros puros, apresentados na seção 3.1, observa-se apenas o aparecimento de dois novos sinais, cujas atribuições se encontram na tabela 3.6.

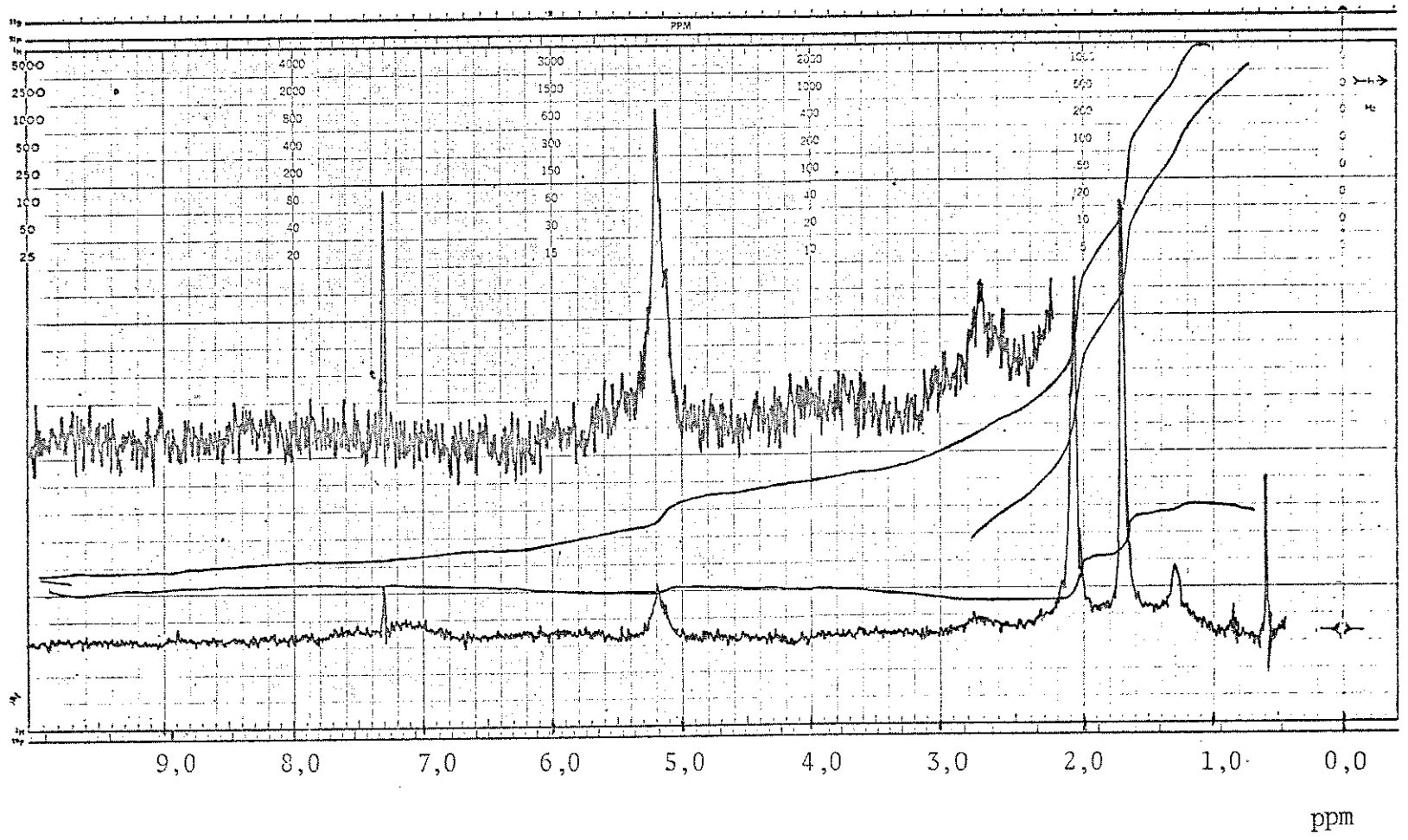


Figura 3.15 - Espectro de RMN de ^{1}H em $CDCl_3$ do cis-PIP natural oxidado.

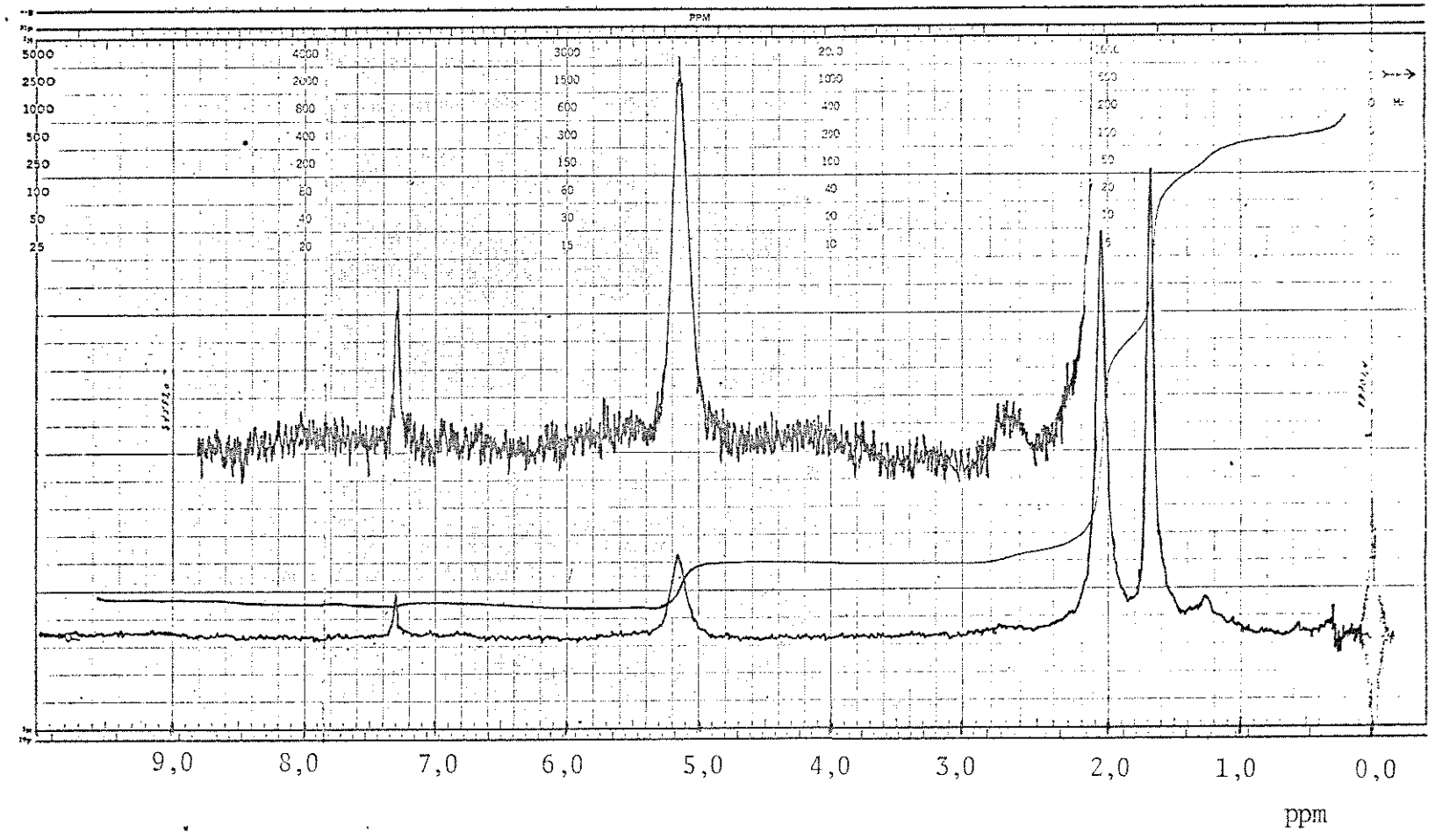


Figura 3.16 - Espectro de RMN de ^{1}H em $CDCl_3$ do cis-PIP sintético oxidado.

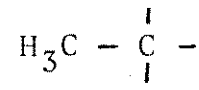
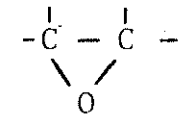
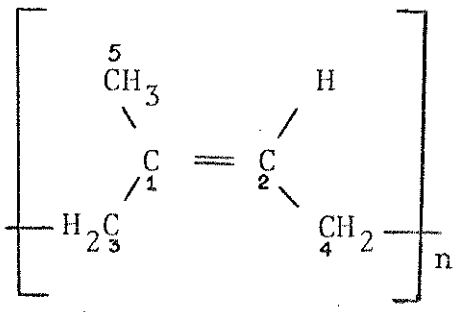
δ(ppm)	Amostras	Atribuições
1,27	cis-PIP Sint.	
1,30	cis-PIP Nat.	
2,69	cis-PIP Sint.	
2,72	cis-PIP Nat.	

Tabela 3.6 - Dados referentes aos espectros de RMN de ^{1}H dos polímeros oxidados.

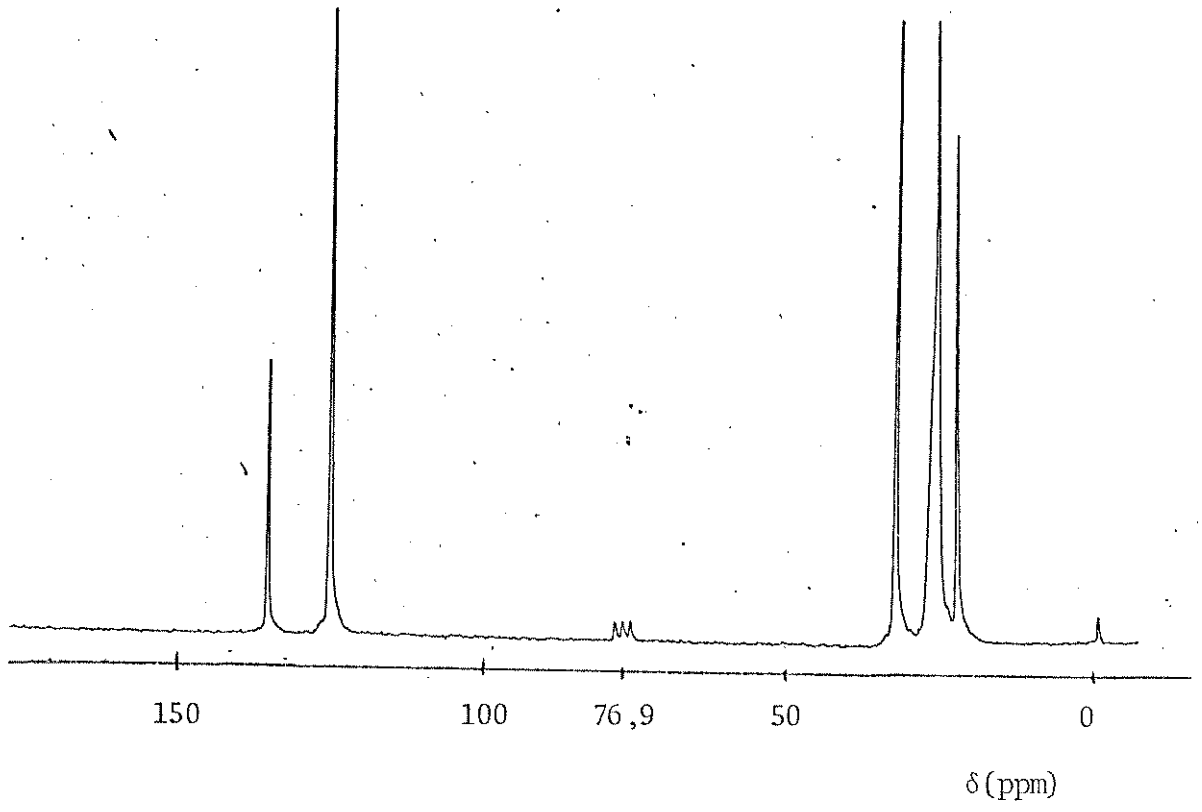
3.4. ESPECTROS DE RMN de ^{13}C DOS POLÍMEROS PUROS E OXIDADOS

Como obteve-se poucas informações a partir dos espectros de RMN de ^{1}H, especialmente, para caracterizar os produtos de oxidação, recorreu-se ao estudo de espectros de ^{13}C. Espectros de ^{13}C dos polímeros puros medidos em solução de $CDCl_3$ estão representados nas figuras 3.17 e 3.18.

A análise dos espectros com desacoplamento em faixa larga (DFL) e com freqüência de desacoplamento fora de faixa (FDFF), conforme descritos nas figuras foi realizada de acordo com a teoria dos deslocamentos químicos e a multiplicidade dos sinais no espectro de FDFF. As atribuições aos carbonos específicos foram feitas por comparação dos resultados desta análise (tabela 3.7) com os já encontrados por Duch e Grant (56), os quais foram consistentes.



cis-1,4-poli-isopreno



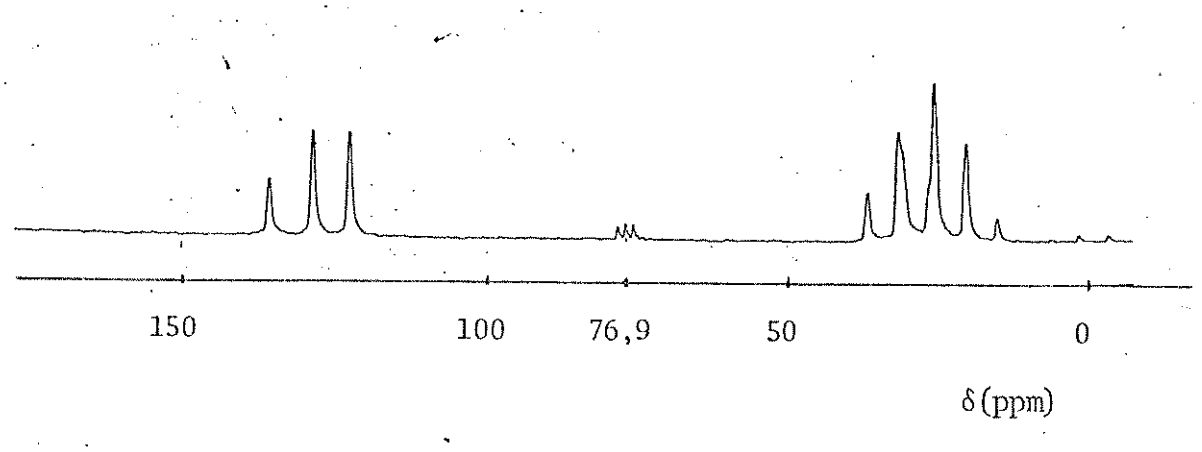


Figura 3.17 - Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $CDCl_3$ do cis-PIP natural puro.
a) Espectro DFL e b) Espectro FDFF.

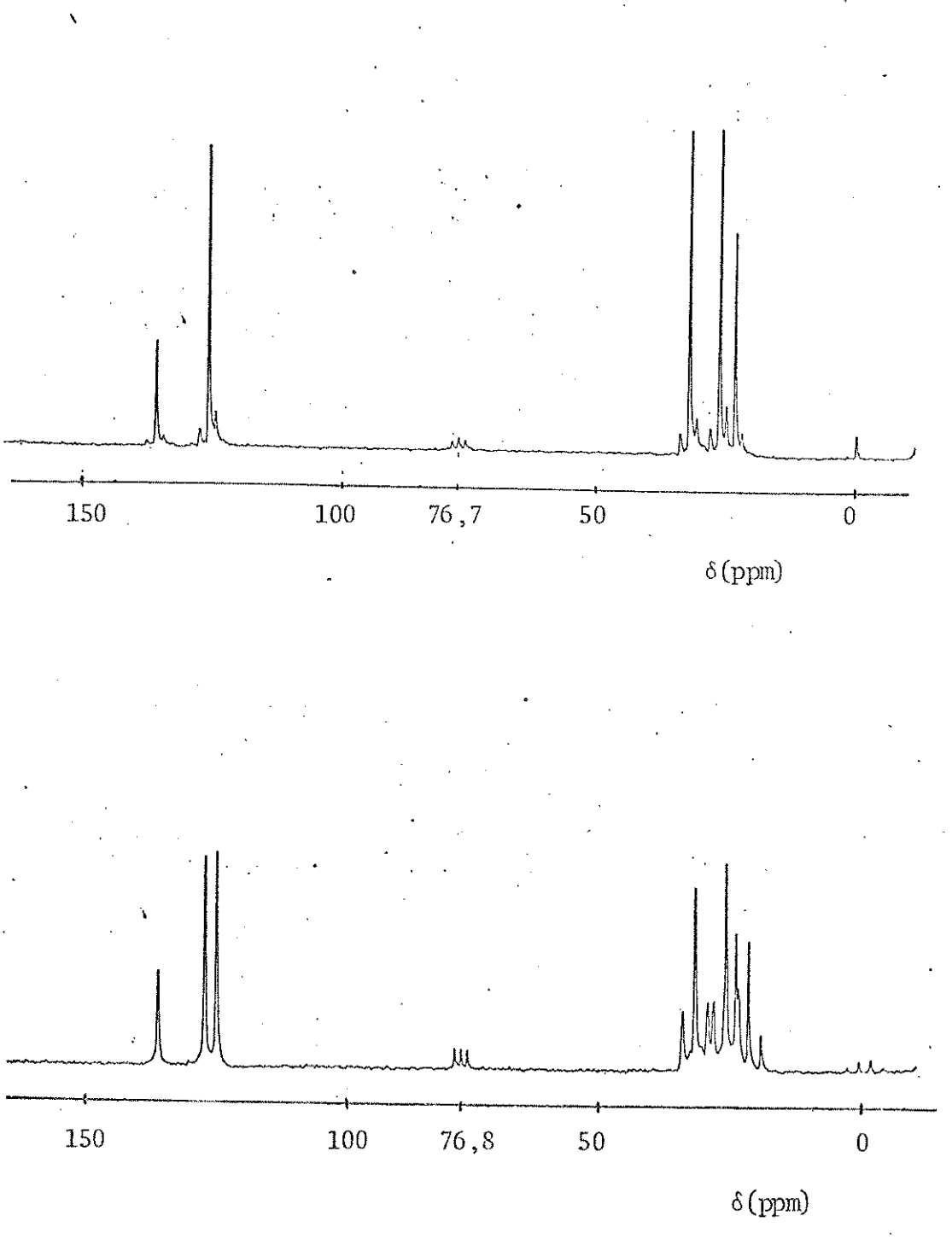


Figura 3.18 - Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $CDCl_3$ do cis-PIP sintético puro.
a) Espectro DFL e b) Espectro FDFF.

Polímeros	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
cis-PIP natural	134,9	124,8	32,1	26,3	23,3
cis-PIP sintético	134,9	124,8	32,2	26,4	23,4

Tabela 3.7 - Deslocamentos químicos dos espectros de ^{13}C (ppm).

As figuras 3.19 e 3.20 mostram os espectros de ^{13}C do cis-PIP sintético e natural oxidados.

Esses espectros foram obtidos com amostras dos polímeros oxidados nas condições ambientais. Preparou-se filmes de aproximadamente 100μ, de cis-PIP sintético e natural sobre placas de vidro de 20x20cm. Estes filmes foram expostos à luz solar durante sete dias ininterruptos. Após este tempo, o material foi lavado com metanol para eliminar as impurezas e em seguida foi removido do vidro por raspagem. Os polímeros oxidados foram inchados em $CDCl_3$ para obtenção dos espectros.

Confrontando os espectros dos polímeros oxidados com os dos polímeros puros obtidos anteriormente, observa-se a ocorrência dos novos sinais, cujos deslocamentos químicos estão representados na tabela 3.8.

Cis-PIP sintético	60,8	64,5	72,7	80,6	88,4
Cis-PIP natural	60,7	64,4	72,7	80,0	89,9

Tabela 3.8 - Deslocamentos químicos das novas absorções dos espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros oxidados (ppm).

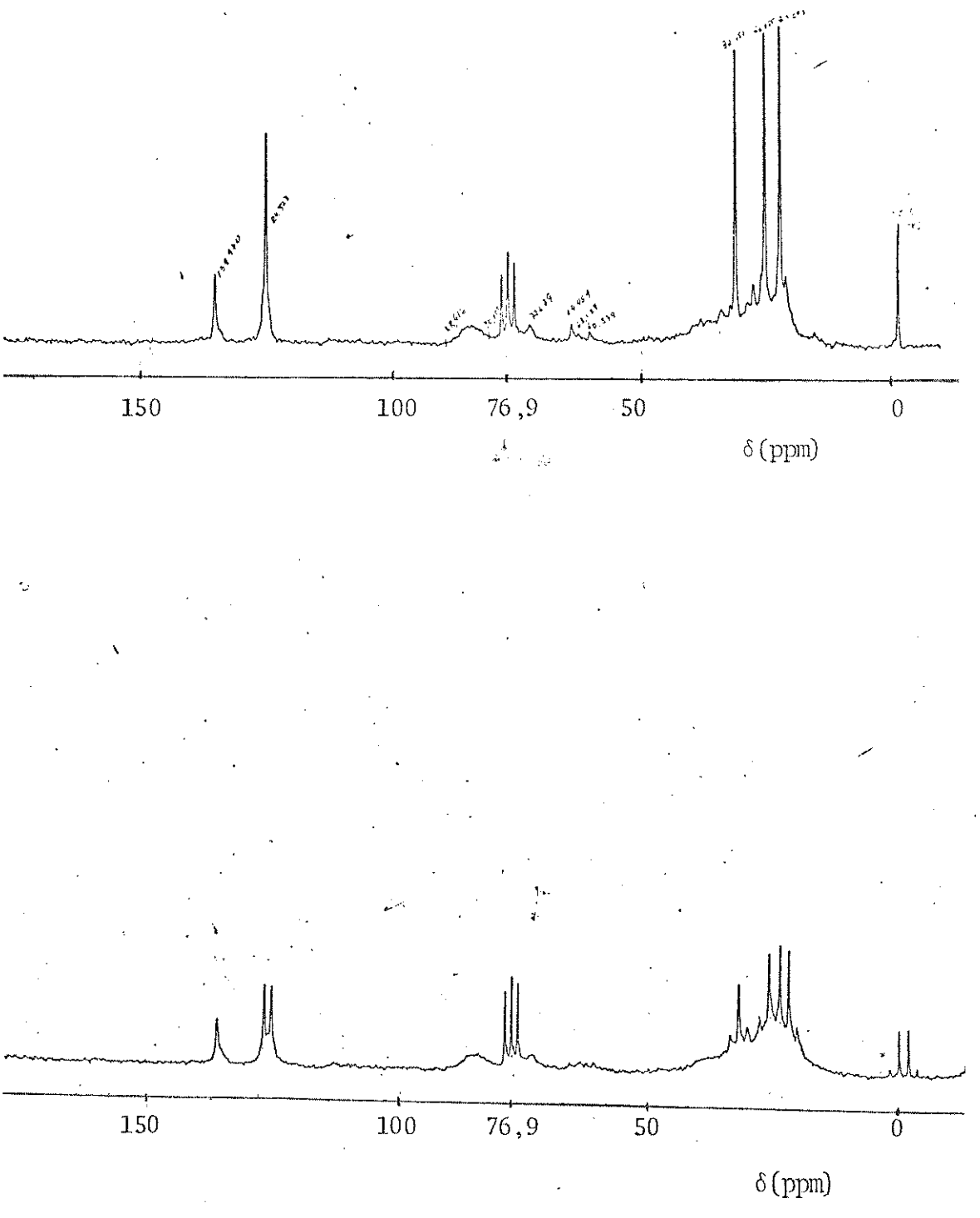


Figura 3.19 - Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $CDCl_3$ do cis-PIP sintético oxidado.
a) Espectro DFL e b) Espectro FDFF.

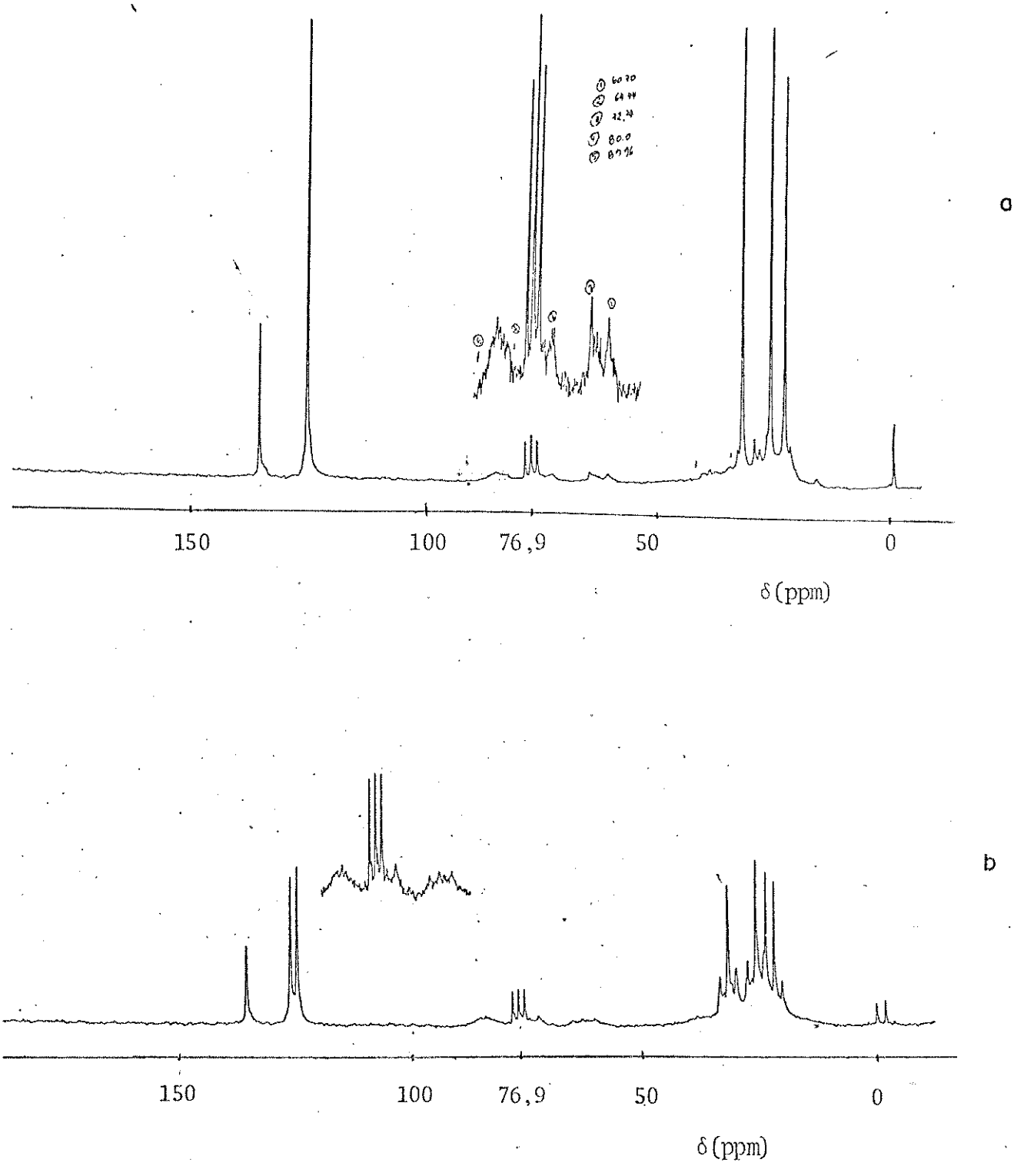


Figura 3.20 - Espectro de RMN de ^{13}C em solução de $CDCl_3$ do cis-PIP natural oxidado.
a) Espectro DFL e b) Espectro FDFF.

As atribuições desses sinais foram feitas com base no trabalho do Golub e cols. (19). As absorções a (60,8 ppm; 60,7 ppm) e 64,5 ppm; 64,4 ppm), foram associadas a carbonos terciários e quaternários de grupos epóxidos. Enquanto que as absorções de 72 a 90 ppm, foram atribuídas a formação de peróxidos, hidroperóxidos e álcoois.

Estes resultados apresentaram concordância com os encontrados por Golub e cols. portanto podem ser confiáveis, considerando que os autores estudaram o espectro de ^{13}C do cis-PIP oxidado comparando-o com espectros de compostos modelos sintetizados, especialmente, para confirmar os grupos suspeitos.

3.5. FILME OXIDADO REAGIDO COM NaOH

O tratamento de um filme de cis-PIP oxidado com solução de NaOH 5% em metanol, evidenciou a presença de grupos carboxílicos no polímero, como um dos produtos da oxidação. Como pode ser observado na figura 3.21, houve uma diminuição da absorção em 1720 cm^{-1} e o aparecimento de uma nova absorção em 1570 cm^{-1} no espectro do filme oxidado após a reação com NaOH. Esta nova absorção pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do ânion carboxilato, o qual pode ser formado de acordo com a reação.

A formação do ânion carboxilato justifica a diminuição da absorção em 1720 cm^{-1} e ainda a absorção na região de OH, que não foi mostrado na figura.

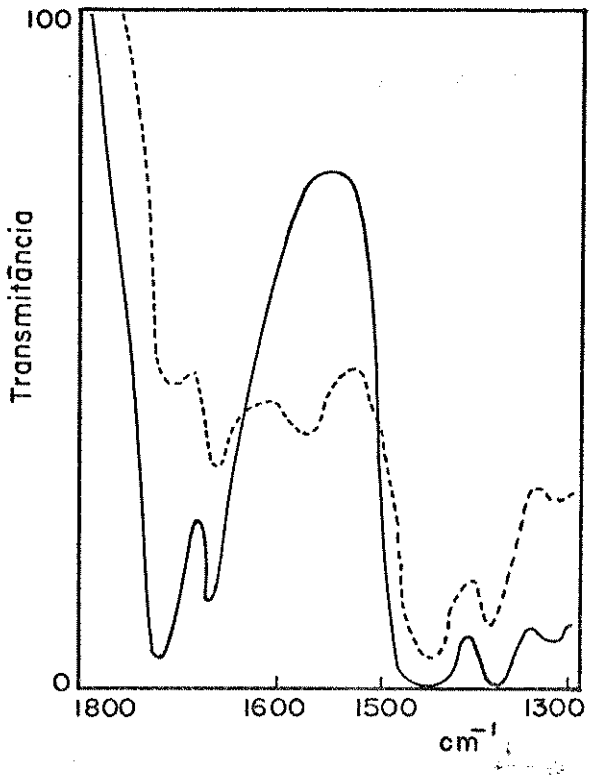


Figura 3.21 - Variação do espectro de iv na região de 1800 a 1300 cm^{-1}.

——— filme de cis-PIP puro foto-oxidado.

----- mesmo filme reagido com NaOH.

Este resultado não é quantitativo, pois o espectro do filme reagido com NaOH, foi obtido a partir de uma pequena quantidade do filme oxidado. No entanto é suficiente para confirmar a presença do grupo carboxílico no material oxidado.

3.6. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO

A concentração de peróxido em filmes de cis-PIP foto-oxidado, foi determinada semi-quantitativamente, conforme o método descrito. Determinou-se esta concentração, a partir da absorbância da solução, obtida em λ=360 nm e com a estimativa do coeficiente de extinção (E) para o I_3^- de 25000 M^{-1} cm^{-1} (50). Presumindo-se que, a decomposição de peróxidos no meio reacional seja equivalente a liberação de I_3^-, a concentração de peróxido pode ser estimada a partir da concentração de I_3^-.

$$ROOH + 3I^- + 2H^+ \longrightarrow I_3^- + H_2O + ROH$$

A concentração de peróxido encontrada foi da ordem de 10^{-4}M. Essa determinação é mais uma confirmação da presença do grupo hidroperóxido no polímero oxidado.

3.7. VISCOSIMETRIA

A variação da $[\eta]$ em função do tempo de irradiação, foi determinada para o cis-PIP natural e sintético, a partir das medidas de viscosidade relativa e específica, a uma temperatura constante (30,0 ± 0,5°C). Conforme especificado no capítulo 2, para cada solução irradiada realizou-se quatro diluições, sendo medida a viscosidade relativa de cada uma dessas soluções. Nas figuras 3.22 e 3.23, tem-se os gráficos η_{sp}/c para os diferentes tempos de irradiação. Os valores de viscosidade intrínseca obtidos através desses gráficos, estão nas tabelas 3.9 e 3.10.

tempo irrad. (h)	$[\eta_1]$	$[\eta_2]$	$[\eta_m]$
0	2,08	1,89	1,99
1	2,14	1,60	1,87
2	1,42	1,01	1,22
3	1,07	0,75	0,92

Tabela 3.9 - Variação da $[\eta]$ do cis-PIP natural em função do tempo de irradiação.

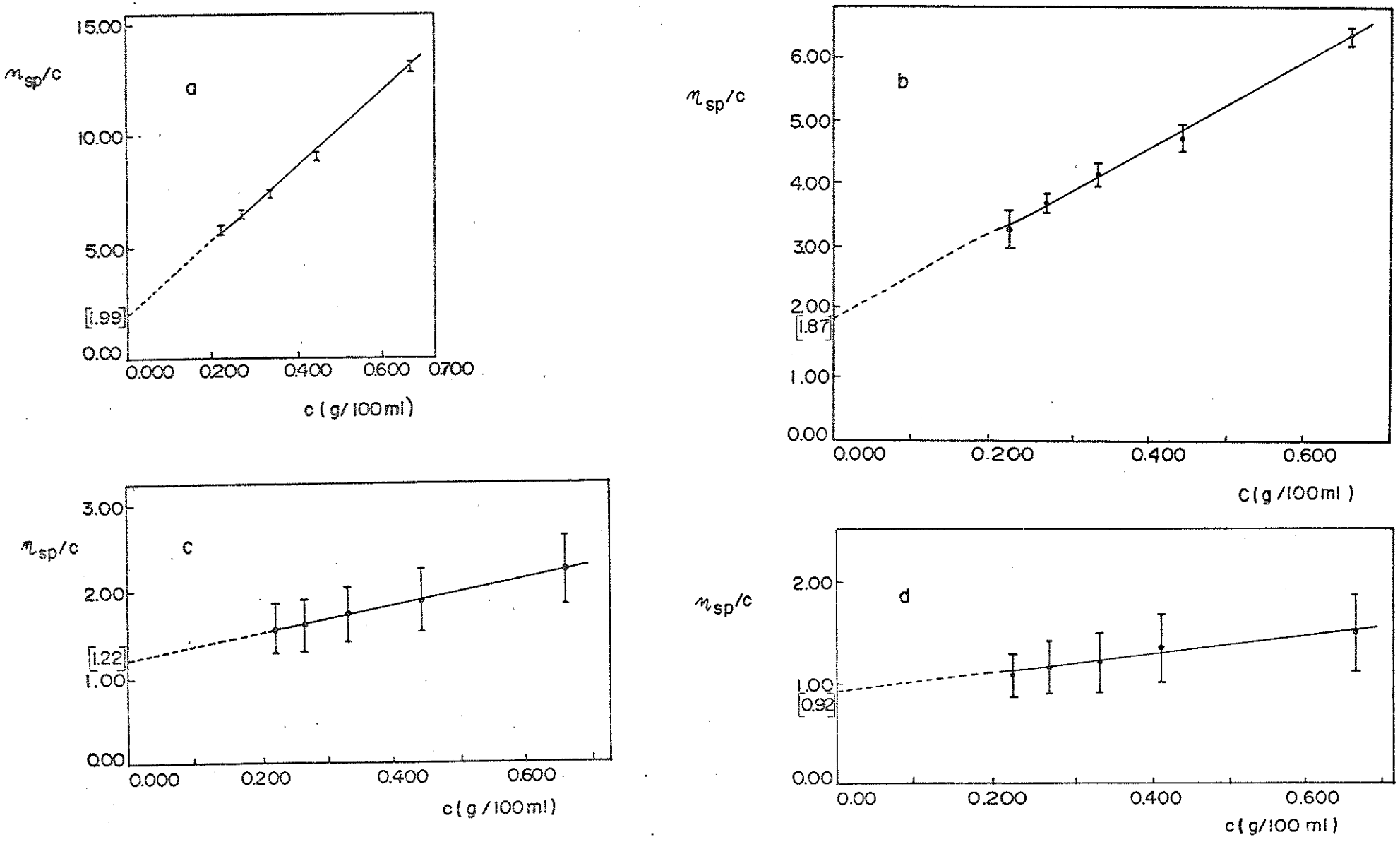
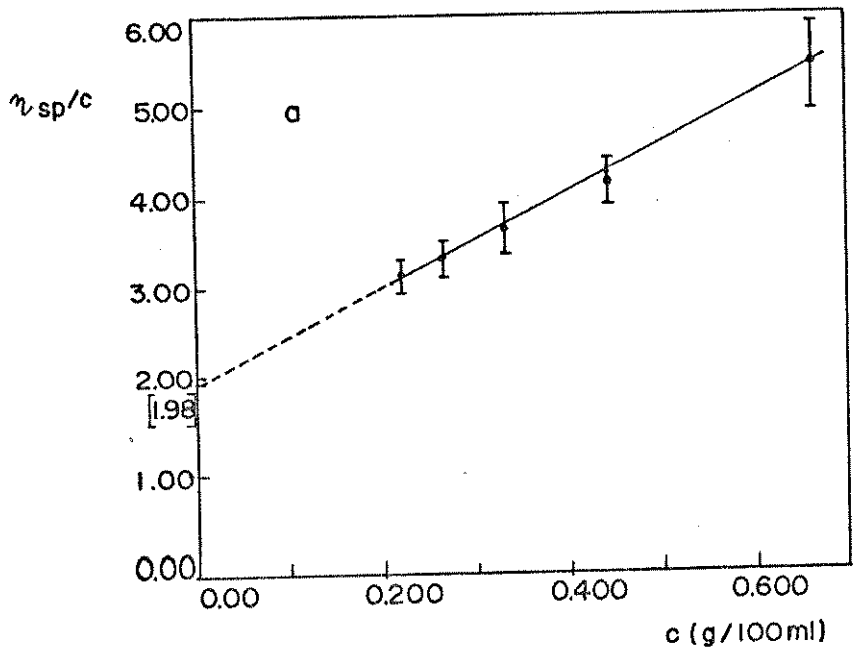


Figura 3.22 - Variação de η_{sp}/c em função da concentração para diversos tempos de irradiação, para o cis-PIP natural. a - 0,0h, b - 1,0h, c - 2,0h e d - 3,0 h.



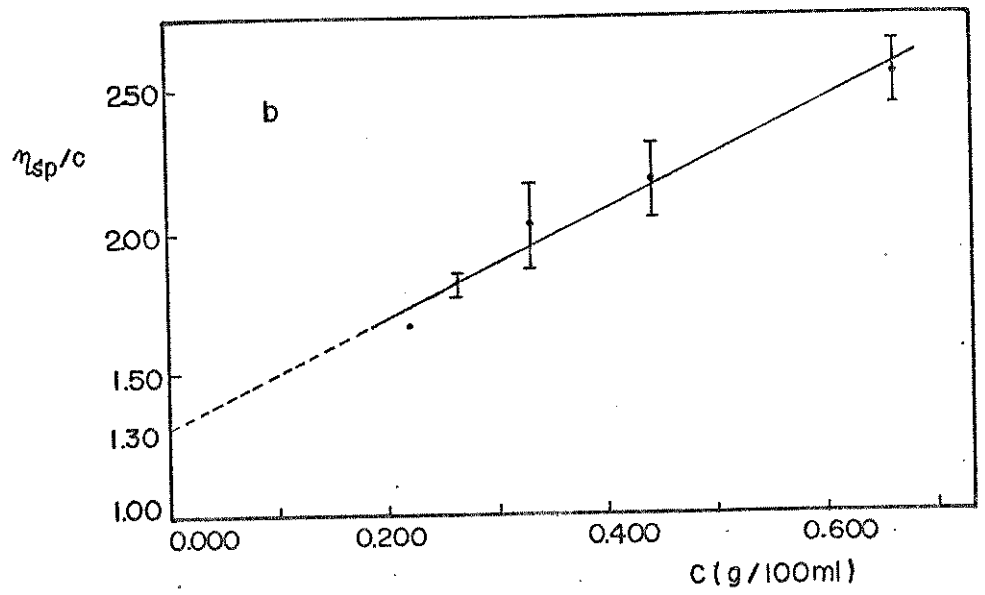


Figura 3.23 a e b

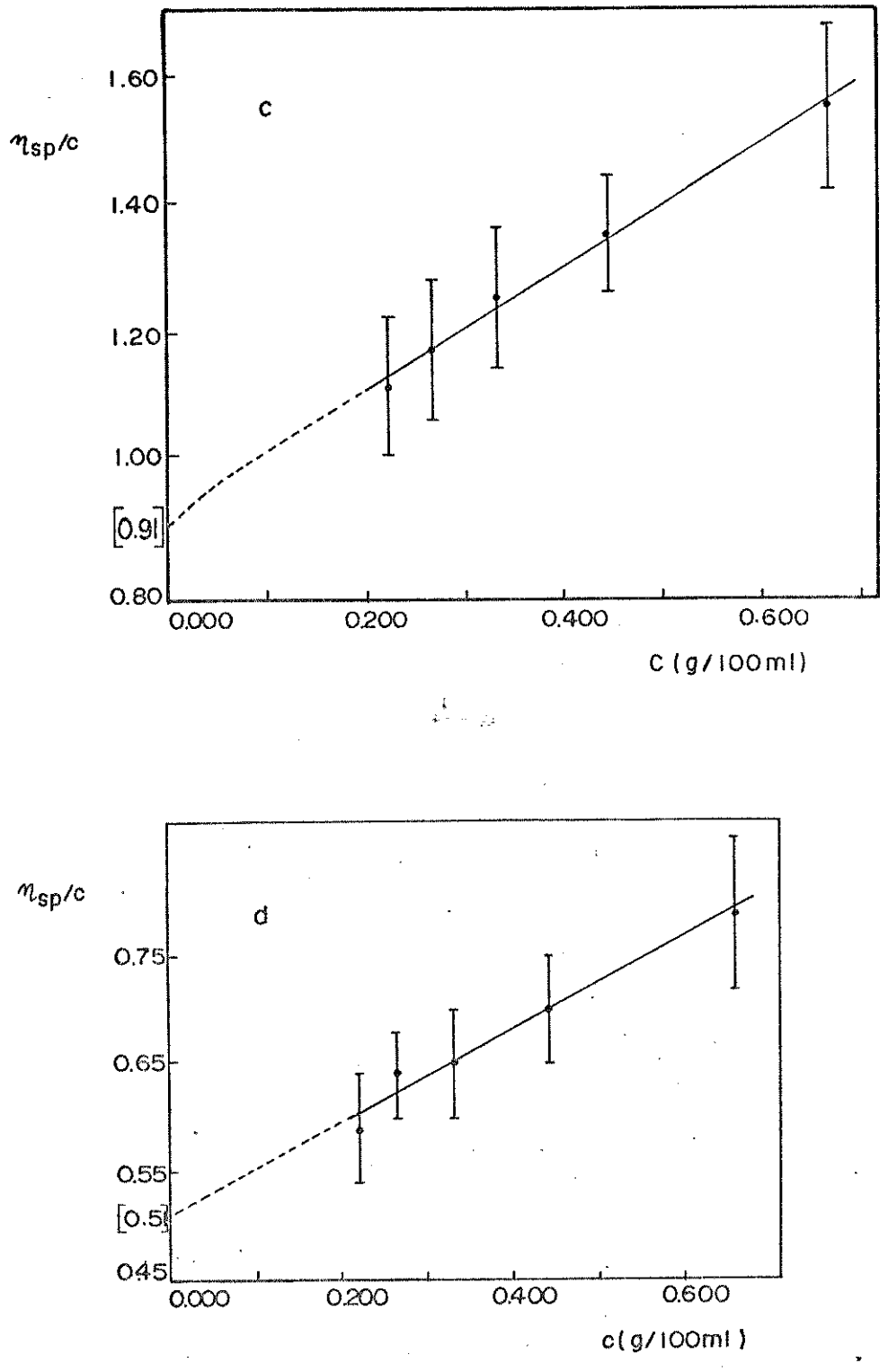


Figura 3.23 - Variação de η_{sp}/c em função da concentração para diversos tempos de irradiação, para o cis-PIP sintético. a - 0,0h, b - 1,0h, c - 2,0h e d - 3,0h.

tempo irrad. (h)	$[\eta_1]$	$[\eta_2]$	$[\eta_m]$
0	1,97	1,98	1,98
1	1,30	1,31	1,30
2	1,01	0,81	0,91
3	0,53	0,48	0,51

Tabela 3.10 - Variação da $[\eta]$ do cis-PIP sintético em função do tempo de irradiação.

A partir dos dados de viscosidade intrínseca, e, de acordo com o capítulo 1. seção 7, calculou-se o número médio de cisões por cadeia (N), produzido durante as irradiações, em cada um dos polímeros estudados. Os resultados obtidos se encontram na tabela 3.11.

Tempo irrad. (h)	N(cis-PIP Nat.)	N(cis-PIP Sint.)
0	-	-
1	0,09	0,73
2	0,94	1,75
3	1,83	4,83

Tabela 3-11 - Número médio de cisões por cadeia em função do tempo de irradiação, para o cis-PIP natural e sintético.

Um decréscimo acentuado da viscosidade intrínseca com o aumento do tempo de irradiação, foi observado para os polímeros estudados. Conseqüentemente, verificou-se uma redução de suas mas

sas molares médias, indicando um aumento do número de cisões por cadeia. Estes resultados comprovam que durante a foto-oxidação do cis-PIP o processo de rompimento de cadeia predomina sobre a reticulação. Este fato é surpreendente se for comparado com o caso do PB, onde ocorre exatamente o inverso (53). De acordo com Gemer e Golub, essa diferença de reatividade está relacionada com a estabilidade de radicais e ainda, com a difusão de oxigênio nos polímeros (57). Durante a oxidação do cis-PIP, pode ocorrer a formação de radicais terciários, que possuem maior estabilidade que os radicais secundários, possivelmente formados na oxidação do PB. Esses radicais terciários podem capturar o oxigênio, formando radicais peróxidos que podem ser decompostos por cisão beta. No PB a reação com oxigênio é menos favorecida devido a redução do coeficiente de difusão deste gás, provocada pela reticulação do polímero (58) e pelo menor tempo de vida dos radicais secundários, os quais tendem a combinar entre si.

A estabilidade da BN com relação ao cis-PIP sintético, também, foi comprovada a partir das medidas viscosimétricas. Comparando os resultados do nº de cisões por cadeia, obtidos para as duas borrachas, pode se concluir que a BN se degrada bem mais lentamente que o cis-PIP sintético.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Pelos resultados encontrados, durante a foto-oxidação do cis-PIP natural e sintético ocorre a formação dos seguintes produtos: hidroperóxidos, peróxidos, álcoois, cetonas, aldeídos, epóxidos e com algumas evidências ácidos carboxílicos. A formação de álcoois e hidroperóxidos indicada pelas absorções na região de grupamentos OH no espectro de iv., foi confirmada através dos espectros de RMN de ^{13}C. A formação de peróxidos e hidroperóxidos também, foi confirmada por iodometria. A existência de epóxido foi indicada pelo espectro de RMN de ^{13}C. A presença de carbonila observada pela absorção em 1720 cm^{-1} no espectro de iv. pode ser referente a aldeído ou/e cetona. A presença de ácidos carboxílicos, foi evidenciada pela absorção do ânion carboxilato, no espectro de iv. de um filme oxidado reagido com NaOH.

Os resultados das experiências com supressores de oxigênio singlete, forneceram fortes evidências de que a reação não é iniciada via oxigênio singlete, mas sim por um processo de formação de radicais livres, conforme sugerem os resultados obtidos com o DPBF. Além desses resultados, um outro fato comprova o mecanismo radicalar da reação. Ou seja, durante a realização das medidas cinéticas, foi observado que a reação após iniciada, se propaga mesmo no escuro. Este comportamento caracteriza um processo autocatalítico.

Estes resultados sugerem então, que a etapa inicial da foto-oxidação é a formação de radicais livres. E, é bastante provável que estes radicais livres, sejam radicais alílicos, formados tanto pela abstração de um próton alfa metilênico do polímero pela molécula excitada do iniciador, como pela quebra das liga-

ções C-C entre as duas unidades isoprênicas. Pois, de acordo com Carstensen, nos 1,4-polidienos, a quebra da ligação C-C entre duas duplas ligações é favorecida pela formação dos radicais alílicos estabilizados por ressonância (59). Ainda, a redução da massa molar média e o maior índice de rompimento de cadeia sobre a reticulação, observado durante a foto-oxidação de cis-PIP, confirmam a possibilidade da formação de radicais alílicos pela quebra da ligação C-C.

De acordo com os resultados observados e com base em alguns dados da literatura (14 e 19) um mecanismo para a foto-oxidação do cis-PIP pode ser sugerido (esquema 9).

Na etapa inicial da reação, pode ocorrer a formação de radicais alílicos através dos processos discutidos acima.

Durante a etapa de propagação esses radicais alílicos podem combinar-se facilmente com o oxigênio molecular produzindo radicais peroxílicos. Esses radicais peroxílicos, por abstração de hidrogênios alílicos podem formar hidroperóxidos e mais radicais alílicos. Porém antes da abstração de hidrogênio, alguns radicais peroxílicos podem combinar-se com radicais polimérico alílicos formando peróxidos. Segundo Golub e cols. os radicais peroxílicos podem também, se ligar a duplas olefínicas causando a formação de epóxidos e radicais alcoxílicos (19). Os hidroperóxidos podem sofrer decomposição térmica ou fotoquímica produzindo radicais alcoxílicos e hidroxílicos. De acordo com Geuskens e Kabamba, existem dois caminhos prováveis para a formação de cetonas e de ácidos carboxílicos (60 e 61). Um dos caminhos para a formação de cetonas, é o processo de cisão beta de radicais alcoxílicos (A), no qual pode ocorrer também, produção de aldeídos, caso a cisão beta ocorra no final da cadeia polimérica. O outro caminho para a formação de cetonas é a combinação de dois radicais peroxílicos (B). Para o cis-PIP, acredita-se que o caminho mais favorecido se

ja o da cisão beta de radicais alcoxílicos, o qual pode estar associado a redução de sua massa molar média durante a foto-oxidação . Quanto aos ácidos carboxílicos, ainda de acordo com os autores, podem ser formados através da reação de cetonas com radicais hidroxílicos ou pela interação de uma cetona com uma molécula de hidroperóxido. As cetonas podem reagir também, com radicais alcoxílicos formando ésteres (60).

Os radicais alcoxílicos através da abstração de hidrogênios alílicos, podem formar álcoois e radicais alílicos poliméricos.

O término da reação ocorre através da recombinação de radicais (reticulação).

Através do estudo cinético e das medidas viscosimétricas em função do tempo de irradiação, concluiu-se que a borracha natural é fotoquimicamente mais estável que a borracha sintética. Essa maior estabilidade apresentada pela BN em relação a sintética, bem como o aumento de sua velocidade de oxidação com o grau de purificação, confirmam a presença de substâncias com ação antioxidantes na mesma. A ação destes estabilizantes presentes na BN, pode ser análoga ao efeito antioxidante da lignina sobre a BN.

Com relação a caracterização dos produtos da foto-oxidação, pode-se dizer que este estudo, ainda não foi suficientemente conclusivo, pois neste trabalho tentou-se analisar misturas de produtos, com as quais, no caso de polímeros, não se obtém muito sucesso. Portanto, melhores resultados poderão ser obtidos, se esses produtos forem isolados e analisados separadamente.

Etapa inicial

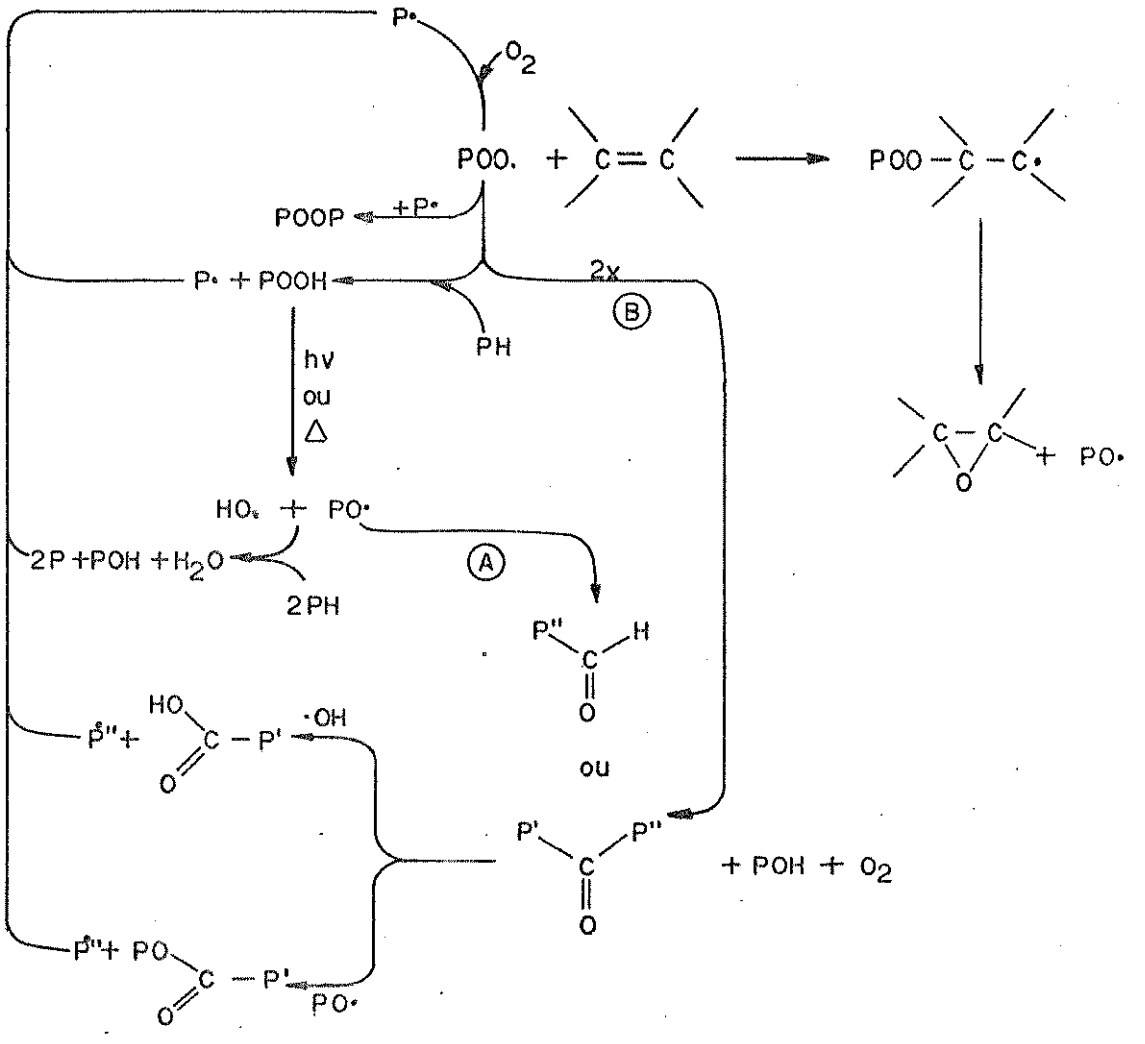
$$I + h\nu \longrightarrow I^*$$

$$I^* + PH \longrightarrow P^\bullet + IH$$

ou:

$$PH \xrightarrow{h\nu} P^\bullet$$

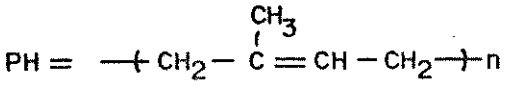
Propagação

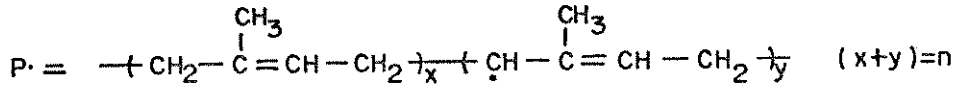


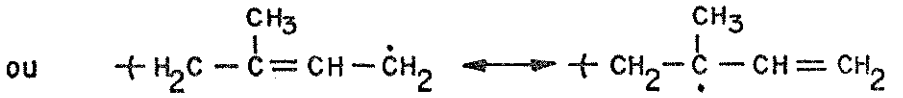
Terminação

$$\left.\begin{array}{l} 2P^\bullet \longrightarrow \\ 2PO^\bullet \longrightarrow \\ P^\bullet + PO^\bullet \longrightarrow \end{array}\right\} \text{Reticulação}$$

ESQUEMA 9







cont. ESQUEMA 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.E. Hurley, Revista da Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha, Ano 5 - nº 5 82/83, pág. 19-25.

2. W. Cooper em "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" ed. por H.F. Mark, N.G. Gaylord e N. M. Bikales, Wiley - Interscience, New York, 1966, Vol. 5, pág. 406-409.

3. G. Geuskens, "Degradation of Polymers" em "Compreensive Chemical Kinetics", vol. 14, ed. por C.H. Bamford e C.F.H. Tipper, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, (1975) pág. 333.

4. V. Henry, Caoutchouc Gutapercha 7 437 I (Chem. Abst. 5: 1524 (1911)).

5. Netherlands Government Institute, India Rubber J., 54, 683 (1917) (Chem. Abst. 12:322 (1918)).

6. S. Horrobin, R.G.A. New e D. Taylor, Trans. Far. Soc. 42, 252 (1946).

7. E.J. Hart e M.S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., 70, 784 (1948).

8. L. Bateman, J. Polym. Sci., 2, 1 (1947).

9. M.A. Golub, Pure Appl. Chem., 30, 105 (1972).

10. M.A. Golub e C.L. Stephens, J. Polym. Sci., Part A-1, 6, 763 (1968).

11. M.A. Golub e R.G. Gargiulo, Polym. Let., 10, 41 (1972).

12. S. Dasgupta, J.B., Pande e C.S. Ramakrishnan, J. Polym. Sci., 27, 255 (1955).

13. A. Tkáč e V. Kellö, Rubber Chem. Technol., 28 383, (1955).

14. J.L. Morand, Rubber Chem. Technol., 50, 373 (1977).

15. J.L. Bolland e H. Hughes, J. Chem. Soc., 492 (1949).

16. K.R. Hargrave e A.L. Morris, Trans. Far. Soc., 52, 89 (1956).

17. E.M. Bevilácqua, J. Am. Chem. Soc., 77, 5394 (1955).

18. E. M. Bevilácqua, J. Am. Chem. Soc., 79, 2915 (1957).

19. M. A. Golub, M. S. Hsu e L.A. Wilson, Rubber Chem. Technol., 48, 953 (1975).

20. D. Barnard, M. E. Cain, J. I. Cunneen e T. H. Houseman, Rubber Chem. Technol., 45, 381 (1972).

21. K. Sakota, K. Okumo, T. Okaya e S. Tsuchiya, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2811 (1976).

22. T. Sato, K. Sakota, M. Egami, K. Shirano e T. Okaya, J. Appl. Polym. Sci., 21, 981 (1977).

23. A. Charlesby e S.H. Pinner, Proc. Roy. Soc. A, 249, 367 (1959).

24. J. L. Morand, Rubber Chem. Technol., 45, 481 (1972).

25. M. Leon e W. N. Lister, India Rubber J., 74, 67 (1927) (Chem. Abst. 21: 2998 (1927)).

26. H. A. Bruson, L.B. Sebrell e W. W. Vogt, Ind. Eng. Chem., 19, 1187 (1927).

27. T. S. Ng, Proc. Nat. Rubber Res. Conf., Kuala Lumpur, (1960) pág. 809.

28. M. Nadarajah, A.S.L. Tirimanne, A. Coomarasamy e S. Kasinathan, Quart. J., 48, 202 (1971).

29. M. L. Kaplan e P.G. Kelleher, Rubber Chem. Technol., 45, 423 (1972).

30. J. F. Rabek e B. Ranby, J. Polym. Sci., 14, 1463 (1976).

31. W. Fenical, D.R. Kearns e P. Radlick, J. Am. Chem. Soc., 91, 3396 (1969).

32. M. A. Golub, Pure Appl. Chem., 52, 305 (1980).

33. F. H. Winslow, Pure Appl. Chem., 49, 495 (1977).

34. H.C. Ng e J. E. Guillet, Photochem. Photobiol., 28, 571 (1978)

35. M. A. Golub, M. L. Rosenberg e R. V. Gemmer em "Applications of Polymer Spectroscopy" ed. por E. G. Brame, Jr., Academic Press, USA, (1978) pág. 87.

36. A. K. Breck, C. L. Taylor, K. E. Russel e J. K. S. Wan, J. Polym. Sci., 12, 1505 (1974).

37. J. F. Rabek e B. Ranby, J. Polym. Sci., 12, 273 (1974).

38. C. S. Foot e R. W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 90, 6233 (1968).

39. D. Bellus em "Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers", ed. por B. Ranby e J. F. Rabek, John Wiley, New York, (1978) pág. 74.

40. D. R. Kearnes, Chem. Rev., 31, 395 (1971).

41. D. Bellus, Adv. Photochem., 17, 105 (1979).

42. A. Zweig e W. A. Henderson Jr., J. Polym. Sci., 13, 717 (1975)

43. B. Ranby e J. F. Rabek em "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers" ed. por S. S. Labana, A. C. S. Symposium Series 25, USA, (1976) pág. 391.

44. D. Lala, J. F. Rabek e B. Ranby, Eur. Polym. J., 16 735 (1979).

45. M. -A. De Paoli e G. W. Schultz, Polym. Bull., 8, 437 (1982).

46. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir. Publishers, Moscow, (1978) pág. 454.

47. Ref. 3, pág. 338.

48. A. Halward e C. Sanchez, "Métodos de Ensaios nas Indústrias de Celulose e Papel" Brusco, S. Paulo, (1975) pág. 96.

49. M. -A. De Paoli, Tese de Livre Docência, UNICAMP, 1982, pág. 61.

). D. J. Carlsson e D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 597 (1969).

1. W. M. Parik, "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison - Wesley, London (1974) pág. 254.

2. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight e D. Swern, Anal. Chem., 23, 282 (1951).

53. M. -A. De Paoli, Eur. Polym. J., 19, 761 (1983).

54. Ref. 49, pág. 70.

55. G. L. Catignani e M. E. Carter, J. Food Sci., 47, 1945 (1982).

56. M. W. Duch e D. M. Grant, Macromolecules, 3, 165 (1970).

57. R. V. Gemmer e M. A. Golub em "Applications of Polymer Spectroscopy", ed. por E. G. Brame Jr., Academic Press, USA, (1978) pág. 79.

58. Ref. 46, pág. 640.

59. P. Carstensen em "ESR Applications to Polymer Research", ed. por P. -O. Kinell, B. Ranby e V. Runnström - Reis, Wiley, Stockholm , (1973) pág. 159.

60. G. Geuskens e M. S. Kabamba, Polym. Degrdn. Stab., 4, 69 (1982)

61. G. Geuskens e M. S. Kabamba, Polym. Degrdn. Stab., 5, 399 (1983).