



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DO POLIBUTADIENO COM
COMPOSTOS CARBONÍLICOS ORGÂNICOS

Tese de Mestrado

MÁRA ZENI

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

CAMPINAS

1982

UNICAMP
DIRETORIA CENTRAL

REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DO POLIBUTADIENO COM
COMPOSTOS CARBONÍLICOS ORGÂNICOS.

por

MÁRA ZENI

CAMPINAS

1982

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

- À Direção e Funcionários do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pela amizade e colaboração;
- À Universidade de Caxias do Sul (UCS) por intermédio da Coordenação do Convênio UCS/PICD/CAPES, na pessoa da Profa. Maria de Lurdes Pauletti e à direção e colegas do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul;
- Aos colegas e amigos do Instituto de Química, particularmente aos companheiros de laboratório: Mina Makita, Otávio Maldaner, Sonia Maria Oliveira, Pedro Faria e Luis Antonio Zelada;
- Ao Prof. E. A. Lissi e Prof. Decker pelas sugestões na realização deste trabalho;
- A Eliana Fadanelli e Rodrigo L. Alba pela amizade e companheirismo;
- Ao Heraldo pelos desenhos e a Leomar pela datilografia;
- Em especial ao prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, do Instituto de Química da UNICAMP, pela orientação e amizade no acompanhamento deste trabalho.

A meus pais pelo apoio e
carinho,

Ao meu irmão Heraldo pela
amizade e colaboração

Ao Humberto, companheiro
de todas as horas.

" A boa vontade e a perseverança
tornam as coisas possíveis para
as nossas realizações".

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as reações fotoquímicas do polibutadieno comercial em solução de clorofórmio, com compostos carbonílicos orgânicos. Utilizamos luz do mesmo comprimento de onda da região u.v. do espectro solar na superfície da Terra.

A escolha dos compostos carbonílicos baseou-se nas energias dos estados excitados $^3(n, \pi^*)$ em relação a energia do estado excitado $^3(\pi, \pi^*)$ do polímero. Isto foi feito para estudar a diferença entre reações de fotossensibilização e de foto-iniciação.

Foram estudados, também, os possíveis métodos de análise para determinar as estruturas do polibutadieno e dos copolímeros obtidos nas reações de foto-isomerização, fotociclicização, fotoreticulação e cisão de cadeia.

Caracterizamos e identificamos as modificações ocorridas no polibutadieno, depois das reações fotoquímicas, através de métodos espectroscópicos (i.v. e $^1\text{H-RMN}$) e outras técnicas, tais como: fração de gel, grau de inchamento e temperatura de transição vítrea.

À acetona e ao n-butanal atribuímos um comportamento de fotossensibilização e a benzofenona um comportamento de foto-iniciação.

ABSTRACT

Using light of the same wavelength as the u.v. range of the solar spectrum at Earth's surface, we have studied the photochemical reactions in chloroform solution of commercially available polybutadiene with carbonylic organic compounds.

The carbonylic compounds were sorted according to the energy of their $^3(n, \pi^*)$ excited state in relation to the energy of the $^3(\pi, \pi^*)$ excited state of the polymer. This was done in order to study the difference between photo-initiated and photosensitized reactions.

We also studied the analytical methods which may be used to identify the structure of polybutadiene and the products obtained in the photoisomerization, photocyclization, photocross-linking and chain-cission reactions.

We characterized and identified the changes of polybutadiene after the photochemical reactions by spectroscopic methods (i.r. and $^1\text{H-NMR}$) as well as by other techniques, such as: gel fraction, swelling degree and glass-transition temperature.

We suggest that acetone and n-butanal behave as photosensitizers while benzophenone behaves as photo-initiator.

A B R E V I A T U R A S

PEBD	poli-etileno de baixa densidade
PEAD	poli-etileno de alta densidade
PP	polipropileno
PVC	cloreto de polivinila
PS	poli-estireno
PBD	polibutadieno
SBR	copolímero butadieno-estireno
PI	poli-isopreno
DSC	Sistema de calorimetria diferencial
GPC	Cromatografia de Permeação de gel
MMA	metacrilato de metila

Í N D I C E

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivos	1
------------------------------	---

CAPÍTULO II

Revisão bibliográfica	5
II.1. Aspectos históricos	5
II.2. Caracterização e identificação de estruturas	9
II.3. Reações fotoquímicas do PBD	16
II.3.1. Fotodegradação - Foto-oxidação	18
II.3.2. Foto-isomerização	24
II.3.3. Fotociclização-Fotocicloadição	26
II.3.3.1. Fotociclização	27
II.3.3.2. Fotocicloadição	32
II.3.4. Fotoreticulação	37
II.3.5. Foto-enxerto	42

CAPÍTULO III

Parte experimental	45
III.1. Materiais e métodos	45
III.2. Preparação das soluções e reações	48
III.2.1. Polímero inicial	48
III.2.1.1. Purificação	48
III.2.1.2. Caracterização	49
III.2.2. Reagentes	51

III.2.3. Reações fotoquímicas	51
III.2.3.1. Reação com clorofórmio	51
III.2.3.2. Reação com acetona	53
III.2.3.3. Reação co n-butanal	56
III.2.3.4. Reação com benzofenona	59
III.2.4. Determinação da fração de gel	61
III.2.4.1. Em função do tempo de irradiação	61
III.2.4.2. Em função da concentração do composto car bonílico	62
CAPÍTULO IV	
Resultados e discussão.....	64
IV.1. Considerações gerais	64
IV.2. Caracterização e determinações sobre o polímero i- nicial	67
IV.2.1. Solubilidade	67
IV.2.2. Conteúdo isomérico	67
IV.2.3. Viscosidade intrínseca	68
IV.2.4. Temperatura de transição vítrea	69
IV.2.5. Absorção u.v./visível	69
IV.2.6. Deslocamento químico ¹ H-RMN	70
IV.2.7. Absorção no i.v.	71
IV.3. Soluções de fotólise	71
IV.3.1. Considerações	71
IV.3.2. Com clorofórmio	72
IV.3.3. Com acetona	75
IV.3.4. Com n-butanal	80
IV.3.5. Com benzofenona	83

IV.4. Determinação da fração de gel	87
IV.4.1. Método	87
IV.4.2. Medida da fração solúvel e não solúvel	87
IV.4.2.1. Em relação ao tempo de irradiação	88
IV.4.2.2. Em relação à concentração do composto carbonílico	92
IV.5. Determinação do grau de inchamento	97
IV.6. Determinação da temperatura de transição vítrea	102

CAPÍTULO V

Conclusões	106
Espectros	113
Referências Bibliográficas	127

Capítulo I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O polibutadieno (PBD) é um elastômero sintético obtido pela polimerização do butadieno, geralmente de origem petroquímica. De 1965 a 1971, a Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO), sob licença de Firestone Co., produziu butadieno a partir de etanol extraído do melaço de cana de açúcar, via eteno, com uma capacidade de 30.000 ton/ano (1).

O eteno, matéria-prima para a produção de butadieno, é produzido no Brasil desde 1958 pela Union Carbide, por via alcoól-química. Porém, a partir de setembro de 1971, a COPERBO passou a operar a partir de matéria-prima petroquímica, devido à redução dos preços derivados petroquímicos em relação ao melaço, na política de preços no Brasil (2).

O consumo de polímeros sintéticos, no Brasil, assim como no mundo tem crescido consideravelmente, conforme Domene (3), "vivemos a era do plástico".

A produção brasileira ainda é insuficiente, para a demanda atual, mesmo tendo um crescimento médio de aproximadamente 40%, nos últimos 5 anos (3).

Na tabela I, apresentamos algumas informações sobre os principais plásticos e borrachas, consumo aparente (com previsão até 1980) e a produção destes, inclusive com a previsão até 1983, com a implantação do 3º Pólo Petroquímico, de Triunfo - RS.

Tipo de Polímeros	Consumo Aparente* (1000ton/ano)	Produção** (1000ton/ano)
PEBD	300	495 (100)
PEAD	140	170 (60)
PP	100	150 (50)
PVC	362	393
PS	120	242 (15)
PBD	41	40
SBR	173	226 (80)
PI	72	50

Tabela I - Produção X consumo brasileiro (1979) dos principais plásticos e borrachas sintéticas (3).

* Consumo até 1980

** Previsão até 1983, sendo os valores () referentes a produção do 3º Pólo Petroquímico, em implantação.

O PBD é obtido pela polimerização do butadieno em emulsão ou solução e ambos caracterizam-se por possuírem grande interesse industrial. O PBD obtido em emulsão é usado na modificação de poli-estireno (PS), enquanto que o obtido em solução é usado na indústria de pneumáticos, em larga escala, e o restante na indústria de plásticos como aditivo para melhorar a resistência ao impacto. Sob a forma de líquido é usado no preparo de resinas, tintas, vernizes, asfalto, adesivos e revestimento em geral (2).

Na tentativa de melhorar as propriedades de alguns polímeros

vulcanizados como: poli-isopreno e poli-estireno, sob a forma de copolímeros, o polibutadieno é extensamente empregado industrialmente, pois possibilita a melhora de propriedades físicas do material como resistência à abrasão e reprocessamento.

Os efeitos de luz sobre os materiais poliméricos têm sido extensivamente investigados, voltados principalmente para os processos de proteção ou estabilização destes materiais quando expostos ao ambiente.

Desde a antiguidade, egípcios e sírios empregavam a luz solar para obterem modificações em seus materiais como: lãcas, fibras em solução de óleos e betumes. Com o advento da fotografia permanente em 1822 por N. Niepce, muitas técnicas começaram a ser desenvolvidas, visando a utilização da luz (4).

Nesta tese estudam-se as possibilidades de modificar fotoquimicamente o polibutadieno, com o objetivo de obter-se um copolímero do PBD portador de anéis oxetano na cadeia, por uma reação de fotocicloadição. Inicialmente, propõe-se a possibilidade de testar as reações fotoquímicas, do PBD, com compostos carbonílicos tais como: acetona, n-butanal e benzofenona.

Antes de iniciar as reações deparamos com a necessidade de caracterizarmos o polímero a ser utilizado. Devido às características deste material, este trabalho exigiu a utilização de técnicas diferentes das usadas com moléculas de baixo peso molecular. Analisou-se o PBD da COPERBO (tipo Coperflex Br-45), escolhido para nosso trabalho, espectroscopicamente para determinarmos os conteúdos isoméricos reais, a solubilidade com diversos solventes orgânicos, os efeitos da luz ultra-violeta/visível e as possibilidades de obtermos um produto modificado a partir da reação fotoquímica em solução com compostos carbonílicos; além disso, identificar as novas propriedades do PBD modificado com

relação ao polímero inicial, assim como os produtos das reações fotoquímicas no processo de modificação com seus possíveis mecanismos de formação.

O estudo do comportamento fotoquímico dos compostos carbonílicos (acetona, n-butanal e benzofenona), na solução com polibutadieno devem ser caracterizados como fotosensibilizadores ou foto-iniciadores, das reações observadas e os possíveis mecanismos propostos para as reações; em função de suas energias do estado excitado do tripleto $^3(\eta, \eta^*)$.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para termos uma visão mais ampla sobre a química das macromoléculas e sua evolução até os dias de hoje, realizamos um apanhado geral e introduzimos o surgimento do PBD e suas reações mais características.

II.1. Aspectos Históricos

Desde a introdução do termo polímeros (poly=muitos, meros = partes) por Berzelius (5), em 1833, para aqueles compostos que têm a mesma composição elementar porém diferentes pesos moleculares, havia sido desencadeada uma série de obtenções de materiais poliméricos, através de diversos métodos.

O primeiro polímero sintético industrial, a resina fenol-formaldeído, obtido por Bayer (6), em 1878, pela policondensação de fenol e formaldeído, foi patenteado em 1909, por Baekland sob a denominação de Bakelite. Desde 1845, Schönbein havia nitrado celulose porém sem muito controle de reação, Hyatt, em 1865, utilizou nitrato de celulose numa mistura de éter e etanol, obtendo o chamado celulóide que utilizou para a produção de bolas de bilhar substituindo o marfim (7).

Desde 1777, Priestly havia denominado o material sólido obtido do coagulado nativo (latéx) de "borracha", porém somente em 1905, Harris (8), realizando pesquisas de ozonólise em olefinas

propôs uma estrutura para a borracha natural como o ciclo octadieno (estrutura cíclica de baixo peso molecular) (Fig.II.1a).

Lebedev (9) e Harris (10), em 1913, apresentaram a estrutura do PBD sintético polimerizado a partir do butadieno, também com estrutura idêntica ao ciclo octadieno, com base em suas identificações do ácido succínico nos produtos de suas reações com ozônio (Fig. II.1b). A referida estrutura foi aceita pela associação a "valência parcial" ou forças, que Harris já havia proposto, para a borracha natural (8).

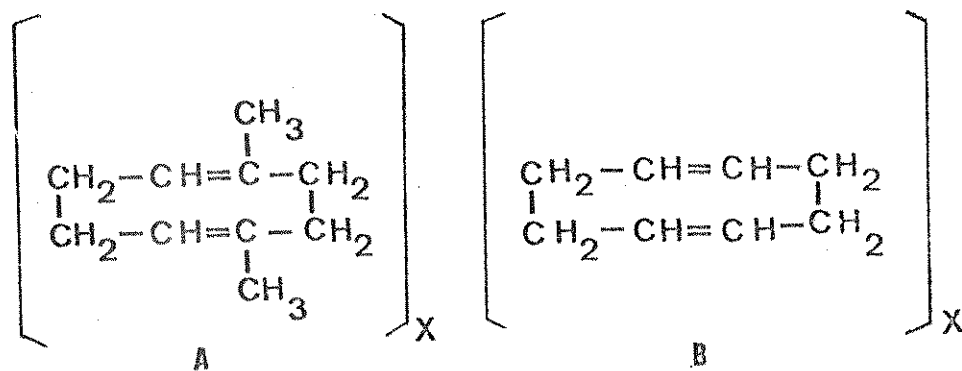


Fig. II. 1. Estruturas similares ao ciclooctadieno (8, 9 e 10)

a) estruturas para a borracha natural (8)

b) estruturas para o polibutadieno (9 e 10)

Lebedev (11) em 1915, propôs estrutura em cadeia para o PBD (Fig. II.2), e borracha natural, embora tenha reconhecido que estes apresentavam alto peso molecular. De acordo com Flory(12), ele errou em concluir que eram formados pela passagem gradual do monômero por sucessivos estágios de agregação e o processo completo parecer uma associação intermolecular.

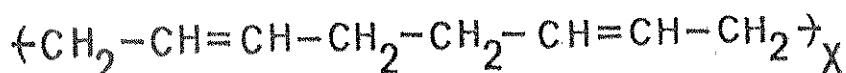


Fig. II. 2. Estrutura em cadeia do PBD (11)

O primeiro na aceitação da hipótese da existência de macromoléculas foi Staudinger (13), que a partir de 1920 propôs fórmulas de cadeias longas para o poli-etileno, borracha natural e poli-oximetileno. Suas estruturas foram confirmadas por difração de raio X, sendo a ele conferido o Prêmio Nobel, em 1953. Diz-se que em 1925 um amigo avisou Staudinger para desistir da idéia de macromoléculas, afirmando que "tal coisa não existe" (14).

Konrad, em 1926, na Alemanha, desenvolveu a primeira borracha sintética de polibutadieno, em escala comercial, patenteada com o nome de Buna. Dois anos depois a New-York-Hamburger Gummiwaren Cie. iniciou a comercialização da borracha polibutadieno clorada. Ainda em 1928, Konrad apresentou o primeiro uso em geral do PBD sintético, patenteando o copolímero butadieno-es-

tireno com o nome de Buna-S (15) (Fig. II.3).

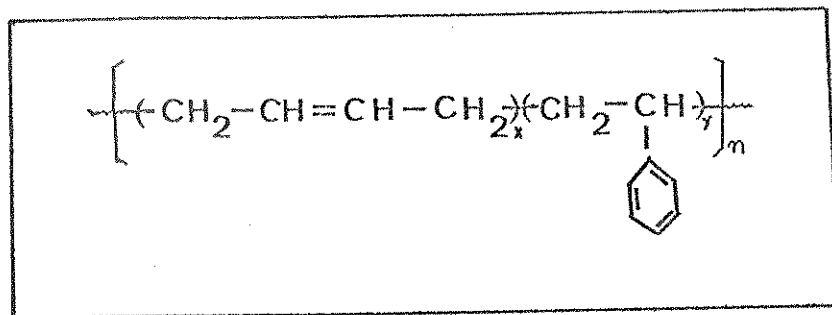


Fig. II. 3. Estrutura do copolímero butadieno-estireno (Buna-S).

Em outros países foram dadas outras denominações para a borracha sintética como GR-S ou SB, nos Estados Unidos e Polysar-S, no Canadá. Com a chegada da segunda Guerra Mundial intensificou-se a produção e comercialização da borracha sintética. De 1940 a 1945, 50% do butadieno consumido mundialmente para a produção de borracha sintética, era obtido a partir do álcool (15).

Visando melhorar o processo de preparação do copolímero butadieno-estireno, pois a reação demorava semanas para completar, foi desenvolvido um novo tipo de borracha sintética, denominada "borracha fria", comercialmente Buna-S (Hülls), na Alemanha, em 1937 e nos Estados Unidos em 1942, denominada de SBR. Baseava-se no processo de copolimerização a baixas temperaturas (0 a 50°C por 12 horas) de 25% de estireno e 75% de butadieno. Esta possui mais elevado peso molecular e maior estero regularidade que a "borracha quente" (SB obtida a 50-60°C) (16).

A contribuição dos trabalhos de Staudinger (13), Carothers (17,18), Flory (19,20) e Mayo (21) para os processos de polimerização, determinações de estruturas e mecanismos de radicais livres, não foram suficientes para a obtenção de borracha sintética como o poli-isopreno (PI) com propriedades idênticas ao

produto natural. Com a publicação dos trabalhos de Ziegler (22) e Natta (23), sobre catálise estereo-específica, foi possível obter polímeros, como o PI e PBD com configurações predominantemente 1,4-cis ou 1,4-trans e 1,2-isotático ou sindiotático (Fig. II. 4). Utilizando a catálise Ziegler-Natta, em 1954, a Firestone Tire and Rubber Co. (USA) iniciou a produção do 1,4-PI sintético (3).

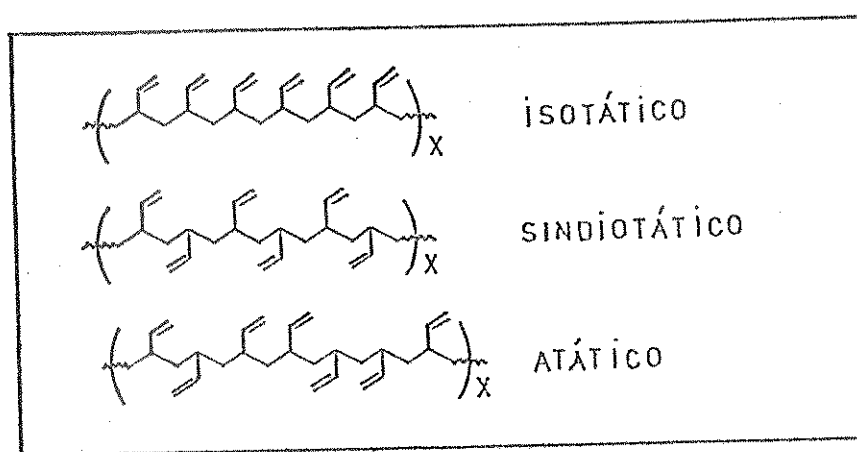


Fig. II. 4. Configurações do 1,2-PBD

II. 2. Caracterização e identificação de estruturas

Desde 1943(24), os espectroscopistas de infra-vermelho(i.v.) procuravam obter métodos de análise quantitativa e qualitativa da borracha natural e materiais análogos. Barnes e colab. (25), em 1948, sugeriram comparações de estruturas conhecidas para determinar os possíveis espectros dos materiais poliméricos, partindo das interpretações de moléculas menores, orgânicas. Porém somente em 1949, Hampton (26) apresentou significativas interpretações espectroscópicas para as unidades isoméricas do PBD. Por meio de adições e baixa temperatura, Hampton calcu-

lou para uma sêrie de PBD os coeficientes de extinção, em função das absorções características da mistura, 1,4-trans, 1,4-cis e unidades 1,2 como dependência da temperatura de polimerização, nos espectros de i.v. (Fig. II.5).

Binder (27), em 1954, analisou as trocas de estrutura do PBD em emulsão utilizando catálise de metal alcalino (Na,K), em temperaturas variáveis, ressaltando muitas dúvidas na determinação dos percentuais de estrutura 1,4-cis. Neste mesmo ano, Ziegler (28) publicou e patenteou o método de catálise do tipo alquil-alumínio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$), no qual indicou que a baixas temperaturas, a maior parte do material polimérico obtido a partir do 1,3-butadieno possui estruturas 1,2, enquanto que a altas temperaturas unidades 1,4.

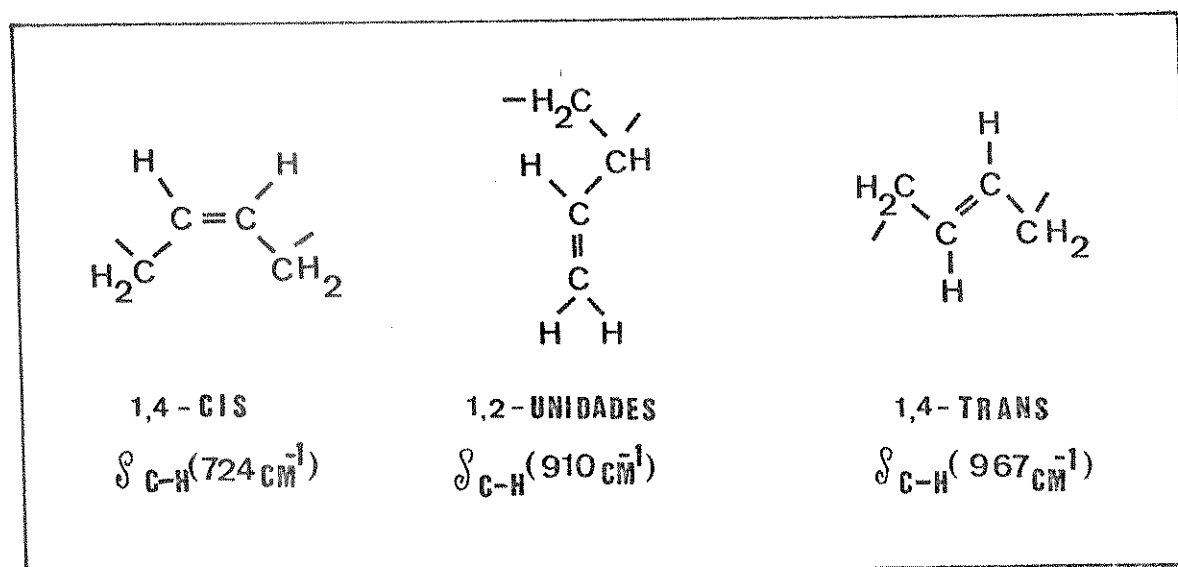


Fig. II. 5. Unidades isoméricas do PBD (26)

Natta (29), preparou 1,4-PBD com configurações 1,4-cis e 1,4-trans com catálise estereo-específica ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$), levando em consideração as estruturas isoméricas do PBD. A importância dos trabalhos de Natta tornou-se indiscutível para a

obtenção de conteúdos isoméricos desejados, pela polimerização. Analisou também estruturas 1,2-sindiotáticas e isotáticas do PBD, de alta cristalinidade a partir de α -butenos, com estereoquímica estável (30,31).

Silas e colab. (32), em 1959, determinaram a distribuição das insaturações 1,4-trans, 1,4-cis e unidades 1,2, para uma série do PBD por i.v., através das absorptividades molares características de cada absorção. Nestas determinações utilizaram uma função empírica da área da banda de absorbância das unidades 1,4-cis.

Morero e colab. (33), em 1959, apresentaram análise de i.v. de 1,4-PBD obtido por síntese estereo-específica, com importantes conclusões sobre as variações observadas nas absorções atribuídas à síntese em função das insaturações 1,2-isotáticas e sindiotáticas. Eles afirmam que as absorções no i.v., das insaturações 1,4-cis variam de 710 a 645 cm^{-1} , em função da micro-estrutura das unidades 1,2, que podem ser isotáticas e sindiotáticas, desta forma misturando a densidade ótica das unidades monoméricas análogas, na micro-estrutura do polímero. É indiscutível a contribuição dos trabalhos de Morero e colab. os quais serviram de base para a continuidade das determinações isoméricas do PBD, por i.v.

Golub e colab. (34), em 1960, analisaram espectros de i.v.-PBD deuterados em função dos processos de foto-isomerização cis-trans, em solução de benzeno utilizando radiação ultra-violeta (u.v) e sensibilizada por sulfeto de fenila. Neste trabalho conseguiram caracterizar muito bem as absorções características para as unidades 1,4-cis e 1,4-trans do PBD deuterado e não deuterado, nos espectros de i.v., inclusive tabelando as possíveis absorções para deuteração variável no PBD.

Binder (35,36), em 1965, analisou através de espectro de i.v. o conteúdo cis-trans do 1,4-cis PBD isomerizado. No entanto ele mesmo considera estas análises duvidosas pela não obtenção de um espectro padrão do 1,4-cis PBD, puro para utilizar como comparação. Entre as diversas tentativas de determinação de espectro padrão e estrutura do PBD, Cooper e colab. (37), apresentaram estudos sobre os efeitos do iniciador de polimerização na micro-estrutura do PBD, caracterizando e definindo os percentuais isoméricos para cada tipo de iniciador (Tab. II.1.).

Iniciador	% unidades estruturais		
	1,4-cis	1,4-trans	1,2
Radicais livres	19	60	21
Na	10	25	65
Li	35	52	13
Li n-Bu	33	55	12
TiI ₄ -Al t-Bu ₃	95	2	3
CoCl ₂ -AlEt ₂ Cl-piridina	98	1	1
VCl ₃ -AlEt ₃	0	99	1

Tabela II. 1. Conteúdo isomérico do PBD em relação ao iniciador de polimerização (37).

A partir de 1970 surgiram tentativas de análise de PBD por outros métodos espectroscópicos, como: ressonância magnética nuclear de carbono-13 (¹³C-RMN) (38), de próton (¹H-RMN) (39), difração de elétrons (40) e outros.

Tanaka e colab. (39), em 1971, determinaram o conteúdo isomérico do 1,4-PI e 1,2-PBD por ¹H-RMN, obtendo excelentes espectros para o PBD e PI. Tabelaram os sinais característicos

para cada tipo de próton, com o auxílio de um espectrômetro de alta resolução (100 MHz) (Tab. II.2.).

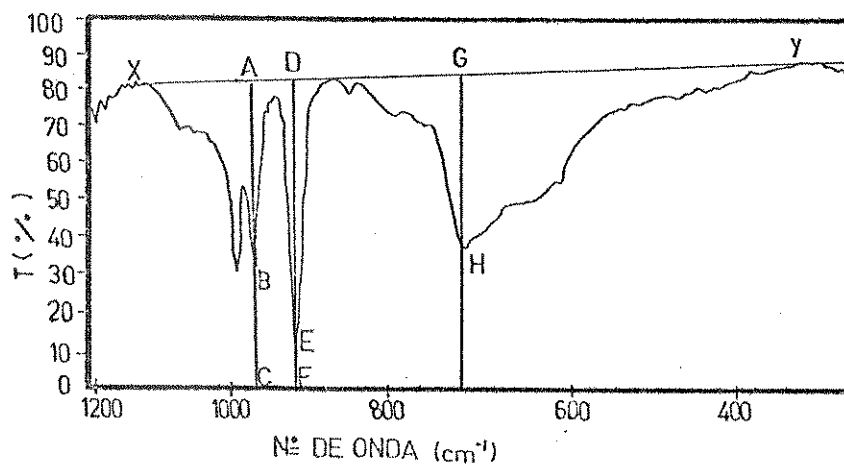
Unidade Isomérica	Tipo de Próton	δ , ppm(TMS)
1,4	= CH -	5,40
	>CH ₂	{ 2,12(1,4-cis) 2,04(1,4-trans)
1,2	= CH -	5,04
	= CH ₂	4,80-5,01
	>CH -	2,10
	>CH ₂	1,20

Tabela II. 2. Sinais ¹H-RMN para o PBD, em CDCl₃ (39)

Hummel e Scholl (41), tabelaram diversas absorções características do 1,4-cis, 1,4-trans e 1,2 PBD no i.v., não deixando de levar em consideração a catálise de polimerização. Obtiveram dados importantes sobre a absorção complexa das unidades 1,4-cis, como por exemplo: o aumento do conteúdo 1,4-cis no PBD proporciona uma diminuição na intensidade da banda e esta se desloca para maior comprimento de onda (alto conteúdo cis, 741 cm⁻¹; 75% de unidades cis, 735 cm⁻¹ e 20% de conteúdo cis, 724 cm⁻¹).

Haslam e colab. (42), utilizando as absorbâncias do PBD no i.v. em 967, 910 e 724 cm⁻¹, apresentaram o método de cálculo da percentagem em peso das unidades isoméricas 1,4-trans, 1,4-cis e 1,2, através dos coeficientes de extinção das absorções referentes a deformação C-H. Na Fig. II.6. apresentamos o método de cálculo utilizado por Haslam e colab., no qual assumem

que o total de todas as insaturações do PBD é 100%.



Cálculo

$$1,4\text{-trans: Abs.} = \log_{10} \frac{AC}{BC} = A_1$$

$$\text{unidades } 1,2: \text{Abs.} = \log_{10} \frac{DF}{EF} = A_2$$

$$1,4\text{-cis: Abs.} = \log_{10} \frac{GJ}{HJ} = A_3$$

$$\% \text{ Peso } 1,4\text{-trans} = \frac{A_1/86}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\%$$

$$\% \text{ Peso unid. } 1,2 = \frac{A_2/120}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\%$$

$$\% \text{ Peso } 1,4\text{-cis} = \frac{A_3/25}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\%$$

Fig. II. 6. Método de cálculo da concentração isomérica do PBD, por i.v. (42)

Morton e colab. (43,44) fizeram medidas de ^1H -RMN, de alta resolução para o PBD. Utilizando um espectrômetro de 300 MHz, conseguiram excelentes resoluções considerando-se as dificuldades de identificação das estruturas isoméricas do PBD, como pode ser observado na Fig. II. 7. Morton e colab., baseados no trabalho de Tanaka e colab. (39), apenas conseguiram melhor resolução, portanto podendo calcular inclusive o deslocamento químico dos carbonos alifáticos das unidades cis e trans do PBD.

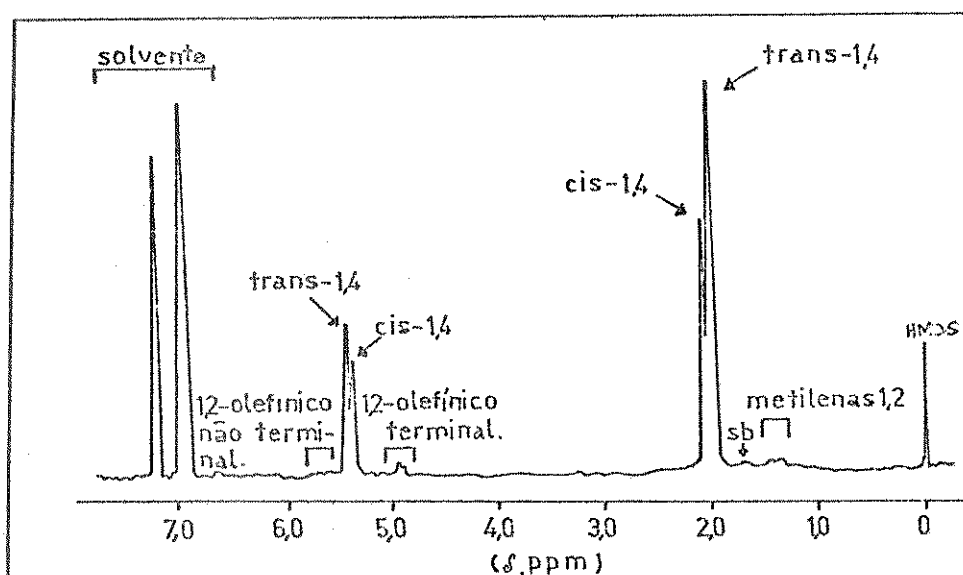


Fig. II. 7. Espectro ^1H -RMN (300 MHz) de PBD em o-diclorobenzeno, a 100°C (HMDS como padrão interno) (43, 44).

Tanaka e colab. (45,46), em 1974, apresentaram estudos de ^1H -RMN sobre a distribuição das estruturas isoméricas do PBD, isomerizado a 35°C , concluindo que pode-se observar três tipos de ligações no PED (cis-cis, cis-trans e trans-trans). Realmente

demonstram que num espectro de alta resolução (100 MHz), com desacoplamento pode-se observar na região de prótons olefínicos (5,5 - 5,4 ppm) e região de prótons metilênicos (2,2 - 2,0 ppm), que há distinção (Fig. II. 8.).

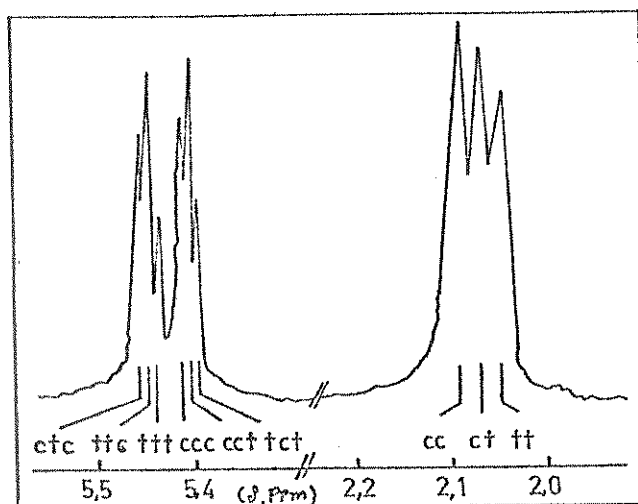


Fig. II. 8. Espectro ^1H -RMN (100 MHz) desacoplado, do PBD isomerizado a 35°C (45).

Como podemos observar nos trabalhos dos vários pesquisadores citados, há uma série de dificuldades de determinação das estruturas do PBD, principalmente pelo tipo de catálise utilizada na polimerização.

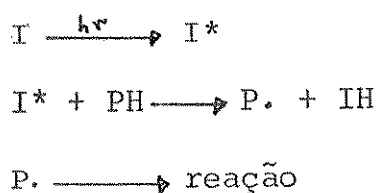
II.3. Reações fotoquímicas do PBD

Na década de 60 começaram a surgir muitos trabalhos sobre a fotoquímica de polímeros insaturados, principalmente visando a foto-estabilização (47).

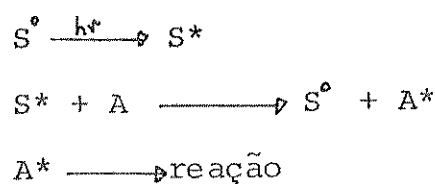
Estes processos em polímeros, assim como em moléculas orgânicas mais simples, estão baseados nas absorções característi-

cas das moléculas quando exposta a radiação. Cada molécula possui um ou mais grupos, chamados cromóforos, capazes de absorver energia e tornarem-se eletronicamente excitados.

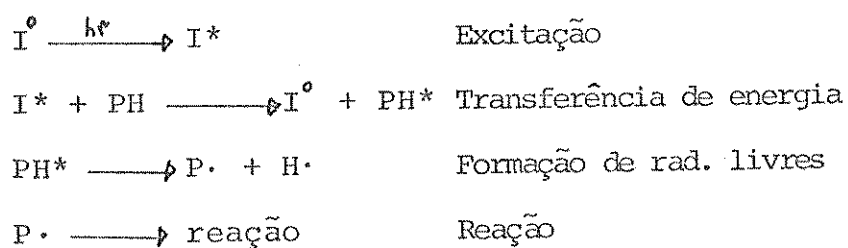
O processo de foto-iniciação baseia-se na reação de um composto portador de cromóforo, excitado eletronicamente que com um substrato, dá origem a radicais livres e estes propagam a reação em cadeia, conforme o esquema abaixo:



O processo de fotosensibilização baseia-se na transferência de energia de um sensibilizador excitado para um aceitador. O aceitador excitado inicia a reação (48), como podemos observar:



O processo de iniciação pode incluir também a formação de radicais livres, conforme o esquema:



Apresentamos a seguir algumas reações e informações sobre o PBD que consideramos importante para este trabalho.

II. 3.1. Fotodegradação - Foto-oxidação

Grassie (49), em 1966, conceituou como degradação de polímeros qualquer processo de deterioração de suas propriedades. Oster (50), em 1969, descreveu a fotodegradação como sendo um processo fotoquímico secundário que envolve a reação de cisão de cadeia e reticulação. Em seu trabalho apresentou também, diversos métodos de determinação da extensão da fotodegradação, tais como: variação da viscosidade, análise de materiais voláteis e, o mais importante método para determinação de fotodegradação, redução do peso molecular.

Charlesby e Pinner (51), em 1958, haviam publicado interessante trabalho relacionado a fotodegradação do polietileno e outros polímeros como: poli-acrilatos e acetatos de polivinila. A importância deste trabalho está nas determinações utilizadas para identificação da relação entre reticulação e cisão de cadeia nos polímeros irradiados, no vácuo com feixe de elétrons de 2 MeV (dose de 0,2 a 300 Mrad), em solução de xileno, pelas quais pode-se determinar o efeito da reticulação utilizando a fração solúvel (s) e a fração não solúvel ($1-s$), em relação a dose de radiação ($s + \sqrt{s} = 1/r$).

Na década de 70, muitos trabalhos foram desenvolvidos sobre a foto-estabilização do PBD, processo este que envolve a fotodegradação do polímero principalmente por oxidação e reticulação.

Golub e colab. (52), em 1972, apresentaram dados sobre a degradação térmica do 1,4-PBD e 1,4 -PI de grande importância, principalmente pelos dados espectroscópicos, i.v. e ^1H -RMN obtidos. A degradação térmica, no vácuo (200 a 350°C) de PBD,

cis e trans, em solução de benzeno, produziu vários produtos, tais como: PBD ciclizado (50%), isomerizado e também depolimerização 1,2 (consumo de grupos vinílicos). Propuseram o mecanismo da Fig. II. 9.

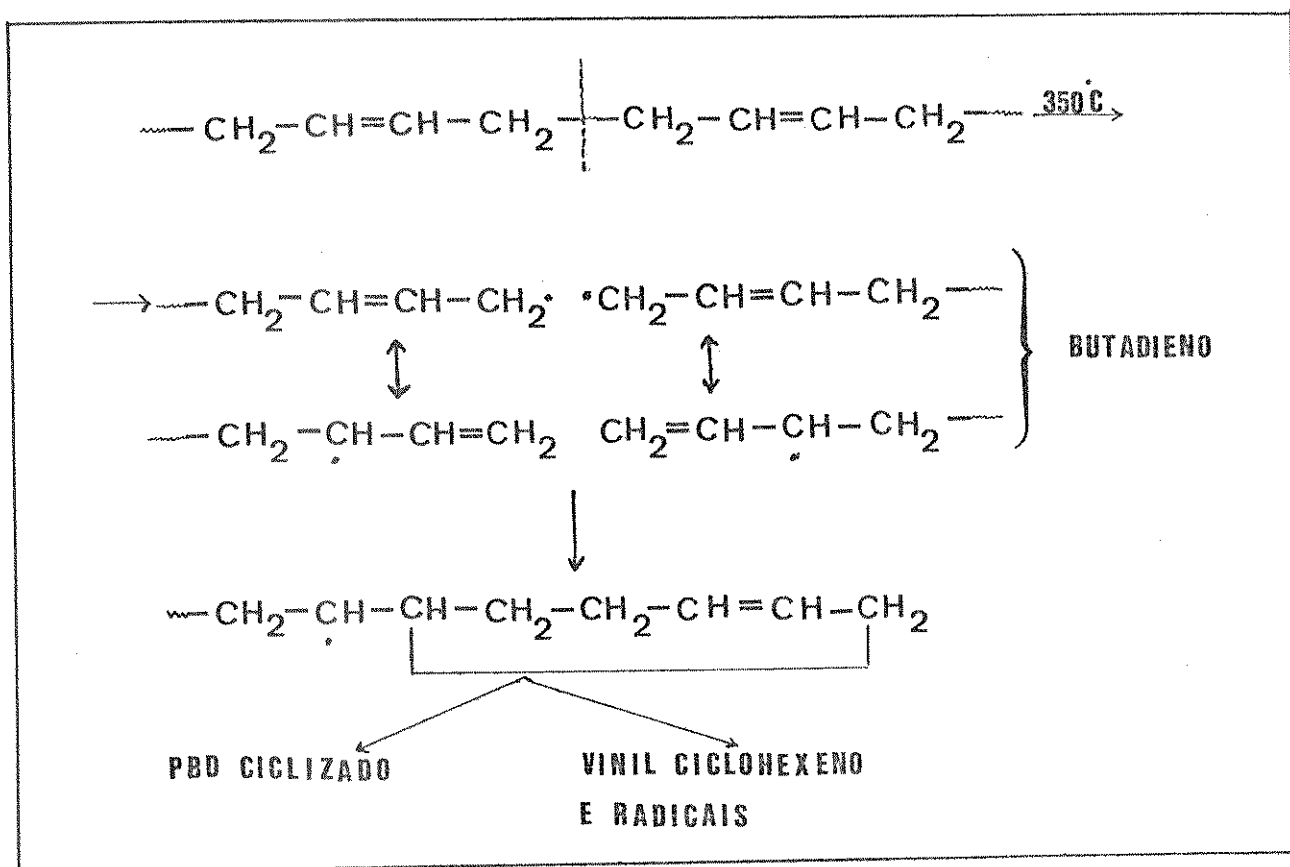


Fig. II. 9. Mecanismo de degradação térmica do PBD, em benzeno (52).

Ranby e Rabek (53,54) sugeriram a hipótese da auto-oxidação do PBD por oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), quando irradiaram com luz u.v., 1,4-cis e 1,4-trans PBD, sob a forma de filme e em solução de benzeno, na presença de fotosensibilizadores como: fluo

resceína, rosa de bengala e azul de metileno. Observaram, através de espectros de i.v., a formação de grupos carbonílicos ($\nu_{\text{C=O}}$ a 1740 cm^{-1}) e grupos hidroperóxidos ($\nu_{\text{-OOH}}$ a 3440 cm^{-1}).

Phillips e Beavan (55,56), também observaram fotodegradação oxidativa, na irradiação do PBD comercial na presença de diversas substâncias fornecedoras de $^1\text{O}_2$. Porém um dado importante de seus trabalhos é o fato de sugerirem a possibilidade das substâncias responsáveis pelo início da foto-oxidação serem impurezas presentes no próprio polímero. Testaram também, alguns aditivos comerciais utilizados para estabilizar o polímero que, porém na presença da luz u.v. produzem $^1\text{O}_2$ e acabam sendo os responsáveis pela oxidação do PBD, como: Tinuvin P, Cyasorb UV 9 e outros.

Rånby e Rabek (57,58), em 1979, apresentaram dados importantes sobre a foto-oxidação do 1,4-PBD e 1,2-PBD com oxigênio molecular, oxigênio singleto, oxigênio atômico e ozônio, em ação fotosensibilizada ou só com luz u.v.. Eles analisaram diversos aspectos dos polímeros foto-oxidados, como: viscosidade, massa molecular, absorções no u.v., tiraram conclusões baseadas nos espectros de i.v. e u.v.. Nas tabelas II.3 e II.4. apresentamos os resultados, por eles obtidos.

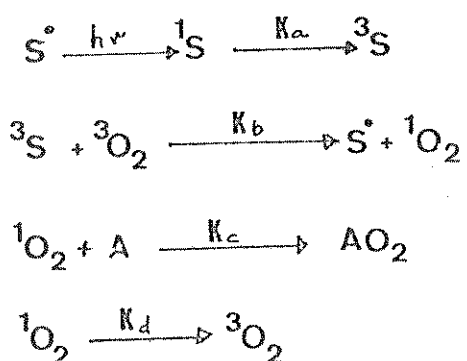
Tabela II.3 Resultados da oxidação de 1,4-PBD (57)

Tipo do Processo	Oxidação p/ O ₂ mec.rad. livres	Oxidação p/ O ₂	Oxidação p/[O]	Oxidação p/ O ₃
- Formação de grupos - COH e/ou -OH	+	+	-	-
- Formação de grupos - CHO e/ou CO	+	-	-	+
- Formação de grupos - COOH	-	-	-	+
- Formação de ozonidas	-	-	-	+
- Formação de grupos finais CH ₂ =CH- p/ desproporção	+	+	+	-
- Formação de sistema de du- las conjugadas	-	-	+	-
- Decréscimos de ligações cis (-CH = CH-)	+	+	+	-
- Isomerização cis-trans	+	+	+	+
- Processo de cisão de ca- deia	+	+	+	+

Tabela II.4. Resultados de oxidação do 1,2-PBD (58)

Tipo de Processo	Oxidação p/O ₂ p/ mec. rad. livres	Oxidação p/ O ₂	Oxidação p/[O]	Oxidação p/O ₃
- Formação de grupos - COH e/ou -OH	+	+	-	-
- Formação de grupos - CHO e/ou CO	+	-	-	+
- Formação de grupos - COOH	-	-	-	+
- Formação de ozonidas	-	-	-	+
- Reação de reticulação	+	+	+	+

A eficiência da foto-oxidação sensibilizada por rosa de bengala, clorofila e azul de metileno, como fornecedores de $^1\text{O}_2$ para o 1,4-PBD e outros polímeros insaturados, foi estudada por Golub (59). Relacionou a oxigenação por $^1\text{O}_2$ dos polímeros insaturados como dependendo do rendimento da formação de hidroperóxidos alílicos, ou seja as condições da reação de oxidação foto sensibilizada, no estado sólido ou em solução, cineticamente dependem da eficiência da transferência de energia do sensibilizador (maior ou menor energia de tripleto), para formar $^1\text{O}_2$ (K_b no mecanismo proposto).



Sendo:

S = sensibilizador

A = aceitador

Recentemente, De Paoli e colab. (60), estudaram a foto-oxidação do PBD comercial (Coperflex Br-45), na forma de filmes, em presença de benzofenona como foto-iniciador. Irradiando em 366 e 313nm observaram a formação de intensas absorções, no i.v. em 3440 cm^{-1} (ν -OOH), 1725 cm^{-1} (ν >C=O) e 1700 cm^{-1} (ν - COOH). Compararam estes resultados com a foto-oxidação do PBD exposto a luz solar (por um período de 18 horas) e do PBD com um antioxidante comercial, o BHT (3,5-di-tert-butilhidroxi tolueno).

Concluíram que nos 3 casos há foto-oxidação do PBD, variando o tempo de indução e a eficiência de foto-oxidação (Fig. II.10 e Fig. II.11).

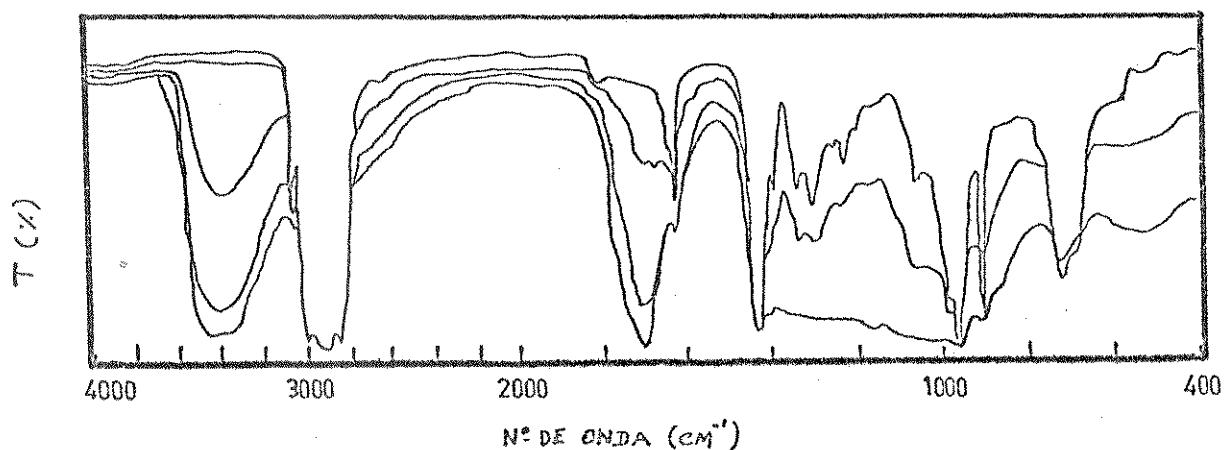


Fig. II. 10. Absorções no i.v. do filme de PBD exposto a ir radiação solar (0,6: 12: 18 e 40 horas de exposição) (61).

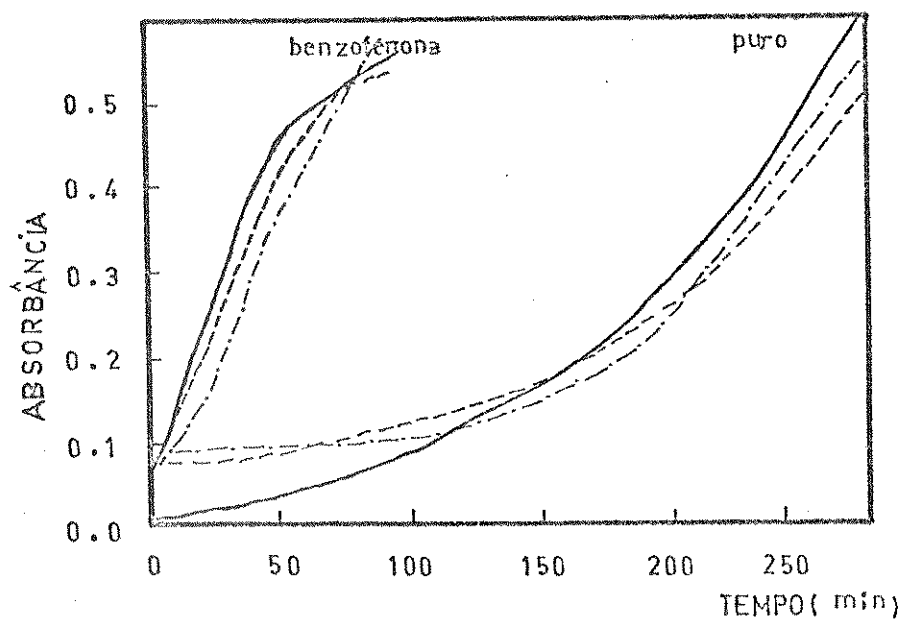
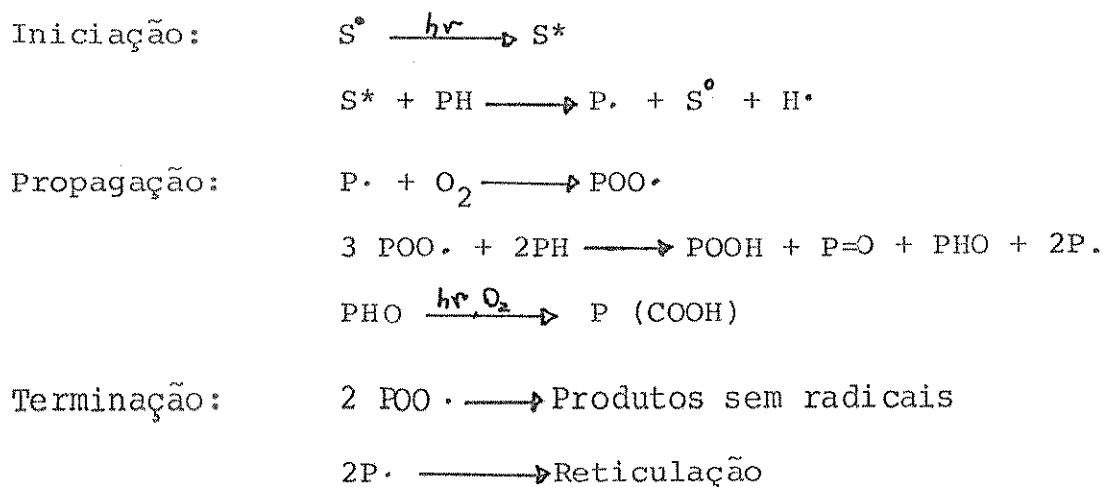


Fig. II. 11. Comparação da variação de intensidade em função do tempo, para um filme puro e um filme contendo 5% de benzofenona no PBD (_____ 3440, -.-.-.-. 1710 e ----- 1690 cm^{-1}) (61).

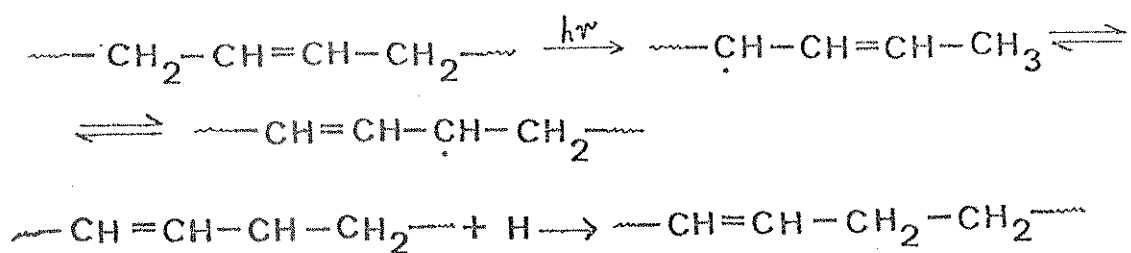
Sugeriram (61) um mecanismo de foto-oxidação por radicais livres para o PBD, conforme o esquema:



II. 3.2. Foto-isomerização

A irradiação de muitos compostos olefínicos resulta freqüentemente numa reação de isomerização. Em sistemas simples isto geralmente ocorre, porque o isômero trans absorve luz em comprimento de onda maior que o isômero cis, conseqüentemente a mistura comporta-se como um estado foto-estacionário (62).

Golub (63, 64), apresentou diversos dados sobre a eficiência da foto-isomerização cis-trans não sensibilizada do PBD, no estado sólido por irradiação de alta energia ($\lambda > 190\text{nm}$), contestando inclusive outros autores, como Wilkinson (65), quanto aos potenciais de ionização responsáveis pela eficiência da isomerização do PBD e a não dependência da transferência de potencial do solvente, como o benzeno. Golub propõe também, um mecanismo para a isomerização cis-trans via estados excitados, das duplas ligações do polímero, por abstração de H metilênico e migração de duplas ligações do polímero, conforme:



Em diversos outros trabalhos (66,67), Golub analisou PBD parcialmente deuterado, comprovando o mecanismo proposto para a isomerização cis-trans do PBD. Calculou a percentagem de insaturação residual e também a percentagem de isomerização cis-trans pelas absorbâncias no i.v., de amostras sob a forma de filme.

Fox e Cozzens (68), registraram aspectos importantes para as reações dos polímeros, principalmente com relação à mudança de energia intramolecular e intermolecular, num sistema polimérico. Os autores afirmam que um fator importante na reatividade química de um polímero ou na absorção de luz por um sistema, contendo um polímero, são complexas transferências de energia entre duas partes da molécula do polímero ou entre a molécula do polímero e um segundo constituinte do sistema. Isto é, a foto-isomerização dependerá da energia do cromóforo do polímero ou do sensibilizador.

Na maioria de seus trabalhos, Golub (64, 69) destaca a observação de reações paralelas aos processos de foto-isomerização cis-trans do PBD, como: ciclização (grupos ciclopropil), reticulação e formação de unidades vinílicas, que atribui a um processo de migração da insaturação e cisão da cadeia do polímero.

Tanaka (70), em 1977, observou isomerização do 1,4-PBD com alto teor trans e com alto grau de cristalinidade, quando irradiado com luz u.v., na presença de disulfeto de difenila como sensibilizador. Observaram um grau de isomerização menor que o de 1,4-PBD com alto teor cis, que pode isomerizar até 58,3% para unidades trans sem interferência do fator de cristalinidade. As análises de ^{13}C -RMN do 1,4-PBD isomerizado, segundo Tanaka, são dificultados pela distribuição ao acaso das unidades cis-trans, conseqüentemente aparecendo na mesma região dos deslocamentos químicos das várias formas (cis-cis, cis-trans, trans-trans).

Cantow e Salvin (71), realizaram um estudo comparativo da competição entre a foto-isomerização cis-trans e a fotoreticulação, processos estes que geralmente (68) ocorrem paralelamente nas irradiações do 1,4-PBD. Utilizando 1,4-cis PBD (98%) obtiveram aproximadamente 83% de unidades trans e observaram que a isomerização é mais rápida que a reticulação em função da formação de estruturas trans, termodinamicamente favorecidas.

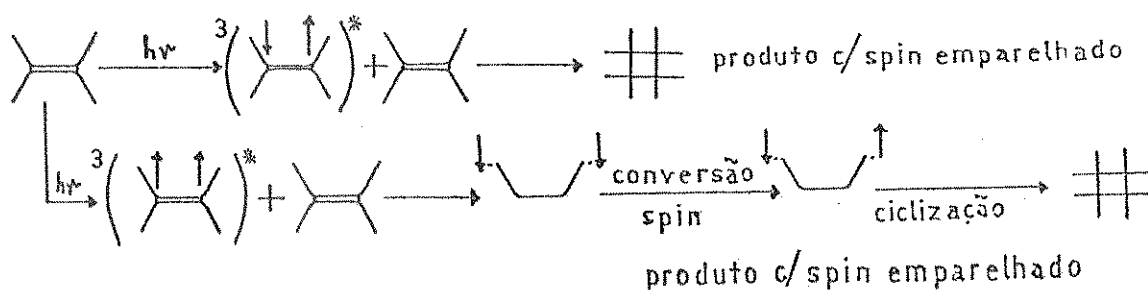
Alguns aspectos sobre foto-isomerização deverão ser descritos nas seções II. 3.3. e II. 3.4., pois o processo de isomerização acompanha outras reações características do PBD.

II. 3.3. Fotociclização - Fotocicloadição

Partindo do estudo da ciclização de sistemas olefínicos por irradiação e das possibilidades de adição de grupos a estes sistemas, dividimos esta seção em fotociclização e fotocicloadição.

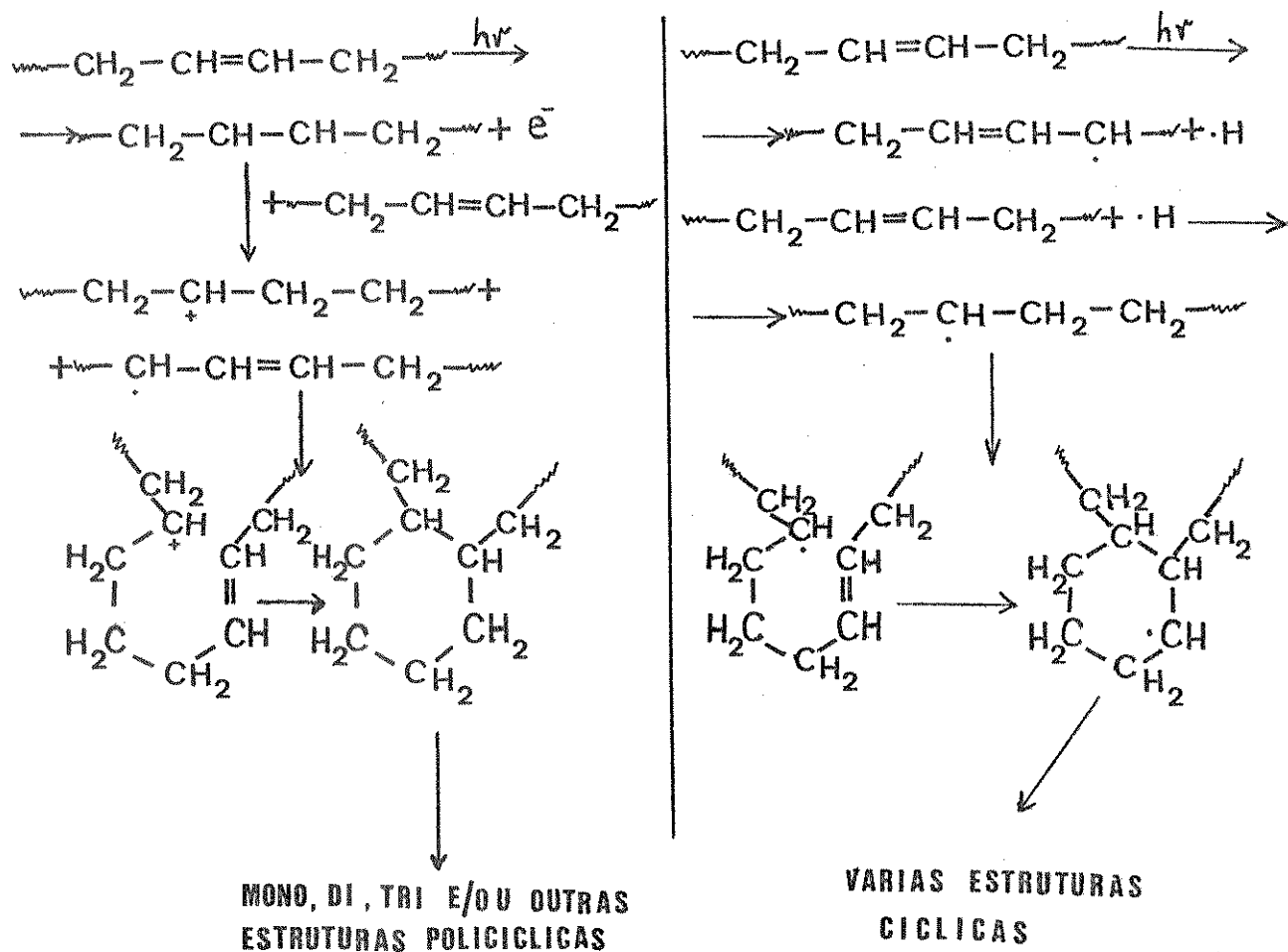
II. 3.3.1. Fotociclicização

Tanto a fotociclicização como a fotocicloadição são processos via intermediários excitados, tripleto, com características de birradical (62), conforme podemos observar:



A fotodimerização é um tipo de ciclização que caracteriza-se por ser estereo-específica e ocorre efetivamente no estado sólido quando a distância entre os centros reativos for menor que 4 \AA (72).

Golub (67), em 1965, compara as possibilidades de ciclização do 1,4-PBD pelo mecanismo convencional do íon carbônio utilizando como modelo os mecanismos do esqualeno, de baixo peso molecular (73), porém em condições rigorosas para o PBD. Ele propôs dois mecanismos para a ciclização do PBD por radiação de alta energia ($\lambda > 190\text{nm}$), no estado sólido, um via íon carbônio e outro pelo mecanismo de radicais livres, conforme o esquema a seguir:



Stolka e colab. (74), em 1967, publicaram um estudo sobre a ciclização do 1,4-PBD e outros polienos, catalizada por ácido sulfúrico a 145°C , em solução de p-xileno. Muito importante seu trabalho pelas variáveis observadas, pois conclui que o número de políciclos depende das condições da reação, do iniciador utilizado e do tipo de polímero utilizado (2-3-polibutadieno > poli-isopreno > 1,4-polibutadieno).

Golub (59), observou a ciclização por radiação u.v., no estado sólido, do 1,4-PBD através do espectro de i.v., formando cis ou trans anel ciclopropila (1010 cm^{-1}). Em outro trabalho Golub e Gargiulo (52), apresentaram importantes informações sobre a ciclização do PBD, por análise de i.v. e $^1\text{H-RMN}$, quando

investigaram a degradação térmica do polímero. (Tab. II. 4).

i.v.		$^1\text{H-RMN}$	
Absorção (cm^{-1})	Atribuição	(δ , ppm) (TMS)	Atribuição
1590	C=C conjugadas	5,3	Diminuição $\underline{\text{H}}$ Olefínico
1360	CH_2 formados	2,04	Desaparecimento $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{H}$
966	C=C trans "Diminuição"	1,65-1,25	Metilenas não equivalentes de anel saturado
820	C-H estruturas ciclizadas	0,95	Ciclização saturada

Tabela II. 4. Alguns dados espectroscópicos de i.v. e $^1\text{H-RMN}$ do PBD ciclizado térmicamente (52).

Tanaka e colab. (75), em 1979, determinaram o grau de ciclização do 1,4-PBD por $^1\text{H-RMN}$, levando em consideração as diversas dúvidas da maioria dos autores sobre o possível número de ciclos. Utilizando 1,4-cis PBD (96%), dicloreto de etil-alumínio e ácido tricloroacético, a 20°C, em atmosfera de argônio, constataram na análise dos produtos a presença de um sinal característico (1,5 ppm de $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}-$) do 1,4-PBD ciclizado de acordo com o mecanismo proposto por Golub (67) (Fig. II. 12). Determinaram o grau de ciclização do 1,4-PBD através da relação entre o grau de ciclização e a intensidade do sinal, observada para as estruturas cíclicas no $^1\text{H-RMN}$, como sendo de 39% e o valor de ciclizabilidade de 2,5. Uma observação interessante neste trabalho de Tanaka e colab. (75), é sobre o espectro de

^1H -RMN apresentado, o qual é extremamente mal resolvido, mesmo tendo utilizado um espectrômetro de 100 MHz, no qual baseia suas conclusões teóricas sobre o produto obtido com base no deslocamento químico do sinal a 1,5 ppm, que na realidade não está resolvido e sim mostra uma lombada de aproximadamente 0,7 ppm até 1,8 ppm.

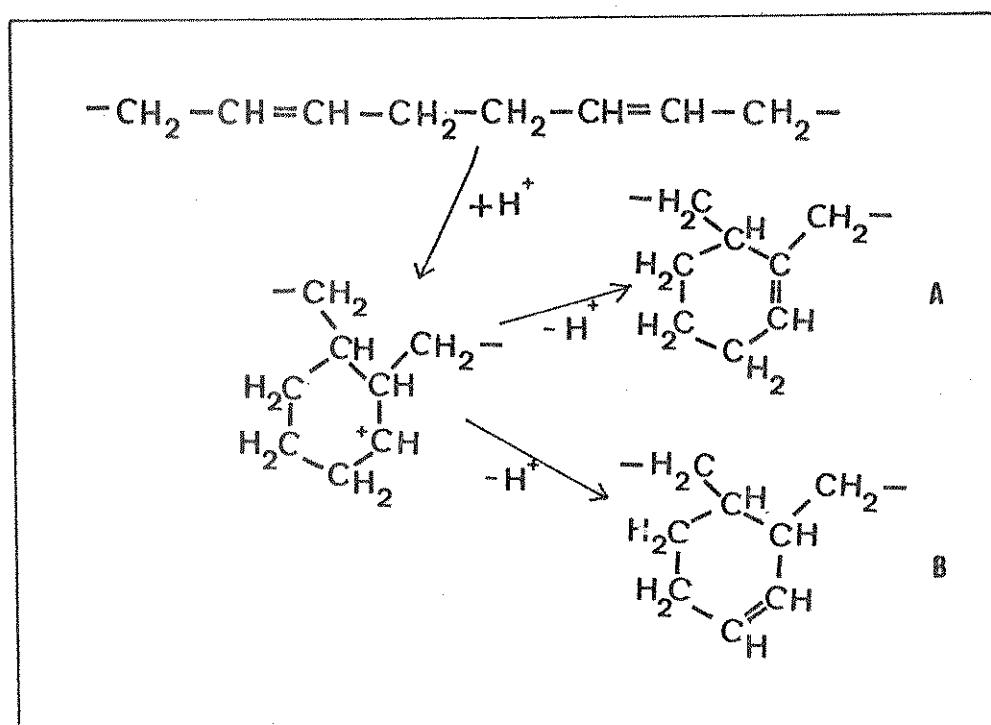


Fig. II. 12. Mecanismo de ciclização do 1,4-PBD (75), estrutura A predominante.

Okamura e colab. (76), recentemente, relacionaram a fotociclização com a fotoreticulação do 1,4-PBD, em solução. Irradiaram com feixe de elétrons de aproximadamente 1,5 MeV, a -10°C e analisaram os produtos por ^1H -RMN e GPC. Alguns aspectos são muito interessantes neste trabalho, como as atribuições dos espectros de ^1H -RMN, bastante definidos (bem resolvido), onde atribui um deslocamento químico de 1,7 ppm para as estruturas ciclí

cas. O mecanismo proposto para a fotociclização do PBD com intermediário catiônico pela adição de próton à insaturação, é apresentada na Fig. II. 13.

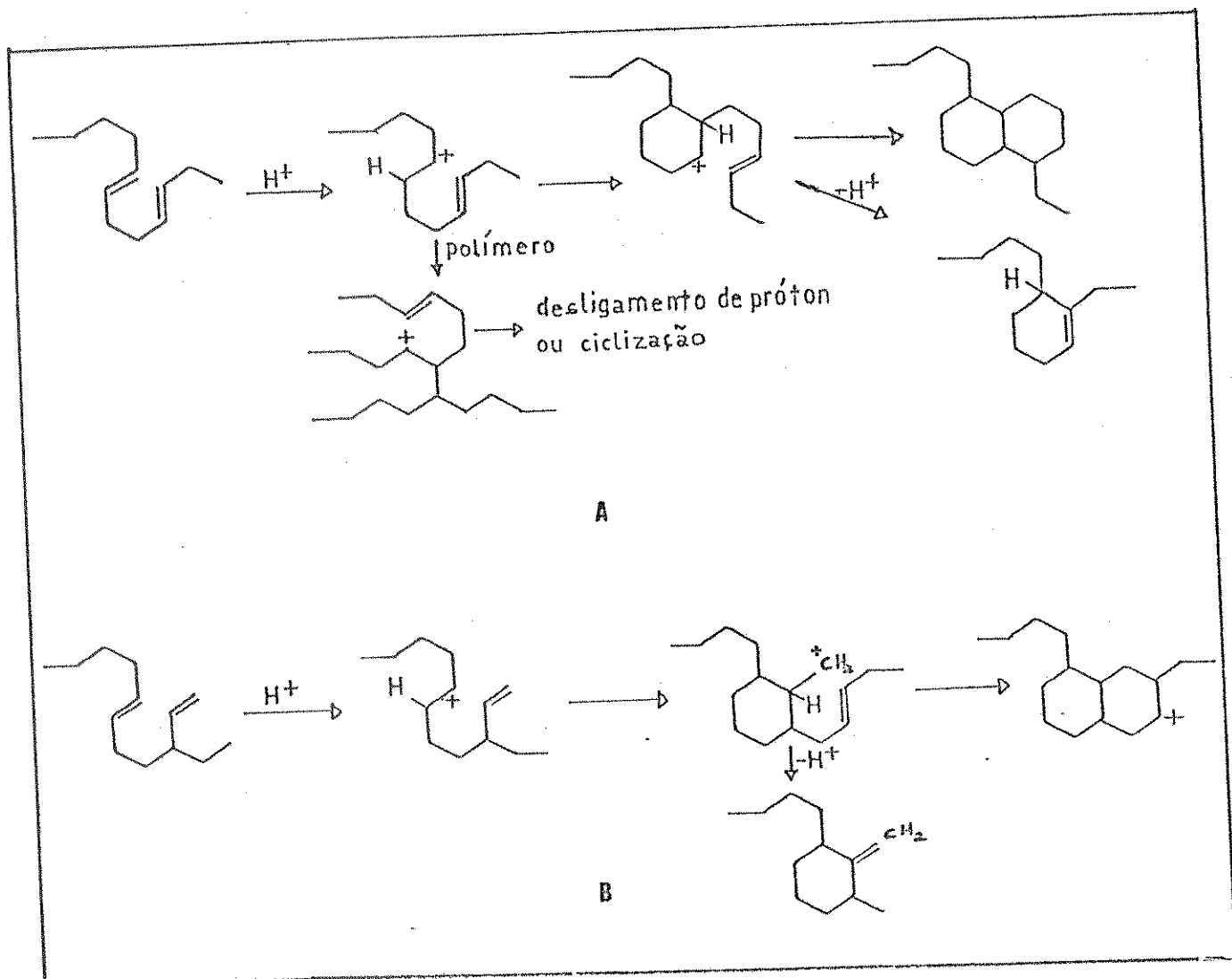


Fig. II. 13. Mecanismo de ciclização do PBD via intermediário catiônico (76). (A) unidades 1,4 (B) unidades 1,2 (maior consumo de insaturação).

II. 3.3.2. Fotocicloadição

As reações fotoquímicas denominadas de ciclização caracterizam-se por necessitarem de alta energia com a finalidade de excitar as duplas ligações do PBD (absorvem abaixo de 200 nm). A fotocicloadição, sensibilizada é conhecida desde 1909 quando Paterno e Chieffi (77), identificaram pela primeira vez a formação do anel oxetano, pela irradiação com luz solar de uma mistura de petróleo e benzofenona, mistura esta rica em 2-metil-2-buteno. Concluíram que, os óxidos trimetilênicos são formados quando misturas de olefinas, tri ou tetra substituídas, e aldeídos ou cetonas são expostas à luz solar. A partir de 1949, os trabalhos de Kharasch (78, 79), sobre adição fotoquímica de aldeídos ou peróxidos à olefinas monosubstituídas, dando cetonas e óxidos trimetilênicos por reações de radicais livres, em solução, despertou o reestudo das reações de Paterno e Chieffi.

Büchi e colab. (80), em 1954, reinvestigando estas reações propuseram um mecanismo via radicais livres para a formação de óxidos trimetilênicos, por irradiação com luz u.v., porém com formação de um birradical, no estado tripleto (Fig. II. 14).

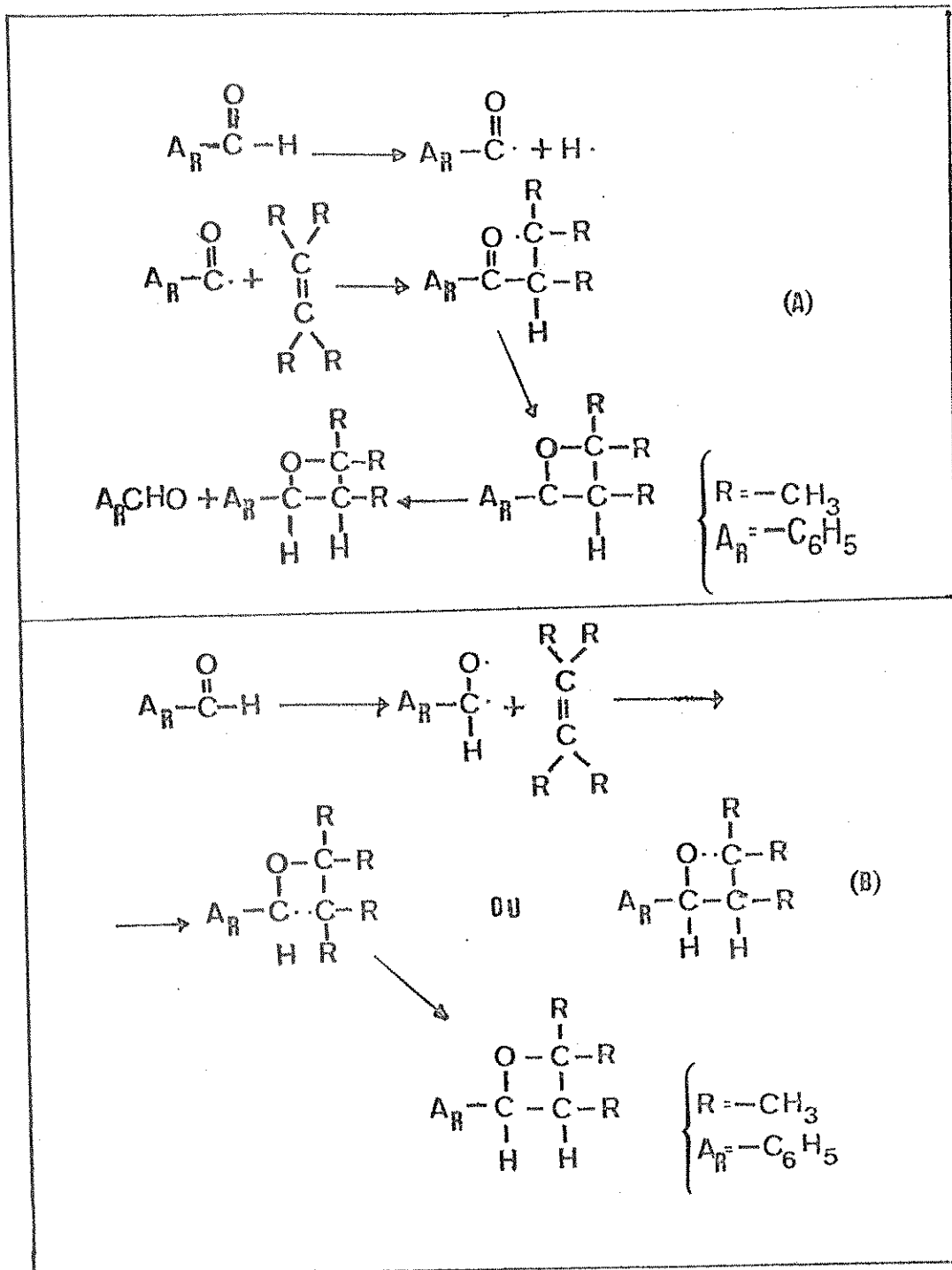
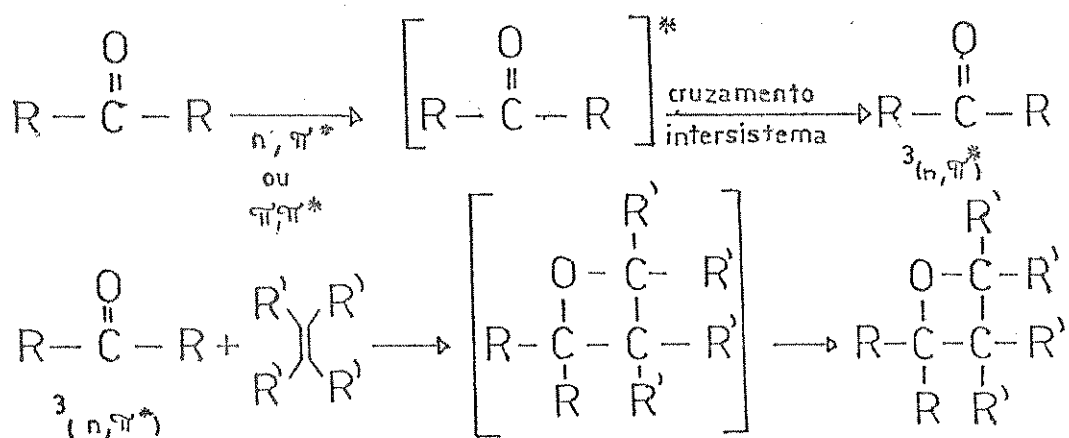


Fig. II. 14. Mecanismos para formação óxidos trimetilênicos
 (A) via radicais livres (79) (B) via birradical
 (80).

As propriedades dos estados excitados e os mecanismos da fotocicloadição de compostos carbonílicos com olefinas para a preparação de oxetanos foi proposta por Arnold e colab. (81). Levando em consideração os estados excitados dos reagentes, concluíram que a energia do tripleto olefínico deve ser maior que a energia do tripleto carbonílico para que ocorra a transferência tripleto-tripletto e conseqüentemente formação de oxetano. Calcularam o rendimento percentual de oxetano formado para diversos sistemas, como por exemplo: benzofenona/2-metil-2-buteno (58%) e benzofenona/tetrametil etileno (70%), através do seguinte mecanismo:



Muitos fotoquímicos dedicaram-se ao estudo das reações de fotocicloadição em função dos estados excitados envolvidos e o cruzamento intersistema do tripleto carbonílico excitado (82, 83). Em 1977, Guillet e Ng (84), apresentaram resultados de seus estudos sobre a fotocicloadição de benzofenona à cis-PI.

Na tentativa de sintetizar novas estruturas poliméricas através da fotoquímica de elastômeros, eles obtiveram um copolímero do PI, o qual analisado por i.v. apresentou 70% do produto formado de anéis oxetano na cadeia (Fig. II. 15). A formação do oxetano é atribuída ao mecanismo de birradical. Observaram também, variação na viscosidade intrínseca do produto (T_g) (de aproximadamente 110°C , maior que do PI inicial), na quantidade de insaturações e sugeriram a ocorrência de alguma reticulação, pela insolubilidade do produto. Esta reticulação dificultando as análises de $^1\text{H-RMN}$.

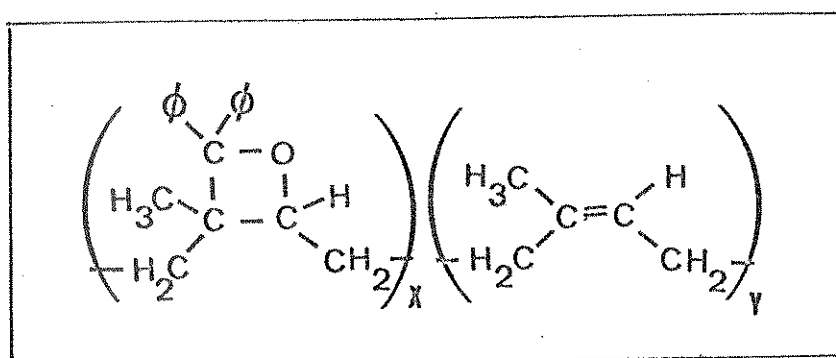


Fig. II. 15. Possível estrutura do copolímero do isopreno e aduto isomérico isopreno- difenil oxetano (84).

A determinação de fotocicloadição em estruturas maiores, como as poliméricas, tem sido pouco explorada pela dificuldade de análise da mistura complexa dos produtos. Guillet e Holden (85), recentemente, publicaram um estudo sobre a fotocicloadição de olefinas simples (como isobuteno), com polivinil benzofenona e poli (estireno-co-vinil benzofenona). Atribuíram a ocorrência de fotoreticulação intermolecular ao mecanismo de birradical da fotocicloadição.

Além de termos poucas informações sobre a identificação dos

produtos da fotocicloadição de compostos carbonílicos a 1,4-PBD algumas informações são importantes e caracterizam os últimos estudos realizados sobre os possíveis mecanismos desta reação, tais como: o mecanismo que envolve o ataque do oxigênio eletrofílico do tripleto carbonílico (n, π^*) a olefina ou polieno deficiente (84) e o requisito para que a reação ocorra, de que o tripleto olefínico deve ter energia de tripleto mais alta que a energia de tripleto carbonílico (82). Hammond e colab. (82), apresentaram um mecanismo muito completo, ao nosso entender, da fotocicloadição (Fig. II. 16.).

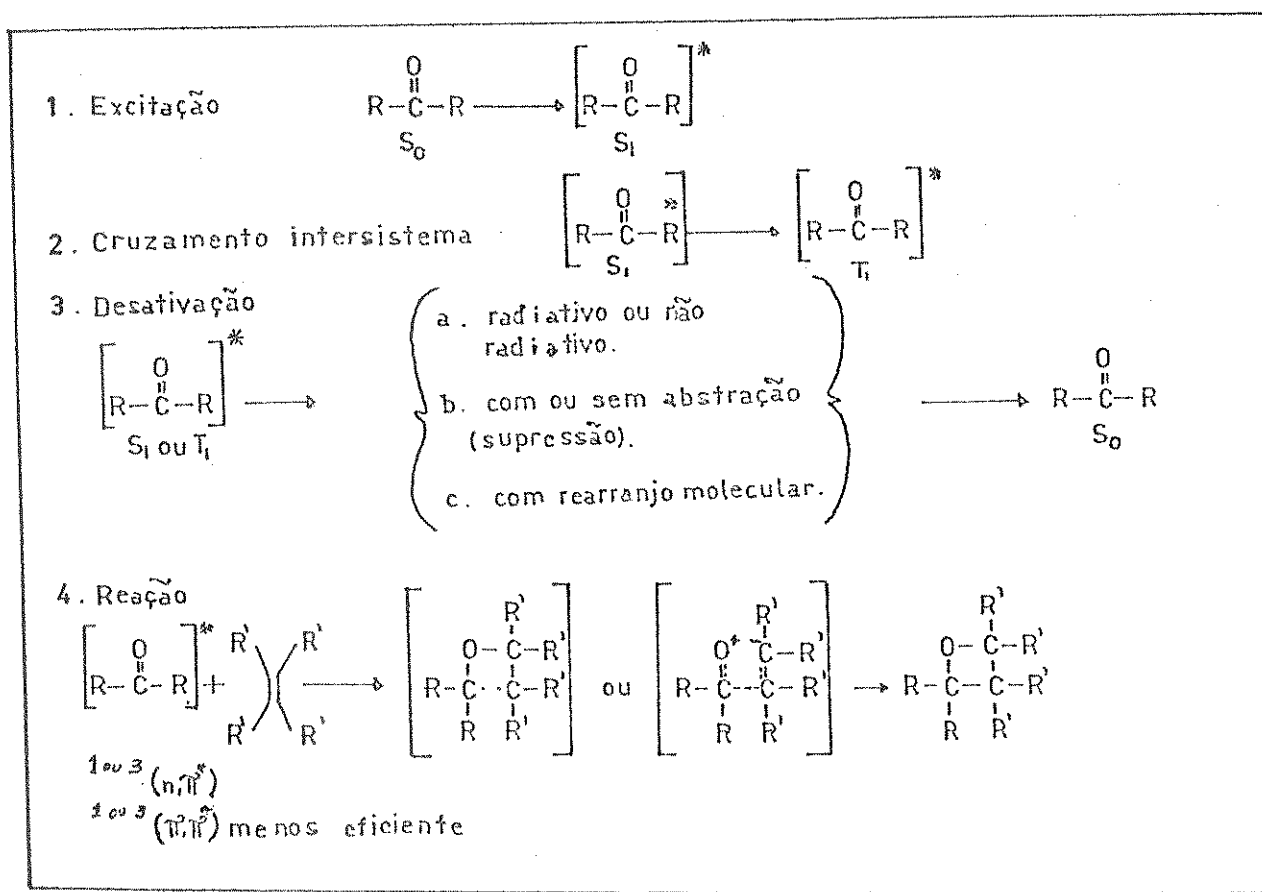


Fig. II. 16. Mecanismo para a fotocicloadição de compostos carbonílicos a olefinas (82).

II. 3.4. Fotoreticulação

Polímeros reticulados são polímeros tridimensionais que podem ser preparados por dois métodos gerais, o primeiro envolve a polimerização de monômeros com funcionalidade maior que 2 (exemplo resinas fenólicas e amino resinas) e o segundo consiste na formação de retículos geralmente por ligações covalentes de moléculas pré-formadas (86).

Os polímeros reticulados tem o início de sua história com a descoberta acidental de Goodyear, em 1939, na adição de enxofre a borracha natural, denominada então vulcanização (reação térmica, com cheiro de enxofre, parecido com o cheiro exalado de um vulcão) (87).

O termo vulcanização é conhecido para as reações de reticulação na indústria de borracha e para as indústrias de plásticos a reação é conhecida pelo nome de cura (86).

A reticulação em polímeros pode ocorrer por ação do calor, luz ou agentes de reticulação (agente de cura ou agente de vulcanização) (88). Diversos mecanismos podem promover a fotoreticulação, o mais viável é proposto pela ação de luz u.v. (88), via abstração de hidrogênio, com mudanças nas propriedades do polímero, tais como: estabilidade térmica, solubilidade em solventes orgânicos, elasticidade e outras. O clássico asfalto sírio, fotoreticulado pode também envolver abstração de hidrogênio (88), já que uma amostra fracionada mostrou grande sensibilidade a luz com aumento do conteúdo de enxofre na fração analisada, afirmou Oster, em seu trabalho (88).

Webber (89), em 1902, foi o primeiro pesquisador a observar um constituinte insolúvel no produto da vulcanização da borra-

cha Índia, que considerou um "fato espantoso". Em 1929, Staudinger (90), atribuiu as características de infusibilidade e insolubilidade à formação de novas estruturas, em grande extensão, na borracha vulcanizada. No mesmo ano, Meyer e Mark (91), atribuíram as propriedades da borracha vulcanizada à formação de reticulação covalente. Mais tarde, confirmadas por Carothers e outros.

Flory (92), apresentou uma discussão qualitativa e quantitativa nos desvios de linearidade de polímeros vinílicos, como ramificações e reticulação nas polimerizações dos monômeros dienos. Relacionou o grau de reticulação com a fração de gel (fração não solúvel), num polímero reticulado, além de um grande número de determinações do processo extremamente complexo de reticulação e de identificação das propriedades do polímero reticulado, em solução, como a determinação do grau de inchamento, parâmetros de interação polímero-solvente, elasticidade, cristalinidade, variações de temperatura de transição vítrea (T_g), peso molecular e viscosidade intrínseca.

O equilíbrio do inchamento é relacionado a bem conhecida equação de Flory-Rehner (93), para o número de novas cadeias efetivas por unidade de volume de polímero reticulado, dado por:

$$\nu = - \frac{\nu_2 + \chi \nu_2^2 + \lambda n (1 + \nu_2)}{d_2 \nu_0 (\nu_2^{2/3} - \nu_2/2)} = \frac{1}{M_c}$$

onde: ν = nº efetivo de moles de unidades reticuladas por grama de borracha

M_c = peso molecular entre retículas

ν_2 = fração de volume de borracha inchada

χ = parâmetro de interação polímero-solvente

d_2 = densidade do polímero

ν_0 = volume molar inicial

Conforme foi descrito no ítem II. 3.1., Charlesby (51, 94) apresentou diversas determinações ou correlações entre o grau de reticulação e o processo de cisão de cadeia, que podem ocorrer paralelamente, na irradiação do polímero, baseando-se na fração de gel obtido no processo. Este método tem sido extensivamente utilizado pelos pesquisadores destas reações.

Em 1960, Golub (64), estudando a foto-isomerização do PBD sugeriu dois mecanismos de reticulação, um pela rápida formação de um íon molecular e outro pela combinação de radicais livres produzidos através da abstração de hidrogênio alílico, demonstrando assim a possibilidade de reticulação intermolecular do PBD (Fig. II.17).

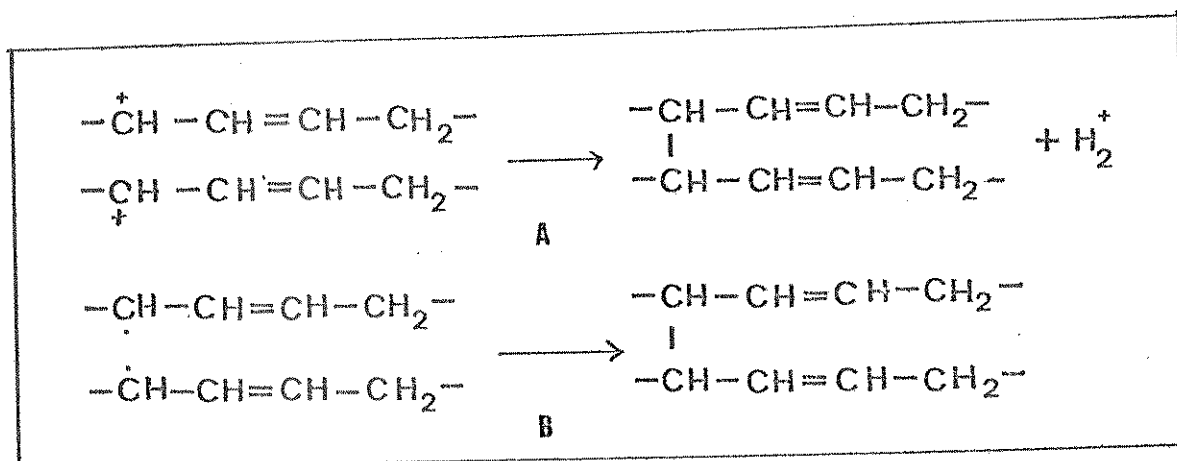
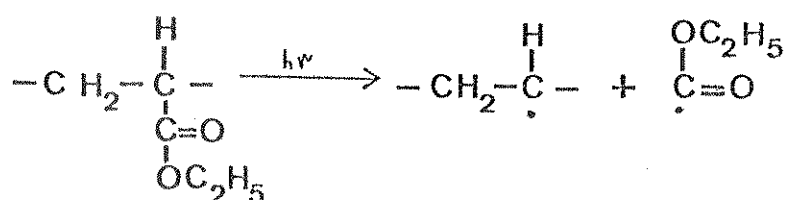


Fig. II. 17. Mecanismo de reticulação do PBD (64)

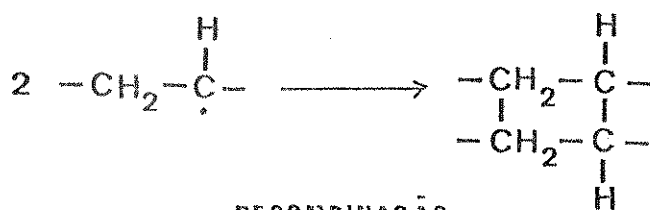
- a) Via formação de íon carbônico
- b) Via combinação de radicais livres

Steele e Jacobs (95, 96), irradiaram filmes de poli-acrilato de etila, no vácuo com luz u.v., realizando diversas determinações, como: inchamento, solubilidade, viscosidade e outras. Mas a observação interessante que achamos deve ser registrada nesta tese, é o mecanismo proposto por eles para a reticulação

do poli-acrilato de etila. O processo primário do mecanismo seria uma cisão de cadeia (decomposição pela luz u.v.) e uma posterior recombinação dos radicais do polímero, resultando numa reticulação, da seguinte forma:



CISÃO DE CADEIA



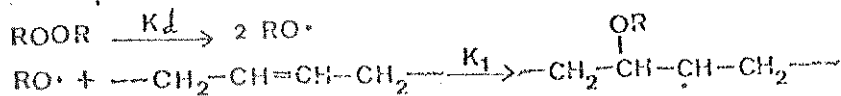
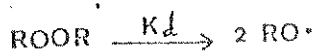
RECOMBINAÇÃO

Kraus (97), em 1963, realizou um estudo quantitativo da reticulação do PBD (1,4-trans 50%, 1,4-cis 40% e unidades 1,2-10%), em solução com ciclohexano, a 153°C e utilizando Tiuran, peróxido e enxofre sulfoamida, como agentes de cura. Concluiu que com peróxido a eficiência da reticulação é maior, inclusive comparando com PI (*Hevea brasiliensis*). O aspecto importante neste trabalho é que ele atribuiu maior reticulação ao PBD dada a presença das unidades 1,2 no PBD (devido à polimerização do tipo n-butil lítio), as quais, segundo ele, aumentam a reticulação do PBD pela reação em cadeia.

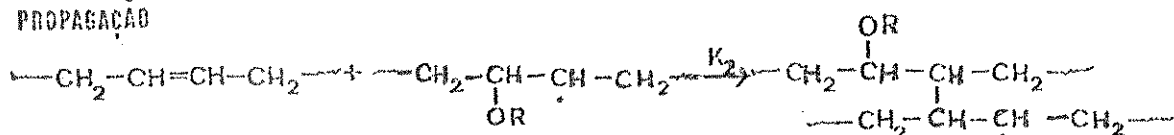
Loan (98), sugeriu um mecanismo para a reticulação do PBD e outros polímeros e copolímeros, como: PI, SBR, butadieno-acrilonitrila e policloropreno, pela reação com dicumil peróxido, a 153°C. O mecanismo por ele sugerido baseia-se na adição do pe-

róxido decomposto (radicais) às insaturações do polímero, sendo que para o PBD, ele calculou ser aproximadamente, 10 reticulações para cada molécula de peróxido decomposta, conforme o mecanismo:

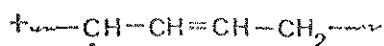
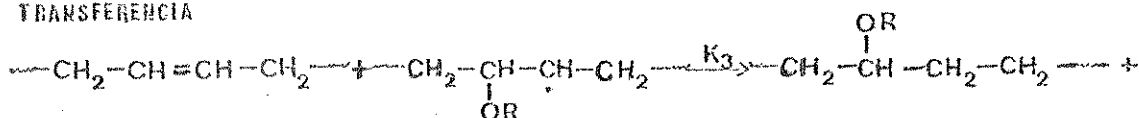
INICIAÇÃO



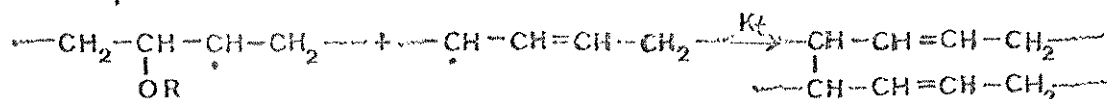
PROPAGAÇÃO



TRANSFERÊNCIA



TERMINAÇÃO



Segundo Heusinger e colab. (99), com a presença de grupos vinílicos (unidades 1,2), no PBD há concorrência entre a ciclização destes grupos (reação intramolecular) e as reações de reticulação (reação intermolecular). Diversos trabalhos de Okamoto e colab. (100), sobre a reticulação do 1,2-PBD, demonstraram que a reação é rápida e com grande formação de gel, quando a reação da adição é feita em presença de $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, induzida por radiação gama. Afirmam que a ordem de ciclização nas unidades 1,2 do PBD é significativa na fotoreticulação do PBD.

Diversos autores registraram a ocorrência de fotoreticulação nos diversos processos fotoquímicos realizados com o PBD, como: cis-trans isomerização (69, 71), ciclização (74, 76) e cicloadição (84, 85), porém, apesar das determinações de frações de gel (94), rendimento quântico de reticulação, variações de viscosidade intrínseca, peso molecular e propriedades mecânicas (101, 102, 103), o assunto é bastante obscuro em função da alta reatividade do PBD, em solução ou no estado sólido à temperatura ambiente, onde a mobilidade de radicais é muito grande, por estar acima do T_g (95). A possível complexidade das estruturas reticuladas dificultam, até mesmo impedem, devido à insolubilidade, análises que possam levar a prováveis determinações do esqueleto reticulado.

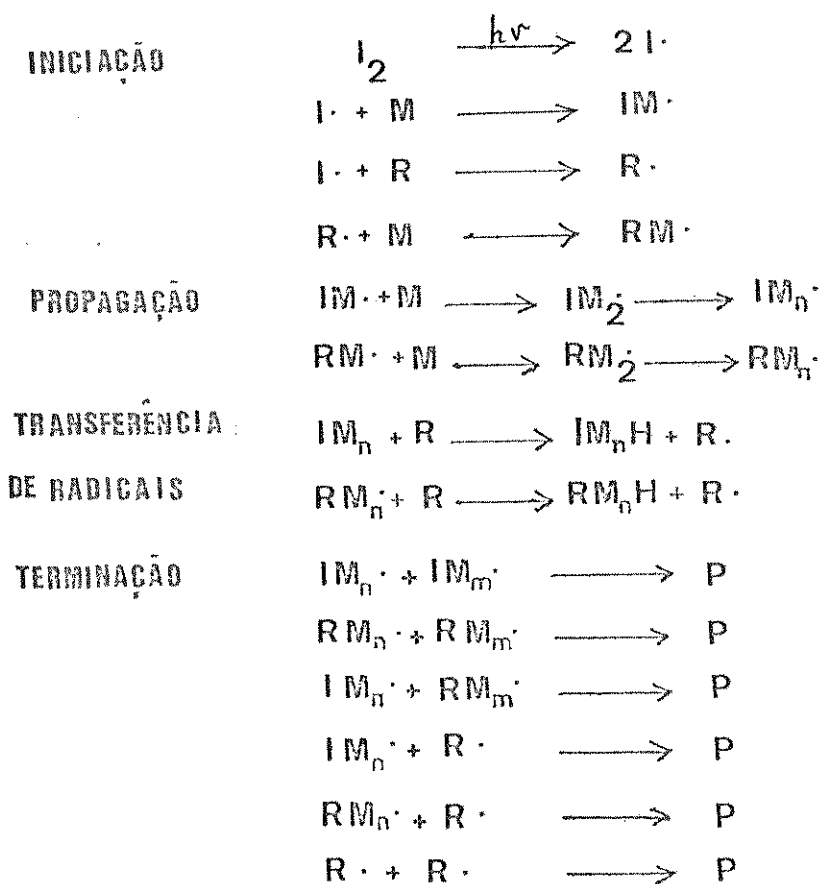
II. 3.5. Foto-enxerto

O processo fotoquímico denominado enxerto (em inglês "grafting") é um processo fotoquímico secundário, assim como a reticulação, pois envolve a abstração de hidrogênio da macromolécula presente produzindo um sítio de iniciação de reticulação ou de enxerto (104).

Cooper e colab. (105), em 1959, prepararam copolímeros enxertados a partir de PI e metacrilato de metila (MMA), usando luz visível, luz u.v. e radiação gama. Determinaram a influência da concentração do monômero, da temperatura, da dose de radiação e em caso de foto-iniciação, a concentração do iniciador. Apresentaram também um trabalho (106) extenso sobre a reação de foto-enxerto de uma série de polímeros e copolímeros, como: MMA, estireno, acrilonitrila e acrilato de etila, por ação de luz u.v. e fotossensibilizadores, como hidroquinona e outros. Neste tra

balho (106), não discutiram dados relativos ao foto-enxerto do PBD com acrilato de etila apenas observa-se a obtenção de alta percentagem de monômero enxertado e uma percentagem de conversão de polímero enxertado de 95%.

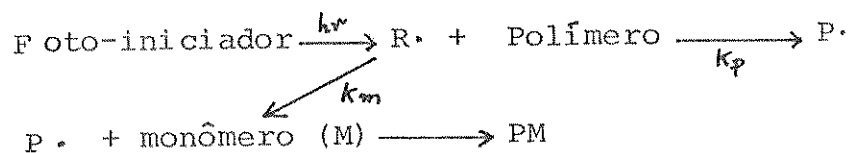
Cameron e Qureshi (107), em 1980, apresentaram um estudo cinético e propuseram um mecanismo para enxerto de MMA em PBD, em benzeno a 60°C utilizando peróxido de benzoíla e azobisisobutil ferronitrila, como iniciadores. Concluíram que, pela variedade de parâmetros cinéticos a equação cinética da reação pode ser somente avaliada qualitativamente. Quanto ao mecanismo proposto (apresentado abaixo), está baseado nos radicais produzidos na decomposição do iniciador, pois tanto o MMA como o PBD, nestas condições são muito pouco reativos.



(P = PRODUTOS)

Alguns aspectos são importantes nas reações de foto-enxerto, atualmente de grande interesse industrial, como: produção de membranas de alta pressão (hidrofóbicas), fibras têxteis (cotton), lentes de contato, folhas de papel plastificado, etc. A reação baseia-se na reatividade dos radicais livres fornecidos pelo foto-iniciador que deve ter alta reatividade em relação ao polímero. Desta forma haverá a produção de radicais na cadeia do polímero e/ou do monômero e como consequência a copolimerização do monômero à cadeia polimérica.

Considerando os mecanismos propostos para foto-enxerto, é conhecido que a eficiência do radical livre do iniciador deve ser maior no ataque do polímero que no ataque ao monômero, segundo o mecanismo:



$$k_p \gg k_m$$

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. Materiais e Métodos

Os solventes e reagentes utilizados, quando necessário foram purificados em nosso laboratório, das marcas Carlo Erba, Merck, Merck Uvasol e Qeel.

Os espectros de absorção u.v./visível foram feitos em espectrofotômetro Varian, tipo 634-S usando clorofórmio como solvente, em cubetas de 1 cm de caminho ótico.

Os espectros de absorção no i.v. foram obtidos em filmes e em solução de clorofórmio, em cubetas para líquidos com janelas de NaCl, em espectrofotômetros Perkin Elmer modelos 337, 399B e 180. Usou-se as absorções do filme de poli-estireno a 1601 e 1028 cm^{-1} como padrões de medidas, acertando-se a linha base para as medidas de intensidade.

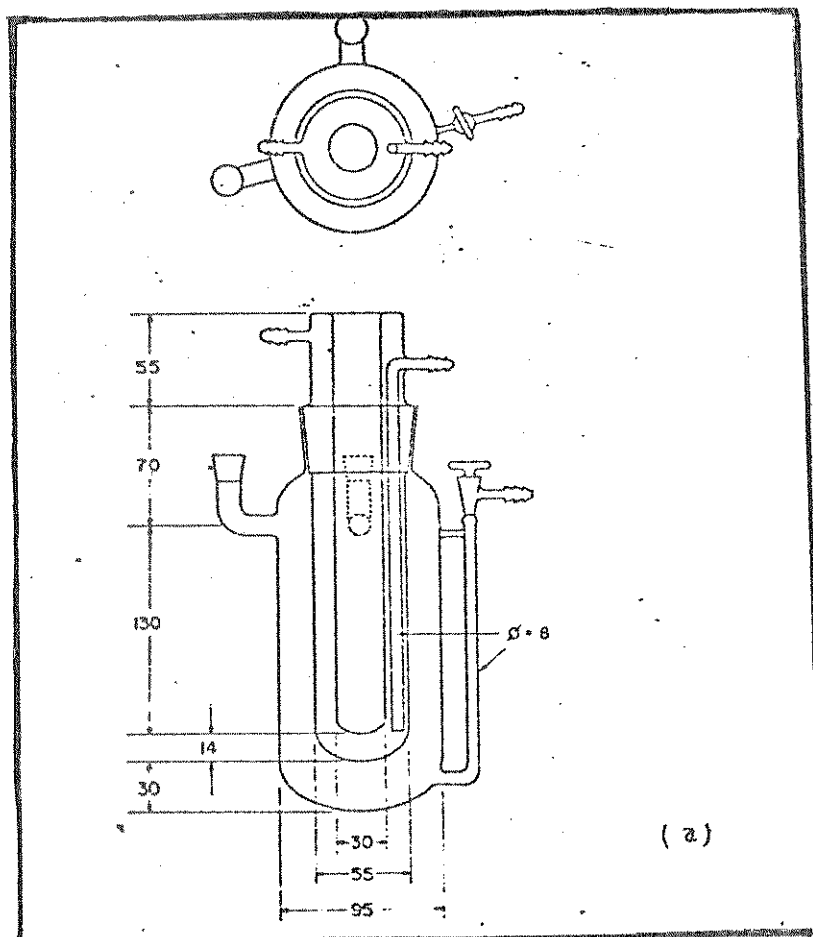
Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (^1H -RMN) foram obtidos em espectrômetros Varian tipo T-60 (60MHz) e XL-100 A-15 (100MHz), usando como solventes CDCl_3 ou tetracloreto de carbono e tetrametilsilano (TMS), como referência interna. Utilizamos tubos de 0,5 a 1 cm de diâmetro para as soluções e gel inchado, respectivamente.

As análises elementares foram realizadas pelo Centro de Pesquisas da Rhodia-Paulínia.

As medidas de densidade, no estado sólido, foram realizadas com um picnômetro de Weld (108).

As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram determinadas num sistema de calorimetria diferencial (DSC) da Dupont, modelo 900. Nas medidas a baixas temperaturas as celas foram resfriadas com nitrogênio líquido e usou-se gelo como padrão.

As reações de fotólise, em solução foram realizadas com aparelhagem de Pyrex, conforme De Paoli e Rodrigues (109) (Fig. III. 1.a), com lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, Phillips tipo HPK-125 W. Para as determinações de fração de gel em função de concentração do foto-iniciador e em função do tempo de irradiação, a aparelhagem de reação foi adaptada, em nosso laboratório, constituída de uma camisa de refrigeração de Pyrex em um suporte de madeira, com 6 tubos de 12 ml de capacidade cada, tendo no centro uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, Phillips tipo HPL-N 125 W (Fig. III 1.b.).



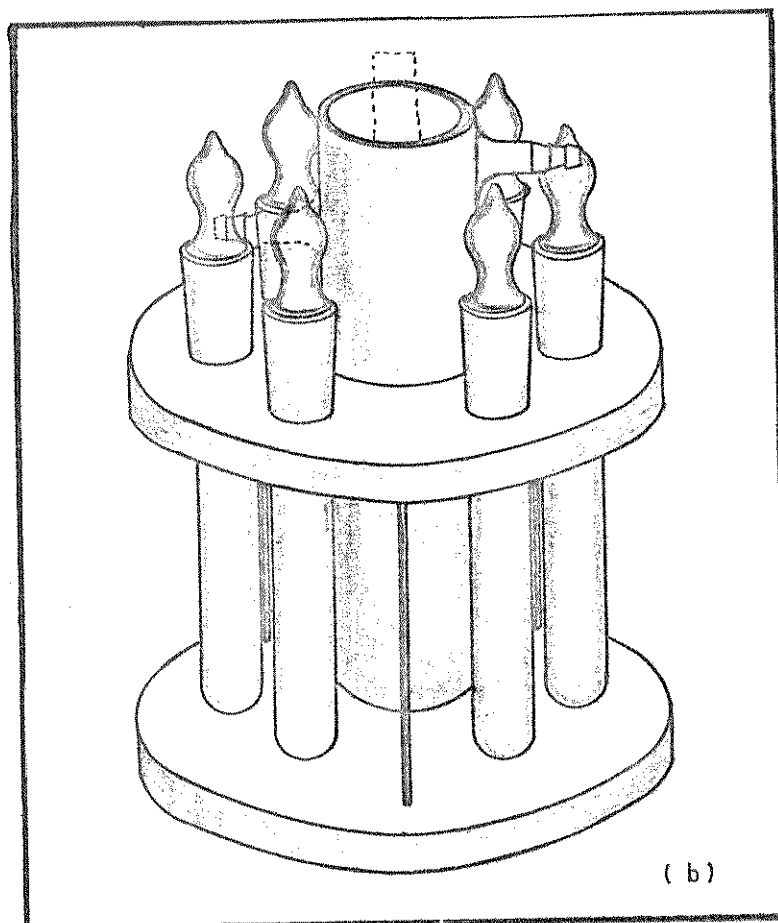


Fig. III. 1. Aparelhagem de fotólise do PBD em solução
 a) Aparelhagem de Pyrex, capacidade 300ml (109)
 b) Aparelhagem adaptada para determinações de fração de gel.

As medidas de viscosidade do polímero inicial, em solução, foram feitas utilizando em viscosímetro de Höppler marca Aus Gena, modelo BH-2, de 15 a 35^o C, utilizando a diluição infinita (limite máximo 0,5 g/dl) (110), em clorofórmio.

Extratores tipo Soxhlet de 150 a 1000 ml foram usados para as medidas de fração de gel (fração solúvel e fração não solúvel). Mantendo-se o solvente, no nosso caso, clorofórmio em refluxo de 24 a 48 horas, sendo que a fração do produto solúvel é arrastado do cartucho de papel que contém o produto, ficando retido o gel (produto não solúvel) no cartucho de papel.

O processo empregado para determinação do grau de inchamen-

to do gel baseia-se na pré-pesagem de, no máximo, 3 amostras do produto, que são imersos em volumes fixos de solvente, no caso ciclohexano. Mantendo-se a temperatura estável (aprox. 22°C), por até 30 dias. A diversos intervalos de tempo, as amostras são retiradas, lavadas em éter etílico e rapidamente pesadas. Por diferença determinamos a massa de solvente em inchamento.

III. 2. Preparação das soluções e reações

Antes da preparação das soluções de cada iniciador, citadas adiante, foram realizados extensos experimentos com a finalidade de estabelecermos as melhores condições para a preparação e caracterização dos componentes de cada foto-reação. Estes foram realizados em escalas variadas e com variações de condições tais como: solubilidade, temperatura, método e facilidade de extração.

O controle de purificação e preparação foi seguido por espectrofotometria de i.v. e u.v./visível e ainda por espectrometria de ^1H -RMN, visando obter as melhores resoluções, visto que o controle operacional é extremamente afetado pelo fato do material polimérico inicial e final ser muito viscoso e de difícil operação.

III. 2.1. Polímero Inicial

III. 2.1.1. Purificação

O polibutadieno (PBD) nos foi fornecido pela Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO), produzido como sendo tipo Coperflex BR-45 e conforme suas especificações é constituído de 56% de unidades 1,4-trans, 36% de unidades 1,4-cis e 8% de unidades 1,2. Sua massa molecular média (Mw) e o número mé-

dio de massa molecular (Mn) foram determinados como sendo 220.000 e 100.000, respectivamente (Coperbo por GPC). É adicionado 0,2 - 0,5% de 3,5-di-tert-butilhidroxi tolueno (BHT) como antioxidante e 0,003-0,008% de di-octil-p-fenileno-diamina (UOP-88) como antiozonante, pelo fabricante.

Realizamos testes de solubilidade, a temperatura ambiente, e com agitação por 24 horas, utilizando clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, dicloro etano e ciclohexano como possíveis solventes para o PBD. Segundo o método de dissolução (110), observamos ser o clorofórmio de melhor operacionalização ou seja, boa solubilidade do polímero, boa extração (não deixa cor no polímero) e muito bom para a preparação dos filmes, nas condições utilizadas.

3,2 g de PBD foram dissolvidos em 100 ml de clorofórmio com a agitação de 24 horas. Adicionamos 100 ml de etanol para a precipitação do polímero, secando o precipitado num rotavapor.

O processo de dissolução em clorofórmio e precipitação com etanol é repetido até 3 vezes, obtendo-se o polímero purificado completamente incolor (isento dos aditivos introduzidos pelo fabricante). Após a última secagem no rotavapor o polímero é mantido por 12 horas em alto vácuo para a completa secagem.

III. 2.1.2. Caracterização

Utilizando os materiais e métodos descritos no ítem III. 1. realizamos as seguintes determinações do PBD inicial:

<u>Análise elementar: Obtido</u>	<u>Calculado para $(C_{10}H_8)_n$</u>
%C 89,25	88,99
%H 11,23	11,11
%N ausente	ausente

Densidade: $d_{\text{H}_2\text{O}}^{24^\circ\text{C}} = 0,89 \text{ g/cm}^3 (\pm 4,17 \cdot 10^{-2})$

Temperatura de transição vítrea (T_g): $T_g = -45^\circ\text{C}$

Viscosidade intrínseca: Conforme fig. IV. 2.

$$[\eta]_{20^\circ\text{C}}^{\text{CHCl}_3} = 3,64 \text{ dl/g}$$

Conteúdo unidades isoméricas: Utilizando as absorções de filmes de PBD, no i.v. e o método apresentado por Haslam e colab. (42), levando em consideração a Fig. 1:

% peso unidades 1,4-trans : 48,3
 % peso unidades 1,2 : 14,1
 % peso unidades 1,4-cis : 37,6

Absorção no u.v./visível: Em clorofórmio, concentração $\approx 4,7 \text{ g/l}$ (Fig. 3).

$\lambda_{\text{máx.}} = 241 \text{ e } 273 \text{ nm}$ (inflexão)

Absorção no i.v.: Filme (Fig. 1)

(cm^{-1}) 3060 (ν C-H de $\text{CH}_2=\text{CH-}$)
 3000 (ν C-H de $-\text{CH}=\text{CH-}$)
 2910 (ν C-H de $-\text{CH}_2-$)
 2840 (ν C-H de $=\text{CH}_2$)
 1660-1638 (ν $-\text{C}=\text{C}-$ de $-\text{CH}=\text{CH-}$ e $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
 1435 (δ $-\text{CH}_2$ no plano)
 997 (δ C-H fora do plano de $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
 967 (δ C-H fora do plano de trans $-\text{CH}=\text{CH-}$)
 910 (δ CH_2 fora do plano de $-\text{CH}=\text{CH}_2$)
 724 (δ C-H fora do plano de cis $-\text{CH}=\text{CH-}$)

Deslocamento químico $^1\text{H-RMN}$: Em CCl_4 (em relação ao TMS) (Fig.4)

(δ , ppm) 5,4 (2H de $-\text{CH}=\text{CH}-$)

5,04-4,98 (de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ terminal)

2,04 (4H de $>\text{CH}_2$)

1,35 (de $-\text{CH}_2$ vinílico)

III. 2.2. Reagentes

O clorofórmio empregado nas soluções de fotólise com o polímero purificado foi previamente lavado com água, seco com cloreto de cálcio e destilado para a eliminação de etanol e água presentes.

Os compostos carbonílicos (acetona, n-butanal e benzofenona) foram adicionados, seguindo-se os seguintes critérios:

- concentração relacionada aos cromóforos presentes (mol de insaturação X mol de carbonila) desde 4:1 até 1:4;
- sempre após a dissolução do polímero em clorofórmio;
- degasamento da solução e do composto carbonílico em separado, visando manter a concentração deste último que é volátil.

III. 2.3. Reações Fotoquímicas

O polímero em solução é bastante reativo, principalmente na presença de oxigênio, por este motivo nas reações que envolviam o polímero em solução os procedimentos foram realizados em atmosfera de argônio com vidraria especial para tais operações.

III. 2.3.1. Reação com clorofórmio

Degasou-se 200 ml de solução de polímero puro em clorofórmio seco, concentração 32 g/l, pelo método de congelar a solu-

ção em nitrogênio líquido, evacuar, deixar voltar a temperatura ambiente e adicionar argônio, saturando a solução. Repetiu-se o processo por 3 vezes consecutivas. Adicionou-se, sob atmosfera de argônio, a solução no aparelho de fotólise (Fig. III. 1a), previamente flambado e degasado. Mantendo-se a atmosfera de argônio, a solução foi deixada por 2 horas sob agitação para homogeneizar, e fotolisar por 3 horas, com agitação. Observou-se a formação de pequena quantidade de gel, no aparelho de fotólise.

Transferiu-se todo o material para Bécker de 1000ml, lavou-se com 150ml de etanol, havendo a precipitação de material polimérico de cor branca. Este precipitado separado por decantação, foi transferido para um cartucho de papel-filtro e mantido por 24 horas em refluxo num extrator tipo Soxhlet, com 150ml de clorofórmio.

Obteve-se, após as secagens no rotavapor e 12 horas de vácuo, 3,97g (73,8%) de produto não solúvel (gel), em clorofórmio, que havia ficado retido no cartucho do extrator.

Evaporou-se o extrato, num rotavapor, secando-se o resíduo por 12 horas em alto vácuo. Foi obtido 1,21g (22,5%) de material solúvel. 1,02g (16%) corresponde à perda estimada em todo o processo, principalmente por aderência a vidraria utilizada. Esta massa não foi considerada no cálculo dos rendimentos.

Apresentamos a seguir as propriedades físicas e os espectros do gel e extrato obtidos:

GEL

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando as absorções do filme do gel, no i.v. (Fig.5)

% peso de unidades 1,4-trans: 57,5

% peso de unidades 1,2 : 12,9

% peso de unidades 1,4-cis : 29,6

Absorção no i.v.: Filme (Fig. 5). Novas absorções a 1258 e 800 cm^{-1} e modificações nas absorções relativas as unidades insaturadas (ver ítem IV. 3.2.).

EXTRATO

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando as absorções do filme do extrato sobre NaCl, no i.v. (Fig. 7), obtivemos:

% peso de unidades 1,4-trans : 42,4

% peso de unidades 1,2 : 14,0

% peso de unidades 1,4-cis : 42,6

Absorção no i.v.: Filme sobre NaCl (Fig. 7). Novas absorções em 1258 e 800 cm^{-1} e modificações em outras absorções (ver ítem IV. 3.2.)

Deslocamento químico ^1H -RMN: Em CDCl_3 (em relação ao TMS) (Fig.8)

(δ , ppm) 5,42-5,4 (10 H de $-\text{CH}=\text{CH}-$)

5,01-4,5 (1 H de $-\text{CH}=\text{CH}_2$ terminal)

2,12-2,04(5 H de >CH_2)

1,3 (2 H de $=\text{CH}_2$ vinílico)

III. 2.3.2. Reação com acetona

Seguindo-se o método descrito no ítem III. 2.3.1., a 200ml de solução de PBD puro em clorofórmio, seco, concentração 32g/l

degasados e em argônio, adicionou-se 8,7ml de acetona (1 mol de insaturação X 1 mol de carbonila), sob atmosfera de argônio, à solução do polímero no aparelho de fotólise. Sob agitação foi fotolizada por 3 horas. Formou-se um gel ocupando todo o volume do aparelho com pequena quantidade de sobrenadante. Procedeu-se a lavagem com 150ml de etanol e a extração do precipitado, por 24 horas num extrator Soxhlet, secando-se o material solúvel (extrato) e o material não solúvel (gel) num rotavapor e por 12 horas sob alto vácuo.

Obteve-se 1,87g (34,76%) corresponde ao material solúvel em clorofórmio, 4,18g (77,59%) de material não solúvel (gel) e a perda de material estimada para o processo, corresponde a 1,02g (16%).

Apresentamos a seguir as propriedades físicas e as absorções do gel e extrato obtidos, principalmente os filmes, tão logo o material estava seco tentando-se evitar oxidação, pois estes não possuem estabilizantes (retirados na purificação do polímero inicial, ítem III. 1.1.).

GEL

<u>Análise elementar:</u>	<u>Obtido</u>	<u>Calculado</u> para $\{ C_8H_{12}O \}_n$
%C	77,27	77,41
%H	9,60	9,67
%N	ausente	ausente
%O	13,13	12,92 (calculados p/diferença)

Densidade: $d_{H_2O}^{24^\circ C} = 0,82g/cm^3 (\pm 0,16)$

Temperatura de transição vítrea (T_g): $T_g = -39,5^\circ\text{C}$

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando-se as absorções do filme, no i.v. e os cálculos (42) no espectro da Fig.9, obtivemos:

% peso unidades 1,4-trans : 41,6

% peso unidades 1,2 : 15,4

% peso unidades 1,4-cis : 43

Absorção no i.v.: Filme (Fig. 9). Novas absorções em 1258,1090-1010 e 798 cm^{-1} e modificações de alguns absorções (ver item IV. 3.3.), em relação ao PBD inicial.

Deslocamento químico ^1H -RMN: Em CDCl_3 (em relação ao TMS), com gel inchado (Fig. 10).

(δ , ppm) 5,45 (2H de $-\text{CH}=\text{CH}-$)

4,98 (de $-\text{CH}=\text{CH}_2$)

2,04 (5H de $>\text{CH}_2$)

1,34-1,24 (de $=\text{CH}_2$ vinílico e ver item IV. 3.3.)

Grau de inchamento: Utilizando a técnica descrita no item III. 1., testamos o grau de inchamento do gel, inicialmente com tolueno e com ciclohexano. Sendo que o primeiro foi abandonado por apresentar dificuldades na pesagem, pois o material divide-se em diversas frações, isto é, com ciclohexano o material comporta-se mais homogeneamente quando inchado, assim as determinações foram realizadas a 20°C e num total de 30 dias (ver item IV.6.).

EXTRATO

Análise elementar: Não foi realizada por ter sido obtida no extrato, relativa quantidade de acetona residual.

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando-se as absorções no i.v. do filme (Fig. 11), obtivemos (42):

% peso unidades 1,4-trans : 49,9

% peso unidades 1,2 : 12,6

% peso unidades 1,4-cis : 37,5

Absorção no i.v.: Filme (Fig. 11). Além das absorções intensas de acetona residual (1730, 1070, 864 cm^{-1}), pode-se observar as absorções a 1258 e 798 cm^{-1} , novas e em relação ao PBD inicial algumas modificações nas absorções, em: 1638, 997 e 724 cm^{-1} .

Deslocamento químico ^1H -RMN: Em CCl_4 (em relação ao TMS) (Fig. 12).

(δ , ppm) 5,38 (de $-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-$)

5,04 (de $-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

2,04 (de $>\underline{\text{CH}}_2$)

1,24 (de $=\text{CH}_2$ vinílico e ver ítem IV. 3.3.)

0,9 (de $-\text{CH}_3$)

III. 2.3.3. Reação com n-butanal

Fotolisou-se por 3 horas, com agitação, 200ml de solução do polímero puro em clorofórmio, seco, concentração 32g/l, contendo 10,7ml de n-butanal (1 mol de insaturação X 1 mol de carbonila), observando-se toda a preparação descrita no ítem III.2.3.1.

Formou-se um gel que ocupou todo o volume do aparelho e um sobrenadante amarelado. O material foi lavado com 150ml de etanol, conforme descrito anteriormente. O precipitado foi extraído num extrator tipo Soxhlet, com clorofórmio por 24 horas.

Obteve-se 1,36g (25,28%) de extrato amarelado, oleoso, após a secagem do clorofórmio num rotavapor e 12 horas sob alto vá-

cuo, 5,15g (95,72) de produto não solúvel (gel), seco num rota vapor e mantido 12 horas sob alto vácuo. Tendo sido de 1,02g (16%) a perda de material polimérico estimada no processo.

Dando continuidade ao experimento determinamos as propriedades físicas e químicas dos produtos da reação com n-butanal.

GEL

<u>Análise elementar:</u>	<u>Obtido</u>	<u>Calculado para $\{C_7H_{11}O\}_n$</u>
%C	76,83	75,67
%H	9,55	9,90
%N	ausente	ausente
%)	13,62	14,43 (calculados p/diferen ça)

Densidade: $d_{H_2O}^{24^\circ C} = 0,76g/cm^3 (\pm 0,17)$

Temperatura de transição vítrea (T_g): $T_g = -43,5^\circ C$

Conteúdo de unidades isoméricas: utilizando-se as absorções do espectro de i.v. (Fig. 13), do gel, obtivemos:

- % peso unidades 1,4-trans : 46,1
- % peso unidades 1,2 : 13,6
- % peso unidades 1,4-cis : 40,3

Absorção no i.v.: Filme (Fig. 13). Novas absorções em 1258,1090-1010 e 800 cm^{-1} e algumas modificações de absorções (ver Ítem IV. 3.4.) em relação ao polímero inicial.

Deslocamento químico 1H -RMN: Em $CDCl_3$ (em relação ao TMS) (Fig. 14).

- (δ , ppm) 5,46-5,44 (2H de $-CH=CH-$)
- 2,04 (4H de $>CH_2$)
- 1,42 (9H ver Ítem IV. 3.4.)
- 1,24 (3H de $=CH_2$ vinílico)

Grau de inchamento: Conforme descrevemos no ítem III. 1. determinamos o grau de inchamento do gel em ciclohexano, a 20°C num total de 30 dias (ver ítem IV. 6).

EXTRATO

Análise elementar: Não foi realizada devido a alta concentração de n-butanal extraído juntamente com o material solúvel.

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando as absorções no espectro de i.v. (Fig. 15), obtivemos:

% peso unidades 1,4-trans	: 45,6
% peso unidades 1,2	: 8,1
% peso unidades 1,4-cis	: 46,3

Absorção no i.v.: Filme sobre NaCl (Fig. 15). Além das absorções intensas do n-butanal, residual (1735, 1070 e 865 cm^{-1}) podemos observar novas absorções a 1258, 1105-1010 e 800 cm^{-1} , e algumas modificações nas absorções, em relação ao PBD inicial como: 3400, 3060, 1435, 967, 910 e 724 cm^{-1} , sendo esta última deslocada para 700 cm^{-1} .

Deslocamento químico ^1H -RMN: Em CCl_4 (em relação ao TMS) (Fig. 16).

(δ , ppm)	5,3 (de $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-$)
	1,96 (de $>\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$)
	1,24 (de $=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ vinílico e ver ítem IV. 3.4.)
	0,7 (Ver ítem IV. 3.4.)

III. 2.3.4. Reação com benzofenona

Fotolisou-se durante 1 hora, com agitação, 200ml de solução do polímero puro em clorofórmio, seco, concentração 32g/l, seguindo-se os procedimentos do ítem III. 2.3.1.. Formaram-se no tubo de fotólise 2 frações, gel e sobrenadante, que foram lavados com 150ml de etanol e extraídos num rotavapor tipo Soxhlet, com 150ml de clorofórmio, por 24 horas.

Obteve-se, após as secagens, 3,97g (73,79%) de produto não solúvel (gel), 1,42g (26,39%) de material solúvel (extrato), com características de material oleoso, amarelado. Tendo sido de 1,02g a perda estimada durante o processo.

A seguir as propriedades físicas e dados sobre os produtos obtidos:

GEL

Análise elementar:

<u>Obtido</u>	<u>Calculado para</u> $\{C_{46}H_{16}\}_n$	<u>Calculado para</u> $\{C_{43}H_{63}O\}_n$
%C 86,66	88,11	86,72
%H 10,57	11,11	10,58
%N ausente	ausente	ausente
%O 2,77	-	2,77 (calculado)

Densidade:

$$d_{H_2O}^{24^\circ C} = 0,84g/cm^3 (\pm 0,09)$$

Temperatura de transição vítrea (T_g): $T_g = -33^\circ C$

Conteúdo de unidades isoméricas: Utilizando as absorções do espectro de i.v. (Fig. 17), do gel e os cálculos (42), obtivemos:

% peso unidades 1,4-trans : 53,2

% peso unidades 1,2 : 13,1

% peso unidades 1,4-cis : 33,7

Absorção no i.v. : Filme sobre NaCl (Fig. 17). Novas absorções em 1258, 800 e 700 cm^{-1} e principal modificação, em relação as absorções do PBD inicial, em 724 cm^{-1} (ver item IV. 3.5.)

Deslocamento químico ^1H -RMN : Em CDCl_3 (em relação ao TMS) (Fig. 18).

(δ , ppm) 5,38-5,34 (5H de $-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-$)

5,12 (singleto)

4,98 (de $-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}_2$)

2,1 (12H de $>\underline{\text{CH}}_2$)

1,43 (singleto)

Grau de inchamento: Conforme descrito no ítem III. 1., utilizamos a mesma técnica para determinarmos o grau de inchamento do gel obtido, não sendo possível, no entanto, com ciclohexano, a 20°C a determinação para o gel obtido, com a reação da benzofenona devido ao excessivo fracionamento do gel (ver item IV. 6).

EXTRATO

Análise elementar: Não determinada pela presença de grande quantidade de benzofenona residual, no extrato.

Conteúdo de unidades isoméricas: Com as absorções no i.v. (Fig. 19), foi calculado:

% peso unidades 1,4-trans : 58,9

% peso unidades 1,2 : 11,6

% peso unidades 1,4-cis : 29,5

Absorção no i.v.: Filme sobre NaCl (Fig. 19). Além das absorções de benzofenona residual (1715, 1682 e 698 cm^{-1}) foram observadas novas absorções em 1254 e 800 cm^{-1} , assim como algumas modificações nas absorções, em relação ao PBD inicial, em: 1638, 964, 910 e 724 cm^{-1} (ver item IV. 3.5.).

Deslocamento químico ^1H -RMN: Em CDCl_3 (em relação ao TMS) (Fig. 20).

(δ , ppm) 7,5-7,24 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ de $\phi_2\text{CO}$ residual)
 5,38-5,34 (2H de $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-$)
 5,04-4,98 (de $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$)
 2,02 (4H de $>\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$)
 1,3 (1H de $=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ vinílico)

III. 2.4. Determinação da fração de gel

Foram consideradas todas as condições descritas no item III. 2.3. como purificações, degasamento e atmosfera de argônio, para todos os procedimentos três vezes.

III. 2.4.1. Em função do tempo de irradiação

Nestas determinações mantemos constante a concentração do iniciador para as soluções (6 amostras) irradiadas simultaneamente, variando-se o tempo de exposição de cada amostra.

Em 6 tubos de fotólise adicionou-se 12ml da solução de PBD puro em clorofórmio, na concentração de 32g/l e 0,5ml de acetona. Degasou-se estes tubos e saturou-se de argônio. Utilizando-se a aparelhagem descrita no item III. 1 (Fig. III.lb), estes tubos foram fotolisados, sendo que de 30 em 30 minutos retirou-se um tubo, para determinação quantitativa de gel e extrato so-

lúvel. Após a retirada de cada amostra foi processada toda a seqüência de precipitação com etanol (12ml) e extração em extractores tipo Soxhlet com clorofórmio. Assim como a cuidadosa secagem num rotavapor, seguido de 12 horas de alto vácuo, para a completa eliminação do solvente. Obteve-se massa de produto não solúvel (gel) e a massa de produto solúvel em clorofórmio (extrato) (Tab. IV. 4). A fração de gel foi calculada pela seguinte equação:

$$\% = \frac{\text{massa gel (g)}}{\text{massa de extrato (g) + massa gel (g)}} \times 100$$

Para o n-butanal utilizou-se o mesmo procedimento e mesmas quantidades (Tab. IV. 5).

Para a benzofenona adicionou-se a cada tubo 1ml de uma solução em clorofórmio, na concentração $3,3 \cdot 10^{-2}$ g/l (Tab. IV.6).

O mesmo procedimento foi repetido sem a adição do composto carbonílico, somente PBD puro com clorofórmio, seco.

III. 2.4.2. Em função da concentração do Composto Carbonílico

Nestas determinações fixamos o tempo de irradiação, por 3 horas, com exceção das reações com benzofenona onde irradiamos por 3 períodos de 30 minutos.

Em 7 tubos de fotólise adicionou-se 12ml de solução de PBD puro em clorofórmio, na concentração de 32g/l e degasou-se. A estes tubos adicionou-se acetona, previamente degasada, nas proporções molares indicadas na tabela IV. 7. Estas amostras foram irradiadas durante 3 horas, procedendo-se em seguida a precipitação com 12ml de etanol, extração e secagem conforme método já descrito (Ver tabela IV. 7).

Para o n-butanal utilizou-se o mesmo procedimento, com as quantidades descritas na Tab. IV. 8.

Para a benzofenona, como pode ser constatado no item III.

2.4.1. os tempos de irradiação são importantes na manutenção ou possível determinação do produto não solúvel (gel). Preparou-se 21 frações com adição de benzofenona, conforme as Tabelas IV.9, IV. 10 e IV. 11. Irradiou-se em 3 etapas ou seja: 7 tubos/30 minutos (tabela IV. 9); 7 tubos/60 minutos (tabela IV. 10) e 7 tubos/90 minutos (tabela IV. 11). Para as determinações de massa de produto solúvel em clorofórmio e não solúvel utilizamos os procedimentos já descritos.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃOIV. 1. Considerações Gerais

Desde o início de nosso trabalho procuramos fazer um levantamento bibliográfico (capítulo II), que nos proporcionasse o máximo de informações sobre o PBD. Reconhecemos a necessidade de analisar o polímero inicial sob diversos aspectos, como a sua real conformação (% unidades-trans, % unidades 1,2 e % unidades 1,4-cis), técnicas de purificação, visando eliminar impurezas da polimerização possíveis cromóforos (54, 55) e propriedades do polímero em solução. Entre as diversas formas de análises encontradas na literatura optamos pela adaptação das técnicas disponíveis em nosso laboratório, em função das características do PBD.

A identificação das formas de trabalho com o PBD, nos proporcionou maior segurança nas interpretações dos dados experimentais, principalmente porque ao trabalharmos com macromoléculas, nem sempre pode-se esperar análises, como por exemplo, espectrofotométricas e espectrométricas, com boas resoluções, considerando que algumas vezes estas nem mesmo são possíveis, devido ao tipo de substância.

Tendo em vista a reatividade fotoquímica do PBD, desenvolvemos este trabalho, a fim de estudarmos sistematicamente as suas reações fotoquímicas com compostos carbonílicos orgânicos, com diferentes energias do primeiro estado excitado tripleto.

Como podemos observar na literatura, a maioria dos processos fotoquímicos descritos, utilizam alta energia para observar modificações no PBD. Nosso trabalho visa observar modificações porém na faixa do u.v. da luz solar, que atinge a superfície terrestre (300-400 nm).

O PBD absorve luz num comprimento de onda maior que 200 nm, correspondendo a transição ($\pi^* \leftarrow \pi$), sendo a energia de tripleto de aproximadamente 74 Kcal/mol (69). Observamos algumas absorções do PBD em 241 e 273 nm, em clorofórmio, as quais descrevemos como absorções correspondentes a transições envolvendo os orbitais π coplanares das unidades isoméricas (Fig. 3).

Desta forma, o PBD em solução com clorofórmio, não absorve na forma de onda acima de 250nm a qual corresponde a emissão das lâmpadas à vapor de mercúrio, de média pressão, com as quais realizamos as irradiações (Fig. 21 e 22).

Irradiamos soluções de PBD contendo compostos carbonílicos com energias de tripleto acima e abaixo da energia do tripleto do PBD (Tab. IV. 1.).

Composto	λ Máxima (nm)	Transição	E_t (Kcal/mol)
PBD	< 300	($\pi^* \leftarrow \pi$)	74 ⁶⁹
acetona	276 *	($\pi^* \leftarrow n$)	78-82 ⁸³
n-butanal	291 *	($\pi^* \leftarrow n$)	91 ⁸⁰
benzofenona	254 *	($\pi^* \leftarrow n$)	69 ¹¹¹

Tabela IV. 1. Absorção característica, tipo de transição e energia de tripleto (E_t) do PBD e compostos carbonílicos. * Utilizando clorofórmio como solvente.

Considerando as energias do tripleto dos compostos carbonílicos empregados, podemos esperar: a benzofenona com E_t mais baixo que o PBD deveria provocar a fotocicloadição tipo Paterno-Büchi, enquanto que os outros compostos com E_t mais alto ou tem o seu estado amortecido pelo polímero por transferência de energia, neste caso, observando-se somente reações do polímero ou reação no estado excitado com o polímero dando outros produtos. Somente a benzofenona preenche os requisitos, descritos anteriormente (ítem II. 3.3.2.), para que ocorra fotocicloadição (Fig. IV. 1.).

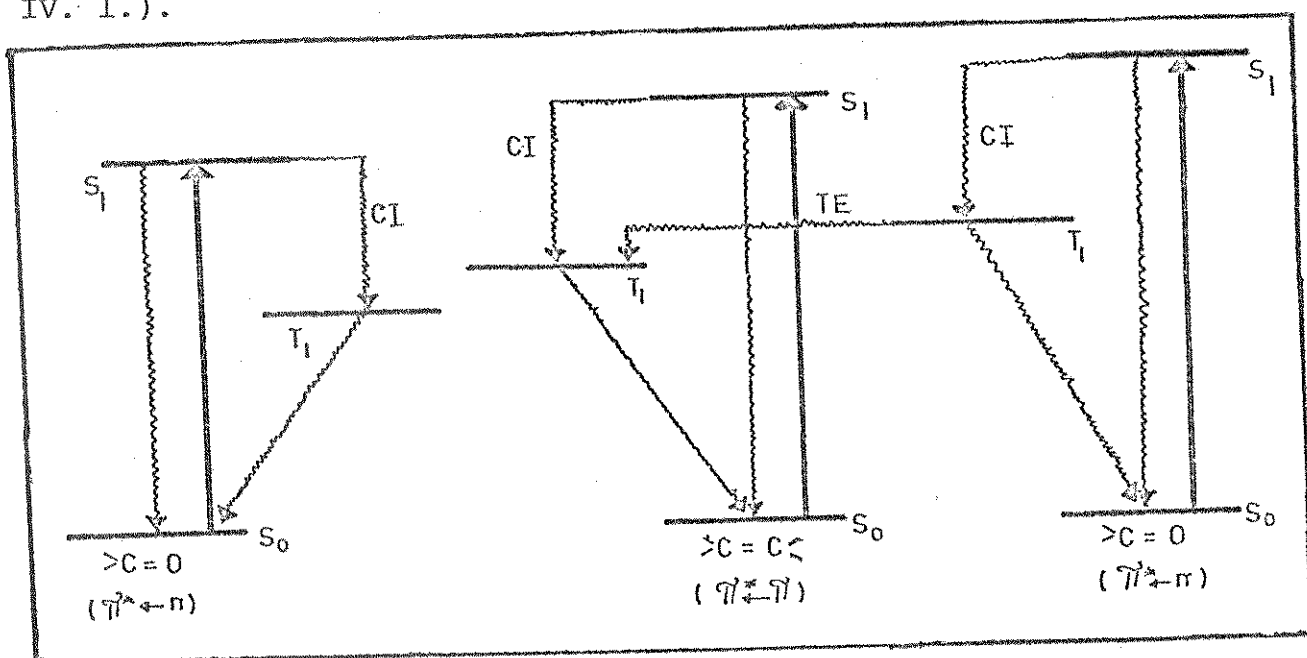


Fig. IV. 1. Diagrama de energia dos compostos carbonílicos excitados em relação à energia do PBD.

Levando-se em conta as E_t dos compostos carbonílicos em relação ao polímero, a benzofenona só pode funcionar como foto-iniciador e a acetona e o n-butanal podem se comportar tanto como foto-iniciadores como fotosensibilizadores.

IV. 2. Caracterização e Determinações sobre o Polímero Inicial

IV. 2.1. Solubilidade

Conforme descrito no item III. 2.1.1. os testes de solubilidade foram positivos para diversos solventes, como: clorofórmio, benzeno, tolueno, ciclohexano, dicloro metano e tetracloreto de carbono. Variando o tempo necessário para que ocorresse a máxima solubilização, visto que o processo de solubilização de polímeros é um processo lento, que acontece em fases (110). Devendo ocorrer inicialmente a difusão do solvente no polímero (depende das forças intermoleculares polímero-polímero) e pelas interações polímero-solvente pode ocorrer a segunda fase. Estas interações dependem, principalmente, da cristalinidade e peso molecular do polímero.

Considerando estes aspectos e o melhor comportamento do polímero em solução de clorofórmio, principalmente na preparação de filmes, purificação e extração, optamos pela utilização do clorofórmio como solvente.

IV. 2.2. Conteúdo Isomérico

Sabe-se que o processo de polimerização é responsável pela conformação do polímero, inclusive seu peso molecular. O PBD(Co perflex BR-45) é preparado pela COPERBO polimerizando 1,3-butadieno, em solução, com catalisadores alcool-lítio a temperaturas de 120 a 125°C (112). Levando em consideração o catalisador estereo-específico empregado e o meio da reação de polimerização, o fabricante fornece os teores para a conformação do polímero obtido, que são comparados aos resultados de nossas medidas, na Tabela IV.2.

UNIDADE	FABRICANTE ^a	CALCULADO ^b
1,4-Trans	56%	48,3%
1,4-cis	36%	37,6%
1,2	8%	14,1%

Tabela IV. 2. Conteúdo isomérico do PBD (Coperflex BR-45)

a) Determinado pela COPERBO (112)

b) Determinado por absorção no i.v. (42)

Atribuimos a diferença observada ao processo industrial de polimerização, que sofre a influência de muitas variáveis, como: temperatura, concentração de catalisadores, altas massas em polimerização e até mesmo a continuação do processo de polimerização, por radicais livres por um determinado tempo, após a polimerização propriamente dita.

Conforme Morton e colab. (43), pelo deslocamento químico ¹H-RMN, tentamos calcular o conteúdo isomérico, porém as resoluções de nossos espectros não foram suficientes para tal (Fig.4).

IV. 2.3. Viscosidade Intrínseca

Utilizando medidas de viscosidade do polímero em clorofórmio, determinamos a viscosidade relativa e a viscosidade específica, para várias concentrações e para a diluição infinita (limite máximo de 0,5 g/dl) (110). Conforme a Fig. IV. 2., che

gamos a viscosidade intrínseca do polímero em clorofórmio a 20°C.

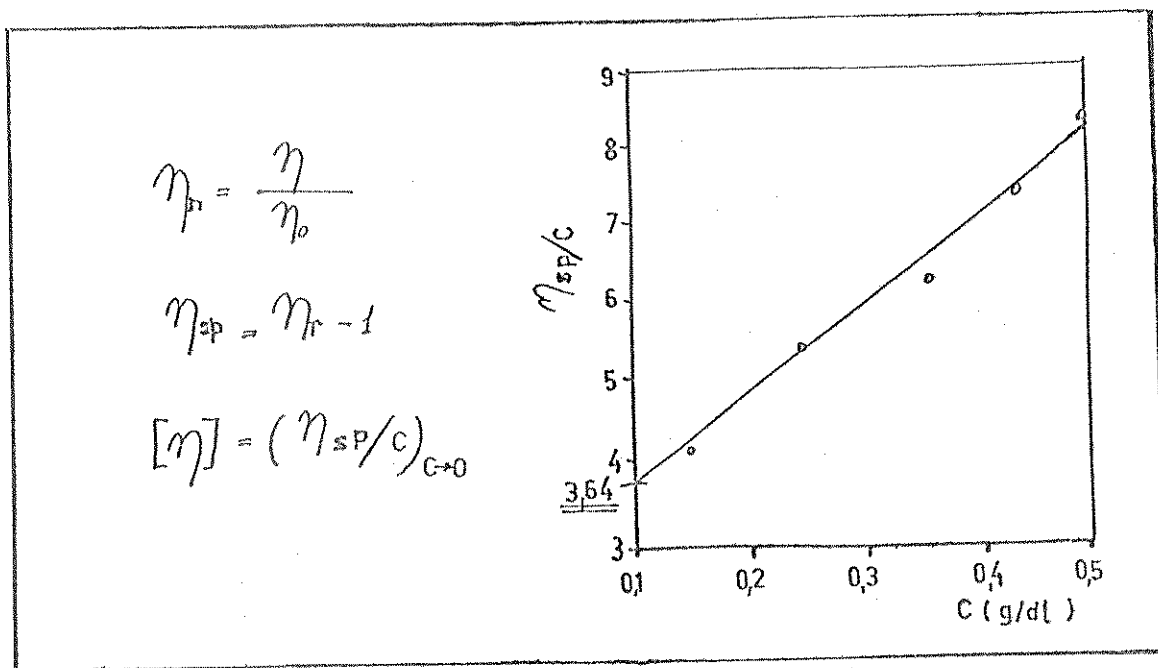


Fig. IV. 2. Método da determinação da viscosidade intrínseca do PBD em solução de clorofórmio (110). (coef. linear = 3,64).

IV. 2.4. Temperatura de Transição Vítrea (T_g):

O PBD estudado, está dentro do grupo de polímeros que se caracterizam por serem flexíveis e moles, em temperatura ambiente, apresentando baixo grau de restrições no movimento molecular de suas cadeias ($T_g < 27^\circ\text{C}$) (113). Sendo seu T_g de -45°C e conforme Brennam (113), o T_g pode variar na dependência de seu conteúdo cristalino, por exemplo cis-PBD (98%) possui um T_g de -99°C . Diríamos que neste caso, o PBD estudado pode apresentar alguma cristalinidade em função de unidades 1,4-trans que possui e assim eleva seu T_g .

IV. 2.5. Absorção u.v. / visível

Para dienos conjugados, tipo 1,3-butadieno utiliza-se a absorção a 217 nm como base. Rabek e colab. (58), mediram o espec

tro do 1,4-cis PBD em tetracloreto de carbono e observaram um máximo de absorção em 210nm decrescendo rapidamente para 250nm.

As absorções detectadas para o PBD (Coperflex BR-45), em clorofórmio, foram intensas em 241nm e decaindo para 271nm. O aumento da absorção para a região de maior energia é observado, mas o máximo não foi determinado, ocorre provavelmente abaixo de 220nm (Fig. 3.).

A absorção a 241nm pode ser atribuída à existência de duplas conjugadas na cadeia do polímero. Neste caso é sabido que a conjugação abaixa a energia de transição ($\pi \rightarrow \pi^*$). Em solução de ciclohexano esta absorção é deslocada para 211nm, mostrando um forte efeito hipsocrômico e confirmando a atribuição (114) de que transições (π, π^*) deslocam para comprimentos de onda menores como decrêscimo da polaridade do solvente.

IV. 2.6. Deslocamento Químico $^1\text{H-RMN}$

Muitas tentativas foram realizadas para identificação e melhora da resolução dos espectros $^1\text{H-RMN}$ do PBD em solução de CDCl_3 ou tetracloreto de carbono. Considerando o espectro da Fig. 4, só é possível observar sinais largos em δ 2,04 e 5,38ppm(TMS), numa relação de 4:2 que realmente corresponde a relação de H entre as unidades metilênicas e as olefínicas do polímero, respectivamente. Alguns sinais com deslocamento químico de 1,27-1,38 e 5,04ppm foram registrados correspondendo, talvez, a H metínicos e vinílicos terminais das unidades 1,2 respectivamente.

IV. 2.7. Absorção no i.v.

Conforme foi descrito no item III. 1., os espectros de i.v. foram obtidos, em sua maioria, na forma de filmes, de aproximadamente 50 microns de espessura.

Os espectros foram comparados com as determinações de Binder (27), assim como aqueles obtidos do polímero purificado e, não foram observadas mudanças nas absorções características, apenas diferenças nas intensidades das bandas, devidas a menor espessura do filme (Fig. 1 e 2).

IV. 3. Soluções de Fotólise

IV. 3.1. Considerações

Conforme foi descrito no item III. 2., uma série de métodos e condições foram estabelecidas para as reações de fotólise, desde o tempo necessário para a dissolução do polímero em clorofórmio, estabelecido para 24 horas, como as etapas de dissolução e precipitação com etanol e tempo de vácuo para a secagem do material purificado (12 horas).

Cuidados especiais foram tomados em relação ao degasamento e manutenção em atmosfera de argônio, das soluções. Para os quais adaptamos vidraria e padronizamos o método, para todas as soluções fotolisadas.

No item III. 2.2. estão descritos os critérios adotados para a adição dos compostos carbonílicos principalmente porque, dependendo de concentração adicionada, promovem a precipitação do polímero assim como dificultam a solubilidade se adicionados antes deste estar solubilizado no clorofórmio.

No processo de purificação do polímero há considerável perda de material polimérico, não devido às impurezas que são retiradas, mas devido à perda por aderência na vidraria utilizada. Desta forma calculamos a perda média de material no processo completo, desde a purificação até a obtenção dos produtos, por intermédio do controle de vidraria utilizada e obtivemos uma perda média de 16% de massa.

IV. 3.2. Com clorofórmio

Considerando a necessidade de avaliarmos o comportamento fotoquímico do PBD em presença do solvente, realizamos a reação III. 2.3.1. Durante a reação houve a formação de gel intenso, o qual nos levou a suspeitar da ocorrência de um processo de reticulação (52) suspeita esta confirmada pela obtenção de 73,8% de produto não solúvel em clorofórmio.

Algumas dúvidas existiam em relação ao solvente escolhido para as reações de fotólise do PBD em solução. Conforme Lissi e colab. (115), o clorofórmio em presença de acetona, por exemplo, pode comportar-se como um supressor de tripleto de acetona, a menos que a concentração das duplas ligações do polímero fosse maior que 0,1M, a acetona reagirá com o clorofórmio e não interagirá com as duplas ligações do PBD.

Para as nossas reações e concentração de duplas ligações deve ser maior que 0,1M, portanto consideramos de maior importância as considerações de Phillips e colab. (55, 56), quanto as possíveis impurezas no polímero, devidas ao processo de polimerização, atuarem como cromóforos e iniciaram a reação de reticulação do PBD. Desta forma o processo de purificação do polímero foi repetido várias vezes antes da fotólise.

Nas reações do item III. 2.4.1. (Tab. IV. 3), podemos observar que realmente não houve obtenção de produto não solúvel em clorofórmio (gel). Comprovamos então a possível reticulação do PBD na reação III. 2.3.1. devida à presença de impurezas que na reação fotoquímica comportam-se como cromóforos, confirmando as observações de Phillips e colab. (55, 56).

Um dado interessante que observamos, casualmente, e que achamos válido registrar neste trabalho de tese é, o filme utilizado para o espectro i.v. (Fig. 5), correspondente ao produto não solúvel (gel) da reação III. 2.3.1., ficou sobre a bancada por 8 dias exposto a luz e ao ar livre, e apresentou traços de oxidação. Conforme podemos observar nas absorções do espectro de i.v. (Fig. 26), a 3440 cm^{-1} (ν -OOH) e 1725 cm^{-1} (ν >C=O).

Comparando os espectros de i.v. das figuras 5 e 23 podemos observar que conferem com as reações de foto-oxidação do PBD (ver Fig. II. 10). Observa-se então, que mesmo que o produto não solúvel obtido seja resultado de uma reticulação, não é um reticulado estável.

Stolka e colab. (74), levantaram também a hipótese de que dependendo do grau de ciclização do PBD, também possa ocorrer insolubilidade, como dependência da velocidade de ciclização, competindo com a reticulação.

Analisando os espectros de i.v. (Fig. 1 e 5), do PBD e do produto não solúvel em clorofórmio, suspeitamos também da possibilidade de adição de cloro (cloração) devida à presença do clorofórmio, porém não constatamos a presença de qualquer absorção característica, no i.v. ou $^1\text{H-RMN}$, para que possamos comprovar a cloração do polímero. Porém consideramos válida as observações de que a baixas concentrações de adição, no PBD, seria di-

fácil detectarmos qualquer cloração (115)

As absorções observadas no espectro de i.v., em 1258 e 800 cm^{-1} , também foram observadas num teste de reação de ciclização térmica do PBD, seguindo um método realizado por Stolka e colab. (74) com 1,4-cis e 1,4-trans PBD em solução de xileno, catalisada por ácido sulfúrico a 145°C, que realizamos com o PBD, em condições similares (Fig. 23).

Deve ocorrer juntamente com a ciclização uma certa quantidade de isomerização cis-trans, pois o conteúdo isomérico do produto não solúvel é diferente do inicial (ver item III. 2.3.1.). Observa-se que há uma diminuição de intensidade da absorção característica das unidades 1,4-cis (724 cm^{-1}) e unidades 1,2 (910 cm^{-1}).

As atribuições às absorções a 1258 e 800 cm^{-1} devem ser devidas a unidades ciclizadas na estrutura do polímero inicial, tipo copolímero (-x-x-y-y-x-y-y-x-x-x-y-x-), talvez num sistema aleatório.

A variação do conteúdo vinílico (unidades 1,2) pode não ser somente por um processo de isomerização como afirmamos anteriormente, pois há variação no conteúdo destas unidades, mas possivelmente por migração de insaturação ou até mesmo maior ciclização destas unidades em relação às unidades 1,4. (76).

O extrato obtido apresenta pequenas absorções a 1258 e 800 cm^{-1} (Fig. 7), talvez restos de ciclização. Porém tanto no i.v. como no ^1H -RMN (Fig. 8) não identificamos outras estruturas se não as de PBD inicial que não teria reagido.

IV. 3.3. Com acetona

A acetona em clorofórmio absorve a λ máx. 276nm. A solução de fotólise contendo PBD em clorofórmio com acetona, apresenta absorções a 241 e 273nm (Fig. 24). Conforme foi descrito no cap. 1 esperávamos obter um produto de fotocicloadição ou seja adição de compostos carbonílicos ao polímero (tipo oxetano), conforme as observações de Guillet e Ng (84) realizou com o PI, inclusive com as possíveis variáveis do processo.

Considerando os dados descritos no item III. 2.3.2. não detectamos anéis oxetano no gel ou no extrato, o que nos parece coerente com as observações realizadas para olefinas (116) e também para polienos (84), pois a energia do tripleto do PBD é menor que a energia do tripleto da acetona (Tab. IV.1).

Considerando uma série de fatores e possíveis interpretações das análises realizadas (item III. 2.3.2.) para o gel formado, detetamos a presença de estrutura ciclizadas, reticulação e alguma isomerização no PBD irradiado.

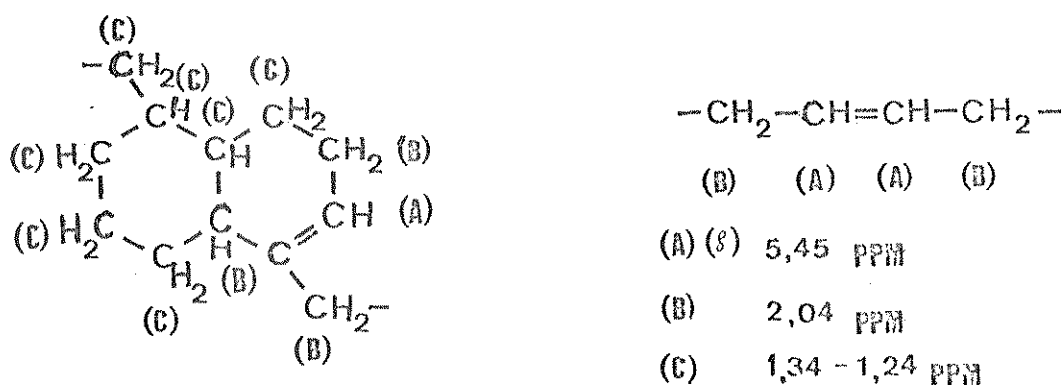
As estruturas ciclizadas foram identificadas conforme interpretações de diversos autores (67, 69, 75 e 76). Golub e colab. (67), propuseram um mecanismo de ciclização via íon carbônio (pág. 28) e entre seus numerosos trabalhos muitas interpretações são apresentadas. Desta forma considerando as análises do gel obtido determinamos a presença das estruturas cíclicas, na Fig. 9 a 800 cm^{-1} correspondente a δ C-H do radical ciclohexil (75, 99) conjugada com a absorção a 1280 cm^{-1} .

Muita controvérsia existe entre os pesquisadores, quanto ao grau de ciclização do 1,4-PBD em relação aos demais polienos, como o PI e esqualeno (67, 69) e quanto à reatividade em relação a ciclização entre as unidades 1,4 e 1,2 do PBD.

Golub (67) afirma que a ciclização do PBD por mecanismo via íon carbônio ocorre somente em condições rigorosas, Okamura e colab. (76), afirmam ser um mecanismo via radical intermediário (Fig. II. 13), e que estando presentes unidades 1,2 também poderão ocorrer ciclizações destas unidades.

Nas análises de $^1\text{H-RMN}$ detectamos a presença de prótons olefínicos a 5,45 ppm das estruturas ciclizadas e das não ciclizadas que devem sofrer o mesmo deslocamento químico (75) (Fig. 10). Ao redor de 2,04 ppm um sinal correspondente aos prótons metínicos e metilênicos alílicos do PBD, o qual deve estar sobrepondo o sinal dos prótons alílicos do ciclizado (ciclohexeno) que ocorre ao redor de 1,98 - 2,00 ppm. A relação entre os picos 2,04 e 5:45 ppm no PBD inicial é de 4:2 (ver item 2.5.), com o surgimento das unidades ciclizadas, observa-se que esta relação é de 2:2 isto significa que a formação das unidades ciclizadas produz um decréscimo de insaturação de aproximadamente 25% (possivelmente proporcional a isomerização cis-trans). Os sinais entre 1,34 - 1,24 ppm podem ser atribuídos aos prótons metilênicos alifáticos e metinos das unidades ciclizadas, mais intensas que as iniciais do PBD.

Conforme as atribuições de Tanaka e colab. (75), podemos considerar as seguintes atribuições para as estruturas:



As pequenas absorções a 1,27 ppm foram atribuídas aos prótons $>\text{CH}_2$ das unidades vinílicas e a 4,98 ppm devidas aos prótons $=\text{CH}_2$ terminais das unidades vinílicas (Fig. 10).

Considerando as determinações do conteúdo de unidades 1,2, 1,4-cis e 1,4-trans (item III. 2.3.2.), obtidas a partir de absorções características no i.v. (Fig. 9), não se pode determinar diminuição de insaturações, porém observa-se que a relação entre as unidades cis e trans modifica-se, sugerindo que com o surgimento das unidades ciclizadas, as unidades não ciclizadas do PBD tornam-se equivalentes em peso. Quanto à possibilidade de surgimento de maior quantidade de unidades 1,2 pode ser justificável pela migração de insaturações.

A fotoreticulação foi evidenciada pela obtenção de produto não solúvel e gelificação, descrita por muitos autores, como evidência de reticulação. Conforme podemos observar nas tabelas IV. 5. e IV. 7., a percentagem de fração insolúvel (gel) cresce com o tempo de irradiação e com a concentração de acetona na solução de fotólise.

Muitos trabalhos tem sido publicados sobre o comportamento de polímeros reticulados em solventes (interação soluto-solvente), como fator importante nas determinações de grau de inchamento. No item IV. 5. apresentamos os resultados e dados importantes sobre as medidas do grau de inchamento.

Tanto a análise elementar como o espectro de i.v. (absorção em $1090-1010\text{ cm}^{-1}$) sugerem a presença de oxigênio no produto não solúvel da fotólise do PBD em clorofórmio com acetona (item... III. 2.3.2.). A absorção no i.v. (Fig. 9) é característica de $\delta\text{ C-O}$ de éter cíclico, também detectado por Heusinger e Raven (99), na fotociclização e fotoreticulação do 1,2-PBD com vinil

isobutil éter (1080 cm^{-1}), a qual é atribuída a um possível enxerto do éter no PBD.

Na tentativa de relacionarmos a um possível processo de fotocicloadição, muitas observações foram realizadas, tais como: inexistência de sinal no espectro $^1\text{H-RMN}$ com deslocamento químico na região entre 2,6 - 5,0 ppm(83), as absorções no i.v. em $1090-1010 \text{ cm}^{-1}$ estão numa região de i.v. característica de absorções de vibração de deformação angular C-H de anel alifático, no plano (117); não é possível a identificação de derivados hidroxilados, conforme proposto por Guillet e Ng (84), por i.v. ou $^1\text{H-RMN}$.

Atribuimos então um possível mecanismo de adição de oxigênio à cadeia polimérica por meio de enxerto de acetona, devida à processo de abstração de H do polímero por radicais livres gerados pela reação Norrish tipo I, da acetona (118), como:



Além disso, radicais livres podem ser gerados pela reação do composto carbonílico com o polímero (foto-iniciação).

O aumento observado, no peso do gel obtido (excedendo a 100% do peso inicial), pode ser atribuído a adição (enxerto) da acetona, na cadeia polimérica, como descrito anteriormente, assim como não excluimos a possibilidade de alguma adição de cloro, mesmo não sendo detetada espectroscopicamente (115).

Outra evidência de reticulação é a temperatura de transição vítrea (T_g) do gel, que é maior que a T_g do PBD inicial (113) (ver item IV. 6.).

Consideramos os dados obtidos pela análise elementar duvidosos, pois a cada 2 unidades monoméricas teríamos a presença de um oxigênio, sendo que significaria uma elevada concentração de oxigênio e assim, provavelmente, teríamos evidências espectroscópicas mais características principalmente no deslocamento químico $^1\text{H-RMN}$. Desta forma acusamos a possibilidade de ocorrência de oxidação do gel nas amostras enviadas para análise elementar.

No extrato obtido identificamos traços de acetona residual, mesmo tendo-se removido grande parte na precipitação com etanol e nas prolongadas secagens, no rotavapor e a alto vácuo, é finalmente extraída juntamente com a fração do polímero solúvel.

A fração solúvel foi caracterizada como sendo o polímero que não reticulou na fotólise, mantendo suas absorções características, no i.v., como: 967 cm^{-1} (ν -CH=CH- das unidades 1,4-trans), 910 cm^{-1} (ν -CH=CH₂ das unidades 1,2) e 724 cm^{-1} (ν -CH=CH- das unidades 1,4-cis) (Fig. 11). Observando-se que a relação em peso das unidades modifica (item III. 2.3.2.) devido à provável isomerização cis-trans, inclusive com alargamento da absorção das unidades 1,4-cis, que conforme Hummel e Scholl (41), a variação do conteúdo 1,4-cis desloca para maior comprimento de onda com a diminuição do conteúdo cis.

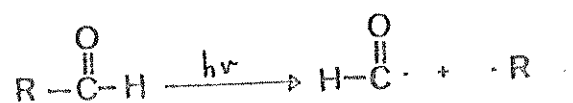
Quanto à presença das absorções a 1258 e 798 cm^{-1} , no i.v., as quais atribuímos a presença de ciclização, são mais intensas no extrato, podendo-se talvez, atribuir a uma ciclização parcial do PBD sem a ocorrência de reticulação, portanto, solúvel em clorofórmio.

O espectro de ^1H -RMN observado para a fração solúvel (Fig. 12), registra a presença de prótons olefínicos, do polímero, a 5,38 ppm, metilênicos a 2,04 ppm assim como os prótons das unidades 1,2 a 5,04 e 1,24 ppm. A região definida como característica para a identificação de prótons metilênicos e metinos das unidades ciclizadas, entre 1,2 - 1,6 ppm não possui boa resolução devido à presença em 0,9 ppm das metilas da acetona residual.

IV. 3.4. Com n-butanal

O λ máx. do n-butanal em clorofórmio é 251nm em solução com clorofórmio e PBD apresenta absorções a 291nm e 240nm, conforme fig. 25.

A energia do tripleto ($n, \dot{\gamma}^*$) do n-butanal é maior que a energia do tripleto do PBD (Tab. IV. 1.), desta forma podemos esperar que, conforme Wagner e colab. (116), o seu tripleto será suprimido pelo tripleto do polieno, via transferência de energia, com possível formação de birradical (115), ou graças a fotofragmentação Norrish tipo I, como:



O produto não solúvel (gel) obtido apresenta características importantes, principalmente se relacionado ao grau de inchamento observado (item IV. 5.), isto é, demonstra alto grau de reticulação em relação à reação com acetona, às quais também conferem com a intensa geleificação que ocorre no aparelho de fotó-

lise, inclusive a determinação da fração de gel (%) em função do tempo de irradiação que é crescente no decorrer da fotólise e em função da concentração do n-butanal, na solução, a fração de gel torna-se relativamente estável, em função de maior ou menor quantidade de n-butanal (ver item IV. 4.2.2.) (Tab. IV. 8. e IV. 9).

As análises do espectro de i.v. do gel demonstram a existência de absorções novas em 1258 e 800 cm^{-1} , as quais atribuímos a presença de estruturas cíclicas formando uma espécie de copolímero, isto é, unidades de PBD com unidades ciclizadas (anéis de 6 membros), intercalados. Diversos autores discutem a ciclizabilidade do PBD, conforme foi descrito no item II. 3.3.1., desta forma é possível que o processo de reticulação ocorra via ciclização, que atua intramolecularmente e associação à reticulação que deve ocorrer intermolecularmente, conforme descrito por Stolka e colab. (74).

A possível presença de oxigênio na análise elementar não é justificada espectroscopicamente, conforme descrito anteriormente. Deve ser o resultado da oxidação do gel, exposto ao ar, até ser realizada a análise. Cabe salientar que o gel obtido não possui aditivos (antioxidantes ou estabilizantes), os quais foram retirados na purificação do polímero inicial e não foram recolocados para que não ocorressem possíveis interferências nas análises. Observou-se que este material, quando exposto muito tempo ao ar, torna-se amarelado e perde as características de elasticidade inicial, parecendo-se com um processo de degradação oxidativa.

Considerando o cálculo do conteúdo isomérico do gel, observa-se possíveis isomerizações cis-trans, principalmente pelo alargamento da absorção das unidades 1,4-cis (724 cm^{-1}) (Fig.13).

Nos espectros de ^1H -RMN a relação de insaturação permanece a mesma (4:2) considerando os deslocamentos químicos a 5,44 e 2,04ppm, respectivamente (Fig. 14).

No item IV. 4., apresentamos os dados correspondentes as de terminações de fração de gel, visando relacionar o processo de reticulação à cisão de cadeia, conforme descrito por Charlesby e Pinner (51), que com o grau de inchamento, demonstram a reação de reticulação do PBD em solução com clorofórmio e n-butanal.

O extrato obtido contém uma parte oleosa amarelada, a qual suspeitamos, conforme Guillet (84), ser benzopinacol, pinacol e outros subprodutos da fotocicloadição, por ele obtidos. Porém, nas análises espectrofotométricas, não observamos presença destes produtos e sim PBD que não teria reagido, com n-butanal residual. No espectro de i.v. (Fig. 15), observa-se as intensas absorções do n-butanal (alta concentração), produto de ciclização (absorções a 1258, 800 cm^{-1}) e provável isomerização cis-trans pelo deslocamento da absorção das unidades 1,4-cis (724 cm^{-1}) para 700 cm^{-1} (inclusive alargamento), que justifica a diminuição de unidades cis (ver item III. 2.3.3.).

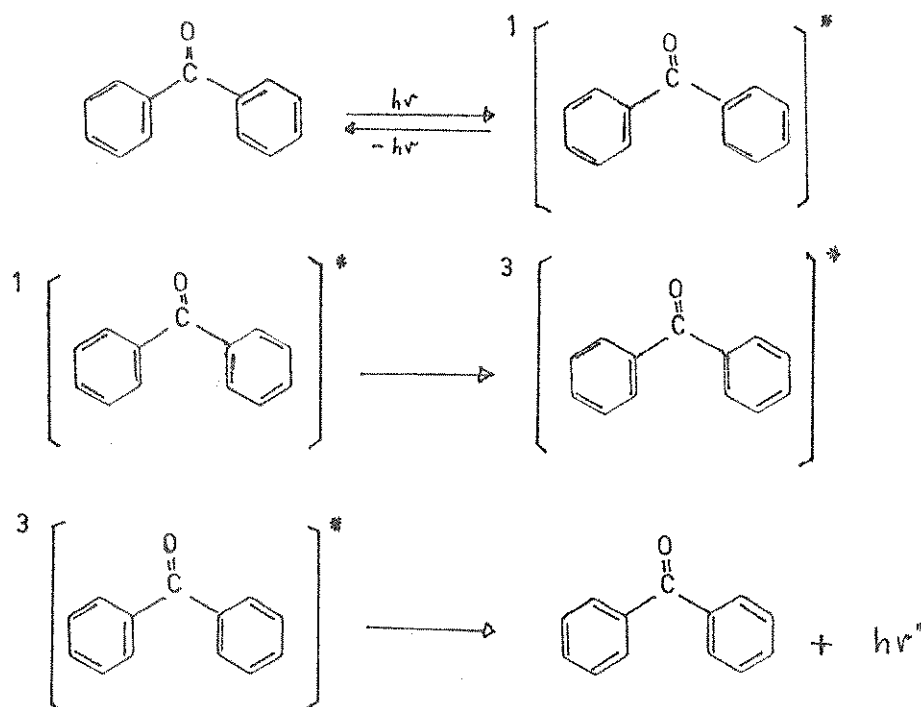
Pelo deslocamento químico ^1H -RMN pode-se observar a presença de n-butanal residual (picos em 0,7 e 1,96 ppm) e a 1,24 ppm correspondente aos prótons vinílicos do PBD, assim como devem ocorrer neste mesmo deslocamento químico os prótons das unidades vinílicas, conforme foi descrito anteriormente. A 5,3 e 1,98ppm tem-se os prótons olefínicos e metilênicos do PBD, respectivamente, deslocados devido à presença do n-butanal residual (Fig.16).

IV. 3.5. Com benzofenona

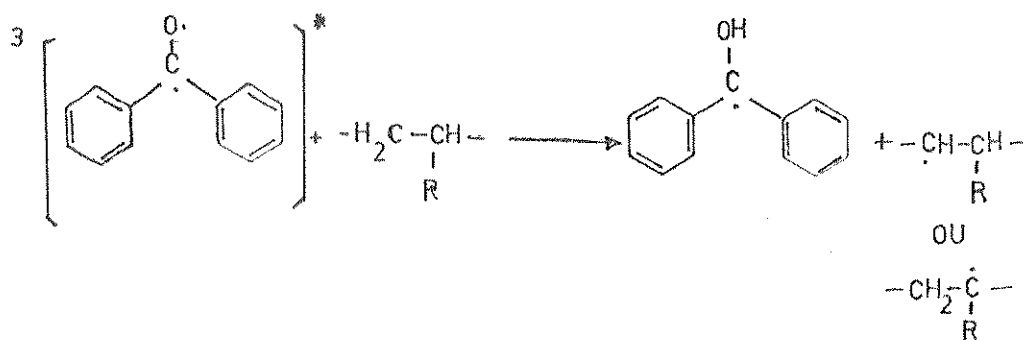
O λ máx. da benzofenona em clorofórmio é 254nm, em solução com clorofórmio e PBD observamos absorções a 254 e 240nm, conforme fig. 26.

As reações de degradação fotosensibilizadas por benzofenona já foram relatadas para diversos polímeros, como: polipropileno (119), poli-estireno (120), poli-isopreno (121) e polibutadieno (60, 61), em solução ou no estado sólido.

O tripleto é o estado fotoquimicamente reativo, isto é possível afirmar para as cetonas com baixa energia de tripleto da configuração (n, π^*) , a qual é altamente ativa para reações de abstração de hidrogênio (122), como podemos observar no seguinte mecanismo:



EX:



Conforme foi descrito no item II. 3.3.2., Guillet e Ng (84) utilizaram benzofenona para produzir modificações no PI, obtendo produto de reticulação e cicloadição. Esta última bastante discutível para nós, pois em se tratando de polímeros como o PI e PBD é bastante difícil detectar os percentuais e dados fornecidos pelos autores, visto que a reação de fotocicloadição é suscetível de inversão, ou seja a denominada reação de retrocicloadição devido à instabilidade de anéis oxetano, que trariam grande quantidade de produto de cisão de cadeia em função do provável copolímero sugerido, como sendo aduto isopreno-difenil oxetano (Fig. II. 15.).

Turro (123), afirma que a condição de que a E_T doador deve ser menor que E_T do aceitador não é a única condição para que ocorra cicloadição, mas também muitas outras reações de competição podem ocorrer, como: abstração de hidrogênio, isomerização e efeito gaiola (cage effect) do solvente, efeito este que caracteriza-se em acelerar a recombinação dos radicais livres formados pelo doador.

Baseados, principalmente nos diversos trabalhos citados sobre a eficiência da benzofenona como fotosensibilizador de cicloadição em polienos (ver item II. 3.3.2.), analisamos o produto não solúvel (gel) e extrato obtidos pela reação do PBD com benzofenona, em solução com clorofórmio, esperando identificar estruturas com presença de oxetano.

Através das absorções no i.v. a 967, 910 e 724 cm^{-1} , do gel obtido determinamos o conteúdo isomérico, conforme descrito no item III. 2.3.4., no qual pode-se observar que deve ocorrer alguma isomerização cis-trans, pois há um acréscimo de unidades trans em relação ao PBD inicial (Fig. 1 e 17.). Assim pode ser de-

monstrado também pela absorção a 700 cm^{-1} que é devida à diminuição de unidades 1,4-cis conforme descrito por Hummel e Scholl (41). O pequeno decréscimo de unidades 1,2 pode ser devido à possível migração de insaturações ou a processo de ciclização destas unidades.

Considerando o espectro da Fig. 18 pode-se observar que o deslocamento químico $^1\text{H-RMN}$ a 5,38 - 5,34 ppm não apresenta resolução suficiente para determinarmos isomerização cis-trans, pelo prótons metinos das unidades 1,4-trans e 1,4-cis, respectivamente. Observa-se um aumento na absorção a 5,12 ppm, deslocamento químico característico de $=\text{CH}_2$ olefínico terminal, das unidades 1,2 o qual poderia justificar a determinação pelo espectro de i.v., citada anteriormente, da variação do conteúdo de unidades 1,2, no gel obtido.

Ocorre reticulação do PBD, considerando a insolubilidade do gel em clorofórmio, assim como a sensível mudança de comportamento ante a possíveis dissolvente, como ciclohexano. Pela determinação da fração do gel (item IV. 4) em função do tempo de fotólise (tab. IV. 6.), podemos observar que aumentando o tempo de exposição tivemos degradação do gel formado (após 90 minutos); talvez por maior rendimento de cisão de cadeia como podemos observar na fig. IV. 7., discutida no item IV. 4.2.1.

Como foi relatado anteriormente, o surgimento de absorções no i.v. a 1258 e 800 cm^{-1} caracterizam um processo de fotociclização do PBD mesmo não sendo muito intensas, para o caso da reação com benzofenona (Fig. 17). O deslocamento químico $^1\text{H-RMN}$ de unidades ciclizadas deve ocorrer de 1,28 a 1,67 ppm sobrepondo-se aos prótons metilênicos característicos do PBD inicial. Conforme Hayashi e colab. (124), a variação no deslocamento deve-se

aos diferentes graus de ciclização do PBD e Golub e colab. (52), afirmam que o deslocamento químico a 1,25 e 1,55 ppm são relativos a prótons metilênicos não equivalentes de anel saturado. Okamoto e colab. (100), atribuíram deslocamento químico em 1,7 ppm aos prótons das estruturas cíclicas formadas pela unidade 1,2 do PBD dado este, bastante significativo para analisarmos os dados anteriormente descritos com relação ao possível decréscimo de unidades 1,2, no i.v. (no nosso caso ocorrendo a 1,43 ppm) (Fig. 18).

O extrato obtido, solúvel em clorofórmio, apresenta grande quantidade de benzofenona residual (Fig. 20), com deslocamento químico $^1\text{H-RMN}$ a 7,5 - 7,24 ppm a absorções no i.v. a 1715,1682, 698 cm^{-1} (Fig. 19) que é finalmente extraída no extrator Soxhlet, com clorofórmio, juntamente com parte do polímero que não sofreu reticulação (absorções no i.v. a 964, 910 e 724 cm^{-1}).

Observando-se o conteúdo isomérico do extrato (item III.2.3.4.) em comparação com o PBD inicial, pode-se afirmar que há uma sensível variação devida, provavelmente, à isomerização cis-trans, diminuição do conteúdo de unidades 1,2 (absorções a 997 e 910 cm^{-1} , no i.v.) e talvez uma fração de produto ciclizado, que seja solúvel em clorofórmio (absorções a 1258 e 800 cm^{-1}).

Mesmo sendo o extrato um material oleoso, viscoso e de cor amarelada, não detectamos qualquer outra absorção característica para formação de outros produtos solúveis, como benzopinacol, conforme esperávamos pela descrição de Guillet e Ng (84).

Como descrevemos anteriormente, e como pode ser observado nos espectros principalmente pelos deslocamentos químicos $^1\text{H-RMN}$ (Fig. 18 e 20) não foi possível determinarmos a presença de anel oxetano. Este teria um deslocamento químico no espectro $^1\text{H-RMN}$

entre 2,6 - 5ppm (83), no gel ou no extrato obtidos da fotólise do PBD em solução com clorofórmio e benzofenona.

IV. 4. Determinação da Fração de Gel

IV. 4.1. Método

O método de determinação de fração de gel, descrito no item III. 2.4. está baseado na determinação do grau de reticulação do polímero em função da cisão de cadeia. Charlesby e Pinner (51), descreveram uma série de funções de \underline{s} (fração de sol) com a dose de irradiação e o tempo de irradiação, na obtenção do polímero reticulado, considerando a equação:

$$s + \sqrt{s} = \frac{P_0}{q_0} + \frac{r_{gel}}{r}$$

onde: s = fração solúvel após a absorção da dose r

P_0 = densidade de cisão de cadeia por unidade de dose

q_0 = densidade de reticulação por unidade de dose

r = dose de gel

Para o caso de nossos produtos, considerando que no extrato (sol) há resíduos dos outros reagentes, demonstrado no item ... IV. 3., desta forma utilizamos a relação modificada de Charlesby e Pinner (51) dada por: sol + gel = 1. Sendo então determinada a quantidade de sol (produto solúvel), por: sol = 1 - gel.

IV. 4.2. Medida da Fração Solúvel e Não Solúvel

Conforme descrito no item III. 2.4., foram determinadas as frações de gel das reações com clorofórmio, acetona, n-butanál e benzofenona em função do tempo de irradiação e em função da

concentração de composto carbonílico. Consideramos o método exaustivo, pois os resultados obtidos, além de dependerem de uma marcha de fotólise intensa, foi repetida 3 vezes para cada fração obtida.

IV. 4.2.1. Em Relação ao Tempo de Irradiação

Levando em consideração o solvente utilizado nas reações de fotólise, conforme descrevemos anteriormente (item IV. 3.2.) foi testada a obtenção de fração de gel na fotólise do PBD em presença de clorofórmio. Os dados obtidos são apresentados na tabela IV. 3., os quais demonstram a não reticulação do PBD em presença de clorofórmio.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (min)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
30	-	0,371	-
60	-	0,404	-
90	-	0,380	-
120	-	0,365	-
180	-	0,402	-
240	-	0,404	-

Tabela IV. 3. Fração de gel em função do tempo de irradiação do PBD em solução de clorofórmio, concentração 32g/l.

Nas tabelas IV. 4, IV. 5 e IV.6., apresentamos os dados obtidos na determinação da fração de gel, em função do tempo de fotólise do PBD em clorofórmio com acetona, n-butanal e benzofenona, respectivamente.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (min)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%) ($\pm 7 \cdot 10^{-3}$)
30	0,319	0,157	67,01
60	0,354	0,067	84,08
90	0,363	0,085	81,02
120	0,384	0,048	88,88
180	0,383	0,043	89,90
240	0,371	0,025	93,68

Tabela IV. 4. Fração de gel em função do tempo de irradiação do PBD em solução de clorofórmio e acetona, com concentração de 0,064g/l cada fração.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (min)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%) ($\pm 2 \cdot 10^{-2}$)
30	0,254	0,138	64,79
60	0,388	0,039	90,86
90	0,367	0,045	89,07
120	0,433	0,026	94,33
180	0,396	0,038	91,24
240	0,414	0,017	96,05

Tabela IV. 5. Fração de gel em função do tempo de irradiação do PBD em clorofórmio com n-butanal, concentração 0,64g/l cada fração.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO (min)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%) ($\pm 4,2 \cdot 10^{-1}$)
30	0,154	0,289	34,76
60	0,121	0,335	26,53
90	0,039	0,387	9,15
120	-	0,408	-
180	-	0,402	-
240	-	0,409	-

Tabela IV. 6. Fração de gel em função do tempo de irradiação do PBD com clorofórmio com benzofenona, concentração 0,64g/l cada fração.

Na tentativa de uma melhor interpretação dos resultados obtidos, conforme descrevemos anteriormente, nos três casos de utilização dos compostos carbonílicos procuramos relacionar os dados experimentais com o provável comportamento esperado para as reações de fotólise, relacionando a fotoreticulação com cisão de cadeia.

Utilizando a relação de Charlesby e Pinner (51), foi determinada a relação entre o grau de reticulação do PBD e a cisão de cadeia na fotólise com acetona, n-butanal e benzofenona. Observamos que para o caso da acetona e n-butanal após 60 minutos, há intensa formação de gel no tubo de fotólise, porém para o caso da benzofenona observou-se (conforme tab. IV. 6.) que praticamente não há mais gel após 90 minutos de fotólise, parecendo-se com um processo de decomposição do gel anteriormente formado.

Nas figuras IV. 3., IV. 4. e IV. 5. apresentamos as determinações de grau de reticulação do PBD em relação à cisão de cadeia, devendo-se observar que os produtos com benzofenona só devem

ser comparados relativamente com os demais, pois parece ocorrer o máximo de rendimento de reticulação aos 30 minutos, decrescendo para maior rendimento de cisão de cadeia (ver tab. IV. 6.).

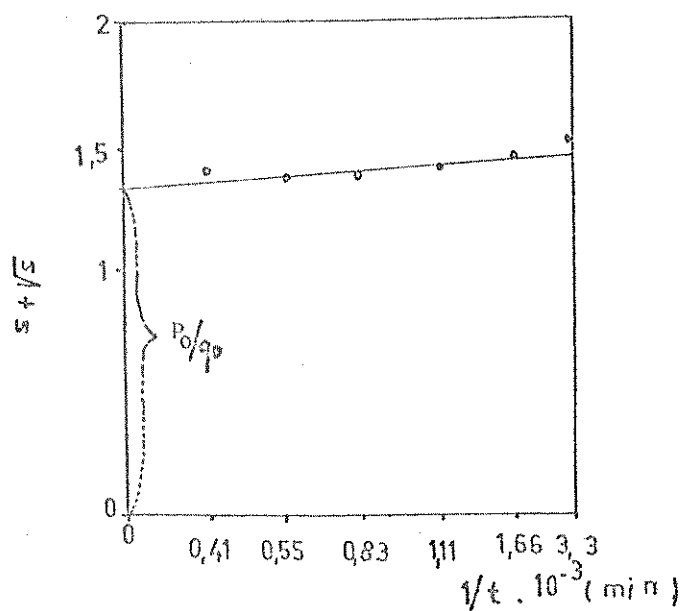


Fig. IV. 3. Relação entre densidade reticulação (q_0) e densidade de cisão de cadeia (p_0) na reação PBD com acetona, $p_0 = 1,39 q_0$.

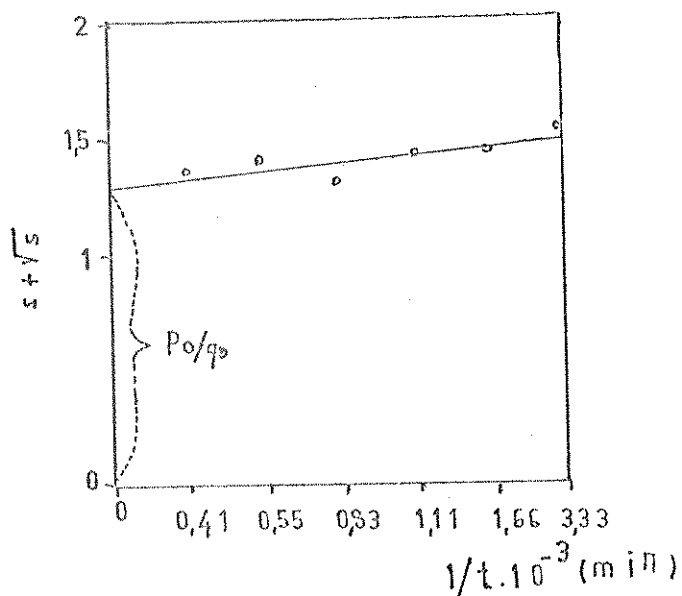


Fig. IV. 4. Relação entre densidade reticulação (q_0) e densidade de cisão de cadeia (p_0) na reação do PBD com n-butanal, $p_0 = 1,29 q_0$.

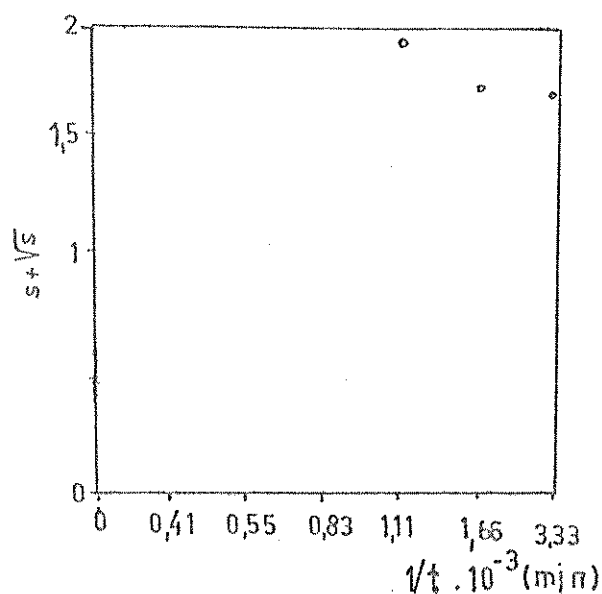


Fig. IV. 5. Relação entre densidade de reticulação (q_0) e densidade de cisão de cadeia (p_0) na reação do PBD com benzofenona; $P_0 = 1,97q_0$

* SÕ considerado Tempo em que há fração de GEL.

IV. 4.2.2. Em Relação à concentração do Composto Carbonílico

Considerando a impossibilidade de determinarmos o número de moles de PBD, devido à incerteza no peso molecular, procuramos fixar uma relação molar entre os grupos cromóforos presentes, no caso insaturações e carbonilas, do polímero e do composto carbonílico, respectivamente. Ressaltamos que a insaturação considerada é da unidade repetitiva, pois de qualquer forma a concentração de insaturações será superior à de carbonila, pois o PBD (C_4H_6) possui n insaturações a cada mol do polímero, como por exemplo, considerando que o peso do polímero é 220.000, teríamos aproximadamente 4.074 insaturações a cada mol de polímero.

As tabelas IV. 7 e IV. 8. apresentam os dados obtidos da fração de gel em relação a concentração de acetona e n-butanal, respectivamente. No caso da benzofenona, conforme visto no item IV. 4.2.1., irradiamos em 3 períodos, nestes há formação de gel

na reação (Tab. IV. 9, IV. 10. e IV. 11).

PROPORÇÃO MOLAR INSA- TURVAÇÃO X CARBONILA	VOLUME DE ACETONA (ml) (% v/v)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
4:1	0,13 (1,08)	0,380	0,103	78,67
3:1	0,17 (1,4)	0,382	0,091	80,76
2:1	0,26 (2,1)	0,408	0,084	82,92
1:1	0,53 (4,4)	0,394	0,070	84,91
1:2	1,05 (8,8)	0,410	0,016	96,24
1:3	1,59 (13,3)	0,401	0,021	95,02
1:4	2,12 (17,6)	0,415	0,013	96,96

Tabela IV. 7. Fração de gel em função da concentração de acetona na fotólise do PBD em solução de clorofórmio, tempo de irradiação de 3 horas.

PROPORÇÃO MOLAR INSA- TURVAÇÃO X CARBONILA	VOLUME DE ACETONA (ml) (% v/v)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
4:1	0,16 (1,3)	0,396	0,061	86,65
3:1	0,21 (1,7)	0,360	0,193	65,09
2:1	0,32 (2,6)	0,418	0,064	86,72
1:1	0,65 (5,4)	0,421	0,057	88,07
1:2	1,3 (10,8)	0,402	0,088	82,04
1:3	1,95 (16,3)	0,337	0,183	64,80
1:4	2,6 (21,6)	0,415	0,025	94,31

Tabela IV. 8. Fração de gel em função da concentração de n-butanal na fotólise do PBD em solução com clorofórmio, tempo de irradiação de 3 horas.

PROPOÇÃO MOLAR INSATURAÇÃO X CARBONILA	MASSA DE BENZOFE- NONA (g) (% p/v)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
4:1	0,34 (2,83)	0,154	0,289	34,76
3:1	0,45 (3,75)	0,161	0,302	34,77
2:1	0,67 (5,58)	0,122	0,318	27,72
1:1	1,37 (11,41)	0,078	0,194	16,52
1:2	2,75 (22,91)	0,982	0,393	17,26
1:3	4,12 (34,33)	-	-	-
1:4	5,49 (45,75)	-	-	-

Tabela IV. 9. Fração de gel em função da concentração de benzofenona, na fotólise do PBD em solução com clorofórmio, tempo de irradiação de 30min.

PROPOÇÃO MOLAR INSATURAÇÃO X CARBONILA	MASSA DE BENZOFE- NONA (g) (% p/v)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
4:1	0,34 (2,83)	0,121	0,335	26,53
3:1	0,45 (3,75)	0,150	0,354	29,76
2:1	0,67 (5,58)	0,162	0,245	39,80
1:1	1,37 (11,41)	0,101	0,359	21,95
1:2	2,75 (22,91)	0,103	0,364	22,05
1:3	4,12 (34,33)	-	-	-
1:4	5,49 (45,75)	-	-	-

Tabela IV. 10. Fração de gel em função da concentração de benzofenona, na fotólise do PBD em solução com clorofórmio, tempo de irradiação de 60 min.

PROPORÇÃO MOLAR INSA- TUVAÇÃO X CARBONILA	MASSA DE BENZOFE- NONA (g) (3 p/v)	MASSA DE PRODUTO NÃO SOLÚVEL (g)	MASSA DE PRODUTO SOLÚVEL (g)	FRAÇÃO DE GEL (%)
4:1	0,34 (2,83)	0,039	0,387	9,15
3:1	0,45 (3,75)	0,013	0,390	3,33
2:1	0,67 (5,58)	$1,42 \cdot 10^{-3}$	0,364	0,38
1:1	1,37 (11,41)	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,397	2,09
1:2	2,75 (22,91)	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,302	2,30
1:3	4,12 (34,33)	-	-	-
1:4	5,49 (45,75)	-	-	-

Tabela IV. 11. Fração de gel em função da concentração de benzofenona, na fotólise do PBD em solução com clorofórmio, tempo de irradiação de 90 min.

Na Fig. IV. 6. podemos observar que a concentração do composto carbonílico é importante em função da fração de gel formada. Consideramos o comportamento da acetona como um fotosensibilizador mais estável para o PBD, no caso da variação da concentração em função da fração de gel ocorre um crescimento uniforme com o aumento da concentração de acetona na solução de fotólise. Porém para o caso do n-butanal, o crescimento da fração de gel com o aumento da concentração do fotosensibilizador é um comportamento uniforme.

A quantidade de benzofenona residual, tanto na fração solúvel como na fração de gel, nas concentrações maiores (1:3 e 1:4) impedem a determinação correta de massa dos referidos produtos, não conseguindo se extrair a benzofenona nesta concentração. Concluimos que a menores concentrações há formação de maiores quantidades de gel, ou seja, é mais uniforme o comportamento da reação de fotólise

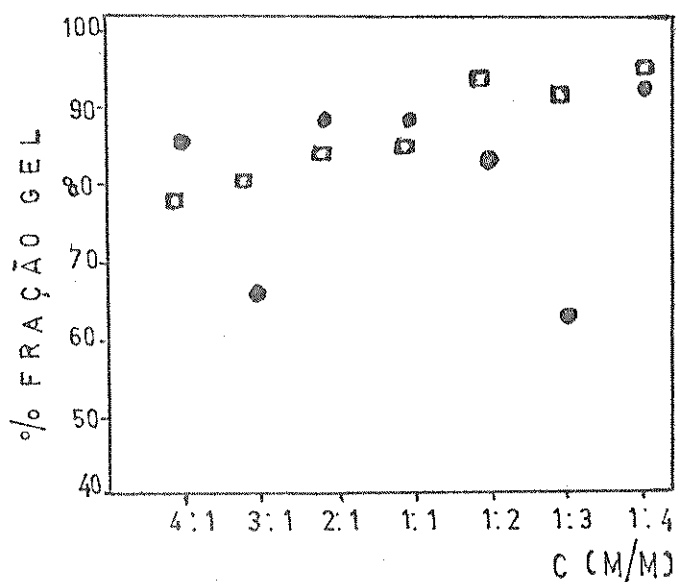


Fig. IV. 6. Fração de gel em função da concentração do composto carbonílico na fotólise com PBD, 3 horas de irradiação (●) com n-butanal, (□) com acetona.

Na Fig. IV. 7. observamos que a fração de gel da reação do PBD em solução com clorofórmio contendo benzofenona, depende do tempo de irradiação e da concentração da benzofenona, isto é, as maiores frações de gel são obtidas entre 30 a 60 minutos de fotólise e nas concentrações de 4:1 e 3:1. Conforme descrito no item IV. 1. este efeito está relacionado ao fato da energia do tripleto da benzofenona ser mais baixa que a do tripleto do polímero, não havendo sensibilização do tripleto do polímero. Neste caso a reação é iniciada pelos produtos fotoquímicos da benzofenona.

A acetona e o n-butanal apresentam a energia do tripleto maior que o tripleto do polímero e, aparentemente, o maior rendimento em reticulação está associado à sensibilização do tripleto do polímero.

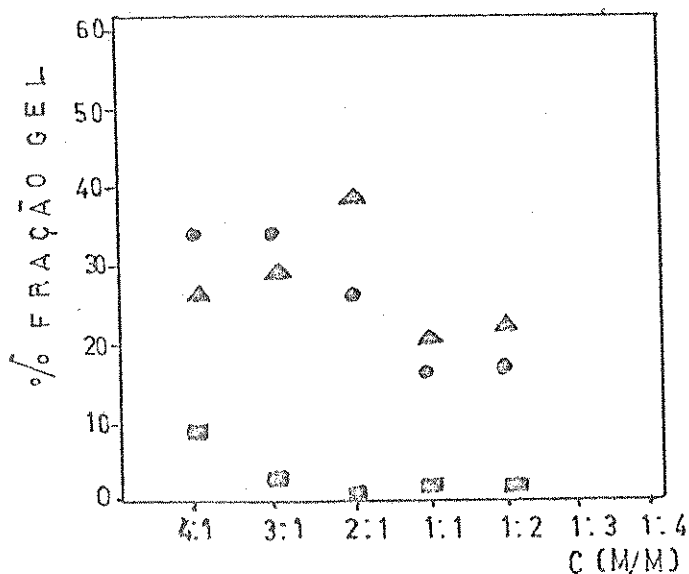


Fig. IV. 7. Fração de gel em função da concentração de benzenofenona na fotólise com PBD, (●) 30min. (▲) 60min. (■) 90 min.

IV. 5. Determinação do Grau de Inchamento

Conforme descrito no item III.1. determinamos, em ciclohexano, o grau de inchamento dos produtos reticulados (gel) das fotólises do PBD em solução de clorofórmio e acetona e em solução de clorofórmio e n-butanal.

A utilização do ciclohexano como líquido para inchamento baseou-se em dados obtidos por Dotty e Zabbe (125), nas determinações das interações líquido-polímero pelas medidas de inchamento, no qual utilizaram diversos solventes, como: dioxano, ciclohexanona, metil etil cetona e outros, em relação ao cloreto de polivinila. Assim como Salomon e Van Amerongen (126), definem o ciclohexano como o líquido padrão para inchamento de elastômeros, como: borracha natural e Buna S, reticulados.

Testamos também com tolueno, porém observamos que, depois de determinado tempo, havia a fragmentação de massa polimérica. Conforme Salomon e Van Amerongen (126), isto poderia ser atribuído

ao tipo de interação que o polímero reticulado realiza com o tolueno, como por exemplo: efeito de polaridade, entropia do sistema, estrutura do polímero e outras.

Realmente nos testes realizados o comportamento do ciclohexano foi ideal para as determinações que realizamos por longos períodos de tempo (até 30 dias). As determinações não foram realizadas com o gel obtido da reação do PBD em solução de clorofórmio e benzofenona, pois não foi encontrado um líquido que não ocasionasse a fragmentação da massa do polímero, até mesmo em pequenos períodos de tempo.

A proposição inicial, da utilização das medidas do grau de inchamento era de determinarmos o grau de reticulação ou densidade de reticulação dos produtos obtidos, porém teríamos que utilizar dados que não dispomos, tais como: parâmetro de interação entre ciclohexano e PBD, peso molecular do reticulado e outros, segundo a equação modificada de Flory-Rehner (93).

De qualquer forma os dados obtidos demonstram que nos produtos das reações com acetona e n-butanal, há um alto grau de inchamento mesmo tendo-se observado, no item IV. 4., que a cisão de cadeia deve prevalecer sobre a reticulação, em ambos os casos.

Utilizando a técnica descrita no item III. 1., num período total de 30 dias, foram obtidos dados, que foram subdivididos para melhor interpretação, dando-se maior ênfase nas 10 primeiras horas, pois não há estabilidade nas medidas de inchamento. Considerando as 10 primeiras horas de exposição, o qual denominamos de tempo inicial, concluímos que no caso do produto obtido com n-butanal ocorre um processo gradativo de inchamento. Fato este que já não é observado para o produto obtido com acetona, que não é tão gradual e sim inicialmente mais brusco no seu comporta

mento (Figs. IV. 8. e IV. 9.).

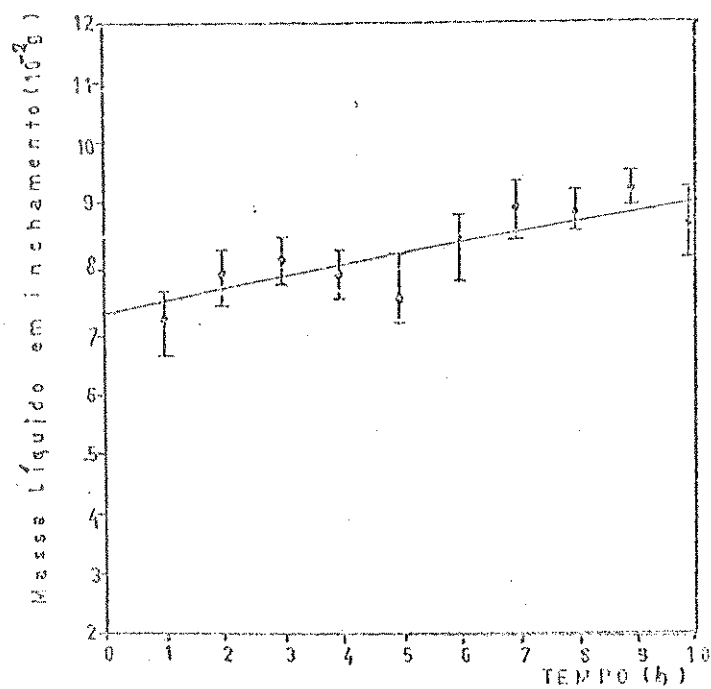


Fig. IV. 8. Relação entre a massa de ciclohexano em inchamento em $1,5 \cdot 10^{-2}$ g de PBD reticulado com acetona, a 20°C , em função do tempo. (índice de correlação = 0,83).

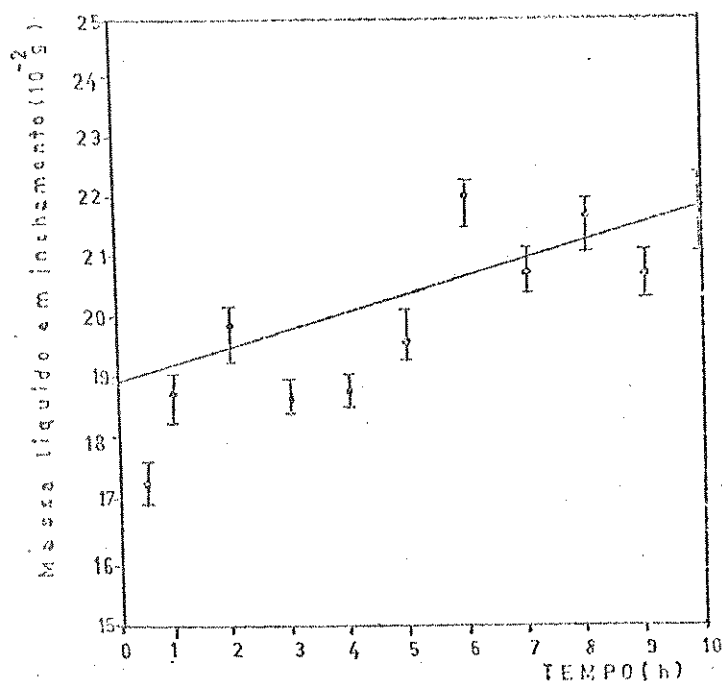


Fig. IV. 9. Relação entre a massa de ciclohexano em inchamento em $1,65 \cdot 10^{-2}$ g de PBD reticulado com n-butanal, a 20°C em função do tempo. (índice de correlação = 0,76).

Os dados obtidos após 10 horas de iniciação demonstram também que o produto obtido pela reticulação do PBD com n-butanal comporta-se irregularmente em relação ao obtido com acetona, inclusive observando-se as figs. IV. 10. e IV. 11., que na tentativa de obtermos um platô depois de um determinado tempo de inchamento, é relativamente mais regular para o caso do produto obtido com acetona.

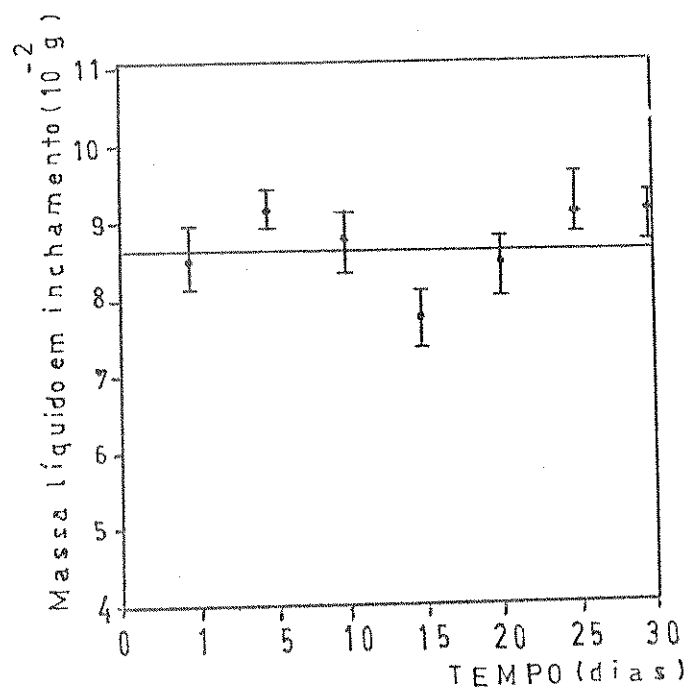


Fig. IV. 10. Relação entre a massa de ciclohexano em inchamento em $1,5 \cdot 10^{-2}$ de PBD reticulado com acetona, a 20°C , em função do tempo. (índice de correlação = 0,88).

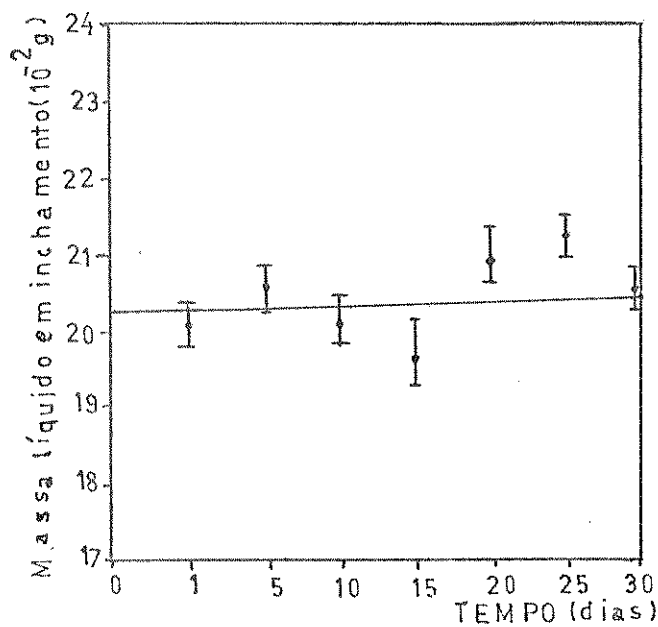


Fig. IV. 11. Relação entre a massa de ciclohexano em inchamento em $1,65 \cdot 10^{-2}$ g de PBD reticulado com n-butanol, a 20°C , em função do tempo. (índice de correlação = 0,64).

Teoricamente, afirma-se que quanto maior o grau de reticulação maior será o grau de inchamento, considerando-se esta informação, teríamos uma demonstração de maior reticulação do PBD com n-butanal do que com a acetona, como foi descrito anteriormente (item IV. 4.2.2.).

IV. 6. Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g)

Muitas considerações devem ser feitas em relação à determinação do grau de reticulação de um polímero, principalmente pelo fato do mecanismo desta reticulação ser por radicais livres, isto pode nos levar a uma série de possibilidades, tais como: modificações na cadeia polimérica, ocorrendo em paralelo a reticulação, a presença de átomos estranhos participando da reticulação e a densidade de reticulação.

Um dado importante na determinação do grau de reticulação ou densidade de reticulação de um polímero é a variação da temperatura de transição vítrea (T_g), sabendo-se que esta temperatura aumenta com o aumento do grau de reticulação do polímero (113).

Nas figuras IV. 12, IV. 13., IV. 14. e IV. 15 apresentamos as medidas dos produtos reticulados e do PBD inicial sendo, respectivamente, as medidas do PBD inicial, PBD reticulado com acetona, PBD reticulado com n-butanal e PBD reticulado com benzofenona.

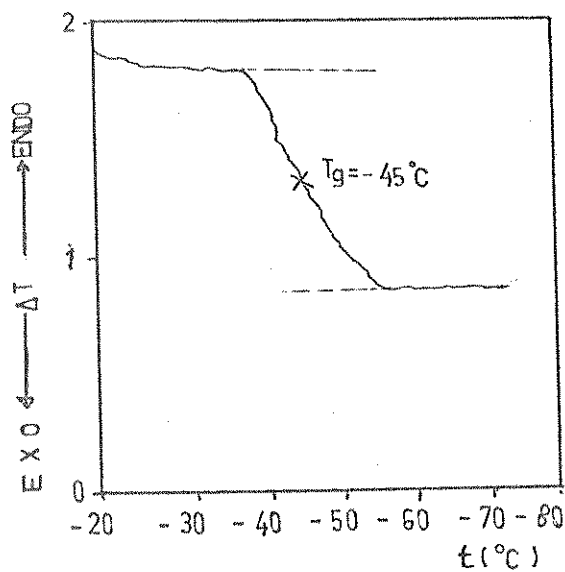


Fig. IV. 12. Medida do T_g do PBD (polímero inicial)
 Velocidade varredura: $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
 Variação: $0,2^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$

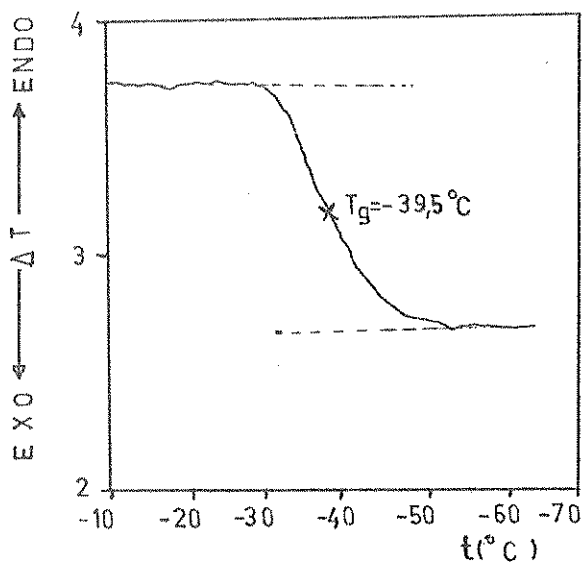


Fig. IV. 13. Medida do T_g do gel da reação PBD em solução
 com CHCl_3 e acetona.
 Velocidade varredura: $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
 Variação: $0,2^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$

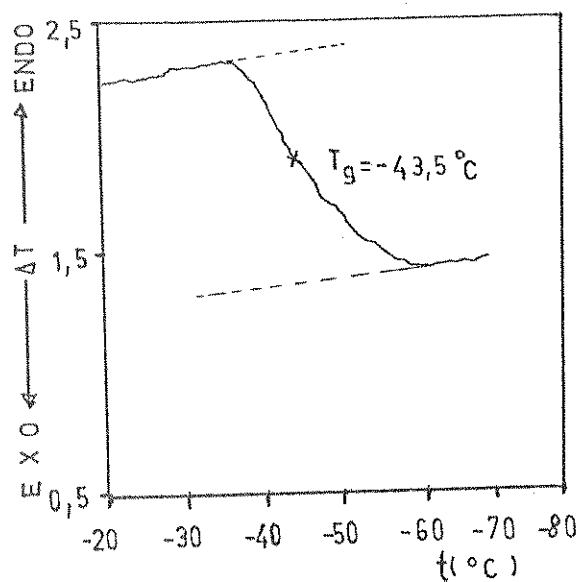


Fig. IV. 14. Medida do T_g do gel da fotólise do PBD em solução com CHCl_3 e n-butanol
 Velocidade varredura: $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
 Variação: $0,2^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$

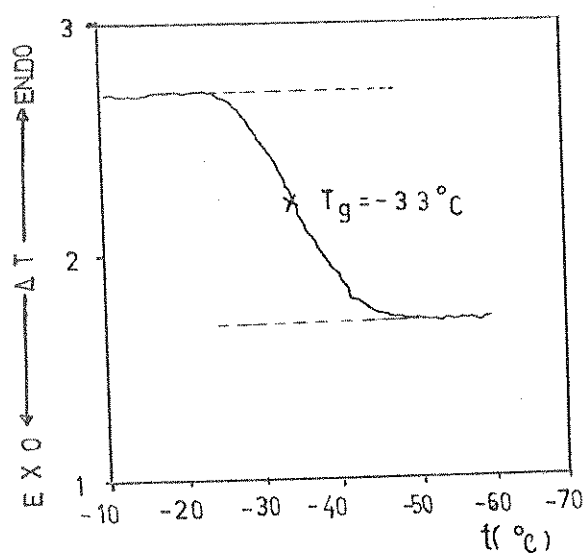


Fig. IV. 15. Medida do T_g do gel do PBD em solução de CHCl_3 irradiado com benzofenona.
 Velocidade varredura: $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
 Variação: $0,2^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$

Os dados obtidos foram estudados e não demonstram relação com as medidas anteriormente propostas para explicar o grau de reticulação do PBD com acetona ou n-butanal ou benzofenona. Isto baseia-se na afirmação de que a maior reticulação proporciona um aumento no T_g do polímero reticulado (113).

Poderíamos esperar que ocorresse ou que se obtivesse um aumento no T_g na seguinte ordem: n-butanal > acetona > benzofenona, que conforme as figuras citadas não conferem. Atribuimos esta variação a diversos fatores, como: reação de ciclização paralela e reticulação, mecanismo de radicais livres proporcionando a adição de oxigênio ou cloro (baixas concentrações), diferente estrutura dos reticulados e tempo de irradiação diferente para o caso da benzofenona (menor tempo de irradiação).

Capítulo V

CONCLUSÕES

No presente estudo, chegou-se a três tipos de conclusões: a primeira parte delas refere-se ao método de análise do PBD, a segunda refere-se ao método fotoquímico de modificação do PBD com relação ao fotosensibilizador ou foto-iniciador e a terceira, quanto aos prováveis mecanismos para as modificações observadas na fotólise do PBD.

No método de análise do PBD conclui-se que:

- O processo de purificação é importante para a certeza das análises com relação à presença de aditivos nos PBDs comerciais, assim como resíduos de catalisador da polimerização.

- O método espectroscópico no qual emprega-se filmes de PBD e utiliza-se suas absorbâncias características no i.v., apresenta excelentes resultados para determinação do conteúdo isomérico, segundo o método de Haslam e colab. (42).

- A escolha do solvente para as análises e processos com o PBD é importante, pois deve ser levado em consideração as interações do PBD com o solvente, nossa escolha do clorofórmio não foi a ideal, visto não termos antecipadamente observado o seu comportamento, quando irradiado e que deixou dúvidas ante os produtos obtidos.

- Na maioria dos processos ou análises com o PBD deve ser observada e calculada a perda de material no processo, visto que a

aderência dos materiais elastoméricos na vidraria, é relativamente grande.

- Observações devem ser realizadas quanto aos métodos, em geral, de análises de polímeros, pois muitos deles são bastante empíricos, ou seja, uma série de fatores são desprezados e utiliza-se as aproximações mais lógicas para as macromoléculas, como por exemplo as determinações de massa molecular viscosométrica (M_v), que utiliza um K e um a tabelados para um conteúdo isomérico aproximado.

No método fotoquímico de modificação do PBD em relação ao foto-sensibilizador ou foto-iniciador, conclui-se que:

- Considerando as energias dos estados $^3(\pi^* \leftarrow \pi)$ do PBD e $^3(\pi^* \leftarrow \pi)$ do composto carbonílico, atribuímos a acetona e n-butanol um efeito de fotosensibilização e a benzofenona um efeito de foto-iniciador.

- Para as reações de fotólise com acetona e n-butanol, o maior rendimento de reticulação com maior tempo de irradiação (3 horas) e para a fotólise do PBD com benzofenona o maior rendimento de reticulação ocorre com menor tempo de irradiação usado (30 minutos), sendo em ambos os casos proporcional ao rendimento de cisão de cadeias.

- Há um acréscimo de fração de gel com o aumento da concentração de acetona e n-butanol na fotólise com PBD, sendo a acetona considerada como um comportamento mais estável quanto ao aumento de sua concentração. No caso da benzofenona observamos que a menor concentração, assim como o menor tempo de fotólise determinam uma maior fração de gel.

- Qualquer processo fotoquímico a ser realizado com o PBD deve levar em consideração sua elevada capacidade de foto-oxidação quando exposto ao ar, assim as fotólises em atmosfera inerte (N_2 ou Ar) são importantes para controle de não ocorrência de oxidação do polímero.

- Os produtos obtidos, frações não solúveis, são resultados de reação de isomerização cis-trans, ciclização e reticulação do PBD irradiado em solução com clorofórmio e acetona, n-butanal ou benzofenona.

- Os produtos esperados de fotocicloadição do PBD, não foram obtidos, contradizendo desta forma o objetivo inicial de obter produtos de fotocicloadição na fotólise do PBD em solução com clorofórmio e compostos carbonílicos (acetona ou n-butanal ou benzofenona).

- Os produtos não solúveis (gel) são copolímeros com unidades isoméricas do PBD inicial, porém com isomerização, unidades ciclizadas e reticulação inter-molecular. Sendo que este copolímero deve apresentar um sistema aleatório de unidades. Os produtos solúveis são parte do PBD que não reticulou, porém isomerizado e ciclizado, em pequena proporção, considerados produtos de cisão de cadeia, talvez com menor peso molecular.

- Na fotólise com benzofenona o maior rendimento de ciclização deve ocorrer com as unidades 1,2 do PBD, devido ao deslocamento químico 1H -RMN observado a δ 1,7ppm (100).

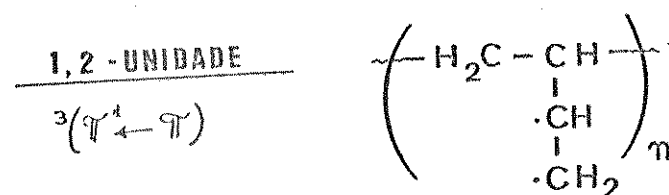
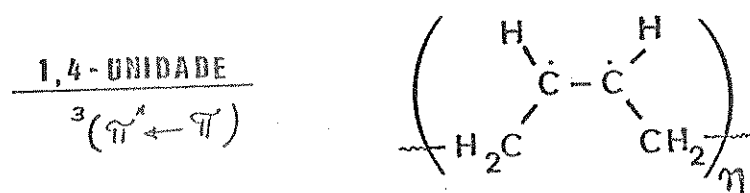
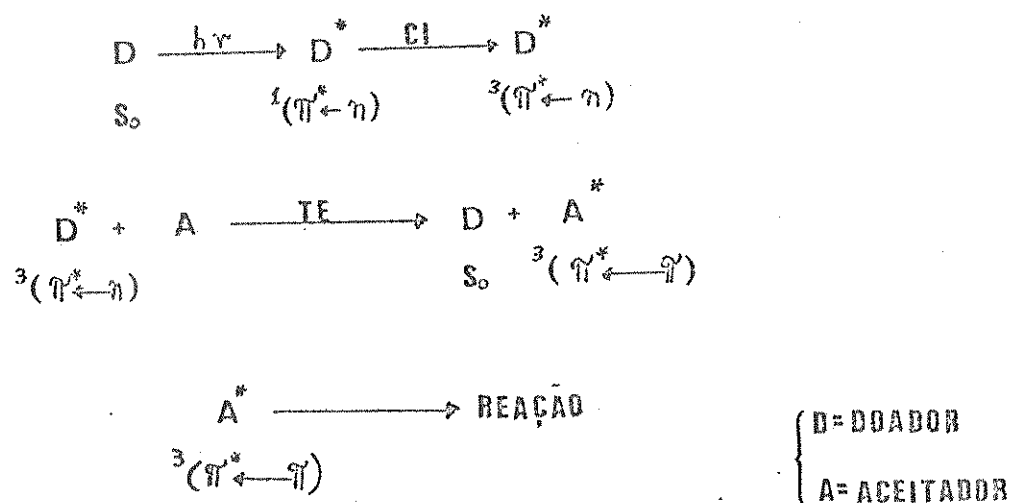
- A determinação do grau de inchamento realizado não é o melhor método para este tipo de análise. O processo ficaria melhorado se amostras diferentes forem inchadas por um tempo pesadas e abandonadas, não devendo voltar ao líquido de inchamen-

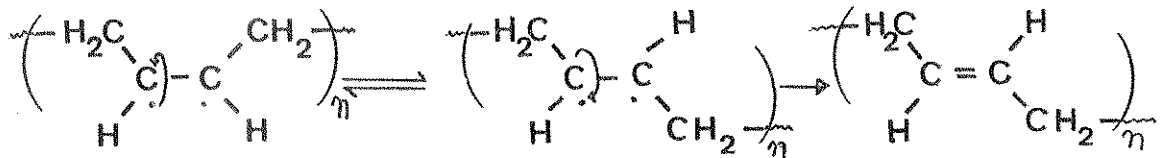
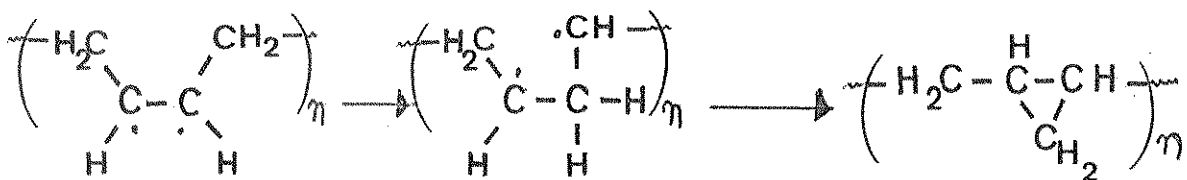
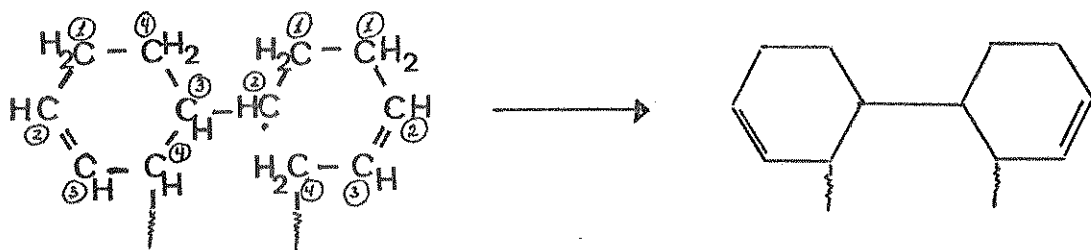
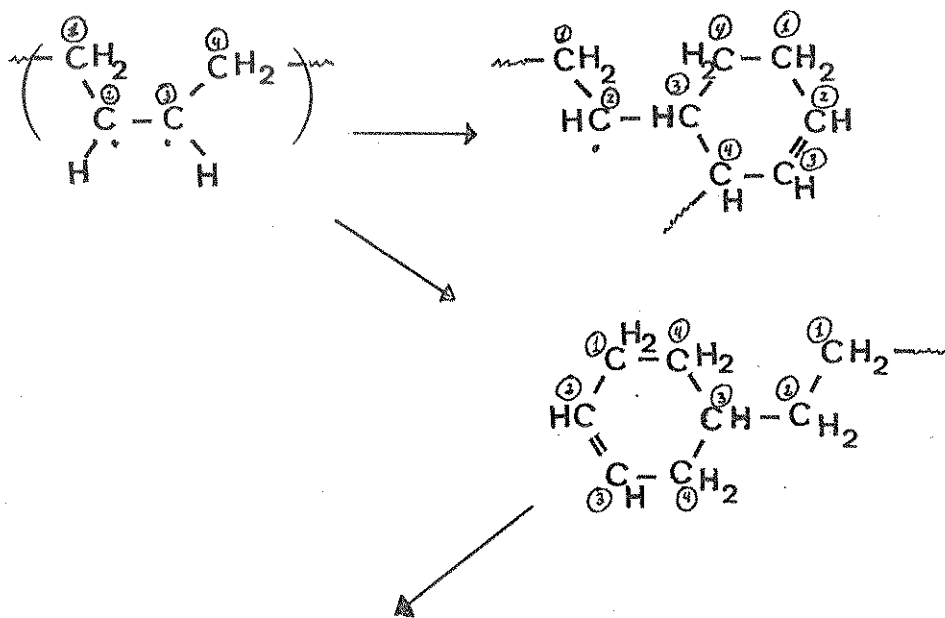
to, pois há distorções nas medidas (124).

- As análises devem ser realizadas o mais breve possível, quando os produtos não possuem antioxidantes ou estabilizantes, pois correm o risco de sofrerem oxidação interferindo assim nestas análises como por exemplo: análise elementar, temperatura de transição vítrea, e outras.

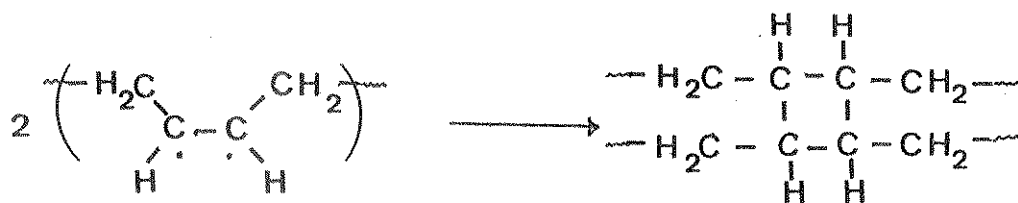
Quanto aos prováveis mecanismos para as modificações observadas na fotólise do PBD, conclui-se que:

- O mecanismo proposto para a acetona e n-butanal seria de fotosensibilização, conforme descrito no item II. 3., tipo:

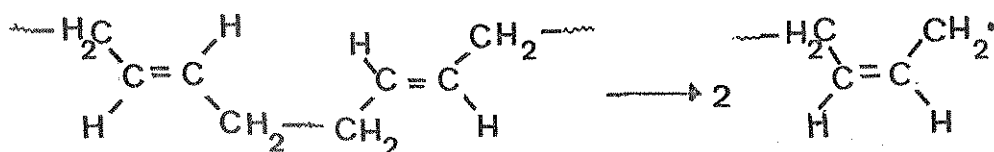
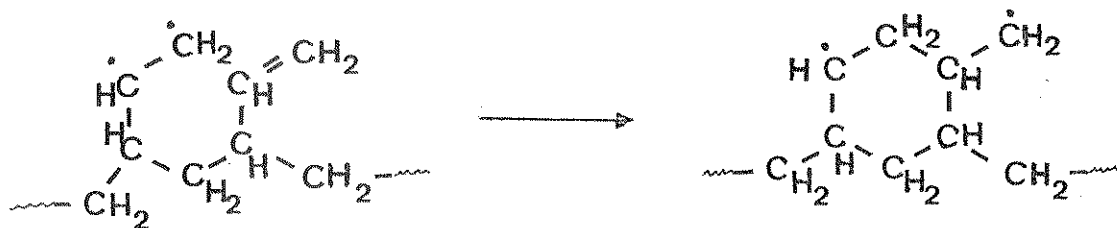


ISOMERIZAÇÃO CIS-TRANSCICLIZAÇÃOOU

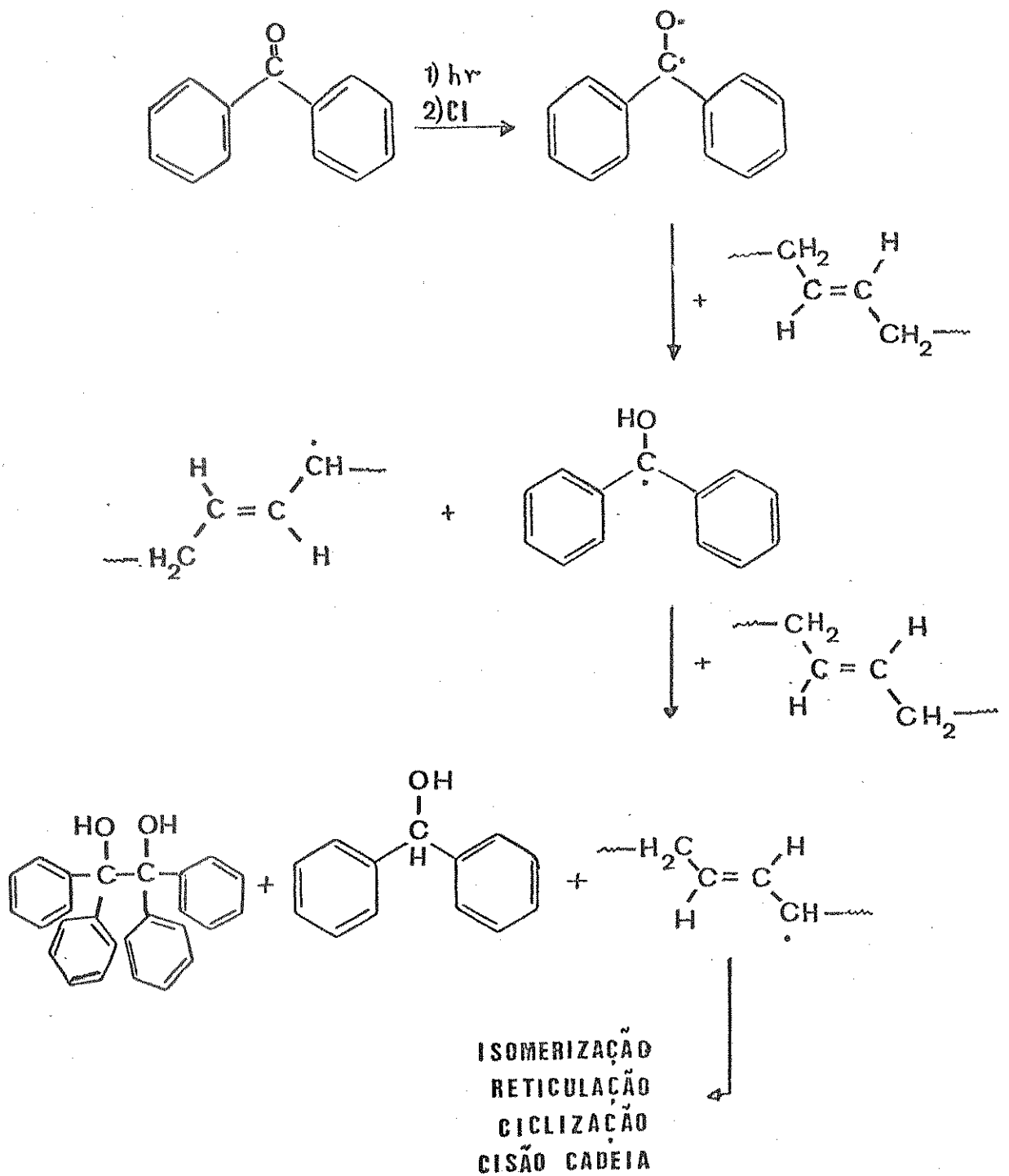
+ ·H

RETICULAÇÃO

OUTRAS FORMAS

CISÃO DE CADEIACICLIZAÇÃO UNIDADE-1,2

- O mecanismo proposto para a benzofenona seria de foto-iniciação (127,128), conforme descrito no item II.3., no qual podemos observar que a eficiência das reações observadas do PBD deve ser iniciadas pela abstração de hidrogênio pela benzofenona, a qual deve resultar em produtos de decomposição, conforme:



ESPECTROS

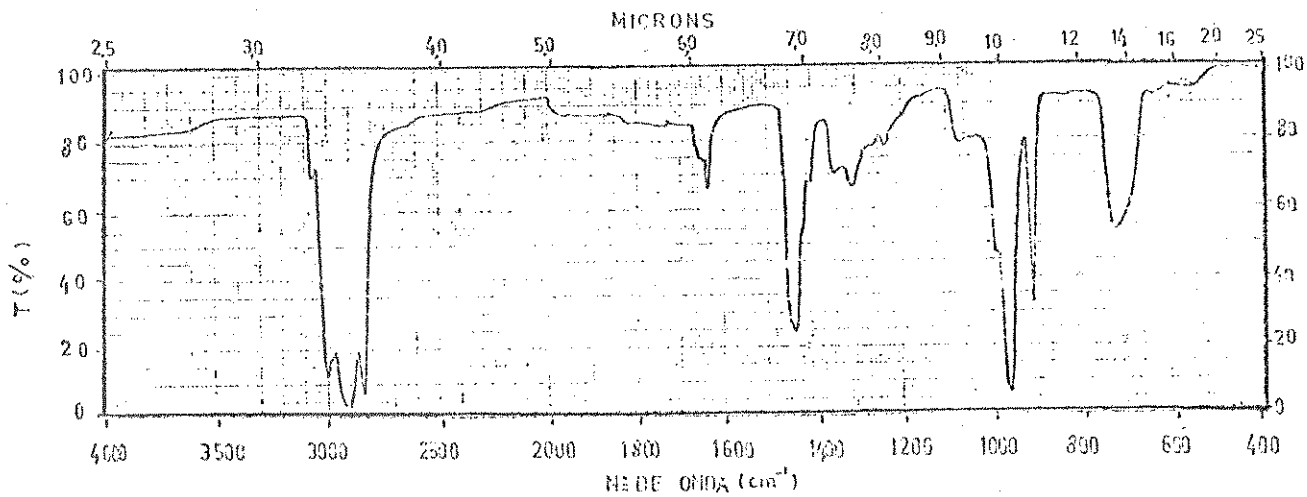


Fig. 1. Espectro de i.v. de PBD, em filme.

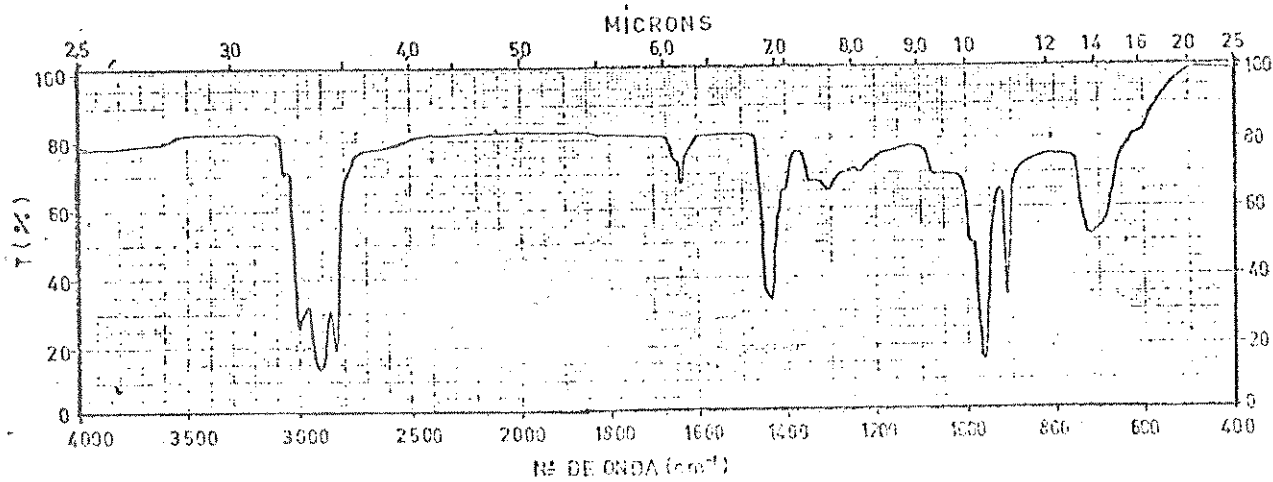


Fig. 2. Espectro de i.v. do polibutadieno purificado, em filme.

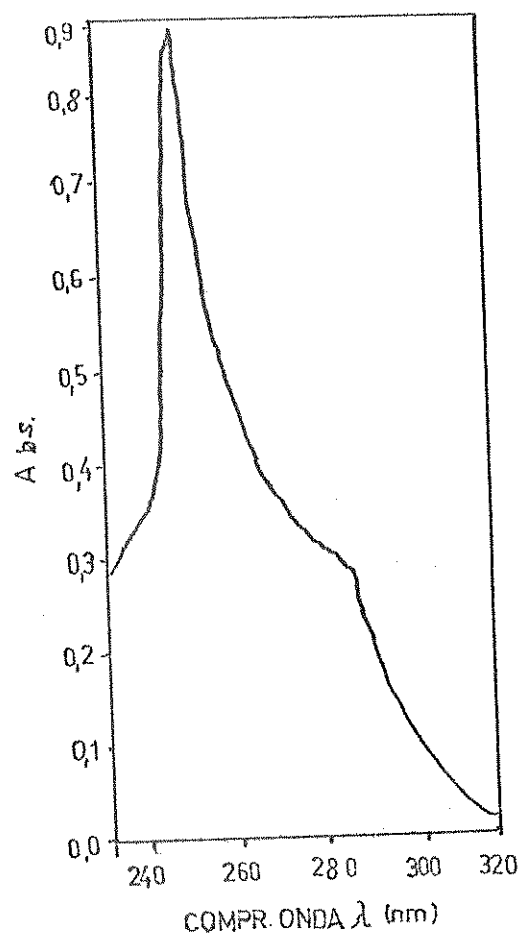


Fig. 3. Espectro u.v./visível do PBD em clorofórmio, caminho ótico 1cm, $C=4,752$ g/l.

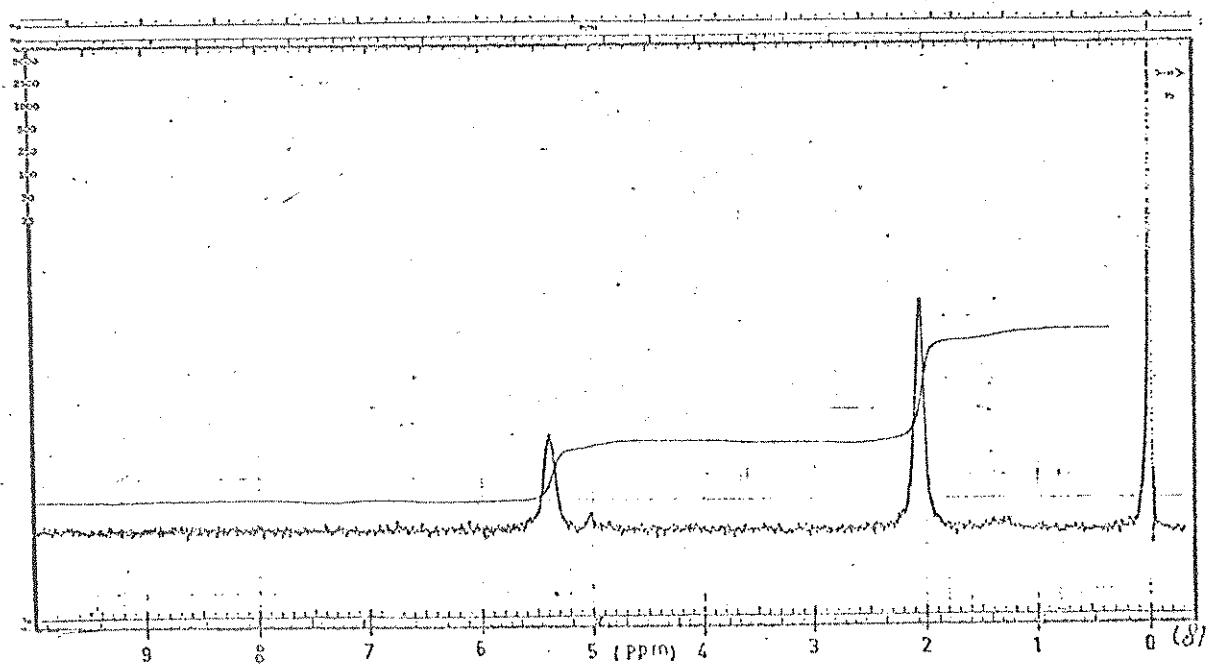


Fig. 4. Espectro de ^1H -RMN do polibutadieno, em CCl_4 (TMS)

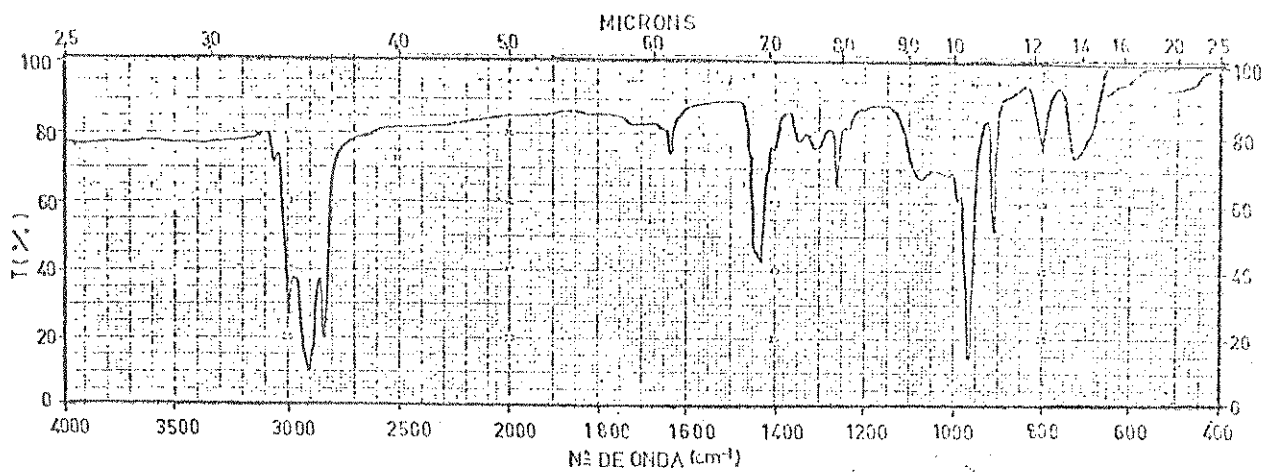


Fig. 5. Espectro de i.v., do gel, da reação PBD com CHCl_3 , em filme.

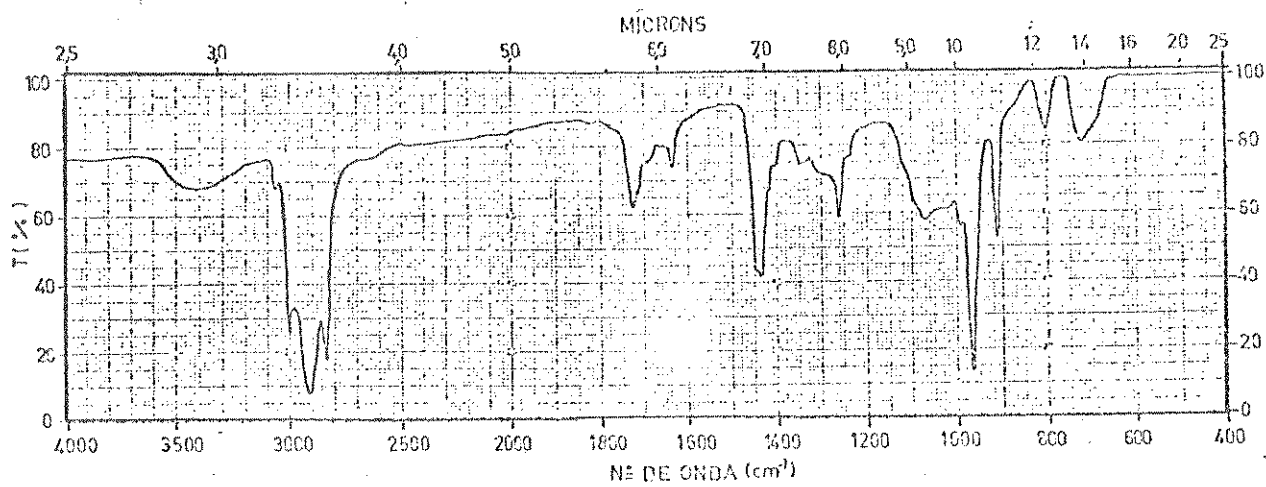


Fig. 6. Espectro de i.v. do gel, da reação PBD com CHCl_3 , exposto 8 dias ao ar, em filme.

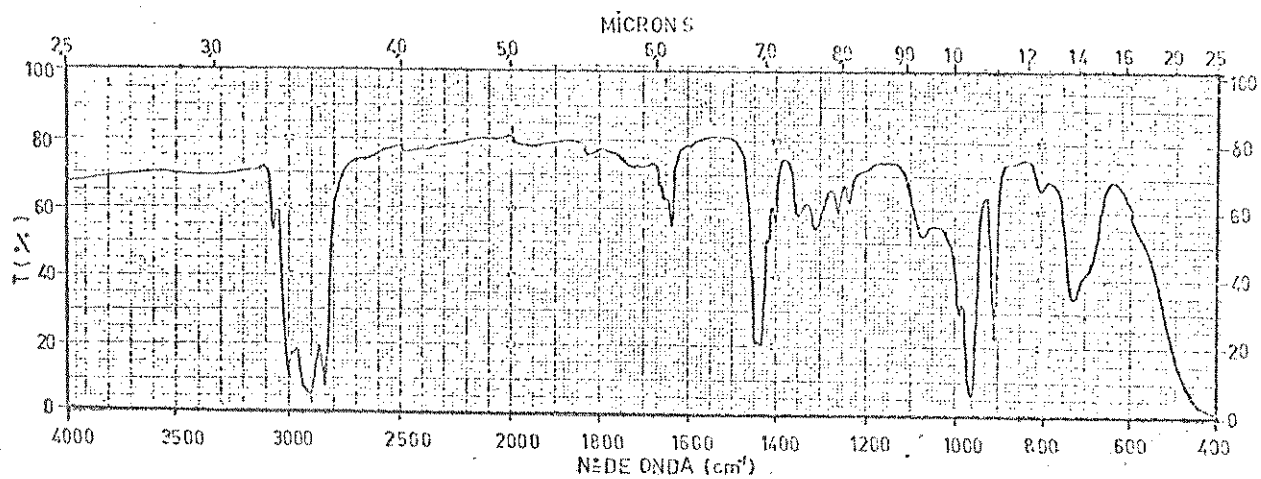


Fig. 7. Espectro de i.v., do extrato, da reação PBD com CHCl_3 , filme sobre NaCl.

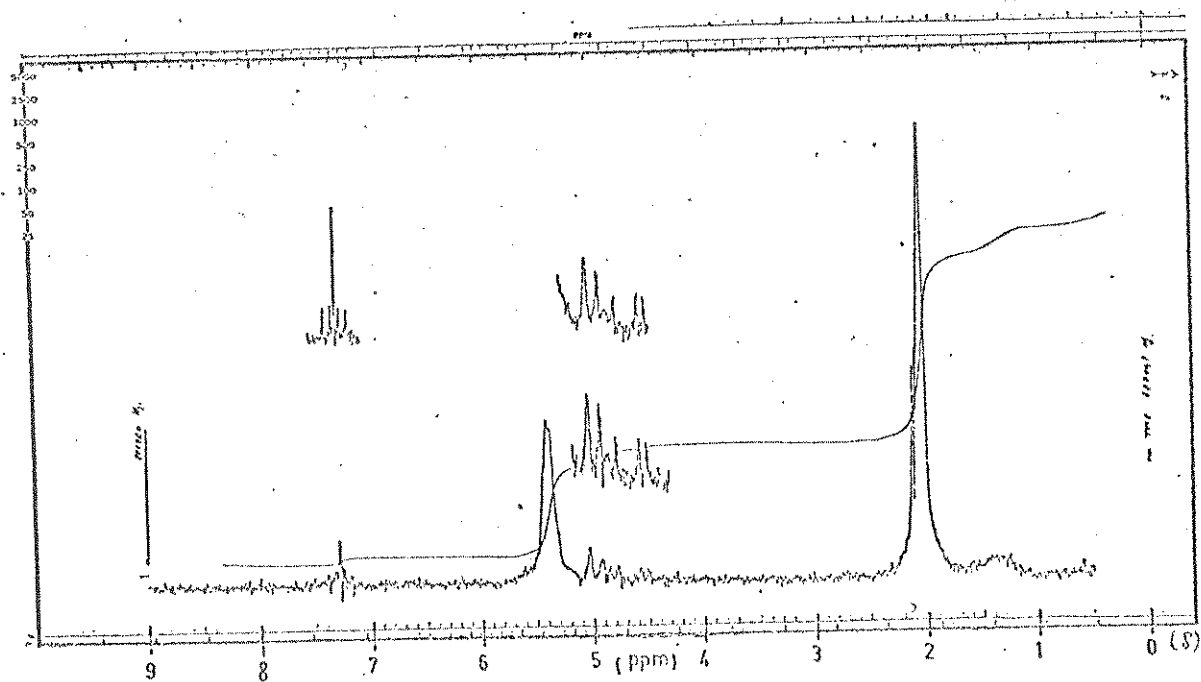


Fig. 8. Espectro de ^1H -RMN, do extrato, da reação PBD com CHCl_3 , em CDCl_3 (TMS).

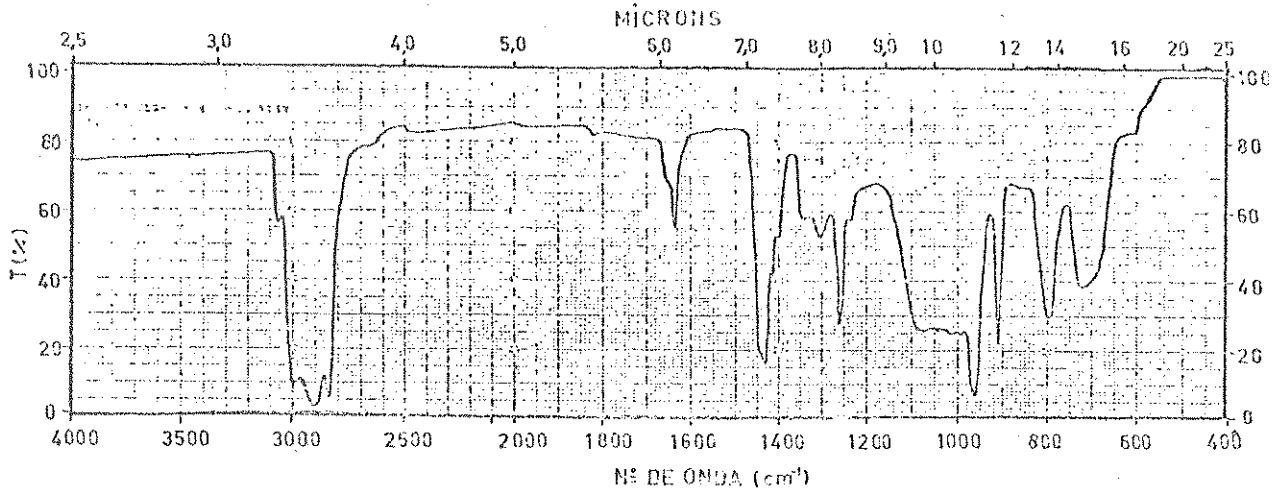


Fig. 9. Espectro de i.v., de gel, da reação PBD com acetona, em filme.

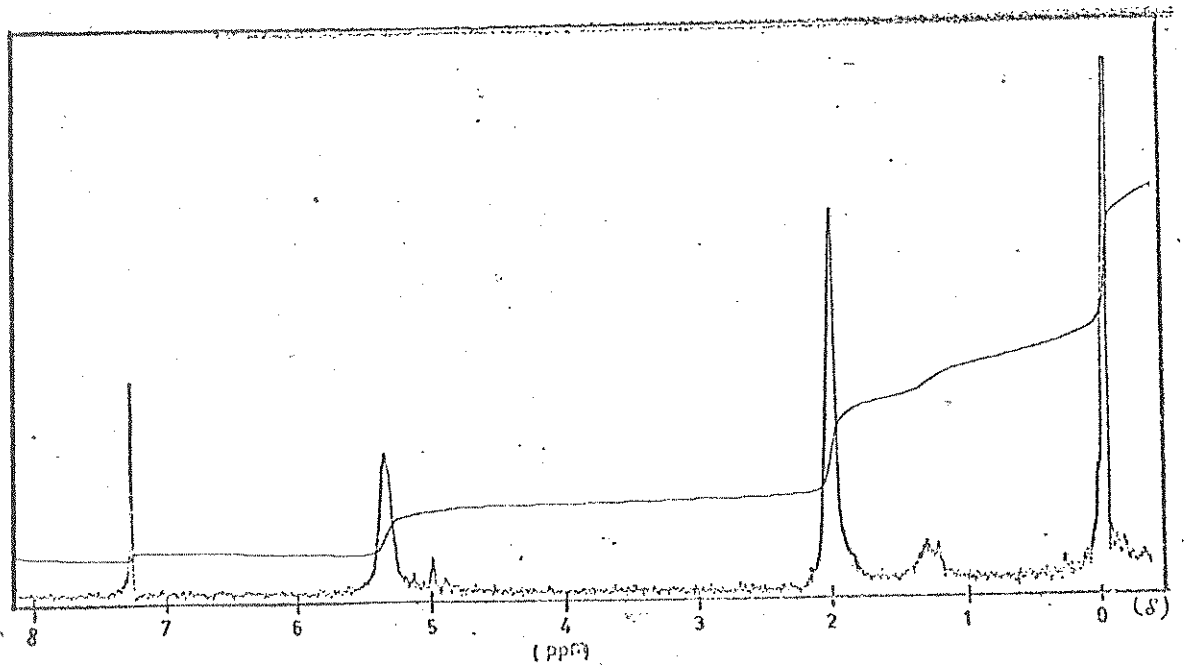


Fig. 10. Espectro de i.v., do gel, da reação PBD com acetona, com gel inchado em CDCl_3 (TMS).

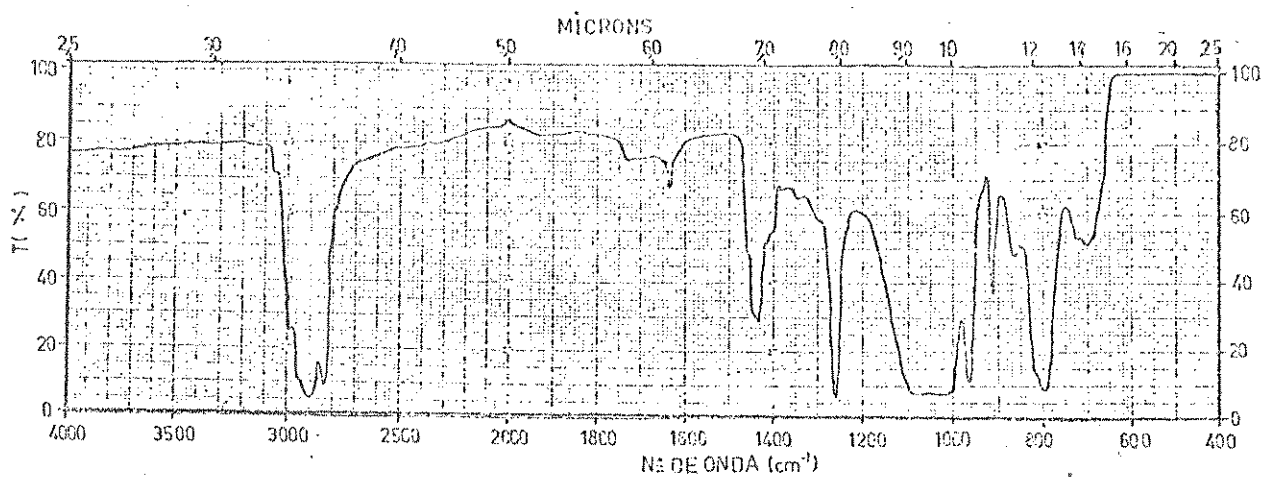


Fig. 11. Espectro de i.v., do extrato, da reação do PBD com acetona, em filme.

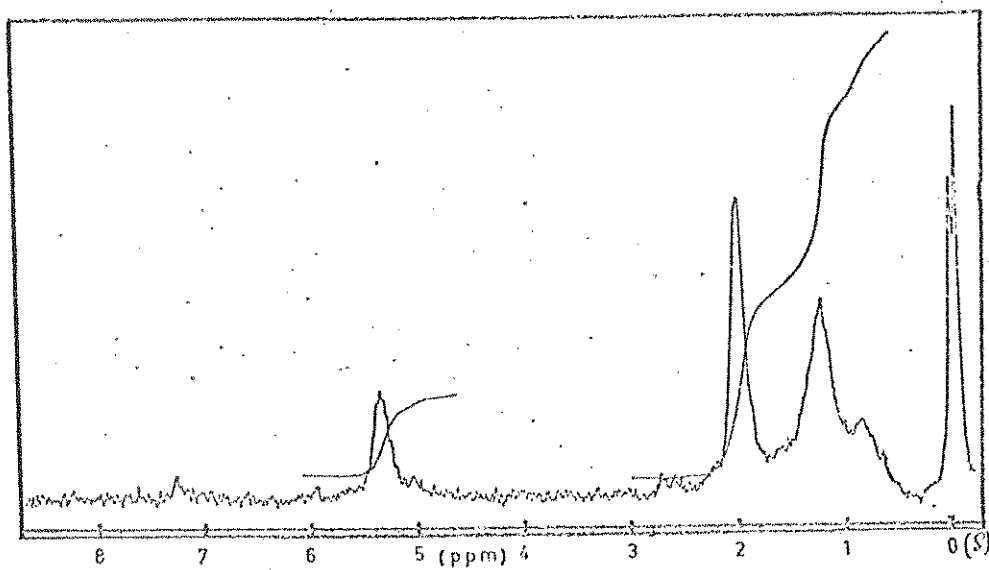


Fig. 12. Espectro de ^1H -RMN, do extrato, da reação PBD com acetona, em CCl_4 (TMS).

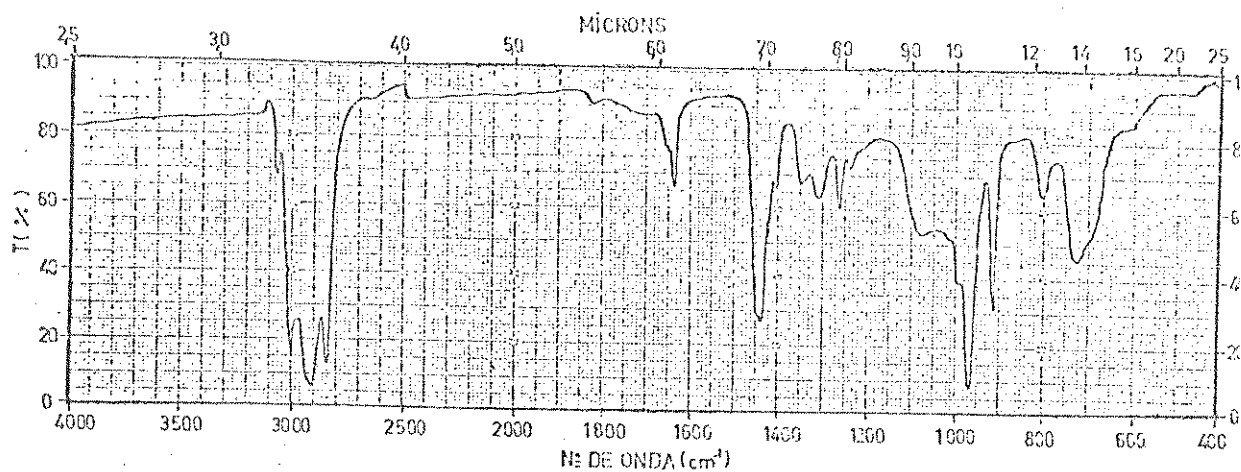


Fig. 13. Espectro de i.v., do gel, da reação PBD com n-butanol, em filme.

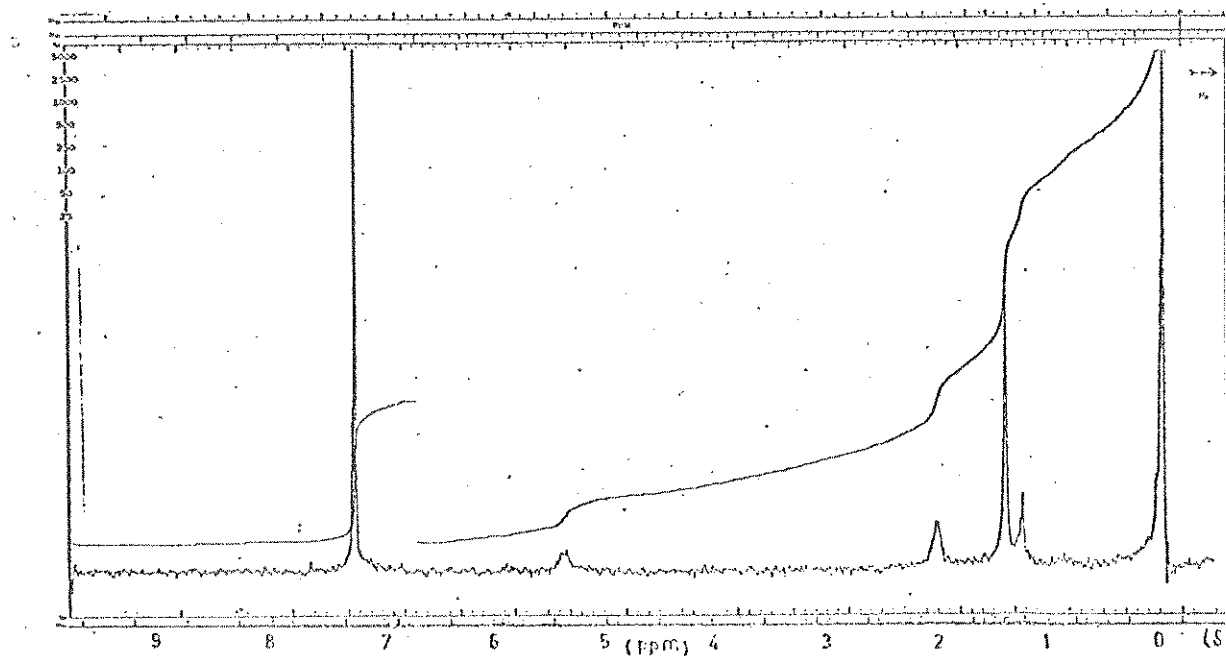


Fig. 14. Espectro de ^1H -RMN, do gel, da reação PBD com n-butanol, filme inchado em CDCl_3 (TMS).

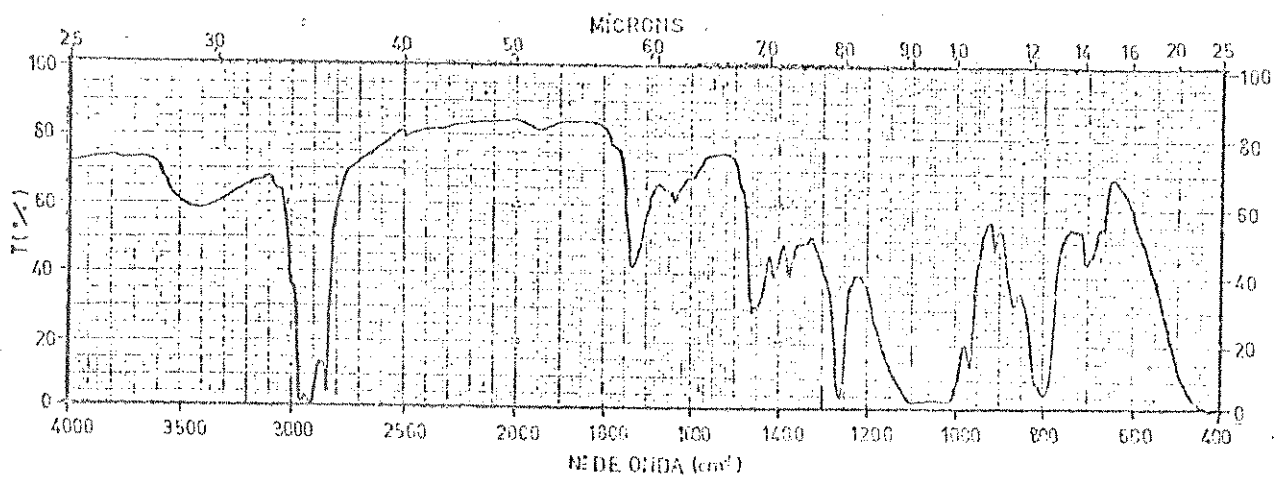


Fig. 15. Espectro de i.v., do extrato, da reação PBD com n-butanal, sobre NaCl.

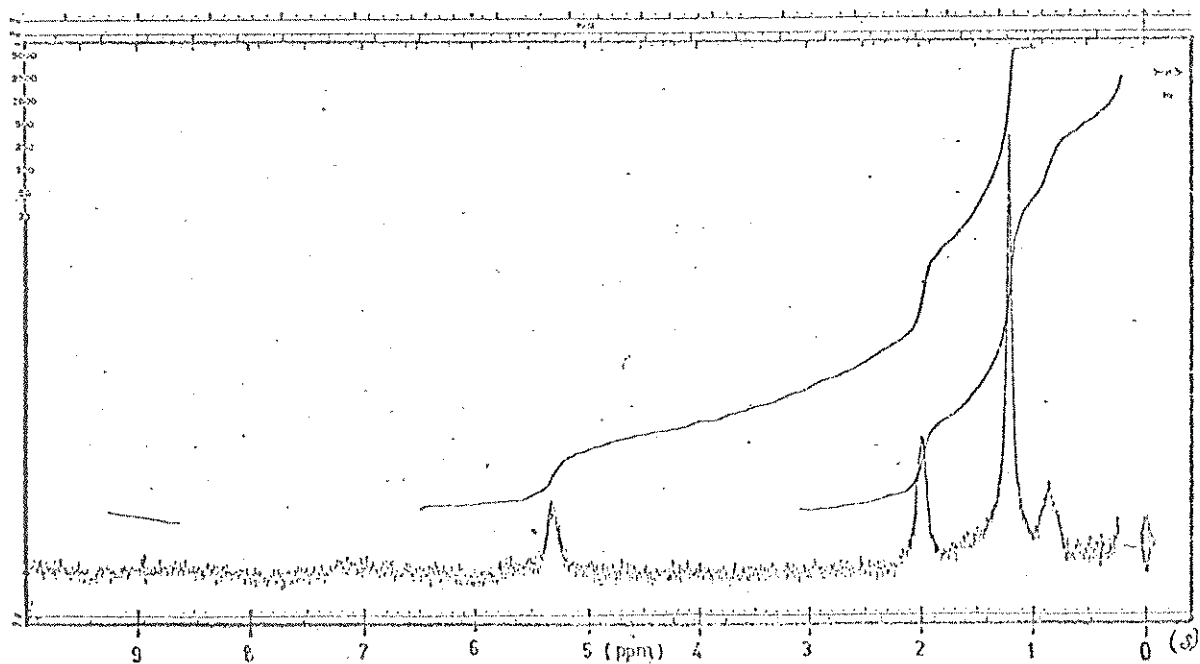


Fig. 16. Espectro de ^1H -RMN, do extrato, da reação PBD com n-butanal, em CCl_4 (TMS).

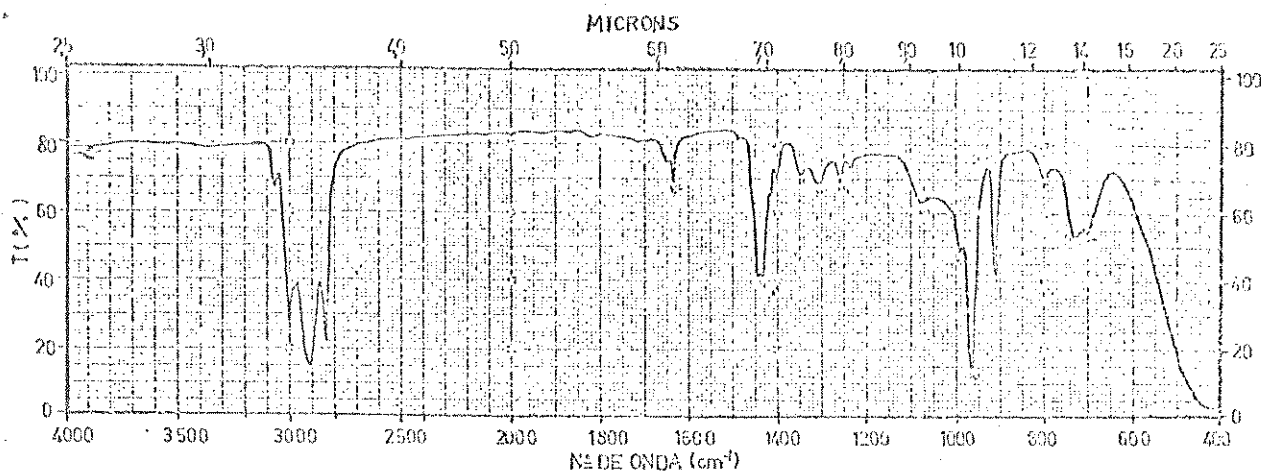


Fig. 17. Espectro de i.v., do gel, da reação PBD com benzofenona, filme sobre NaCl.

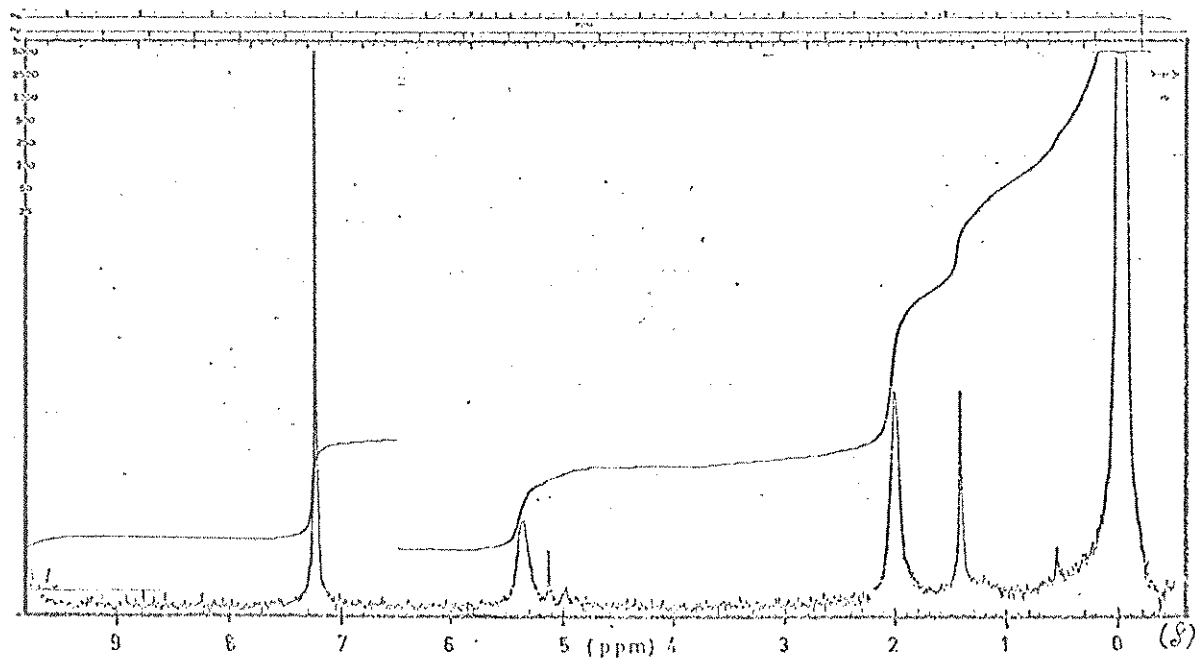


Fig. 18. Espectro de ¹H-RMN, do gel, da reação PBD com benzofenona, filme inchado em CDCl₃ (TMS).

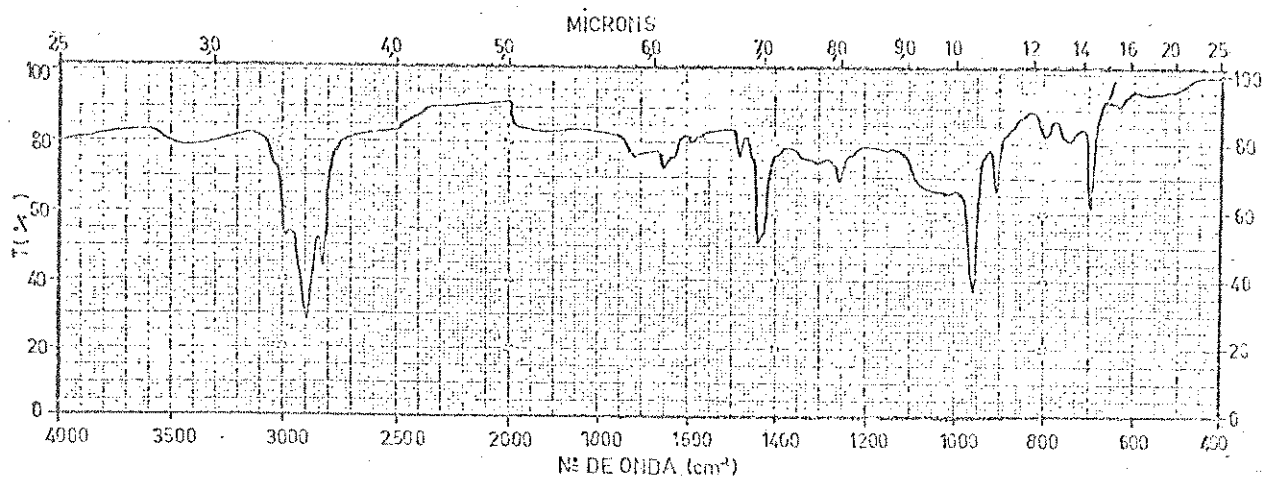


Fig. 19. Espectro de i.v., do extrato, da reação PBD com benzofenona, em filme.

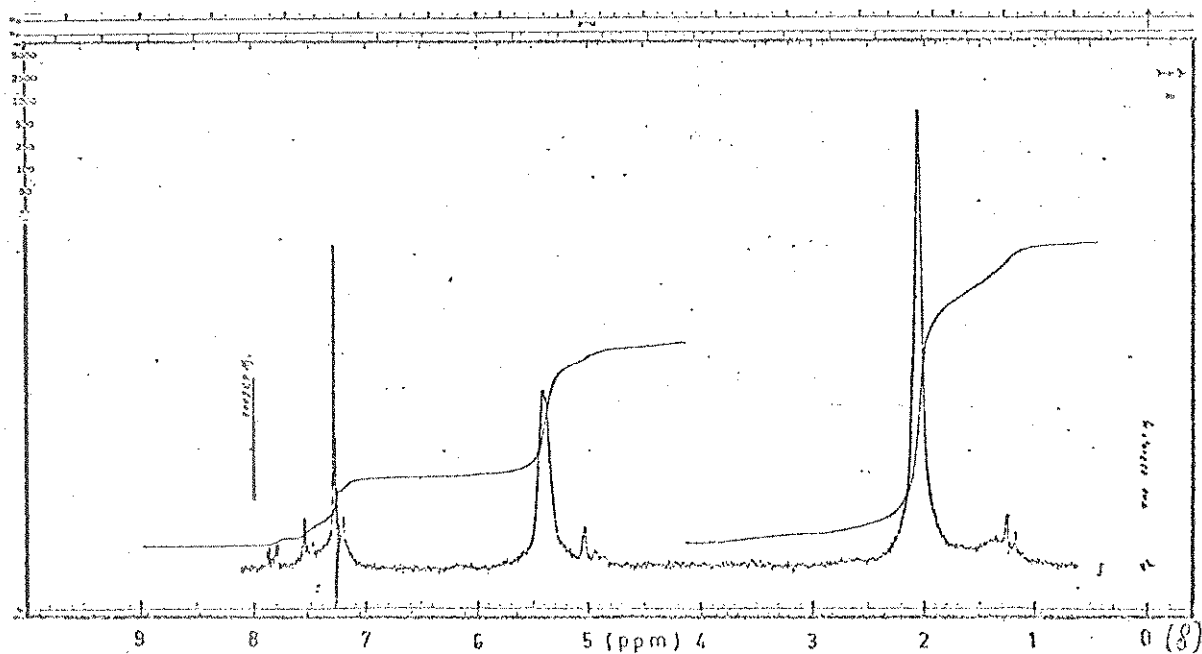


Fig. 20. Espectro ^1H -RMN, do extrato, da reação PBD com benzofenona, em $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (TMS).

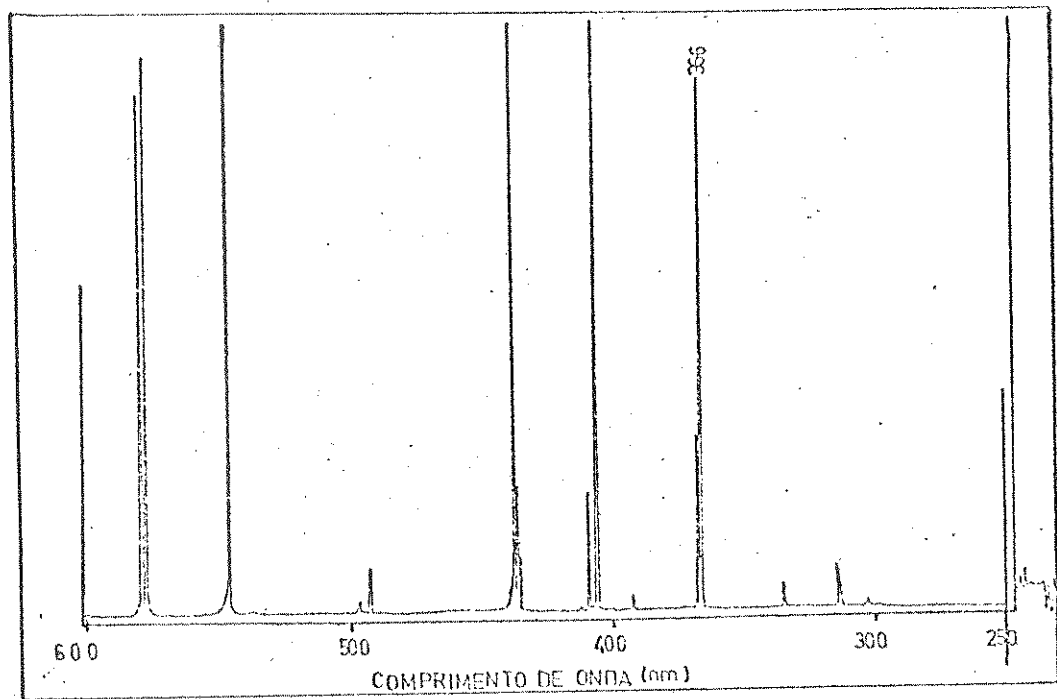


Fig. 21. Espectro de emissão da lâmpada de média pressão de H_g , tipo HPK-125W, marca Phillips. Com camisa de refrigeração, Pyrex e água.

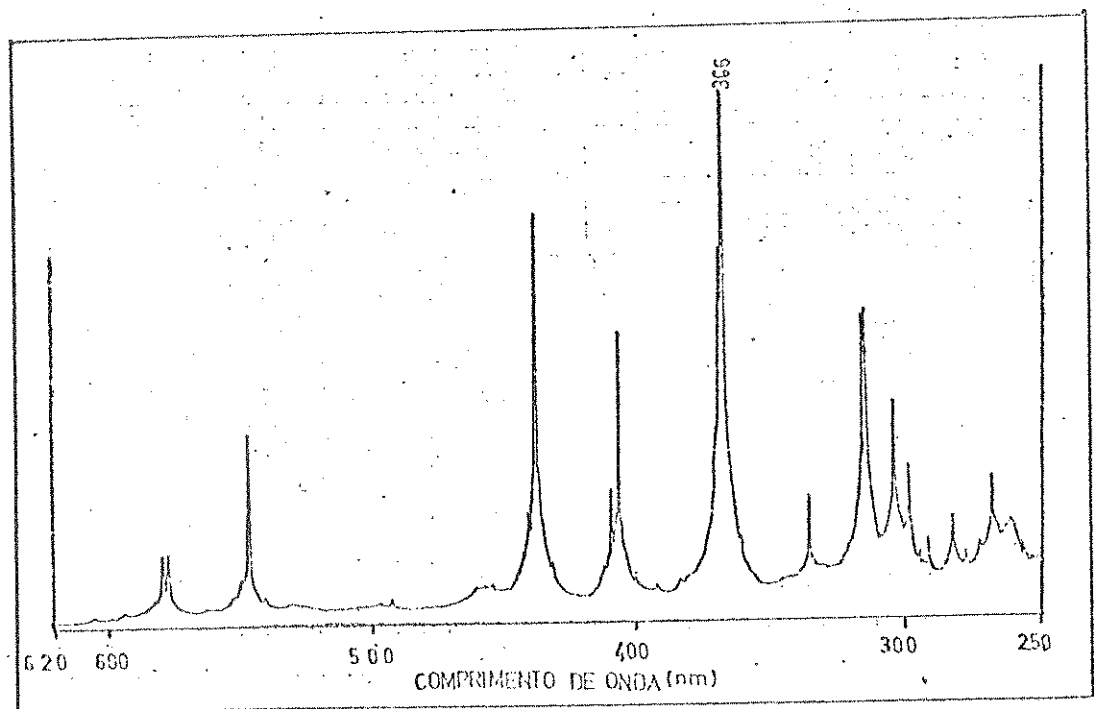


Fig. 22. Espectro de emissão da lâmpada de média pressão de H_g , tipo HPL-N 125W, marca Phillips. Com camisca de refrigeração Pyrex e água.

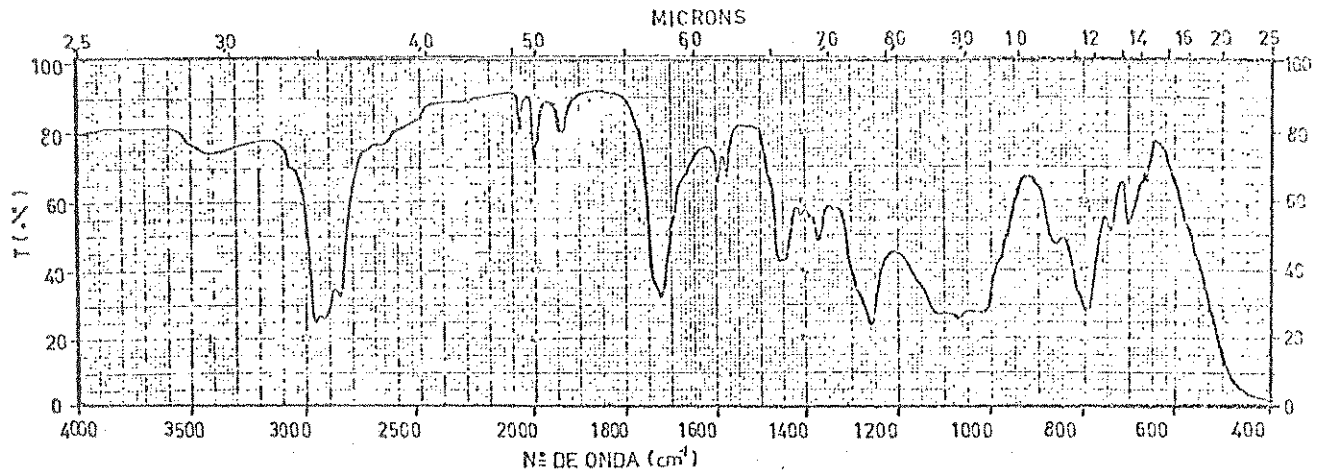


Fig. 23. Espectro de i.v., do produto da reação térmica do PBD, em xileno com H_2SO_4 , filme sobre NaCl.

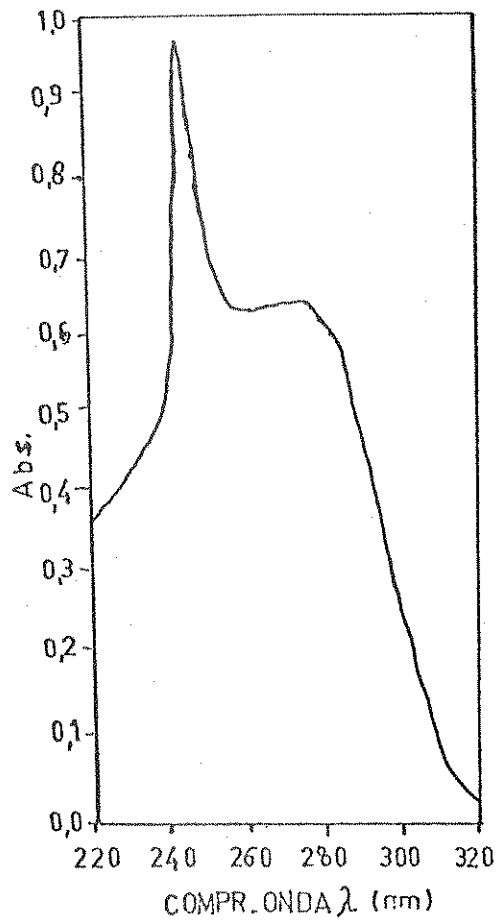


Fig. 24. Espectro u.v./visível do PBD com clorofômi e acetona.
 $c=4,752g/l$
 $c/\sim 1.10^{-3} ml$ de aceton

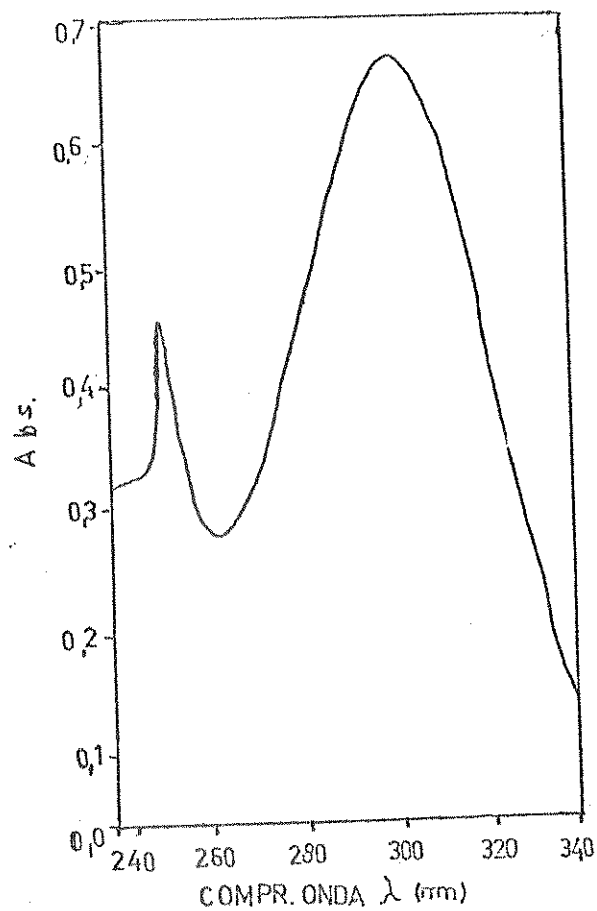


Fig. 25. Espectro de u.v./visível do PBD com clorofórmio e n-butanol
 $c=4,740\text{g/l}$
 $c/\sim 1.10^{-3}\text{ml}$ de n-butanol.

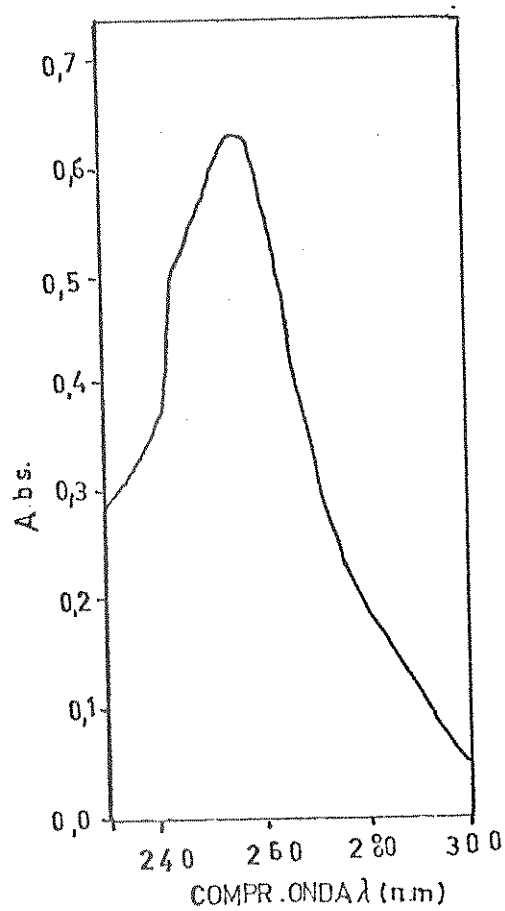


Fig. 26. Espectro u.v./visível do PBD com clorofórmio e benzofenona.
 $c=4,752\text{g/l}$
 $c/\sim 1.10^{-3}\text{ml}$ de benzofenona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Catálogo 1978*- Companhia Pernambucana de Borracha Sintética S/A.
2. ANTUNES, S.M.A. e PERLINGEIRO, G.A., *Petro & Química*, 25, 22 (1980).
3. DOMENE, L.O., Boletim da Poliolefinas S.A. - Petroquisa (1981), *Situação Tecnológica da Indústria de Transformação de plásticos no Brasil*.
4. OSTER, G., *Encycl. Polymer Sci, and Tecnol.*, vol. 10, Wiley-Interscience, New York, 1969, pág. 145.
5. BERZELIUS, J.J., *Jahresbericht* 12, 63 (1833), apud ref.12, pág. 8.
6. BAYER, A., *Ber.*, 5, 280 (1878), apud, ref.7, pág.272.
7. SAUNDERS, K.J., *Organic Polymer Chemistry*, Wiley-interscience, New York, 1973, pág. 254.
8. HARRIES, C., *Ber.*, 38, 1195 e 3985 (1905), apud ref.12, pág.9.
9. LEBEDEV, S.V., *Chem. Soc.*, 45, 1296 (1913).
10. HARRIES, C., *ANN*, 395, 211 (1913), apud ref. 12, pág.9.
11. LEBEDEV, S.V., *Chem. Abst.*, 9, 789 (1915).
12. FLORY, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1969, pág. 9.
13. STAUDINGER, H., *Ber.*, 53B, 1073 (1920), apud ref. 12, pág.10
14. BILLMEYER JR., F.W., *Textbook of Polymer Sci.*, 2^a ed., Wiley-Interscience, New York, 1978, Prólogo.
15. FOX, R.B. e COZZENS, R.F., idem ref. 4, vol. 11, pág. 761.
16. MILLES, D.C. e BRISTON, J.H., *Tecnologia de Polímeros*, USP, São Paulo, 1975, pág. 377.

17. CAROTHERS, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2548 (1929).
18. CAROTHERS, W.H., *Chem. Rev.*, 8, 353 (1931).
19. FLORY, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 241 (1937).
20. Ref. 12, capítulo IV.
21. MAYO, F.R. e WALLING, C., *Chem. Rev.*, 27, 351 (1940).
22. ZIEGLER, K., HOLZKAMP, E., BREIL, H. e MARTIN, H., *Angew. Chem.*, 67, 541 (1955).
23. NATTA, G., *Chím. e Ind.*, (Milão), 37, 388 (1955).
24. BRODE, W.R., *Chem. Spectroscopy*, 2^a ed., Wiley-Interscience, New York, 1943, pág. 207.
25. BARNES, R.B., GORE, R.C., STAFFORD, E.W. e WILLIAMS, W.Z., *Anal. Chem.*, 20, 402 (1948).
26. HAMPTON, R.R., *Anal. Chem.*, 21, 923 (1949).
27. BINDER, J.L., *Anal. Chem.*, 26, 1877 (1954).
28. ZIEGLER, K., patente belga, 713081 (1954), apud ref.7, pág.427.
29. NATTA, G., *J. Polym. Sci.*, 16, 143 (1955).
30. NATTA, G., *Chím. e Ind.*, (Milão), 39, 653 (1957).
31. NATTA, G., *Chímie. e Ind.*, (Paris), 77, 1009 (1957).
32. SILAS, R.S., YATES, J. e THORNTON, V., *Anal. Chem.*, 31, 529 (1959).
33. MORENO, D., SANTAMBROGIO, A., POVRI, L. e CIAMPELLI, F., *Chím. e Ind.*, (Milão), 41, 758 (1959).
34. GOLUB, M.A. e SHIPMAN, J.J., *Spectrochim. Acta*, 16, 1165 (1960).
35. BINDER, J.L., *J. Polym. Sci.*, Part A, 1, 47 (1963).
36. BINDER, J.L., *J. Polym. Sci.*, Part A, 3, 1587 (1965).
37. COOPER, W. e Vaughan, G., *Progress in Polymer Sci.*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1967, capítulo 3.

38. GRANT, M. e DUCH, W.M., *Macromolecules*, 3, 165 (1970).
39. TANAKA, Y., TAKEUCHI, Y., KOBAYASHI, M. e TADOKORO, H.,
J. Polym. Sci., Part A-2, 9, 43 (1971).
40. STELLMAN, J. M. e WOODWARD, A.E., *J. Polym. Sci., Part A-2*,
9, 59 (1971).
41. HUMMEL, D.O. e Scholl, F.K., *Infrared Analysis of Polymer,
Resins and Additives*, Wiley-Interscience, New York, 1971,
pág. 135.
42. HASLAM, J., SQUIRELL, D.C.M. e WILLIS, H.A., *Identification
and Analysis os Plastics*, 2.^a ed., Illife Books, London,
1972, pág. 441.
43. MORTON, M., SANTOS JR., E.R. e CHANG, R., *J. Polym. Sci.,
Polym. Let. Ed.*, 11, 449 (1973).
44. MORTON, M., SANTEE JR., E.R. e MOCHEL, V.D., *J. Polym. Sci.,
Polym. Let, Ed.*, 12, 305 (1974)
45. TANAKA, Y., HATADA, K., TARASWAKI, Y. e STATE, H., *J. Polym.
Sci., Polym. Let. Ed.*, 12, 305 (1974).
46. TANAKA, Y., HATADA, K., *J. Polym. Sci., Part. B*, 11, 569
(1973).
47. JELLINEK, H.H.G., *Pure Appl. Chem.*, 4, 419 (1962).
48. RABAK, J.F., *UV Light Induced Reactions in Polymers*, ed.
por Labana, S.S., ACS Symposium Series 25, USA, 1976,
pág. 255.
49. GRASSIE, N., *Encycl. Polymer Sci. and Tecnol.*, Vol. 4, Wiley-
Interscience, New York, 1969, pág. 647-716.
50. Ref. 15, Vol. 11, pág. 768.
51. CHARLESBY, A. e PINNER, S.H., *Proc. Roy. Soc.*, A-249, 267
(1959).

52. GOLUB, M.A. e GARGIULO, R.J., *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 10, 41 (1972).
53. RÅNBY, B. e RABEK, J.F., *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1975, pág. 199-201.
54. RABEK, J.F. e RÅNBY, B., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 14, 146 (1976).
55. PHILLIPS, D. e BEAVAN, S.W., *J. Photochem.*, 3, 349 (1975).
56. PHILLIPS, D. e BEAVAN, S.W., *Eur. Polym. J.*, 10, 593 (1974).
57. RABEK, J.F. e RÅNBY, B., *Eur. Polym. J.*, 15, 1089 (1979).
58. RÅNBY, B., LUCKI, J. e RABEK, J.F., *Eur. Polym. J.*, 15, 1101 (1979).
59. GOLUB, M.A., *Pure Appl. Chem.*, 52, 305 (1980).
60. DE PAOLI, M.A., GEUKENS, G. e ZENI, M., *Cien, Cult.*, 33, (supl.), (1981).
61. DE PAOLI, M.A., ZENI, M., 3^a Reunião Internacional sobre ciência e Tecnologia de Polímeros, La Plata, 1981, resumos págs. 117-123.
62. HAMMOND, G. S. e TURRO, N.J., *Science*, 142, 1541 (1963).
63. GOLUB, M.A. *J. Polym. Sci.*, 25, 373 (1957).
64. GOLUB, M.A., *J. Polym. Sci.*, 82, 5093 (1960).
65. WILKINSON, P.G., *J. Chem. Phys.*, 24, 917 (1956).
66. GOLUB, M.A., *Disc. Faraday Soc.*, 36, 264 (1963).
67. GOLUB, M.A., *J. Phys. Chem.*, 69, 2639 (1965).
68. Ref. 15, pág. 761.
69. GOLUB, M.A., *Pure Appl. Chem.*, 30, 105 (1972).
70. TANAKA, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 11, 569 (1973).
71. CANTOW, H.J. e SALVIN, R., *Polym. Bull.*, 1, 161 (1978).

72. TURRO; N.J., *Molecular Photochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1967, pág. 202.
73. DANIN, J. e GOLUB, M.A., *Can. J. Chem.*, 42, 1577 (1964).
74. STOLKA, M., VODEHNAL, J. e KOSSLE, I., *J. Polym. Sci., Part C*, 16, 1311 (1967).
75. TANAKA, Y., SATO, H. e GONZALES, G.I., *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 17, 3027 (1979).
76. OKAMURA, S., TACHIBANA, M. e HAYASHI, K., *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 18, 2785 (1980).
77. PATERNO, E. e CHIEFFI, G., *Gazz. Chim. Ital.*, 39, 341 (1909).
78. KHARASCH, M.S., URRY, W.H. e KUDERNA, B.M., *J. Org. Chem.*, 14, 248 (1949).
79. KHARASCH, M.S., KUDERNA, J. e NUDEMBERG, W., *J. Org. Chem.*, 18, 1225 (1953).
80. BÜCHI, G., INMAN, G.C. e LIPINSKI, E.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4327 (1954).
81. ARNOLD, R.D., HINMAN, R.L. e GLICK, A.H., *Tetrahedron Let.*, 22, 1425 (1964).
82. NOYES JR., W.A., HAMMOND, G.S. e PITTS JR., J.N., *Adv. Photochem.*, 6, 301 (1968).
83. TURRO, J.N., *Acc. Chem. Rev.*, 5, 92 (1972).
84. GUILLET, J.E. e NG, H., *Macromolecules* 10, 866 (1977).
85. GUILLET, J.E. e HOLDEN, D.A., *J. Poly. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 565 (1980).
86. Ref. 7, pág. 28.
87. TAGER, A., *Physical Chem. of Polymers*, 2^a ed., Mir Publish, Moscow, capítulo 3, 1978, pág. 68.
88. Ref. 4, pág. 154.

89. WEBBER, C.O., *The Chemistry of India Rubber*, Charles Griffin and Co., London, (1902), pág. 48, apud ref.87, pág. 69.
90. STAUDINGER, H., *Angew. Chem.*, 42, 67 (1929).
91. MEYER, K.H. e MARK, H., *Ber.*, 61, 1939 (1928), apud ref. 12, pág. 22.
92. Ref. 12, capítulos VI e VII, pág. 231-313.
93. FLORY, P.J. e REHNER JR., J., *J. Chem. Phys.*, 11, 512 (1943).
94. CHARLESBY, A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A-215, 187 (1952).
95. STELLE, R. e JACOBS, H., *J. appl. Polym. Sci.*, 3, 239 (1960).
96. STELLE, R. e JACOBS, H., *J. appl. Polym. Sci.*, 3, 245 (1960).
97. KRAUS, G., *J. appl. Polym. Sci.*, 7, 1257 (1963).
98. LOAN, L. D., *J. appl. Polym. Sci.*, 7, 2259 (1963).
99. HEUSINGER, H. e VON RAVEN, A., *J. Polym. Sci.*, 12, 2255 (1974).
100. OKAMOTO, H., ADACHI, S. e IWAI, T., *J. appl. Polym. Sci.*, 23, 1893 (1979).
101. GEE, G., *J. Polym. Sci.*, 2, 451 (1947).
102. MULLINS, L., *J. Polym. Sci.*, 19, 225 (1956).
103. LANGLEY, R.N., *Macromolecules* 4, 348 (1968).
104. OSTER, G., OSTER, K.G. e MOROSON, H., *J. Polym. Sci.*, Nottingham Symposium, XXXIV, 671 (1959).
105. COOPER, W., SEWELL, P.R. e VAUGHAN, G., *J. Polym. Sci.*, 19, 167 (1959).
106. COOPER, W., VAUGHAN, G. e FIELDEN, M., *J. Polym. Sci.*, Nottingham Symposium, XXXIV, 651 (1959).
107. CAMERON, G.V. e QURESHI, M.Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 3149 (1980).
108. SALZBERG, H.W., MORROW, J.I., COHEN, S.R. e GREEN, N.E., *Physical Chemistry Laboratory-Principles and Experiments*, Macmillan Ed., New York, 1978, pág. 77.

126. SALOMON, G. e VAN AMERONGEN, G.J., *J. Polym. Sci.*, 2, 355
(1947).
127. NECKERS, C.D., *Mechanistic Organic Photochemistry*, Reinhold
Publ. Co., New York, (1967), pág.262-283.
128. LENZ, W.R., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*,
Interscience-Wiley, New York, (1967), cap. 17, pág. 687.