

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Estudo do Mecanismo da foto-oxidação
do polibutadieno Coperbo BR-45

Tese de Livre-Docência

Marco-Aurelio De Paoli

Campinas - 1982

AGRADECIMENTOS

À Direção e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP.

Em particular, aos meus orientandos pelo incentivo.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa e auxílios.

À Coperbo pelas amostras e auxílio financeiro.

À Fundação Alexander von Humbolt pela doação de reagentes e pequenos equipamentos indispensáveis a este trabalho.

À Anita pelos espectros de RMN de ^{13}C e a sua inestimável ajuda na interpretação dos mesmos.

Ao Prof. Geuskens da Unilibre, Bruxelas, pelas sugestões.

À Eliana pelas medidas da fração de gel.

Ao Gerhard pelas experiências com os supressores de $^{1}\text{O}_2$ e pela colaboração no projeto Coperbo.

Ao Sidney pelos desenhos e a Marilza pela datilografia.

À Tereza e ao Caetano pela medida do espectro de emissão das lâmpadas.

E ao Fernando por ter um dia sugerido que, essa coisa pegajosa, difícil de caracterizar e esquisita, os polímeros, poderiam se tornar um fascinante campo de pesquisas.

RESUMO

Polímeros do tipo polienos são constituídos de cadeias de hidrocarbonetos com uma insaturação a cada quatro átomos de carbono. Este tipo de hidrocarbonetos possui orbitais σ e π e, conseqüentemente, seu estado excitado de menor energia é do tipo (π, π^*) . Em sistemas insaturados não conjugados estas transições ocorrem na faixa de energias muito abaixo de 300 nm, que é a maior energia que a luz solar atinge na superfície da Terra. No entanto, o polibutadieno se oxida rapidamente quando exposto à luz solar ou luz artificial na faixa de comprimentos de onda entre 300 e 400 nm. Acredita-se que impurezas contendo estados excitados (n, π^*) de baixa energia, resultantes da produção do polímero em alta escala, sejam responsáveis pela absorção luz e iniciação do processo.

Apesar de um grande número de trabalhos sobre este assunto já ter sido publicado, existe pouca concordância a respeito do mecanismo e dos produtos formados.

Neste trabalho estudamos detalhadamente o processo de foto-oxidação do polibutadieno produzido comercialmente pela Coperbo. Este é um copolímero contendo unidades cis-, trans- e 1,2-vinílicas 33, 56 e 12% respectivamente, por análise de i.v. O polímero foi estudado sob a forma de filme com aproximadamente 50 microns de espessura utilizando os seguintes métodos físicos: espectrofotometria de iv e uv, espectrometria ^1H - e ^{13}C -RMN, medidas da fração de gel, cinética fotoquímica e actinometria.

Das experiências concluímos que durante a foto-oxidação formam-se os seguintes grupamentos funcionais orgânicos na cadeia do polímero: hidroperóxidos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Há ainda indícios da formação de epóxidos.

As cetonas e os ácidos carboxílicos são evidenciados também por métodos químicos. Experiências de irradiação, sob atmosfera inerte, de um filme de PBD pré-oxidado, indicaram que as cetonas, os ácidos carboxílicos e os álcoois se originam da fotólise da ligação O-O dos hidroperóxidos. Além disso, a cinética da oxidação térmica de um filme pré-irradiado sob atmosfera inerte, comparada com a de um filme mantido no escuro, confirmou que a oxidação é foto-iniciada. Cinéticas de foto-oxidação com filmes contendo amortecedores de oxigênio singlete, tais como: beta-caroteno, 1,2-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e 1,3-difenil isobenzofurano (DPBF); indicaram claramente que a foto-oxidação do PBD não é um processo via oxigênio singlete. A cinética da foto-oxidação em função da intensidade da luz irradiada indicou que, a reação de reticulação predomina sobre a oxidação para irradiação com luz de alta intensidade. Medidas da fração de gel indicaram que a reticulação predomina sobre a cisão de cadeias e que esta é a etapa de terminação do processo.

ABSTRACT

Polymers of the poly-ene class are hydrocarbon chains with one double bond for each four carbon atoms. This kind of hydrocarbon chain has σ and π orbitals, hence their lowest energy excited state is (π , π^*). In unconjugated unsaturated compounds this transition occurs at an energy range below 300 nm, which is the highest energy reached by the solar spectrum at the Earth's surface. However, polybutadiene oxidizes very fast when exposed to solar or artificial light in the 300-400 nm wavelength range. Evidence suggests that low energy (n , π^*) excited state containing compounds which result from the manufacturing process are responsible for light absorption, hence photo-initiation.

Although a number of papers have been published on this subject, there is very little agreement on the mechanism and the products of the photo-oxidation of polybutadiene. In this work we studied in detail this process using a commercially available sample produced by Coperbo. This material is a copolymer containing cis-, trans- and 1,2-vinyl repeating units (33, 56 and 12% respectively by ir analysis). In our experiments we used films of ca. 50 microns thickness and the following physical methods: ir and uv spectrophotometry, ^1H - and ^{13}C -NMR spectrometry, gel fraction measurements, photochemical kinetics and actinometry.

From our experiments we conclude that during the photo-oxidation the following functional organic groups are formed: hydroperoxides, alcohols, ketones, carboxylic acids and esters. There are some indications for the formation of epoxides. The ketones and carboxylic acids were also proved by chemical methods. By irradiation of a pre-oxidized film under inert atmosphere we

showed that the ketones, carboxylic acids and alcohols originates from the photolysis of the O-O bond of the hydroperoxides. The kinetics of the thermal oxidation of a film pre-irradiated under inert atmosphere confirmed that the reaction is photo-initiated. We also performed experiments with films containing oxygen quenchers, such as: beta-carotene, 1,2-diazabicyclo[2.2.2] octane (DABCO) and 1,3-diphenylisobenzofurane (DPBF), and could show that the photo-oxidation of polybutadiene is not initiated via singlet oxygen. On the other hand, kinetics of the photo-oxidation of polybutadiene as a function of the light intensity showed that cross-linking predominates over oxidation at high light intensity. Gel fraction measurements show that cross-linking predominates over chain-scission and is the termination step of the reaction.

EMENTA

	pág.
1. Prefácio	1
2. História da borracha sintética	3
3. Introdução	8
3.1. Introdução à fotoquímica	10
3.2. Foto-oxidação do polibutadieno e foto-estabilizantes.	18
3.2.1. Foto-oxidação do polibutadieno	18
3.2.2. Reações com o oxigênio singlete	33
3.2.3. Mecanismos de foto-estabilização e foto-estabilizantes.	42
3.3. O amortecimento do oxigênio singlete	50
4. Objetivos deste trabalho	54
5. Parte experimental	56
5.1. Materiais usados	56
5.2. Equipamentos.	56
5.3. Fontes de luz, espectros de emissão e dosagem.	56
5.4. Purificação do polibutadieno	60
5.5. Preparação dos filmes	61
5.6. Medidas cinéticas	61
5.7. Reações com os filmes oxidados	62
5.8. Irradiação em atmosfera inerte	62
5.9. Medida da fração de gel	64
6. Resultados	65
6.1. Caracterização do polibutadieno BR-45 Coperbo purificado	65
6.2. Cinética da foto-oxidação	70
6.2.1. PBD puro	72
6.2.2. PBD contendo benzofenona	76
6.2.3. PBD comercial	78

6.2.4. PBD contendo β -caroteno, diazabicyclo-octano e p-difenilisobenzofurano	82
6.2.5. Cálculo dos rendimentos quânticos	86
6.2.6. Cinética da foto-oxidação em função da intensidade da luz	90
6.3. Reação dos filmes oxidados com NaOH e fenilamina ...	91
6.4. Fotólise sob atmosfera inerte de um filme oxidado ..	95
6.5. Oxidação térmica de um filme pré-irradiado em atmosfera inerte	97
6.6. Espectro de ^{13}C de RMN do polibutadieno puro e oxidado	100
7. Conclusão	108
Bibliografia	112

1. Prefácio

A pesquisa na área de polímeros se iniciou em nosso laboratório em 1978, quando em colaboração com o Prof. Fernando Galembeck começamos o primeiro trabalho sobre o uso de polímeros como matrizes para o estudo de reações fotoquímicas de compostos organometálicos. Este trabalho se desenvolveu, resultando em uma publicação no J. Organometal. Chem. com a colaboração da Srta. Sonia Maria de Oliveira, a qual faz a sua tese de mestrado sobre este assunto. Paralelamente desenvolvemos, ainda em colaboração com o Prof. Galembeck, uma pesquisa sobre a sorção e foto-polimerização de monômeros em matrizes poliméricas. Nesta desenvolvemos um método novo para produzir materiais compostos de politetrafluoretileno e de polietileno de baixa densidade. Este trabalho, desenvolvido com a colaboração da Srta. Ivelte Takako Tamashiro, foi publicado em parte no J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed. em 1979. Atualmente a Srta. Maria Isabel Felisberti desenvolve a sua tese de mestrado nesta linha de pesquisas. Como decorrência de nossa experiência anterior no estudo das reações fotoquímicas de compostos organometálicos estudamos também as reações fotoquímicas do polibutadieno com compostos carbonílicos. Este foi o tema da tese de mestrado da Srta. Mara Zeni. Durante o desenvolvimento deste último trabalho observamos que o polibutadieno se oxidava rapidamente quando irradiado em uma solução não degasada. Consultando a bibliografia, notamos que existe uma série de trabalhos sobre este assunto. No entanto, estes trabalhos não chegam a um resultado conclusivo com relação ao mecanismo da foto-oxidação do polibutadieno. Além disso alguns autores atribuem a oxidação à reação do polímero com o oxigênio singlete produzido pela irradiação. Decidimos es

tudar detalhadamente o processo de foto-oxidação do polibutadieno devido a: existência de várias controvérsias na literatura com relação ao mecanismo da foto-oxidação, a importância do polibutadieno como matéria prima e ao interesse demonstrado pela Coperbo pelo nosso trabalho. Para isto utilizamos os recursos existentes em nosso laboratório no Instituto de Química da UNICAMP. O trabalho experimental desta tese foi iniciado em fevereiro de 1981 e terminado em agosto de 1982.

2. História da borracha sintética

Polímeros elastoméricos, também conhecidos como "borrachas" foram descritos em termos científicos pela primeira vez por C. -M. de la Condamenie e F. Fresneau, botânicos franceses que fizeram uma expedição a América do Sul em 1736. No início do século dezanove a borracha já era explorada comercialmente e em 1839 Goodyear descobriu ocasionalmente o processo de vulcanização da borracha. Desde então, a borracha natural encontrou diversos usos, tendo havido um grande aumento do seu consumo na metade do nosso século com o advento da indústria de pneus para veículos. A sua fórmula empírica foi descoberta por Faraday em 1826, como sendo C_5H_8 . Por volta de 1860 obteve-se isopreno pela destilação destrutiva da borracha natural. No começo do século 20 demonstrou-se a presença da unidade repetitiva $(-H_2C-C(CH_3)=CH-CH_2-)$. No entanto ainda não existia o conceito de macromoléculas e acreditava-se que a estrutura da borracha natural consistia de anéis do tipo dimetilciclo-octadieno. Apesar disso, já no final do século dezanove haviam sido iniciadas as tentativas para produzir no laboratório um material sintético com a mesma composição da borracha natural, ou seja, a partir do isopreno.

Em 1910, Mathews e Strange na Inglaterra patentearam um processo de obtenção de um material elastomérico a partir do isopreno e outros dienos usando sódio como catalisador. Esta descoberta foi feita, mais ou menos simultaneamente por Harries na Alemanha, ficando a prioridade da descoberta e a patente com os ingleses. Como, nesta época, a produção do monômero isopreno era dispendiosa a atenção dos químicos (e dos industriais) se voltou para o butadieno, cuja polimerização também foi descrita

em 1910, por Lebedev. No entanto, uma queda brusca no preço da borracha natural, provocada pelo início de produção das plantações inglesas de *Hevea-brasiliensis* no antigo Ceilão (e consequente "dumping" de preços), fizeram os industriais ingleses perderem o interesse pela borracha sintética.

Na mesma época, obteve-se na Alemanha um material elastomérico a partir do dimetilbutadieno com propriedades físicas inferiores às da borracha natural. No entanto, o bloqueio naval da Alemanha durante a 1ª. guerra mundial forçou a produção desta borracha sintética. Neste período, 1914-18 foram produzidas 2.500 toneladas de borracha sintética na Alemanha, sendo dois tipos de materiais: a "borracha metálica H" obtida pela polimerização do dimetilbutadieno em recipientes de ferro na presença de ar a 30°C durante 6 a 10 semanas e a "borracha metálica W" obtida pelo aquecimento do monômero a 70°C por algumas semanas. Um terceiro tipo foi produzido usando sódio como catalisador.

Depois da 1ª. guerra mundial o interesse pela borracha sintética continuou nos países que não dispunham de uma fonte "própria" de borracha natural, como a Alemanha e a Rússia. O interesse se concentrou no material obtido a partir do butadieno, devido ao baixo custo do monômero; obtido a partir do acetileno na Alemanha e a partir do etanol na Rússia. O processo de polimerização em emulsão já era conhecido, e por volta de 1930 os produtos obtidos tinham propriedades mecânicas razoáveis, mas ainda não suficientes para substituir a borracha natural. Desenvolvimentos nas técnicas de vulcanização e composição (principalmente com negro de fumo) foram feitos.

Foi somente nesta época que apareceram os primeiros estudos sobre a configuração destes materiais. Outros materiais

sintéticos já eram conhecidos, como por exemplo o material derivado do estireno. Staundiger demonstrou em 1935 que os grupos fenila estão ligados a cadeias alternadas de átomos de carbono e introduziu o conceito de macromoléculas e polímeros, demonstrando que os monômeros estão ligados entre si por ligações químicas e não simplesmente por agregação física, como se acreditava. A respeito desta descoberta conta-se que quando Staundiger apresentou pela primeira vez o conceito de macromoléculas se ouviu o seguinte comentário: "caro colega, esqueça o conceito de grandes moléculas... não pode existir tal coisa como uma macromolécula". Em 1953 Herman Staundiger recebeu o prêmio Nobel de química por sua contribuição ao desenvolvimento da química de polímeros.

Por volta de 1930-35 o método de polimerização em emulsão já se havia expandido, pois simplificava em muito o processo. A presença de uma grande proporção de água facilita a remoção do calor produzido na reação e, por consequência, o controle da velocidade da reação, a recuperação do monômero não reagido, a coagulação e o isolamento do produto. Além disso, neste processo a produção de copolímeros também é mais simples, pois o controle da proporção entre os monômeros é mais eficiente.

Como resultado do desenvolvimento destas técnicas existia na Alemanha, por volta de 1935, vários tipos de polibutadienos, chamados: Buna 35, 75 e 115 (o número está relacionado ao peso molecular do polímero) obtidas com sódio como catalisador e copolímeros obtidos em emulsão chamados de Buna-S e Buna-N (S de estireno e N de acrilonitrila). O copolímero de butadieno e estireno, Buna-S, foi largamente utilizado na fabricação de pneus durante a 2a. guerra mundial, sendo os outros polímeros do butadieno usados como plastificantes para a Buna-S. A Bu

na-N também foi amplamente utilizada devido à sua alta resistência a ataque químico.

Não há dúvida de que foram fatores políticos que forçaram a produção de borracha sintética em vários países. Muitos anos antes do famoso ataque dos japoneses a "Pearl Harbour", já se planejava nos E.U.A. a instalação de fábricas de borracha sintética financiadas pela "Rubber Reserve Company". E foi durante a 2a. guerra mundial que os americanos começaram a produzir borracha sintética em larga escala. Nesta época, a produção foi quase que exclusivamente do copolímero de estireno e butadieno, chamado de GR-S (semelhante à Buna-S). O copolímero de butadieno e acrilonitrila também foi produzido, mas em menor escala. O processo americano era muito semelhante ao alemão. "Polímero quente" era produzido a 50°C usando peroxidissulfato de potássio como iniciador da polimerização.

Depois da 2a. guerra mundial foram desenvolvidos outros processos de polimerização do butadieno em solução e a temperaturas mais baixas usando novos iniciadores que continham pequenas quantidades de agentes redutores. Dos sistemas usados, o mais popular consistia de um hidroperóxido orgânico solúvel em óleo com um agente redutor solúvel em água. Esta borracha "fria" (temperatura de polimerização de 5 a 10°C) tinha um peso molecular médio mais alto e foi usada quase que exclusivamente na manufatura de pneus. Este processo continuou sendo usado até a década de 60.

É interessante lembrar que no período imediatamente posterior à 2a. guerra mundial, 1945-50, 50% da produção mundial de butadieno era a partir do etanol. Principalmente na Rússia, onde todo o butadieno era produzido a partir do etanol obtido da madeira, até a descoberta e exploração das jazidas de petróleo

do Cáucaso. Com o barateamento e abundância de petróleo nos anos 50 e 60 a utilização de álcool como matéria prima para produção de butadieno foi abandonada em todo o mundo, inclusive no Brasil.

Nos anos 50 surgiu o catalisador de Ziegler-Natta que revolucionou a indústria de polímeros. A sua aplicação para o butadieno foi muito bem sucedida. Em 1956 produziu-se polibutadieno com conteúdo cis maior que 90% usando como catalisador uma mistura de tetracloreto de titânio e triálquilalumínio. Este processo entrou em produção comercial em 1960.

Polibutadieno produzido com um iniciador tipo alquilíftio foi introduzido em 1961 pela Firestone. O produto tem propriedades similares ao obtido com o catalisador de Ziegler-Natta, no entanto é um copolímero 1,4-cis-, 1,4-trans- e unidades 1,2-vinílicas (10 a 15%). A porcentagem de copolímero cis- e trans- pode ser variada em função de pequenas alterações na temperatura de polimerização. Este processo, adotado pela Companhia Pernambucana de Borracha Sintética - Coperbo desde 1965, é responsável pela produção de 98% de todo o polibutadieno comercializado no Brasil.

3. Introdução

O Sol irradia no espaço a cada segundo uma quantidade de energia equivalente a $3,82 \times 10^{26}$ Joule (1). Parte desta energia chega às camadas exteriores da atmosfera terrestre e está concentrada na faixa spectral do uv próximo, visível e iv (figura 3.1). A esta energia devemos a existência de vida na Terra. Na era geológica em que se encontra o nosso planeta a atmosfera filtra uma parte da radiação uv de modo que a luz que atinge a superfície da Terra está na região do uv acima de 300 nm, visível e iv (figura 3.2). Esta pequena faixa do uv é responsável pela degradação fotoquímica dos materiais sintéticos, pois nesta região espectral absorvem os compostos orgânicos insaturados conjugados e os carbonílicos.

Polímeros do tipo polidienos, onde está incluído o polibutadieno (PBD), são constituídos de cadeias de hidrocarbonetos com uma insaturação a cada quatro átomos de carbono. Este tipo de hidrocarbonetos possui ligações σ e π , e consequentemente as transições eletrônicas de menor energia que eles podem sofrer são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Em sistemas insaturados não conjugados estas transições ocorrem na faixa de energias muito abaixo dos 300 nm, como é o caso do PBD. No entanto, este polímero, como outros produzidos em escala industrial, possuem impurezas que absorvem luz na região do espectro solar. Estas podem funcionar como iniciadores dos processos de foto-oxidação degradativa de polímeros quando estes são expostos ao ambiente. A existência destes compostos como impurezas nos polímeros produzidos em escala industrial pode ser detectada por técnicas de espectroscopia de emissão ou espectrofotometria diferencial (2). Além disso, também são encontrados nestes materiais resíduos dos catali

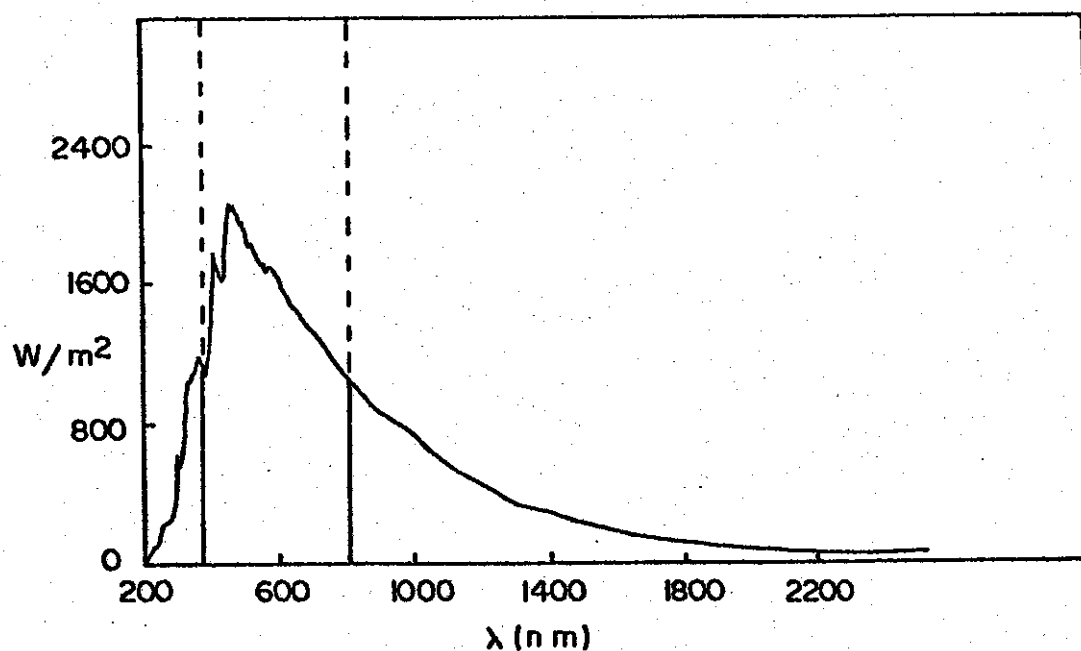


fig. 3.1 - Espectro da luz solar fora da atmosfera terrestre, mostrando as regiões do UV, visível e iv próximo

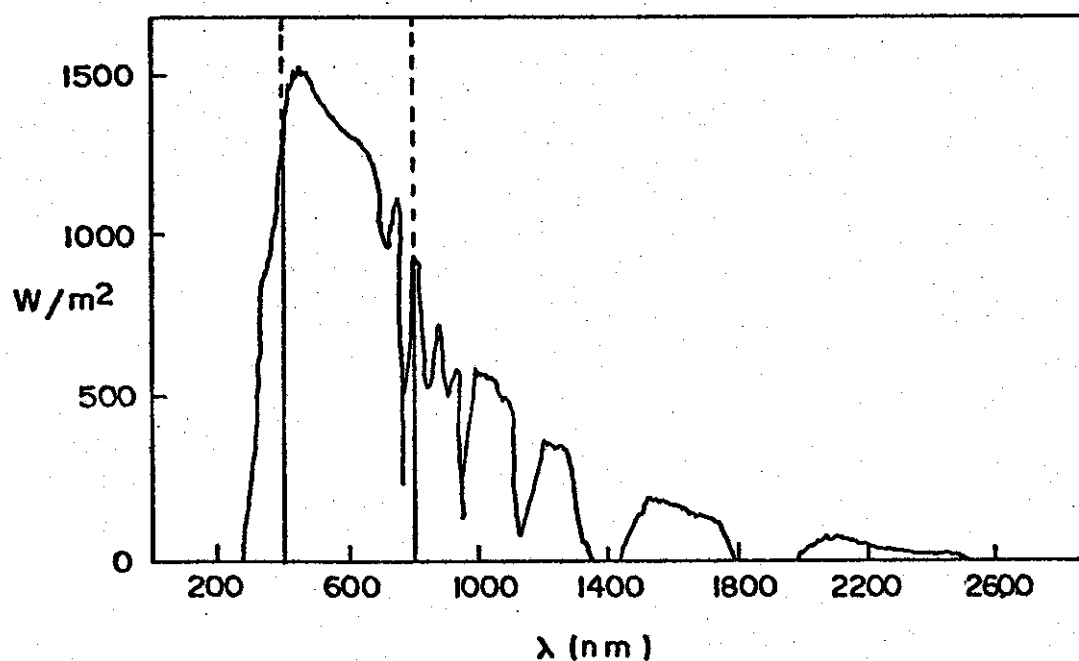


fig. 3.2 - Espectro da luz solar na superfície da Terra, mostrando a região do UV, visível e iv próximo

sadores metálicos usados na reação de polimerização. A eliminação destas impurezas em etapas de purificação tornaria o processo de fabricação economicamente inviável, sendo necessário introduzir anti-oxidantes nestes materiais. Historicamente a escolha do anti-oxidante obedecia a critérios puramente empíricos, somente durante a década de 60 surgiram os primeiros trabalhos de pesquisa sobre o mecanismo da oxidação térmica e/ou fotoquímica de polímeros. Estes trabalhos serão aqui revisados.

Nesta introdução procurou-se dar uma visão geral e crítica de todo o trabalho que já foi feito na área de foto-oxidação do polibutadieno. Alguns trabalhos que são propriedade industrial ou que foram publicados em periódicos de difícil obtenção foram omitidos, no entanto isto não compromete o aspecto geral da introdução.

Dividiu-se este capítulo em 5 seções: Introdução a fotoquímica, Foto-oxidação do PBD, Reações com oxigênio singlete, Mecanismos de foto-estabilização e foto-estabilizantes e O amortecimento do oxigênio singlete.

3.1. Introdução a Fotoquímica (3, 4 e 5)

A definição clássica de processo fotoquímico é: "aquela reação que ocorre somente sob a influência da luz". Como atualmente são conhecidos muitos processos fotoquímicos que ocorrem na ausência de luz, esta definição seria melhor expressa como: "aquelas reações que ocorrem com moléculas em estados eletronicamente excitados". Existem muitos tipos de reações que envolvem estados eletronicamente excitados em quase todos os campos da quí

mica. A importância destas reações em processos biológicos, como por exemplo na fotossíntese, é indiscutível. Por outro lado, pelo fato da superfície da Terra estar sofrendo ininterruptamente ciclos de irradiação e escuro a importância das reações fotoquímicas em materiais sintéticos expostos ao meio ambiente é muito grande.

Discutindo-se processos fotoquímicos deve-se levar em conta os processos físicos de absorção e de emissão de luz. Deve-se levar em consideração também que, "uma molécula no estado excitado representa uma nova entidade sob os pontos de vista de estereoquímica, cinética e termodinâmica de suas reações".

No caso de reações fotoquímicas se entende por luz a região do visível e o ultravioleta (700 a 200 nm ou 40 a 140 Kcal/mol). Para os objetivos da fotoquímica a luz é considerada como sendo constituída de fótons, cuja energia é dada por:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \text{equação 3.1}$$

onde h é a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-27}$ erg sec), ν é a frequência (sec^{-1}), λ é o comprimento de onda da luz monocromática ($\text{\AA}$, nm ou cm), c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/sec) e $\bar{\nu}$ é o número de onda (cm^{-1}). A quantidade de energia igual àquela produzida por 1 mol de fótons é chamada de Einstein. Por exemplo, para $\lambda = 300$ nm ou 3000 $\text{\AA}$:

$$E = \frac{2,86 \times 10^5}{3000} = 95,3 \text{ Kcal/mol} \quad \text{equação 3.2}$$

ou seja, 1 Einstein de fótons a 300 nm produz 95,3 Kcal/mol de energia.

A absorção de luz por moléculas ocorre somente se a di

ferença entre dois de seus níveis de energia for exatamente igual a energia do quantum de luz irradiada.

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

equação 3.3

Quando a superfície de um meio reacional é irradiada com luz de intensidade I_0 , parte da radiação é refletida (I_r), parte é absorvida (I_a) e parte é transmitida (I). E o valor $I/I_0 = T$ é a transmitância. A intensidade da radiação é dada pela Lei de Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon.l.C$$

equação 3.4

onde ϵ é o coeficiente de absorção (em cm^3/g ou l/g.cm) usado quando o peso molecular da substância irradiada não é conhecido l é a espessura da camada irradiada e C é a concentração (em g/cm^3 ou g/l).

Quatro regras importantes podem ser enumeradas, que se aplicam de um modo geral a processos fotoquímicos.

1. somente a luz absorvida por um sistema é efetiva para produzir uma reação fotoquímica.

2. cada fóton ou quantum absorvido ativa somente uma molécula na primeira etapa de excitação de uma sequência fotoquímica.

3. cada fóton ou quantum absorvido por uma molécula tem uma certa probabilidade de popular o seu estado excitado singleto de energia mais baixa, S_1 , ou o tripleto de energia mais baixa, T_1 .

4. o estado S_1 ou o T_1 são os pontos de partida para a maioria dos processos fotoquímicos.

Uma reação fotoquímica requer ativação por luz e a rela

ção quantitativa entre o número de moléculas que reagem ou são formadas e o número de fótons absorvidos por unidade de tempo é chamada de rendimento quântico (ϕ), e é definida como:

$$\phi = \frac{\text{Número de moléculas participando de um processo}}{\text{número de quanta absorvidos pelo sistema}} \quad \text{equação 3.5}$$

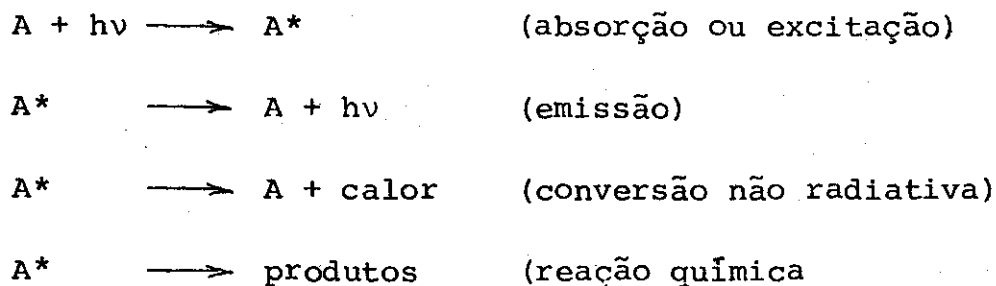
O número de moléculas reagindo ou formadas por unidade de tempo é medido por qualquer técnica analítica conveniente e o número de fótons absorvidos por unidade de tempo é medido por um actinômetro. Um actinômetro é um sistema químico ou físico capaz de "contar" fótons. Assim, se para cada fóton absorvido, uma molécula sofre um certo processo fotoquímico, então o rendimento quântico para este processo é um. Se outros processos competem com o processo que está sendo considerado, então o rendimento quântico será menor que um. Em reações em cadeia o rendimento quântico será muitas vezes maior que um.

O rendimento quântico primário de um processo fotoquímico pode ser diferente do rendimento quântico medido total. Por exemplo, se uma molécula sofre uma clivagem fotoquímica particular, à qual é revertida, o rendimento quântico primário vai ser alto para a dissociação mesmo se o rendimento quântico total medido para a reação for próximo de zero.

Considerando processos fotoquímicos temos que levar em conta que cada estado excitado da molécula tem uma energia definida, um tempo de vida e uma estrutura. Estas propriedades mudam quando se vai de um estado excitado para outro. Para entender um processo fotoquímico temos que considerar as energias, tempos de vida e estruturas dos estados eletrônicos excitados.

A energia de excitação que uma molécula A adquire quando absorve um fóton pode ser dissipada por um dos processos

abaixo (esquema 3.1):



esquema 3.1

Na figura 3.3 é mostrado um diagrama de energia com os tipos de processos mais importantes envolvendo estados eletrônicos excitados. Na figura são indicados; o estado fundamental S_0 , o estado singlete de energia mais baixa S_1 e o estado triplete de energia mais baixa T_1 . As linhas horizontais indicam a energia relativa do estado excitado no seu estado vibrônico mais baixo. Os processos radiativos são indicados por uma linha cheia reta e os não radiativos por uma linha ondulada.

Nos processos de emissão temos a fluorescência que é a emissão decorrente do decaimento do S_1 para o S_0 e a fosforescência que é a emissão decorrente do decaimento do T_1 para o S_0 . O tempo de vida da fosforescência varia de 0,001 a 10 segundos para as moléculas mais comumente encontradas.

Nos processos não radiativos ocorre a conversão de um estado excitado em outro sem emissão de radiação. Dois tipos importantes de processos não radiativos são:

1. conversão interna, que é a conversão intramolecular não radiativa entre dois estados eletrônicos diferentes de mesma multiplicidade de spin.

2. cruzamento intersistema, que é a conversão intramolecular não radiativa entre estados eletrônicos com diferente mul

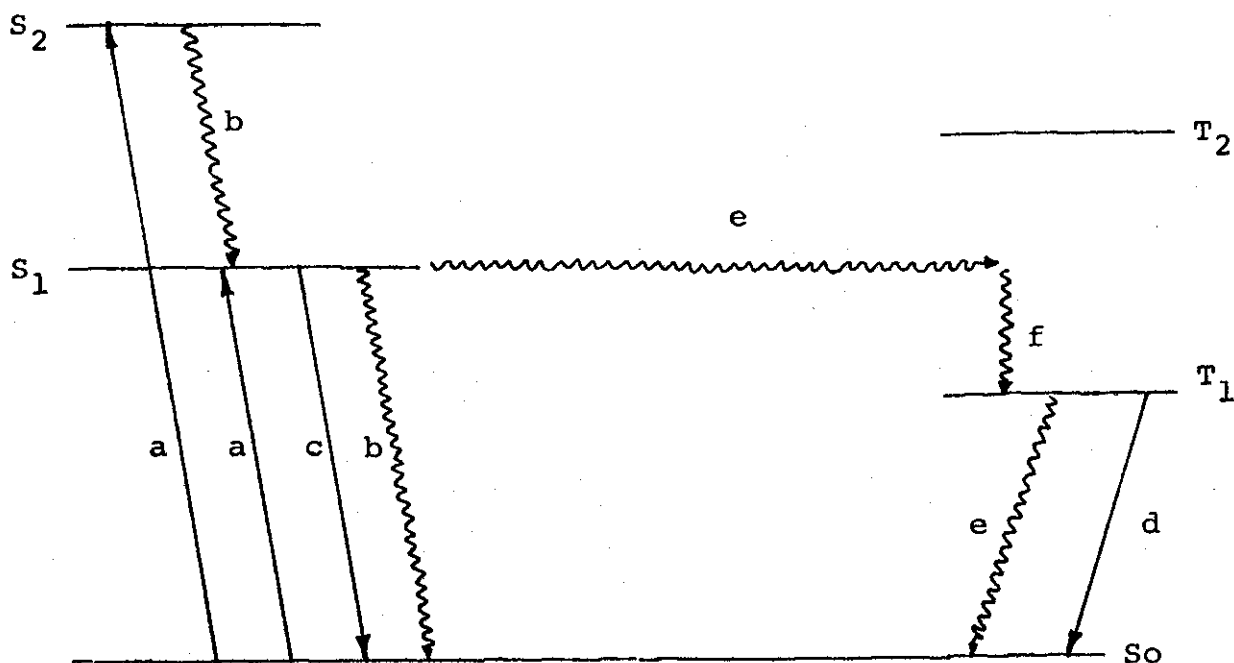
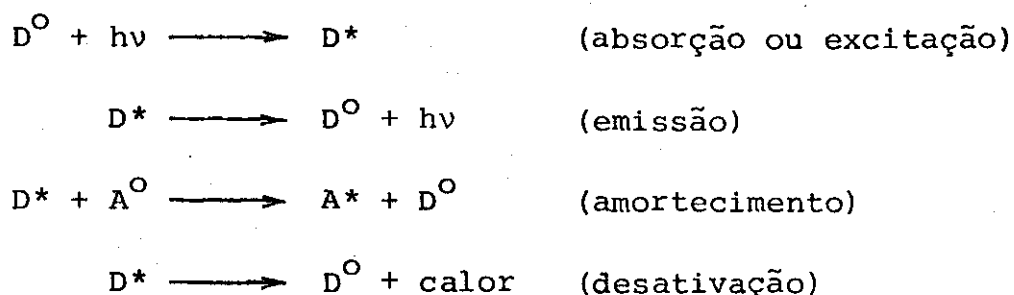


fig. 3.3 - diagrama de níveis de energia de um composto insaturado típico mostrando: a- excitação $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \rightarrow S_2$ b- conversão interna $S_2 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$, c-fluorescência, d- fosforescência, e- cruzamento intersistema e f- cascata vibracional.

tiplicidade de spin (singleto-triplete ou triplete-singlete, $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ou $T_1 \rightsquigarrow S_0$).

Considerando processos fotoquímicos bimoleculares temos que considerar a transferência de energia de uma molécula excitada para outra no estado fundamental, ou seja o amortecimento ("quenching") de estados excitados. Este amortecimento em um sentido amplo é qualquer desativação que resulte de uma interação de moléculas no estado excitado com um componente de um sistema. Como exemplo específico podemos considerar o amortecimento de emissão de um doador excitado D^* para um aceitador A (esquema 3.2).



Esquema 3.2

Neste caso a energia do estado excitado A^* deve ser menor que D^* e a transferência de energia para A° ocorre dentro de um tempo t , no qual D^* permanece no estado excitado. Dois mecanismos de transferência de energia eletrônica são sugeridos, baseados em considerações teóricas e empíricas:

1. transferência colisional, quando duas moléculas se aproximam a uma distância equivalente à soma dos seus raios moleculares.

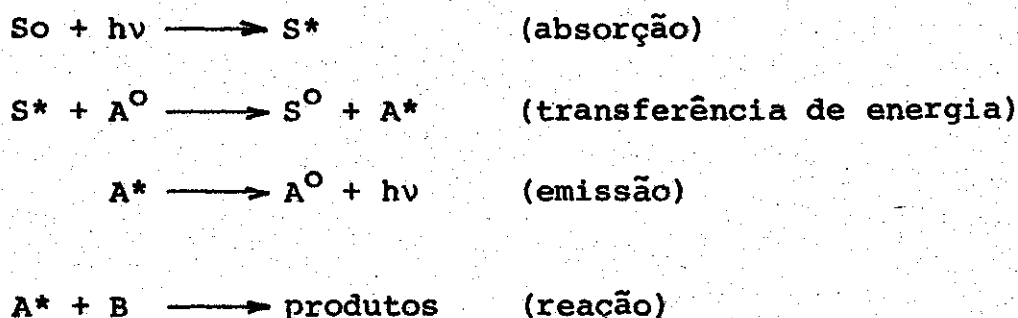
2. transferência a longa distância que ocorre entre moléculas separadas por uma distância maior que o seu diâmetro de colisão.

A transferência de energia pode ser determinada por meios físicos ou químicos, excita-se o doador D com radiação de um comprimento de onda que não seja absorvida por A e obtém-se evidências físicas para a formação de A^* . A evidência física pode ser o espectro de emissão de A^* . Evidências químicas podem ser reações fotoquímicas específicas de A^* .

No caso de desativação chamou-se o processo de "amortecimento", o inverso, ou seja a "sensibilização", ocorre pelos mesmos mecanismos pois o amortecimento de D^* sensibiliza A , formando A^* . Neste caso é importante distinguir entre uma reação fotosensibilizada e uma foto-iniciada. Um fotosensibilizador é uma molécula que quando excitada em um determinado comprimento

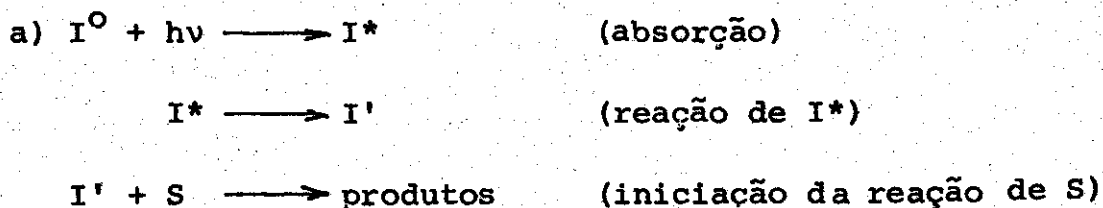
de onda transfere energia para um aceitador A excitando-o, ou melhor transfere energia para um estado excitado de A. O aceitador excitado, A*, pode então reagir ou emitir luz (esquema 3.3). O foto-iniciador I quando irradiado reage no estado excitado dando um produto I' que inicia a reação do substrato S (esquema 3.4), ou o iniciador no estado excitado I* reage com o substrato S iniciando a reação (esquema 3.5).

fotosensibilização:

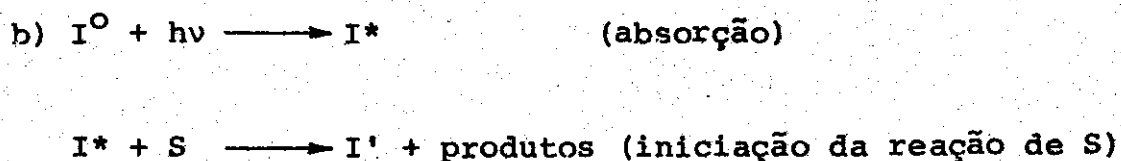


esquema 3.3

foto-iniciação:



esquema 3.4



esquema 3.5

3.2. Foto-oxidação do polibutadieno e foto-estabilizantes

3.2.1. Foto-oxidação do polibutadieno

A foto-oxidação de elastômeros, sob irradiação com luz tem sido motivo de muitos estudos paralelos aos da oxidação térmica. Do ponto de vista prático os efeitos da parte do UV do espectro solar é que são interessantes de serem estudados. Esta faixa do espectro inclui comprimentos de onda de 300 a 400 nm, que é a região de absorção de carbonilas e de compostos insaturados conjugados. Hidrocarbonetos insaturados não conjugados absorvem luz normalmente na região de comprimentos de onda abaixo de 300 nm. Polibutadieno tem um máximo de absorção em 220 nm e a absorção acima de 300 nm é muito fraca. No entanto, é muito que se sabe que a exposição deste polímero à luz solar provoca a sua degradação oxidativa.

A importância dos efeitos da luz sobre borrachas foi relatada na literatura científica pela primeira vez em 1917. Este relato indica a influência da luz UV no processo de degradação e oxidação da borracha natural (6). Soluções a 1% de borracha natural em xileno ou benzeno foram expostas à luz UV de uma lâmpada de quartzo. De acordo com este relato a degradação ocorre com uma "velocidade extraordinária" na presença de ar ou CO_2 .

Nos anos subsequentes ao trabalho de Staundiger, que elucidou a estrutura do poli-estireno e criou as bases para a química de polímeros, surgiram na literatura científica vários trabalhos sobre a reatividade da borracha natural. O processo de oxidação por ação da luz foi estudado sistematicamente pela primeira vez por Morgan e Naunton, em 1938, quando mediram a velocidade de absorção de oxigênio em borracha vulcanizada (7). Es

tes autores mostraram que a velocidade de absorção de oxigênio, da borracha vulcanizada, no escuro, com e sem a adição de dime toxidifenilamina como anti-oxidante, obedecia a equação de Arrhenius até 80°C. Se as amostras eram expostas à luz imediatamente antes de começar as medidas, observava-se uma velocidade de absorção de oxigênio crescente, que persistia no escuro. No entanto, não foi possível formular um mecanismo plausível para este comportamento.

Baseados nestes resultados, Horrobin, New e Taylor em 1945, montaram um equipamento para medir a absorção de oxigênio de um filme de polímero uniformemente iluminado com luz de intensidade e comprimento de onda conhecidos (8). As medidas do consumo de oxigênio foram feitas em função do grau de vulcanização, da concentração de N-fenil-alfa ou beta-naftilamina (usados como anti-oxidantes) e da intensidade da luz. Neste trabalho fi xou-se o filme de borracha em uma janela de vidro ótico que por sua vez estava em contato com um banho termostatizado. Neste caso o tempo de oxidação do filme deve ter sido muito reduzido pois havia absorção de oxigênio somente em uma face do filme, à qual era a face oposta ao feixe incidente de luz, isto é, a medida que o oxigênio fosse consumido na face irradiada, mais oxigênio teria que se difundir através de toda a espessura do filme para continuar a reação. Como a difusão de gases em polímeros é inversamente proporcional ao grau de reticulação e como as borrachas de um modo geral reticulam com a irradiação, o resultado desta experiência foi influenciado por muitas variáveis. Os autores afirmam que a oxidação em cadeia se inicia após o final do período de indução com a decomposição de todo o hidrope róxido formado.

Um ano mais tarde, L. Bateman estudou a irradiação com

luz UV em vácuo, de borracha purificada (9). Observou que esta se torna rapidamente insolúvel e libera uma mistura gasosa à qual consiste principalmente de hidrogênio, quando a temperatura de irradiação é menor que 150°C . Neste trabalho o autor não especifica qual o tipo de borracha que usou (se refere somente a "rubber hydrocarbon"). A partir da sua observação de que, a amostra libera isopreno quando aquecida sob vácuo, pode-se concluir que o autor usou borracha natural, ou seja, cis-poli-isopreno. Apesar disso, o trabalho é bastante acurado e mostra que o rendimento quântico de produção de gás é $4,0 \times 10^{-4}$. Do nosso conhecimento, não há nenhum outro trabalho fotoquímico quantitativo feito com polibutadieno ou cis-poli-isopreno até o presente. A análise indicou ser hidrogênio o gás liberado durante a fotólise com luz de comprimento de onda entre 250 e 400 nm. O autor observou também um aumento no rendimento quântico em função da diminuição do comprimento de onda. Estas fotólises foram feitas sob vácuo, portanto o que se observou foram reações de reticulação e ciclização, evidenciadas pela diminuição de solubilidade e resiliência observadas pelo autor. Bateman conclui que, as ligações C-H alfa metilênicas devem ser os pontos de ruptura principais e que praticamente toda a energia absorvida deve ser transferida às ligações que se dissociam, pois a velocidade da reação triplica em 365 nm. No entanto, sabe-se que hidrocarbonetos acíclicos insaturados não absorvem luz nesta região e o próprio Bateman afirma no final do seu trabalho que o pequeno número de rompimentos de cadeia que ocorre na borracha implica que substâncias mais foto-ativas (por exemplo cetonas) estão presentes. Estas têm o papel principal no processo fotoquímico, funcionam como foto-iniciadores. Na prática este é quase sempre o caso, isto é, mesmo depois de exaustivas etapas

de purificação alguma impureza contendo grupos carbonílicos se torna responsável pela aceleração da reação a 365 nm.

É interessante notar que nestes primeiros trabalhos já havia a preocupação de se usar um anti-oxidante, apesar do mecanismo e dos produtos da oxidação não serem conhecidos ainda.

O primeiro relato de estudos sobre a oxidação do polibutadieno foi feito em 1948 por um grupo de cientistas russos (10). Neste trabalho a borracha foi estudada como um filme de 45-50 microns de espessura oxidado ao ar a 142°C, durante 5, 10, 20, 30, 40 e 60 minutos. De acordo com os autores, a borracha de butadieno polimerizada com Na (PBD-Na) mostra no espectro i.v. bandas a 2990 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$), 1640 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$), 1450 cm^{-1} (atribuída a deformação do grupo metilênico), 930 e 910 cm^{-1} (atribuídas a deformação do grupo $=\text{CH-CH}_2-$). Após a oxidação aparecem bandas referentes aos grupos OH e CO e também ao grupamento $-\text{C-O-C}-$. De acordo com este trabalho, o oxigênio reage com as ligações duplas do polímero e a mudança das propriedades físicas do PBD-Na está relacionada ao aparecimento destes novos grupos.

No caso da degradação fotoquímica do PBD os primeiros relatos são relativamente recentes. Em 1965 um cientista chinês relatou a oxidação do PBD induzida por luz (11). Comparou dois tipos de PBD produzidos com dois diferentes catalisadores ($\text{TiI}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ e $\text{CoCl}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$). A irradiação com luz UV em vácuo ou ar à temperatura ambiente produziu novas absorções no espectro i.v.: a 1100-1250 cm^{-1} (R'OR , R'COOR), 1720 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) e 3400 cm^{-1} (νOH). No espectro de absorção no UV observou a presença de uma estrutura correspondendo a dienos de baixo peso molecular (240 nm) para o PBD(Ti), enquanto que no PBD(Co) observou absorções referentes à ligações carbonílicas (280 nm) somente antes da irradiação. De acordo com o autor o grau de isome

rização provocado pela irradiação depende da fotosensibilidade do catalisador. Sugere que PBD(Ti) produz uma estrutura dienica conjugada enquanto que o PBD(Co) produz reticulação entre os grupos C=O depois da irradiação. Este trabalho é importante porque chama a atenção para a existência de resíduos de catalisador no polímero e para os seus efeitos na degradação fotoquímica.

Na mesma época um grupo de japoneses relatou alguns resultados sobre a oxidação térmica e fotoquímica de cis-PBD não vulcanizado (12). De acordo com este trabalho, tanto na fotólise quanto na termólise ocorre o aparecimento de absorções referentes aos grupos C=O e OOH no espectro i.v. Observou também isomerização cis-trans durante a degradação térmica(100°C) e fotoquímica ($\lambda = 254$ nm). Medidas de viscosidade e da fração solúvel mostraram que o processo de reticulação predomina sobre o rompimento de cadeias, tanto na degradação térmica como na fotoquímica.

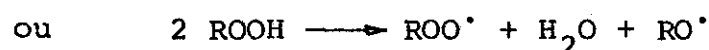
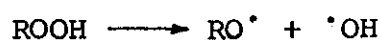
Um estudo bastante detalhado da foto-oxidação do PBD foi feito em 1972 por Morand. Ela discute a possibilidade de se atribuir a foto-oxidação do PBD à existência de cromóforos que são capazes de absorver luz acima de 300 nm, tais como: hidroperóxidos, carbonilas, algumas sequências de ligações duplas conjugadas e grupos etilênicos isolados de unidades monoméricas(13). Os hidroperóxidos e carbonilas são provenientes do processo de polimerização e absorvem luz na região do UV solar. Em sequências de ligações duplas conjugadas os elétrons π podem ser excitados ao primeiro estado singlete excitado que pode decair formando radicais livres no elastômero. Estes radicais reagiriam então com o oxigênio molecular. Por outro lado, a autora afirma que ligações duplas isoladas poderiam atingir o primeiro esta

tado tripleto excitado, decaindo sob a forma de radicais livres. Para que isso ocorresse deveria haver primeiro excitação para o primeiro estado singleto excitado e depois cruzamento intersistema para o primeiro estado tripleto. No entanto, a energia do primeiro estado singleto excitado de duplas isoladas é usualmente muito alta para ser atingido com luz de comprimento de onda acima de 300 nm. O mais provável seria admitir a presença de um foto-sensibilizador que transferiria energia do seu estado tripleto para o tripleto do polímero. Morand conclui também que, após a iniciação fotofísica a foto-oxidação de elastômeros continua da mesma maneira que a termo-oxidação.

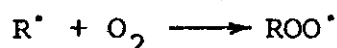
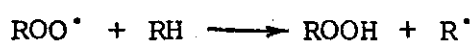
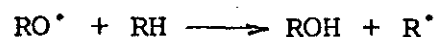
Poucos anos depois os produtos da oxidação térmica e fotoquímica do PBD foram estudados por Phillips e colaboradores usando várias técnicas analíticas, tais como: espectro i.v., u.v., de emissão e GLC (14, 16-19). Estes autores baseiam seus estudos na existência de cromóforos no polímero que seriam resultantes do seu processamento. Esta hipótese é levantada devido ao fato de que, é mínima a absorção de luz pelo polímero em comprimentos de onda acima de 300 nm. Em um primeiro trabalho assumiram a existência de hidroperóxidos, que seriam resultantes do tratamento térmico a que o polímero é submetido no processo industrial, tal como a secagem. Outra hipótese levantada pelos autores é que, o mecanismo da degradação fotoquímica e térmica é o mesmo. Após a irradiação com luz de comprimento de onda superior a 300 nm observaram o aparecimento de três bandas no espectro i.v. do PBD oxidado: 1730, 2720 e 3450 cm^{-1} . Estas foram atribuídas a: estiramento C=O de carbonila, estiramento C-H de aldeído e estiramento O-H de álcool, respectivamente. Irradiando o PBD oxidado sob vácuo estes autores não observaram a diminuição da intensidade da banda em 3450 cm^{-1} , indicando que

esta não deveria ser atribuída a hidroperóxido. Observaram também uma diminuição das insaturações em função do tempo de fotólise ou termólise. É interessante notar que, o polímero se mostrou não luminescente antes da degradação oxidativa e fosforescente após a foto-oxidação. O espectro de fosforescência fornece evidências para a presença de aldeídos e carbonilas α,β -insaturadas. A não existência de luminescência antes da oxidação é uma evidência que contradiz a hipótese da presença de cromóforos no polímero antes da oxidação. Os autores sugerem o seguinte mecanismo (esquema 3.6)

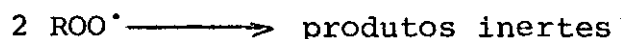
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



esquema 3.6

A hipótese de que grupos hidroperóxidos seriam responsáveis pela iniciação é discutível se levarmos em conta a baixa energia da ligação RO-OH (40 Kcal/mol(15)). Neste caso não seria necessário irradiar ou aquecer o polímero acima da temperatura ambiente para que o processo se iniciasse.

Os mesmos autores estudaram com mais detalhes o espectro de emissão do PBD oxidado, juntamente com 26 aditivos (16). Analisando a fosforescência destes compostos determinaram a energia do estado tripleto de carbonilas no PBD oxidado e nos aditivos de modo a poder prever quais seriam os melhores supressores do tripleto do PBD oxidado. No entanto, seus resultados indicam que a maioria dos aditivos que estabilizam o PBD têm a energia do primeiro estado excitado tripleto (Et) muito alta, acima de 23.500 cm^{-1} . Os que têm Et abaixo da Et do PBD oxidado (22.700 cm^{-1}), que seriam potencialmente bons aceitadores de energia do tripleto do PBD, não são os estabilizadores mais eficientes contra a oxidação do PBD. Deste modo, ao contrário do que Phillips e cols. afirmam (17), parece bastante claro que a estabilização do PBD não está relacionada ao amortecimento dos estados excitados tripleto das carbonilas α,β -insaturadas formadas na cadeia auto-oxidativa, ou seja, o mecanismo de estabilização não está relacionado à Et do estabilizador.

Em 1979, Phillips e col. re-estudaram o espectro de emissão do PBD e afirmam que o produto submetido a condições de processamento térmico tipicamente usadas na indústria exibe uma emissão característica de carbonilas α,β -insaturadas (17). Neste trabalho os hidroperóxidos são relegados ao segundo plano com o argumento que enonas têm um coeficiente de extinção muito mais alto e que seu espectro de absorção se estende mais às regiões de baixa energia do espectro solar. Baseados nisso os autores estudaram a eficiência do ciclooctadieno como amortecedor da fosforescência de enonas cíclicas e de PBD em soluções congeladas a 77 K. Os resultados indicaram que o ciclo-octadieno é um amortecedor eficiente para o estado tripleto do PBD oxidado e das enonas cíclicas usadas. No entanto, os próprios autores

afirmam que a utilidade destes resultados é limitada pois a eficiência da estabilização só poderia ser observada se testada em condições ambientais. Como o ciclo-octadieno é um composto muito volátil e de odor desagradável e penetrante, seria muito pouco recomendável usá-lo em escala industrial ou mesmo executar testes em escala de laboratório à temperatura ambiente. Em um outro trabalho nesta mesma linha de pesquisas estes mesmos autores testaram nitróxidos como amortecedores para o estado tripleto do PBD oxidado e de enonas cíclicas, com resultados semelhantes aos obtidos com o ciclo-octadieno (19).

Além dos produtos e reações já mencionados, durante a oxidação térmica ou fotoquímica do PBD ocorrem outras reações; a reticulação e o rompimento das cadeias. Com a reticulação o polímero se torna menos solúvel nos solventes usuais e o grau de reticulação pode ser determinado pela medida da fração de material insolúvel usando a equação de Charlesby (20):

$$s + \sqrt{s} = p_0/q_0 + |1/(q_0 \cdot u \cdot t)| \quad \text{equação 3.6.}$$

onde:

s = fração solúvel

p_0 = grau de rompimento de cadeias

q_0 = grau de reticulação

u = peso molecular

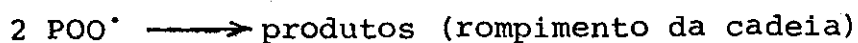
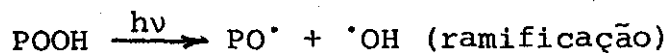
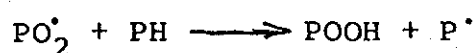
t = tempo de irradiação ou de aquecimento

Através da relação p_0/q_0 pode-se inferir a importância relativa dos dois processos. No caso do PBD puro é mencionado em vários artigos que a foto-oxidação leva à reticulação, no entanto, medidas quantitativas só foram feitas para o copolímero bloqueado de estireno/butadieno (SBR) (21 e 22). Irradiou-se um

filme de SBR e extraiu-se a fração solúvel com tolueno, medindo gravimetricamente esta fração após a evaporação do solvente. Os resultados indicaram que, no caso do SBR a relação p_o/q_o diminui com o tempo de irradiação indicando um substancial aumento da fração insolúvel, isto é, da reticulação. É interessante notar que o patamar da curva fração insolúvel x tempo de irradiação é atingido com metade do tempo para o SBR em comparação com o copolímero análogo de isopreno. Com este tempo de irradiação, necessário para atingir o patamar da curva, os valores obtidos para dois tipos de formulações de SBR são $p_o/q_o = 0,30$ e $0,22$, sendo que o de valor menor contém mais butadieno. Com relação ao tempo de irradiação os valores relatados são completamente sem significado quantitativo pois os autores não mediram a intensidade da luz que atinge a superfície do filme e nem a absorvância do filme, isto é, não foi calculado o rendimento quântico das reações. Além disso, não é especificada a faixa de comprimentos de onda usada nas irradiações. Uma conclusão importante deste trabalho é que o processo de reticulação predomina sobre o rompimento de cadeias em um copolímero bloqueado de butadieno. Como neste copolímero a parte da cadeia mais reativa é o bloco de polibutadieno, estes resultados podem, com uma certa aproximação, ser utilizados para o homo-polímero de butadieno.

Um estudo cinético da foto-oxidação sensibilizada e não sensibilizada do PBD foi feito com o objetivo de obter informações sobre a cinética do rompimento de cadeias e o tipo de produtos (23). Neste trabalho os autores se referem a produtos de ramificação ("branching") como sendo os hidroperóxidos formados na etapa intermediária do processo de oxidação. O mecanismo sugerido (ver esquema 3.7) não explica a formação de carbonilas e também não indica qual seria a provável causa da formação do radi

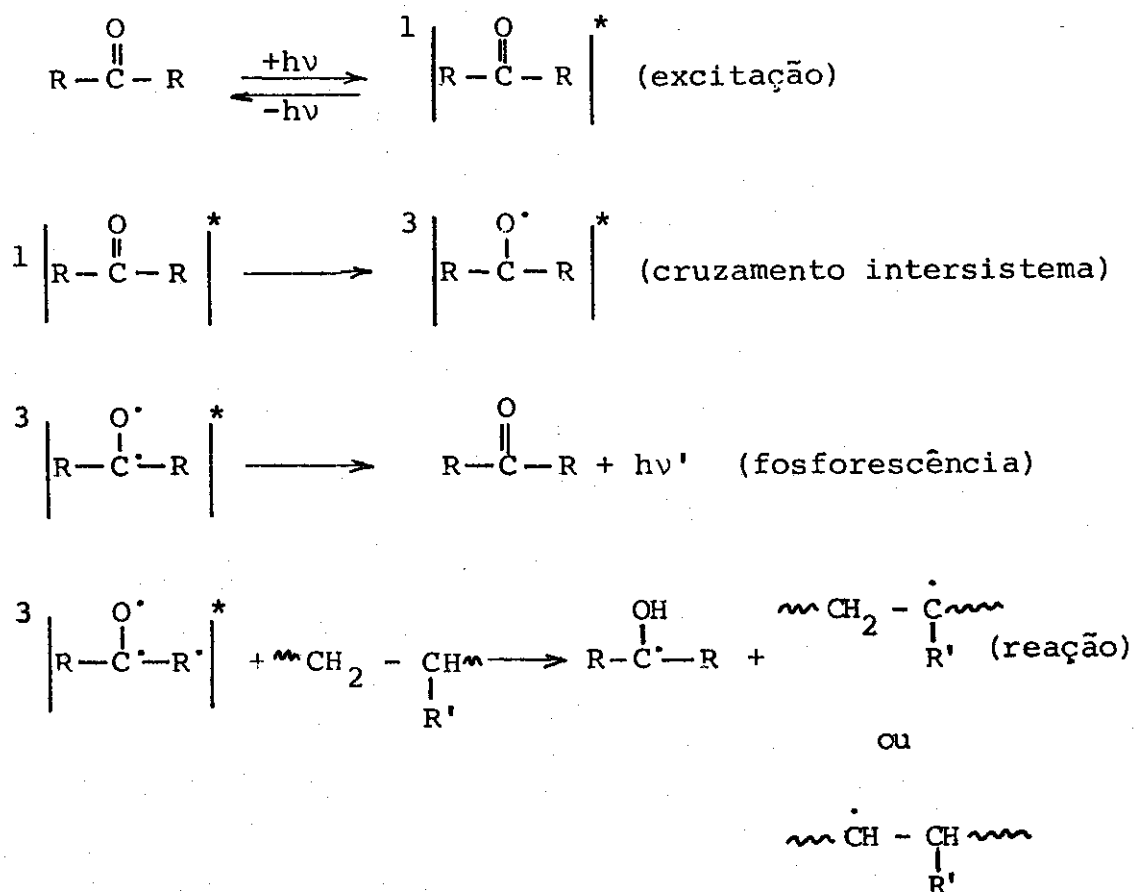
cal livre $P^{\bullet}$ que inicia o processo oxidativo auto-catalítico.



esquema 3.7

No caso deste mecanismo, o efeito da luz seria somente de romper a ligação PO-OH do hidroperóxido. Como os autores irradiam o polímero na presença de compostos que são foto-iniciadores de reações de radicais livres pode-se deduzir que este é o mecanismo de iniciação sugerido. Neste trabalho os autores se referem à benzofenona como sendo um fotosensibilizador, no entanto, de acordo com a definição de fotosensibilizador e de foto-iniciador dada na seção 3.1 o seu mecanismo de ação é de um foto-iniciador. A benzofenona tem um estado tripleto (n, π^*) de baixa energia (69 Kcal/mol) e a sua reação de abstração de hidrogênio no estado excitado é bem conhecida (24). Além disso, a sua participação em reações de degradação foto-iniciada de polímeros também é bastante conhecida (25), (esquema 3.8).

Uma conclusão importante do trabalho de cinética citado é que "o grau de oxidação do PBD é determinado não somente pela dose de radiação, mas também pela intensidade da luz e quanto menor for a intensidade da luz maior será o grau de oxidação para uma mesma dose". Isto significa que o passo determinante da cinética da oxidação do PBD não é a iniciação e sim alguma etapa intermediária que independe da luz.



R = C₆H₅

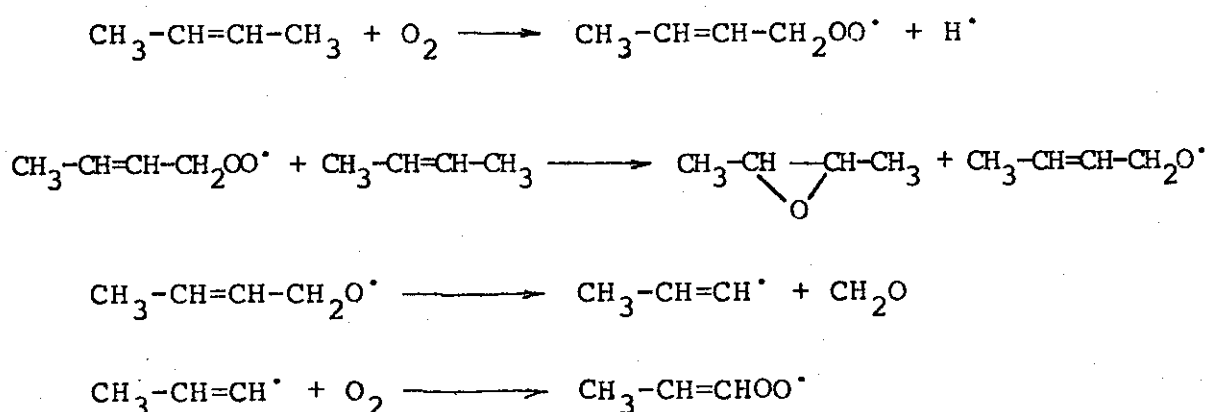
R' = alquil, aril ou cloro

esquema 3.8

Um estudo detalhado de RMN de ¹³C do cis- PBD oxidado termicamente foi feito por Golub e Gemmer em 1978 (26). O PBD foi oxidado sob a forma de filme a temperaturas entre 90 e 180°C. O espectro de RMN da parte insolúvel em clorofórmio do PBD oxidado medido como um gel inchado em C₆D₅Br mostra, com muito boa resolução, dois sinais em 58 e 56 ppm, atribuídos pelos autores a cis- e trans- epóxidos, respectivamente. Esta atribuição é feita por comparação com o espectro de amostras de cis- e trans- PBD parcialmente epoxidados. O espectro da fração solúvel obtido nas mesmas condições apresenta adicionalmente sinais de ressonância largos nas regiões de 65-77 ppm e 75-78 ppm atribuídos a álcoois e peróxidos, respectivamente. A presença de carboni

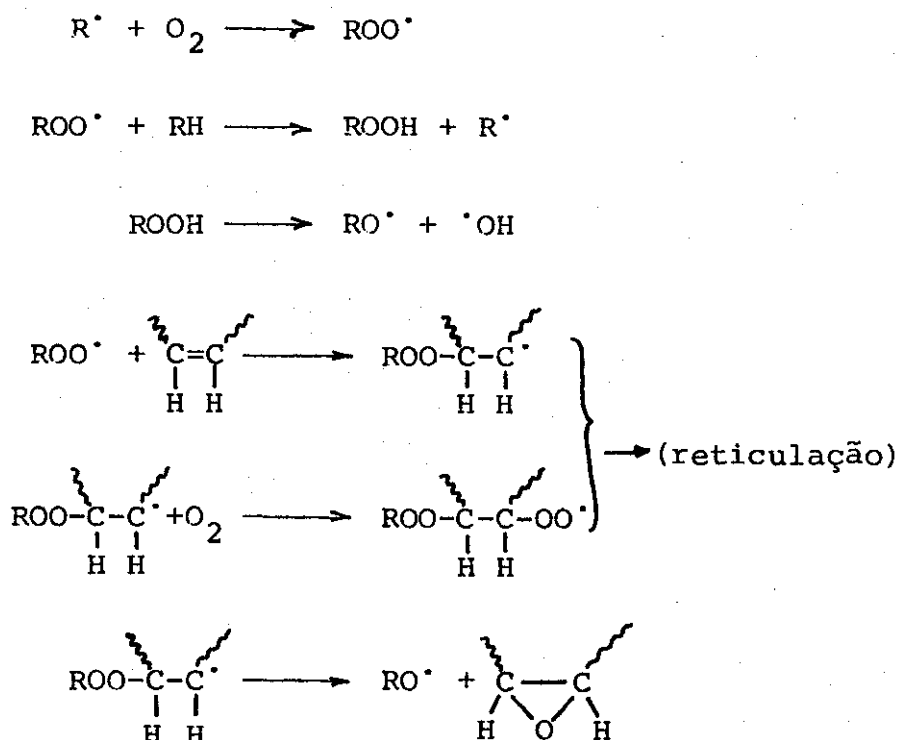
las foi evidenciada pela absorção em 1720 cm^{-1} no espectro i.v.. Uma análise quantitativa do espectro ^{13}C -RMN do extrato solúvel usando a área dos sinais a 56 e 58 ppm em relação à área dos sinais de carbono saturado (região de 25 a 33 ppm), fazendo as correções necessárias, indicou que os epóxidos devem constituir de 30 a 50% do produto total (27).

A molécula modelo que mais se aproxima da unidade repetitiva do PBD é o 2-buteno e a formação de epóxidos na oxidação térmica deste composto em condições drásticas (200 psi de pressão de O_2) foi observada com uma conversão de 18,4% e um rendimento absoluto de 8,8% (28). O mecanismo sugerido neste caso envolve o ataque do oxigênio ao carbono terminal e a reação do radical peroxílico formado com uma segunda molécula de 2-buteno formando o epóxido. O radical hidroxílico resultante se dissocia formando um aldeído e um outro radical que reage com O_2 , regenerando o radical peroxílico que entra de novo no ciclo. Ver esquema 3.9.



esquema 3.9

Baseados nesse mecanismo Golub e Gemmer (26) sugerem o seguinte mecanismo para a formação de epóxidos na oxidação térmica do PBD (esquema 3.10).



esquema 3.10

É interessante notar que os autores sugerem uma reticulação formando pontes R-O-O-R, o que produziria um produto bastante instável ou mesmo explosivo (29). Além disso, não é sugerido qualquer caminho para a desativação ou reação do radical alcóxílico. Por outro lado, a origem da etapa de iniciação, ou seja, a formação do radical $R^{\bullet}$, não é discutida. É importante ressaltar que nenhuma menção havia sido feita até então na literatura sobre a formação de epóxidos na oxidação térmica do PBD. Com relação à foto-oxidação também não há nenhuma referência a isto na bibliografia consultada.

Em resumo, observa-se que nos trabalhos relatados ficou evidenciada a formação de álcoois e carbonilas durante a foto-oxidação do PBD. Existe alguma controvérsia com relação à formação ou não de hidroperóxidos e há um trabalho que indica a formação de epóxidos durante a oxidação térmica. Por outro lado, a maioria dos autores não se preocupa com a etapa de

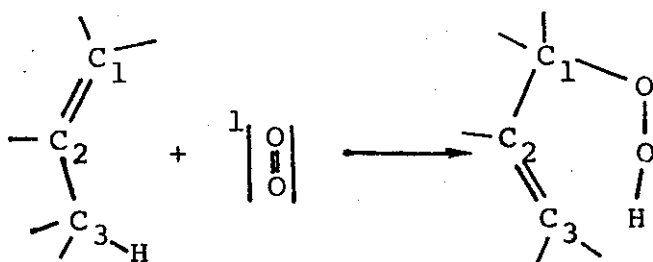
iniciação do processo auto-oxidativo. Persistem algumas dúvidas, por exemplo: o processo fotoquímico ocorre na etapa de iniciação, produzindo o radical livre que reagirá com o oxigênio formando o radical peroxi, ou na etapa de propagação, rompendo a ligação RO-OH do hidroperóxido formado termicamente? O fato é que a degradação do PBD é muito mais lenta no escuro que sob exposição à luz solar, além disso uma amostra exposta à luz solar por um período curto de tempo se oxida no escuro mais rapidamente que uma amostra mantida no escuro durante todo o tempo, mantendo-se a temperatura constante.

A maioria dos polímeros usuais (poli-etileno, cloreto de polivinila, poli-estireno e polibutadieno) deveriam ser perfeitamente estáveis quando expostos à luz solar ($\lambda > 300$ nm). No entanto, isso não ocorre, e é geralmente admitido que defeitos estruturais ou impurezas são responsáveis pela iniciação da foto-oxidação. Estas impurezas são, muito provavelmente, produtos da oxidação térmica formados durante o processamento do polímero na presença de oxigênio. Geralmente cetonas e hidroperóxidos são detectados em pequenas quantidades em polímeros produzidos em escala industrial. Cetonas podem ser fotoclivadas pela reação Norrish tipo II produzindo radicais livres, no entanto o rendimento quântico para cetonas alifáticas em solução é muito baixo (da ordem de 10^{-3}) e no estado sólido deve ser ainda mais baixo devido à maior probabilidade de recombinação dos radicais. Em contraste com cetonas alifáticas, as cetonas aromáticas constituem eficientes iniciadores para a foto-oxidação de polímeros. De acordo com G. Geuskens, hidroperóxidos são produzidos depois da reação com oxigênio, qualquer que seja o mecanismo inicial de formação de radicais (30).

3.2.2. Reações com oxigênio singlete

Durante o século 19 já se suspeitava que o oxigênio era uma molécula única na natureza e, foi Faraday quem descobriu o seu caráter paramagnético. Muliken, em 1928 (31), interpretou este resultado como sendo devido à existência de dois elétrons com spins paralelos na camada eletrônica mais externa da molécula. O estado fundamental do oxigênio foi classificado como sendo um triplete ($^3\Sigma_g^-$). Os dois primeiros estados excitados do oxigênio foram descobertos por Childe e Mecke (32) ($^1\Sigma_g^+$, 37,5 Kcal/mol) e por Herzberg ($^1\Delta_g$, 22,5 Kcal/mol) (33). Estes estados excitados de baixa energia são responsáveis por muitas das reações atribuídas ao oxigênio e podem ser populados utilizando-se corantes comuns como sensibilizadores ou por irradiação com micro-ondas.

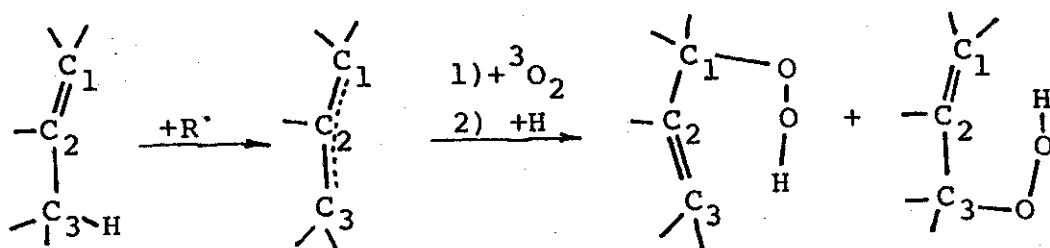
A reação do oxigênio singlete no estado $^1\Delta_g$ (aqui representado simplesmente por 1O_2) com olefinas alquil substituídas, resultando na formação de hidroperóxidos, foi descoberta por Schenck em 1943, e é reconhecida como "reação de Schenck" (34) (esquema 3.11). Os hidroperóxidos alílicos formados são facilmente transformados em álcoois alílicos e em compostos carbonílicos α,β -insaturados.



esquema 3.11

O deslocamento da ligação dupla distingue esta reação do processo normal de auto-oxidação de olefinas. Este se inicia pela de

sidrogenação, da olefina, com uma subsequente adição de oxigênio no estado fundamental triplete ao radical alílico. Forma-se uma mistura de hidroperóxidos a ligação dupla deslocada ou não, esquema 3.12.

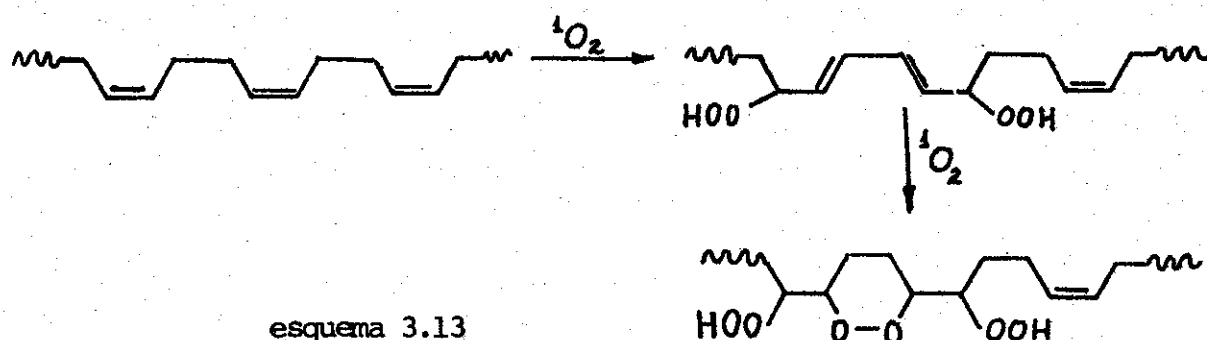


esquema 3.12

A reação de ¹O₂ com olefinas foi exaustivamente estudada em solução e é discutida na ref. 4. Devido à presença de insaturações na unidade repetitiva do polibutadieno muitos autores resolveram estender este estudo ao polímero.

Kaplan e Kelleher em 1970 estudaram a formação de hidroperóxidos em PBD reagido com ¹O₂ (35). Neste trabalho o ¹O₂ gerado por micro-ondas foi passado sobre um filme de PBD e a formação superficial de hidroperóxidos foi observada no espectro i.v. de reflectância através do aparecimento de uma absorção em 3400 cm⁻¹. Além disso, a presença de hidroperóxidos foi evidenciada pela liberação de iodo na reação de uma solução saturada de iodeto de potássio em acetona com o produto da reação do ¹O₂ com o PBD. A reação do PBD em solução com ¹O₂ gerado "in situ" também foi estudada por estes autores (36 e 37). A geração de ¹O₂ foi feita através do aduto ozônio-trifenil fosfito, de modo a eliminar outras reações que pudessem ocorrer pelo efeito da radiação. Além disso, o controle da temperatura da solução permitiria minimizar os processos térmicos. A única mudança observada no espectro de i.v. do PBD tratado com ¹O₂ foi o aparecimen

to de uma banda forte e larga em 3330 cm^{-1} que foi atribuída a hidroperóxido com base no teste de iodo. Bandas referentes ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de carbonilas s $\tilde{\text{o}}$ foram observadas quando os filmes reagidos com $^1\text{O}_2$ foram aquecidos a 140°C . Os autores observaram também que o tratamento com $^1\text{O}_2$ provocou a formação de gel e sugerem a formação de reticulação através de pontes de peróxido. Sugeriram um mecanismo no qual a formação de hidroperóxidos alílicos com o deslocamento das ligações duplas levaria à formação de duplas conjugadas e o consequente aparecimento de peróxidos cíclicos, esquema 3.13. No entanto, os autores não fornecem evidências concretas para a formação dos peróxidos cíclicos.

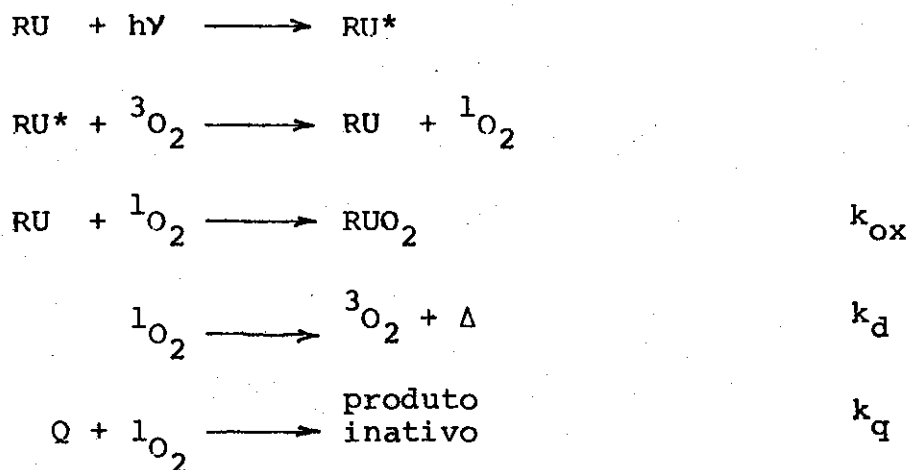


Um grupo de químicos franceses observou que a oxidação do PBD é retardada na presença de anti-oxidantes tipo p-fenilenediamina-N-substituídas. O modo de ação correntemente admitido para estes anti-oxidantes é o bloqueio das cadeias de radicais estáveis. Como o PBD é sensível à oxidação por $^1\text{O}_2$, decidiram estudar o efeito de inibição de diversos anti-oxidantes usados industrialmente no PBD sobre uma determinada reação modelo com $^1\text{O}_2$ (38). Estudaram a oxidação fotosensibilizada (rosa de bengala) do dimetilfurano (DMF) na presença destes anti-oxidantes através da cinética de consumo de oxigênio. Concluíram que: os anti-oxidantes aminados reduzem consideravelmente a ve

localidade da foto-oxidação sensibilizada do DMF, o 2,6-di-t-butil-para-hidroxitolueno (BHT) não tem nenhum efeito, o diazabicyclo-octano (DABCO) e as aminas primárias tiveram um efeito retardante muito pequeno. Sugerem que as p-fenileno diaminas agem por uma perturbação dos níveis eletrônicos do $^1\text{O}_2$ provavelmente pela formação de um complexo de transferência de carga através do par de elétrons livre dos átomos de nitrogênio da amina do oxigênio. É difícil de se afirmar que os resultados obtidos para o DMF em solução possam ser extrapolados para o PBD no estado sólido, além disso o método de geração de $^1\text{O}_2$ usado por estes autores produz também radicais livres pela decomposição fotoquímica do corante. Neste caso as p-fenileno diaminas poderiam estar atuando como supressoras de radicais livres e não de $^1\text{O}_2$.

Um trabalho semelhante foi feito por Carlsson e cols. usando uma outra reação modelo, outro conjunto de aditivos e comparando os resultados com o caso da foto-degradação de poliolefinas (39). Os aditivos usados foram compostos comumente usados como foto-estabilizadores de poli-olefinas, tais como: derivados da benzofenona, compostos de coordenação de níquel, cobalto e ferro, beta-caroteno e uma p-fenilenodiamina. Os autores admitem a hipótese que, em poli-olefinas o passo inicial da foto-oxidação é a formação de hidroperóxidos e que as etapas seguintes são resultantes da fotólise destes hidroperóxidos (40). Neste trabalho a eficiência do amortecimento do $^1\text{O}_2$ foi testada usando uma solução de rubreno (9,10,11,12-tetrafenilnaftaceno) (RU) como aceitador de $^1\text{O}_2$. A reação de oxidação deste aceitador produzindo o seu endoperóxido (RUO_2) foi seguida pelo descolorimento da solução de rubreno, ou seja, pela diminuição da absorção a 520 nm, quando irradiado com luz de $\lambda = 520 \text{ nm} \pm 20$. De acordo com os autores, na presença de um amortecedor de $^1\text{O}_2$ ocor

re a seguinte sequência de reações; esquema 3.14. O valor de K_q foi medido e os resultados encontram-se na tabela 1. Obser



esquema 3.14

va-se que, na tabela 3.1 não há uma correspondência bi-unívoca entre o tempo de vida do polipropileno e o k_q da reação como o rubreno. No entanto, os autores admitem que a estabilização que se observa com compostos de níquel, especialmente com o di-isopropilditiocarbamato de níquel (II), associada ao alto valor de k_q pode estar relacionada com o fato da oxidação de poli-olefinas ocorrer via ${}^1\text{O}_2$. No mesmo trabalho os autores relatam brevemente que, os compostos de coordenação de níquel testados em solução também retardam efetivamente a oxidação do rubreno no estado sólido provocada por ${}^1\text{O}_2$ gerado por micro-ondas ou fotoquimicamente. No entanto, a meu ver, o fato de estabilizadores eficientes de polímeros serem também supressores eficientes de ${}^1\text{O}_2$ não comprova diretamente a participação desta espécie no processo de oxidação destes polímeros.

A reação do ${}^1\text{O}_2$ gerado por micro-ondas com uma série de polímeros insaturados, entre eles o PBD, foi estudada também por Wan e cols. (41). Neste trabalho os polímeros foram reagi

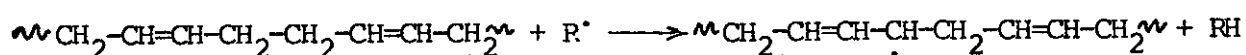
estabilizador/amortecedor	tempo de vida do polipropileno(h)	$k_q \times 10^{-8}$ (l/mol)
2-hidroxi-4-dodecilbenzofenona	350	< 0,01
di-iso-propilditioicarbamato de zinco (II)	186	< 0,1
bis(butil 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil fosfonato)de níquel(II)	450	0,14
acetilacetato de níquel(II)	250	0,75
bis [2,2'-tiobis-(4-t-octil) fenolato] de níquel(II)	250	1,3
n-butilamina [2,2'-tiobis-(4-t-octil) fenolato] de níquel(II)	470	1,8
bis(2-hidroxi-5-metoxifenil-N-n-butil aldimine) de níquel(II)	380	24
di-iso-propilditioicarbamato de cobalto(II)	-	19
di-iso-propilditioicarbamato de níquel(II)	1310	34
di-iso-propilditioicarbamato ferrico	-	38
di-iso-propilditiofosfato de níquel(II)	430	54
β -caroteno	-	85
polipropileno puro	110	-

Tabela 3.1. - Constantes de velocidade de amorteimento de $^1O_2(^1\Delta_g)$ em solução, k_q , e tempo de vida de filmes de prolipropileno de 30 μ de espessura contendo 0,1% em peso de estabilizante, irradiados em um "Atlas-carbon-arc Fade-ometer" (obtida da tabela 1 da referência

dos no estado sólido com o $^1\text{O}_2$. Com o trans-poli-isopreno foram testados vários compostos de coordenação como amortecedores da reação. Entre estes compostos os autores usaram: di-isopropilditiofosfato de níquel, di-etilditioicarbamato de níquel e di-n-butilditioicarbamato de zinco. O efeito da reação com $^1\text{O}_2$ foi observado através do espectro de EPR e ATR/iv. Pelo espectro de ATR/iv os autores mostram que a reação do PBD com o $^1\text{O}_2$ produziu grupos hidroperóxidos que absorvem a 3400 cm^{-1} no espectro de iv. Não foram observadas modificações na região de estiramento C=O. O filme de polímero contendo quelatos de níquel não formou hidroperóxidos quando exposto ao $^1\text{O}_2$. Ainda de acordo com estes autores, a reação ocorre principalmente na superfície do filme do polímero, havendo desativação do $^1\text{O}_2$ durante a difusão. Aparentemente o tempo de vida da espécie excitada é mais curto quando esta se difunde em um meio sólido que em um líquido ou gás, devido provavelmente à desativação colisional. Esta conclusão é corroborada pelo fato que o tempo de vida do estado $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) é de 45 minutos no estado gasoso (42) e da ordem de microsegundos em solução, sendo fortemente afetado pela natureza do solvente (43). Além disso, em fases condensadas a constante de velocidade de reações bimoleculares decresce sistematicamente com o aumento da viscosidade do meio (44) e foi medido que a constante de velocidade da reação de amortecimento de $^1\text{O}_2$ em solução (k_g no esquema 3.14) e em uma matriz de poli-estireno mostra uma diferença de tres ordens de grandeza (45).

O grupo de pesquisadores que estudou mais detalhadamente a reação do $^1\text{O}_2$ com o PBD foi o de Ranby e Rabek (46-54). Estes autores estudaram a reação do PBD no estado sólido e em solução com $^1\text{O}_2$ gerado por micro-ondas ou por sensibilização com corantes. Observaram sempre a formação de hidroperóxidos e res

saltam que a diferença fundamental entre o PBD oxidado com $^1\text{O}_2$ e com oxigênio molecular na presença de luz uv é o aparecimento de uma banda em 1740 cm^{-1} no espectro iv, no segundo caso (47). Observaram através da cromatografia de permeação de gel (GPC) um decréscimo no peso molecular durante a foto-oxidação do PBD em solução na presença de corantes (azul de metileno, fluoresceína e rosa de bengala) que sensibilizam a formação do $^1\text{O}_2$. No entanto, no trabalho seguinte (48) admitem que: "os corantes são frequentemente descorados durante longos tempos de irradiação com luz visível formando intermediários reativos (provavelmente radicais livres) pela fotodecomposição dos mesmos em solução, e estes produtos são provavelmente muito mais responsáveis pela rápida degradação do polímero que o $^1\text{O}_2$ ". Em um trabalho subsequente (50) os autores relatam o estudo comparativo da reação do PBD com O_2 , $^1\text{O}_2$ e O_3 e concluem que a oxidação do PBD provavelmente ocorre por um mecanismo de radicais livres no caso do oxigênio molecular e do oxigênio singlete. Para o ozônio propõem um mecanismo iônico. Neste trabalho e em outro (49) os autores admitem claramente que, usando corantes o passo inicial da reação é a fotólise destes produzindo radicais livres. Sugerem que a abstração de hidrogênio ocorre no grupo metilênico do polímero dando um radical polimérico alílico que iniciaria o processo, esquema 3.15.



esquema 3.15

Nos trabalhos posteriores o mesmo tipo de reações continuou sendo estudado, sendo adicionadas algumas observações mais ou menos óbvias, como a ocorrência de reticulação e de rompimen

to de cadeias (51). O estudo da reação por EPR também foi feito (52). Mais recentemente estes autores começaram a estudar o efeito de amortecedores de $^1\text{O}_2$ na reação do PBD com oxigênio na presença de um corante. Utilizaram o 1,3-difenil-p-benzofurano ($k_q \approx 10^9$) que, ao contrário do que se esperaria, se mostrou como um bom sensibilizador da foto-oxidação (53), e carotenóides (54). No segundo caso observaram que o β -caroteno inibe a foto-oxidação do PBD em solução benzênica. Aparentemente a reação foi feita em uma solução contendo o polímero, azul de metileno e β -caroteno, portanto a conclusão que podemos tirar é que o β -caroteno inibe a reação por um efeito de filtro. Isto é, o β -caroteno absorve parte da luz que iria excitar o azul de metileno que por sua vez sensibilizaria a formação do $^1\text{O}_2$. Convém lembrar que o β -caroteno é o mais eficiente amortecedor de $^1\text{O}_2$ em solução ($k_q \approx 10^{10}$) (55).

Shlyapintokh e cols. estudaram a reatividade do PBD em relação ao $^1\text{O}_2$ por meio do espectro de massa e de espectrofotometria (56). Neste trabalho é relatado um estudo quantitativo da reação tanto em solução como em filme. Quando uma solução do polímero (10g/l) contendo sensibilizador foi irradiada obtiveram um rendimento quântico de 0,4 para a formação de hidroperóxidos. No caso da mesma reação em filme o rendimento quântico foi de 0,004. Isto não pode ser atribuído à redução no rendimento quântico de formação do $^1\text{O}_2$ pois, nas mesmas condições experimentais, a oxidação sensibilizada de compostos aromáticos ocorre com um rendimento quântico alto (0,4). A redução da reatividade do PBD com $^1\text{O}_2$ quando se passa da solução para o filme deve ser a razão para a menor importância do $^1\text{O}_2$ na foto-oxidação de polímeros contendo insaturações, em comparação com a oxidação dos seus análogos de baixo peso molecular.

De fato, o que é demonstrado na série de trabalhos de Kaplan e Kelleher e de Ranby e Rabek é que o PBD reage com o oxigênio no estado excitado singlete com a formação de hidroperóxidos. Isto não implica que a oxidação do PBD em condições ambientais ocorra por reação com o oxigênio singlete (30). Além disso, num trabalho bastante extenso e completo sobre o amortecimento do $^1\text{O}_2$ os autores mostram que a oxidação com $^1\text{O}_2$ de compostos contendo ligações duplas é dificilmente influenciada por inibidores efetivos de processos de oxidação via radicais livres, como por exemplo o 2,6-di-t-butil-4-hidroxitolueno (BHT) (45). Note-se que o BHT é o anti-oxidante usado comercialmente em PBD e que ele aumenta consideravelmente o período de indução da foto-oxidação. Shlyapintokh e Ivanov comentam neste artigo de revisão que, "experiências muito convincentes demonstraram que polímeros insaturados são oxidados por oxigênio singlete gerado quimicamente, fotoquimicamente ou por descargas elétricas. No entanto, em princípio, a possibilidade do envolvimento do $^1\text{O}_2$ no processo de oxidação não implica por si que reações com $^1\text{O}_2$ realmente façam uma contribuição considerável para a oxidação fotoquímica de polímeros insaturados, na ausência de fontes artificiais de $^1\text{O}_2$ " (45).

3.2.3. Mecanismos de foto-estabilização e foto-estabilizantes

Nesta seção não se pretende descrever detalhadamente todos os tipos de estabilizadores usados ou patenteados para elastômeros (existem atualmente mais de 3000 patentes de foto-estabilizadores para borrachas), mas discutir de uma maneira geral os mecanismos de ação dos foto-estabilizadores de polímeros com

ênfase em polibutadieno.

Os estabilizadores fotoquímicos podem ser classificados de duas maneiras, quanto ao tipo de composto químico ou quanto ao seu modo de ação. Quanto ao tipo de composto químico temos quatro tipos de foto-estabilizantes: os compostos derivados de fenóis substituídos, aminas (mais conhecidas como "HALS-hindered amine light stabilizers"), compostos que contêm a função fenólica e amínica e compostos de coordenação de níquel e estanho. Estes compostos agem por diferentes tipos de mecanismos que nem sempre estão muito bem esclarecidos e são motivo de um volumoso trabalho de pesquisas, feito principalmente pelas indústrias de anti-oxidantes.

Para esclarecer a segunda maneira de classificar os foto-estabilizadores temos na figura 3.4 as etapas principais da foto-oxidação de polímeros (o esquema foi adaptado das referências (57 e 58)). Neste esquema são indicados quatro tipos de mecanismos de foto-estabilização: por proteção direta contra a luz uv; por amortecimento de espécies excitadas, seja de impurezas, seja 1O_2 ou mesmo de um cromóforo na cadeia polimérica; por reação química com hidroperóxidos e por supressão de radicais livres.

A proteção direta do polímero contra a luz uv pode ser feita por reflexão, por filtragem ou por absorção da luz e dissipação por processos fotofísicos ou fotoquímicos. No caso de refletores, uma camada deste material é normalmente aplicada na superfície da peça acabada de modo que a luz simplesmente não atinge o polímero. Neste caso é a estabilidade fotoquímica da camada protetora que é importante, pois no instante em que esta começar a se degradar o processo de foto-oxidação do polímero se dará rapidamente. Além disso, este tipo de proteção está rela

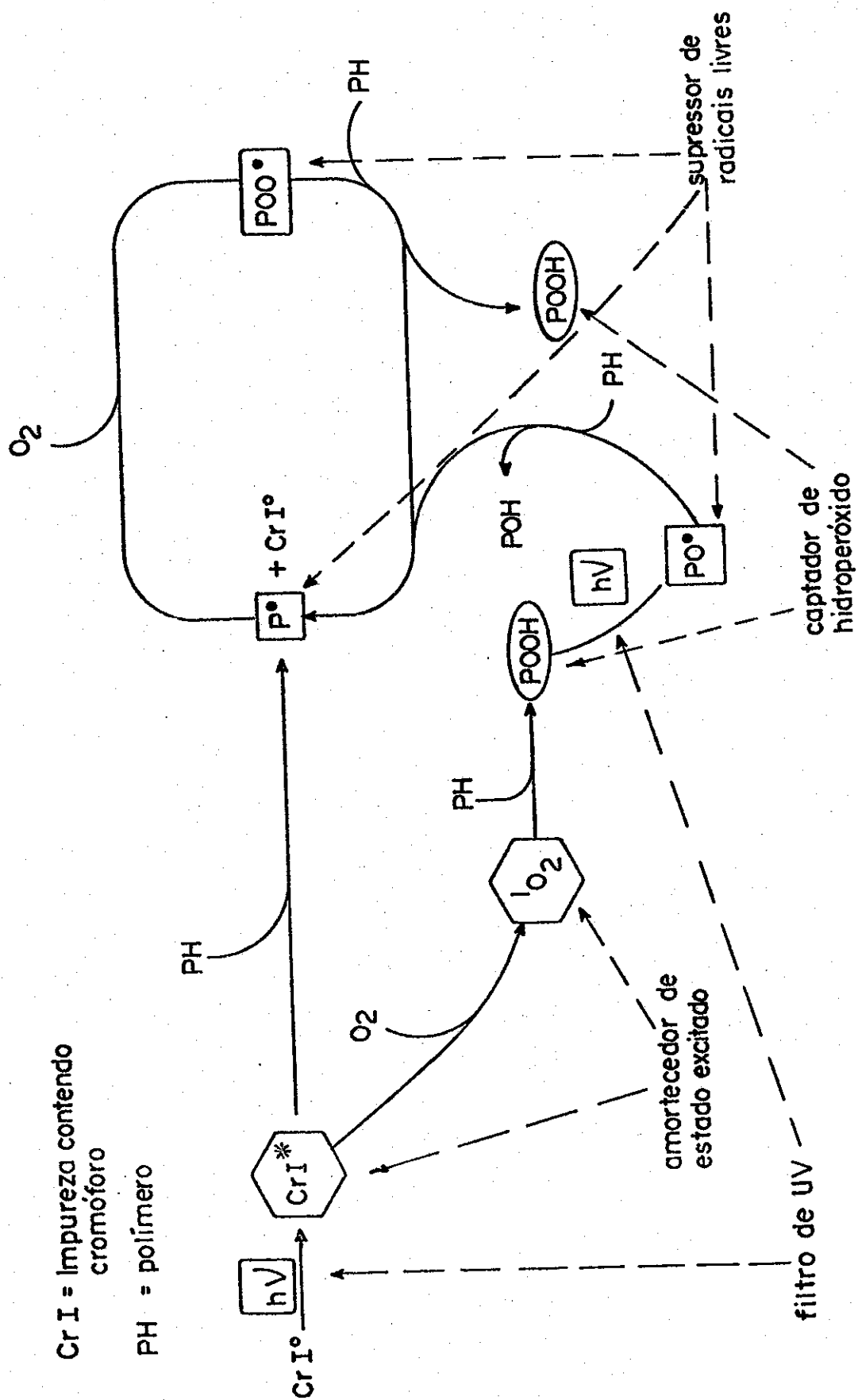


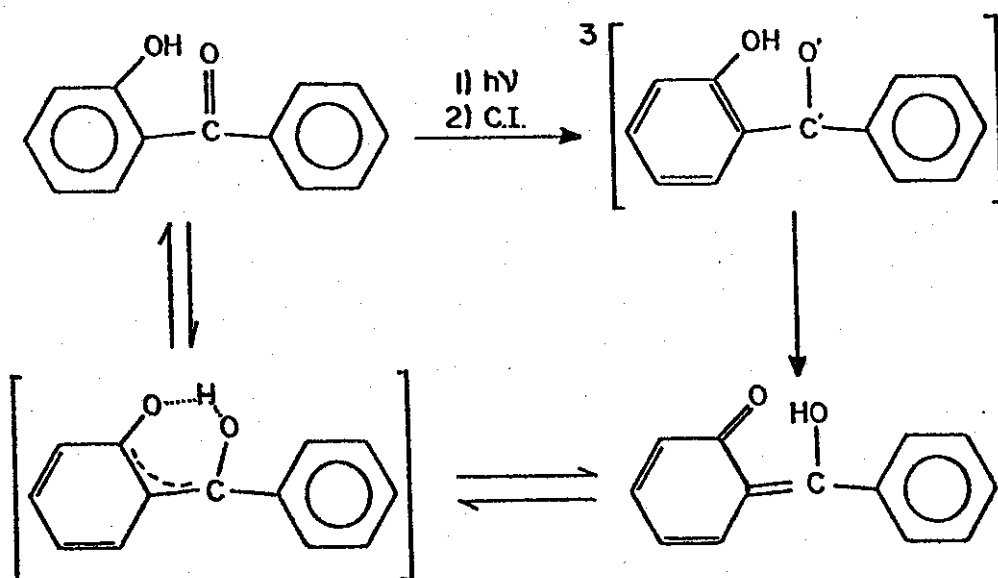
fig. 3.4 - Esquema dos possíveis mecanismos de estabilização de polímeros com relação à foto-degradação

Cr I = Impureza contendo
cromóforo

PH = polímero

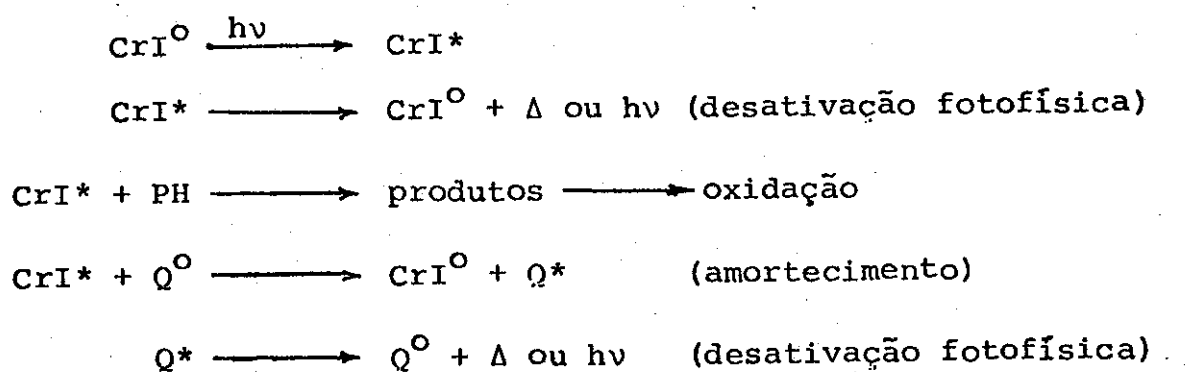
cionada com outros fatores como adesão e compatibilidade do estabilizante com o polímero. Usam-se também pigmentos opacos refletivos que são introduzidos nos polímeros durante o processamento. Obviamente, estes produzem uma coloração no produto acabado, o que muitas vezes é indesejado. Entre estes, o que produz um melhor efeito de proteção é, sem dúvida, o negro de fumo (59). Compostos transparentes que absorvem somente no uv podem ser usados sem o inconveniente de colorir o polímero. No entanto, eles apresentam dois problemas: devem ter um alto coeficiente de extinção (da ordem de $10^5 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) na região entre 300 e 400 nm ou terão que ser usados em grandes quantidades e devem ser capazes de dissipar a energia absorvida por um processo que seja inofensivo para o polímero. Com relação ao primeiro problema, nesta região ocorrem as transições ($n\pi^*$) proibidas pelas regras de seleção e de baixa intensidade. O que se faz é usar compostos que possuam grupos que provoquem um relaxamento destas regras, como por exemplo compostos aromáticos. Nesta categoria se enquadram os compostos que contêm um grupo fenólico com uma ponte de hidrogênio intramolecular. Por exemplo, a 2,4-dihidroxibenzofenona não apresenta nenhuma fosforescência e nem absorção tripleto-tripletto quando irradiada (60). Este efeito tem duas explicações: a participação de um tautomerismo ceto-enólico no estado excitado singlete e a rotação do grupo hidroxifenil (esquema 3.16). É sabido que, no primeiro estado excitado singlete a acidez do grupo hidroxílico fenólico é aumentada de seis unidades e a basicidade do oxigênio da carbonila, que funciona como aceitadora de prótons, também é aumentada de quatro a oito unidades. Assim, a transferência de próton no estado excitado é muito favorecida (57).

Na ausência de foto-estabilizantes do primeiro tipo, os



esquema 3.16

cromóforos (CrI) presentes no polímero (PH) absorvem luz e se excitam. O cromóforo excitado (CrI*) pode dissipar a sua energia por um processo fotofísico, o que seria inofensivo para o polímero, reagir ou, na presença de um amortecedor, transferir o seu excesso de energia (esquema 3.17). Neste caso amortecedor Q está funcionando como um aceitador de energia e a energia do seu estado excitado tripleto (usualmente é um processo de transferência de energia tripleto-tripleto) deve ser menor que a do cromóforo excitado. Além disso, a dissipação da energia de Q deve ser necessariamente por um processo inofensivo ao polímero, seja fotofísico ou fotoquímico (como no caso das hidroxibenzofenonas).

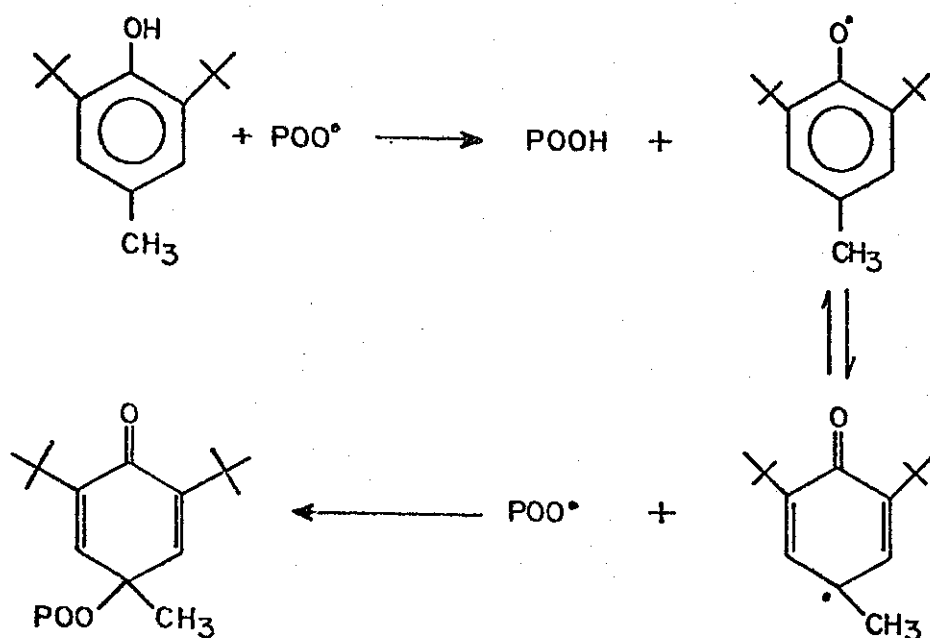


esquema 3.17

A maioria dos trabalhos sobre foto-estabilizadores tem se concentrado nos amortecedores de estados excitados. A preocupação, no caso do PBD, com amortecedores para estados excitados tipo (n, π^*) de cetonas é bem ilustrada pelo trabalho de Phillips e cols. (refs. 16 a 19). No caso do 1O_2 também há um grande número de publicações. No entanto, o fato de foto-estabilizadores muito efetivos não serem bons amortecedores de 1O_2 indica que, as reações com 1O_2 são de pouca importância no caso da foto-oxidação de polímeros (61). Além disso, compostos de coordenação de níquel também funcionam como bons amortecedores de estados excitados (n, π^*) , apesar do seu mecanismo de ação ser bem pouco conhecido (62). Vale a pena ressaltar que, apesar disso o número de patentes utilizando compostos de níquel é bem considerável, havendo inclusive produtos que já estão no mercado à algum tempo.

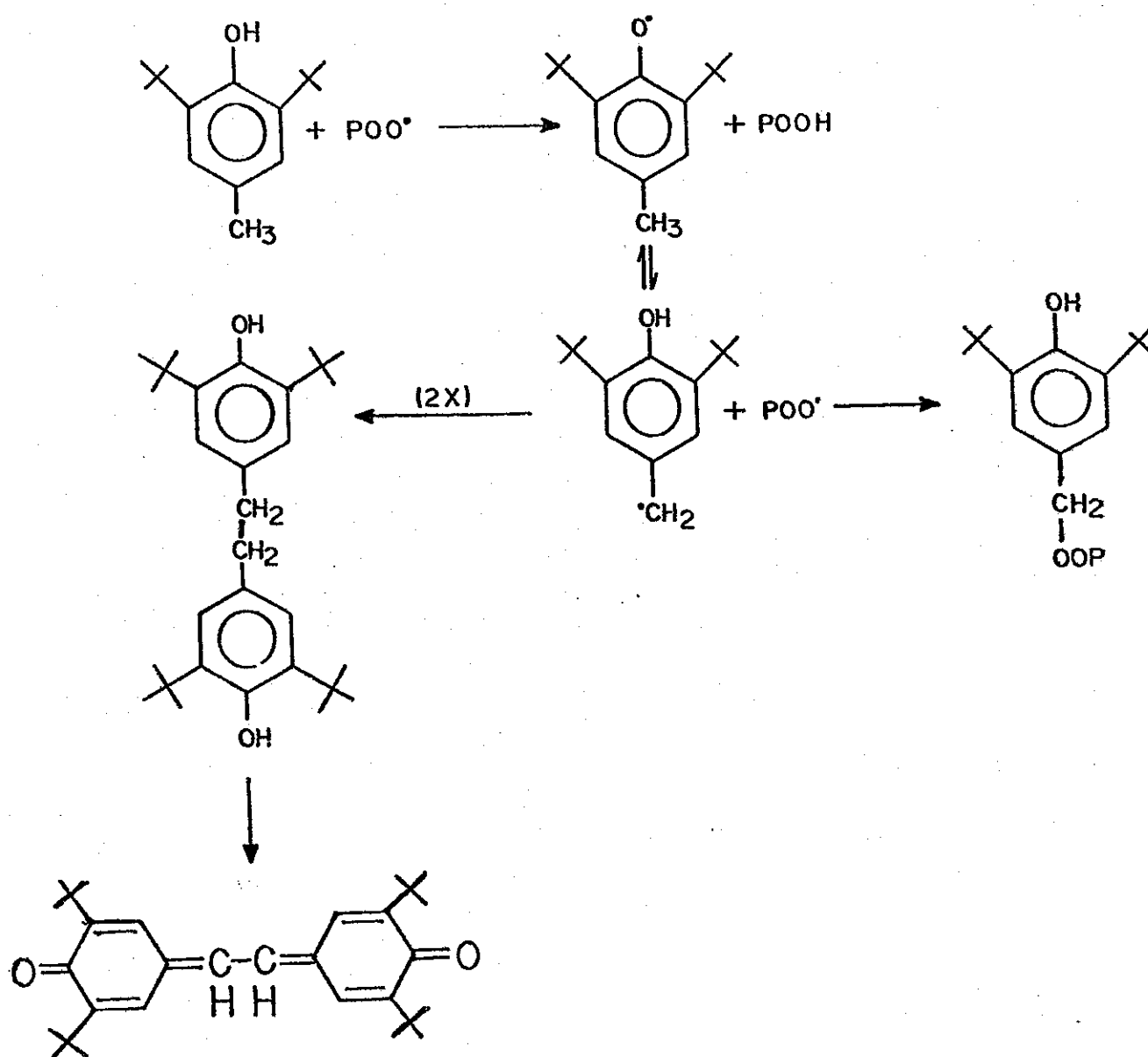
No caso do PBD o anti-oxidante mais usado em escala industrial é o 2,6-di-t-butil-p-hidroxitolueno (conhecido e vendido pelos seguintes nomes: BHT, TBC, DBPC, Topanol OC, Ionol e etc ...) que funciona como um captador de hidroperóxidos. Neste caso ele também atua como um foto-estabilizante se considerarmos que a inativação do hidroperóxido impede a sua decomposição fotoquímica, o que daria continuação ao ciclo auto-oxidativo. O mecanismo de reação do BHT com peróxidos sugeridos por Ranby e Rabek assume que ocorra a formação de um radical fenóxi, o qual através de ressonância se transforma num radical o-cetociclodienil. Este pode reagir com um segundo radical peróxi formando uma peroxi-cetona (esquema 3.18) (63). De acordo com um trabalho mais recente, o radical fenóxi se transforma em um radical benzílico por ressonância, o qual reage com um segundo radical peróxi formando um peroxifenol (esquema 3.19) (64). O segundo

mecanismo é o mais provável pois os autores também isolaram do po límero a estilbenoquinona que é o produto da oxidação do dímero formado pela condensação dos radicais benzílicos. A fim de reduzir as perdas de anti-oxidante por difusão, usam-se derivados do BHT onde o grupo metila é substituído por grupos com cadeias de até 18 carbonos.



esquema 3.18

De acordo com Carlsson e Wiles a fotólise dos grupos -OOH em polipropileno (PP) é um processo muito lento (65). Assumindo um rendimento quântico de 1,0 e considerando o coeficiente de extinção e a quantidade de luz do espectro solar na região de comprimentos de onda absorvida pelo grupo -OOH ($\approx$ 290 a 370 nm), a vida média de um grupo -OOH em um filme de PP de 10 microns de



esquema 3.19

espessura é de 25h, equivalente a 4-5 dias de exposição à luz solar. Deste modo, aditivos que decompõem -OOH dispõem de tempo suficiente para difundir até este grupo e destruí-lo termicamente.

Foto-estabilizadores que atuam como supressores de radicais livres são menos estudados. Em alguns casos os absorvedores de uv atuam como supressores de radicais livres, ou seja, a

foto-estabilização ocorre pelo processo clássico de oxidação estabelecido para reações térmicas. Alguns compostos que decompõem hidroperóxidos também atuam como supressores de radicais, como por exemplo o dibutilditiotiocarbamato de níquel $[(C_4H_9)_2CNS_2]_2Ni$.

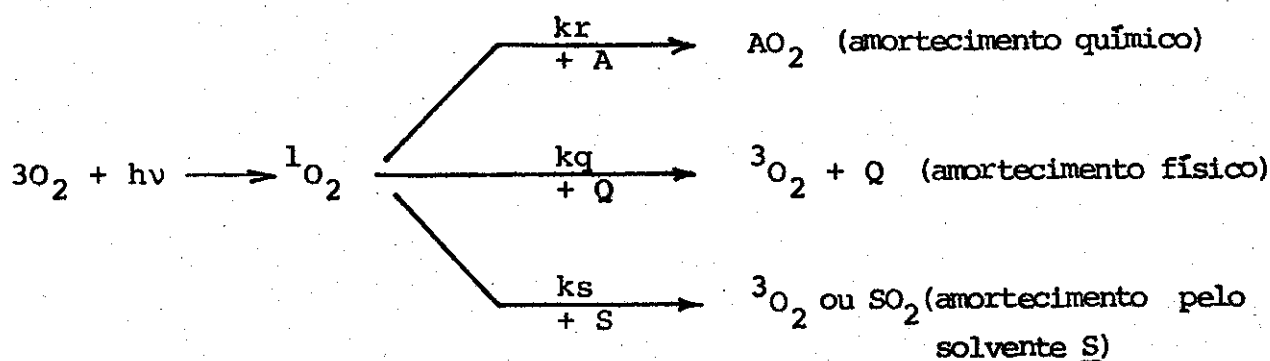
Em conclusão pode-se dizer que nenhum estabilizante isolado é capaz de tornar um polímero completamente foto-estável, o que fazem é aumentar significativamente o período de indução da reação. Neste período o anti-oxidante é consumido, como é o caso dos captadores de peróxido ou supressores de radicais livre, ou desativado por outros processos, como reação com radicais livres no caso dos absorvedores de uv. Isto não significa que não se tenham feito progressos consideráveis nesta área. Por outro lado, o conhecimento detalhado do mecanismo da foto-degradação oxidativa de um polímero é essencial para que se possa projetar um foto-estabilizante que dê uma maior vida útil a este polímero. Além disso, conhecendo-se o mecanismo pode-se projetar também um iniciador de modo a obter um polímero fotodegradável.

3.3. O amortecimento do oxigênio singlete

O amortecimento do oxigênio singlete por definição envolve a desativação dos estados excitados singlete da molécula de oxigênio. Neste caso esta definição se refere a $^1O_2(^1\Delta)$ ou $^1O_2(^1\Sigma)$, no entanto somente o estado excitado de menor energia nos interessa.

A desativação do 1O_2 pode ocorrer através de uma reação química com o amortecedor ou através de transferência de energia, onde o amortecedor não sofre nenhuma mudança química. Este

último é o chamado "amortecimento físico". Em solução o $^1\text{O}_2$ pode ser desativado pelo solvente por um processo físico ou químico, e nesse caso chama-se o processo de amortecimento pelo solvente. Os processos de amortecimento são mostrados no esquema 3.20.



esquema 3.20

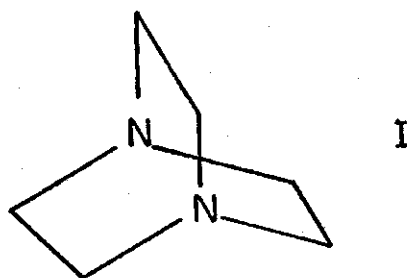
No caso de filmes de polímeros o efeito do solvente é exercido pela matriz polimérica.

A constante de velocidade do amortecimento físico é uma medida absoluta da eficiência do amortecedor Q em desativar o $^1\text{O}_2$ para o estado fundamental $^3\text{O}_2$. No caso do amortecimento ser uma reação de oxigenação existem métodos para se obter a eficiência do amortecimento (66). De um modo geral, um bom amortecedor físico de $^1\text{O}_2$ é um composto que acelera a desativação do $^1\text{O}_2$ em um dado sistema, sem reagir com o $^1\text{O}_2$ (67).

Um grande número de compostos são conhecidos que agem como eficientes amortecedores de $^1\text{O}_2$. Entre eles, um dos mais eficientes é o β -caroteno (68). Este composto atua por um mecanismo de transferência de energia, e o seu k_q varia de 1,4 a $30 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$, dependendo do solvente (69). Em matriz de poli-estireno o valor do k_q para o β -caroteno é de $4,3 \times 10^8$

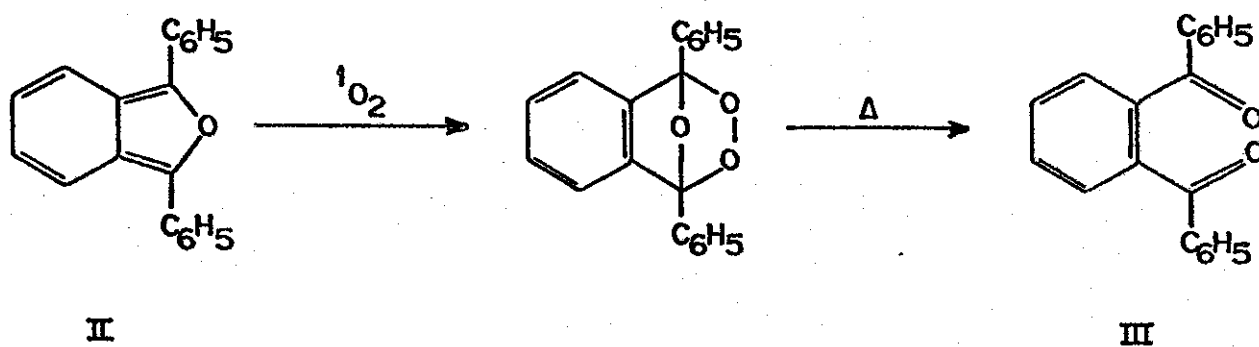
$\text{mol}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ (70). Apesar destas altas constantes de velocidade de amortecimento a instabilidade do β -caroteno à luz limita a sua utilização. De acordo com Bellus o amortecimento com β -caroteno é usado como diagnóstico para o envolvimento ou não do $^1\text{O}_2$ em reações de oxigenação de compostos orgânicos ou biológicos (67).

Outra classe de compostos que amortecem eficientemente o $^1\text{O}_2$ são as aminas. Entre elas se destaca o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, DABCO(I). Em solução o k_q do DABCO varia de 4,5 a $670 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}.\text{seg}^{-1}$, dependendo do solvente (71). Apesar de ter um k_q em média 1000 vezes menor que o do β -caroteno o DABCO encontra maiores aplicações, pois amortece o $^1\text{O}_2$ sem nenhuma reação em todos os solventes em que foi testado (72). Além disso, este composto não absorve luz acima de 300 nm. De acordo com Bellus o DABCO também pode ser usado como diagnóstico para determinar a participação ou não do $^1\text{O}_2$ em uma reação de oxidação (67). A vantagem do DABCO é ser inerte. Não existem dados sobre a eficiência do DABCO em matrizes poliméricas, mas como o seu mecanismo de ação é o mesmo que o do β -caroteno, não há nenhuma razão para que se acredite que ele não seja eficiente em matrizes poliméricas, devendo-se esperar um decréscimo de uma ordem de grandeza no k_q .



No caso de amortecedores químicos o mais eficiente é o p-difenilisobenzofurano, DPBF, (II). Este composto reage rapidamente com o $^1\text{O}_2$ produzindo um peróxido monomérico e/ou o

o-dibenzoil-benzeno (III), dependendo das condições da reação (73), esquema 3.21. O DPBF reage com $^1\text{O}_2$ em piridina 16 vezes mais rápido que o rubreno (74) cujo k_r é $4,2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ (75). Obtiveram-se também evidências da ação do DPBF como fotoestabilizante para o cloreto de polivinila (76). Devido à facilidade com que o DPBF reage com o $^1\text{O}_2$, esta reação também tem sido usada como teste para a presença do $^1\text{O}_2$ tanto em processos químicos como em processos biológicos (77).



De um modo geral, o teste isolado de cada um destes amortecedores não pode dar uma resposta definitiva quanto à participação ou não do $^1\text{O}_2$ em uma determinada reação fotoquímica. Só um teste comparativo dos tres pode fornecer um resultado mais conclusivo.

4. Objetivos deste trabalho

Em polímeros comerciais as reações de fotodegradação podem ser foto-iniciadas ou fotosensibilizadas pela presença de grupos cromóforos na cadeia do polímero ou pela presença de traços de impurezas. Em polímeros cuja unidade repetitiva não contém grupos que absorvam luz na faixa de comprimentos de onda acima de 300 nm, estas impurezas são responsáveis pelo processo de foto-iniciação. Este processo geralmente produz radicais livres. A partir desta etapa o processo é autocatalítico. Identificar estas impurezas em um produto comercial seria possível depois de exaustivas etapas de purificação do polímero e análise dos extratos. No entanto o interesse neste tipo de trabalho é relativo, pois os custos de uma purificação em escala industrial tornariam o polímero não rentável comercialmente. Neste caso, torna-se mais barato e eficiente introduzir no produto um anti-oxidante. Para que a escolha do anti-oxidante não seja feita de forma empírica, como tem sido feito na maioria das indústrias até hoje, é necessário conhecer o mecanismo do processo de iniciação, propagação e terminação da oxidação. De posse deste mecanismo pode-se testar reagentes que interrompam a reação em um determinado passo; um supressor de radicais livres ou um supressor de peróxidos por exemplo. No entanto, mesmo de posse do mecanismo mais provável, uma resposta definitiva só é obtida depois de testar o anti-oxidante no material, no estado sólido e em condições ambientais, pois os caminhos da reação em um polímero elastomérico acima de sua Tg diferem muito dos caminhos em solução. Além disso, sabe-se que as reações de propagação dos processos de oxidação térmica e fotoquímica são, na maioria das vezes, as mesmas. De modo que, um foto-estabilizante efeti

vo também deverá ser um bom anti-oxidante para a reação térmica. A inversa neste caso não é verdadeira, pois um anti-oxidante para a reação térmica pode ser um ótimo iniciador para o processo fotoquímico, como é o caso dos compostos de estanho vendidos sob os nomes de: Irgastab 17, Thermolite 25 e Stanclere TBTL. Estes compostos são excelentes anti-oxidantes térmicos e, ao mesmo tempo, excelentes foto-iniciadores para a degradação do cloreto de polivinila (PVC).

Baseado nestes argumentos e tendo em vista a controvêrsia existente na literatura científica desenvolveu-se este trabalho com o objetivo de melhor esclarecer o mecanismo da foto-oxidação do polibutadieno produzido industrialmente. Para isto utilizou-se uma amostra de um material fabricado no Brasil pela Companhia Pernambucana de Borracha Sintética - COPERBO, o polibutadieno comercializado sob a marca BR-45.

5. Parte Experimental

5.1. Materiais usados

Os solventes usados foram todos de grau comercial, secos e destilados.

Para os espectros de RMN usou-se tetracloreto de carbono Merck Uvasol ou clorofórmio deuterado (99,9%) da Riedel de Hãen.

Os outros reagentes foram: benzofenona Carlo Erba RPE, diazabicyclo-octano Aldrich e difenilisobenzofurano Aldrich.

Usou-se polibutadieno Coperbo BR-45 (ver caracterização na seção 6.1).

5.2. Equipamentos

Para os espectros i.v. usou-se um espectrofotometro marca JASCO modelo A-202 e para os espectros de RMN os espectrômetros Varian T-60 e XL-100.

Para as medidas de absorção de luz e para as medidas do espectro de absorção na região de 300 a 700 nm usou-se o espectrofotometro marca Micronal modelo B-280.

5.3. Fontes de luz, espectro de emissão e dosagem

As fontes de luz usadas foram: lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão Phillips HPK- 125 W e lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão Phillips HPL- N 125 W modificada conforme a referência 78. Ambas foram usadas com uma camisa de re

refrigeração de vidro pyrex. Para as medidas com supressores de oxigênio singlete usou-se lâmpada marca Tohwalite tipo TB 20 BLB de 20 W. O espectro de emissão das lâmpadas é mostrado nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3.

Para controlar a distância da fonte de luz à amostra usou-se um banco ótico construído pela Funbec, fixando-se a lâmpada em um cavalete com um soquete de louça que suporta também a camisa de refrigeração.

Para as medidas do espectro de emissão das lâmpadas usou-se um monocromador Jarrel Ash modelo 82-020 e uma fotomultiplicadora SSR-Instruments modelo 1140 B acoplada a um fotômetro Princeton Applied Research modelo 1140 A acoplado a um registrador Hewlett-Packard modelo 7100 BM.

Para as medidas da intensidade da luz emitida pelas lâmpadas usou-se um fotômetro marca Black-Ray, com um sensor da mesma marca modelo J-221 sensível ao comprimento de onda de 366 nm. As medidas com o fotômetro foram comparadas com medidas feitas com um actinômetro químico. Utilizou-se uma solução de Aberchrome 540, que é um composto que reage reversivelmente com a luz, isto é, aumenta a sua absortividade molar a 404 nm quando irradiado com luz monocromática nas faixas de comprimentos de onda de 310-370 nm e 436-545 nm e se descora quando exposto a luz branca (79). O composto foi fornecido gratuitamente pelos seus descobridores galeses.

O procedimento usado é o seguinte: prepara-se uma solução 5×10^{-3} molar de Aberchrome 540 (25 mg em 20 ml de tolueno) e pipeta-se uma alíquota de 3ml em uma cubeta de pyrex de 1,0 cm de caminho ótico. Mede-se a absorvância a 494 nm, irradia-se e mede-se novamente a absorvância. A intensidade da fonte é calculada usando-se o acréscimo de absorvância ΔA e o tempo t ,

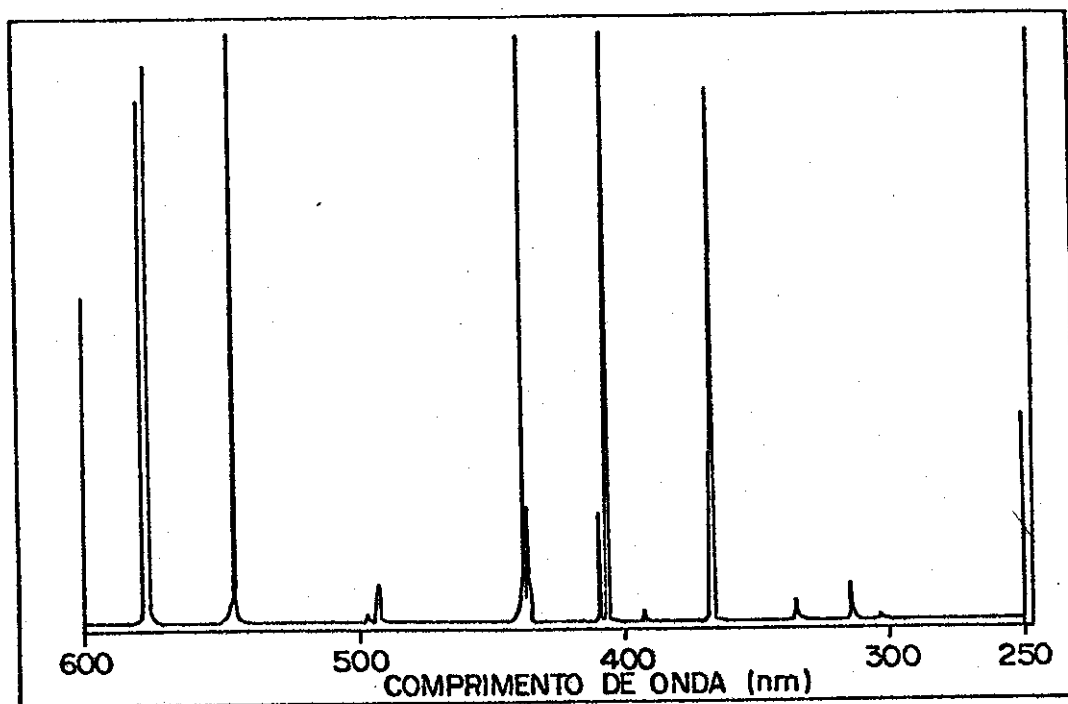


fig. 5.1 - Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPK- 125W

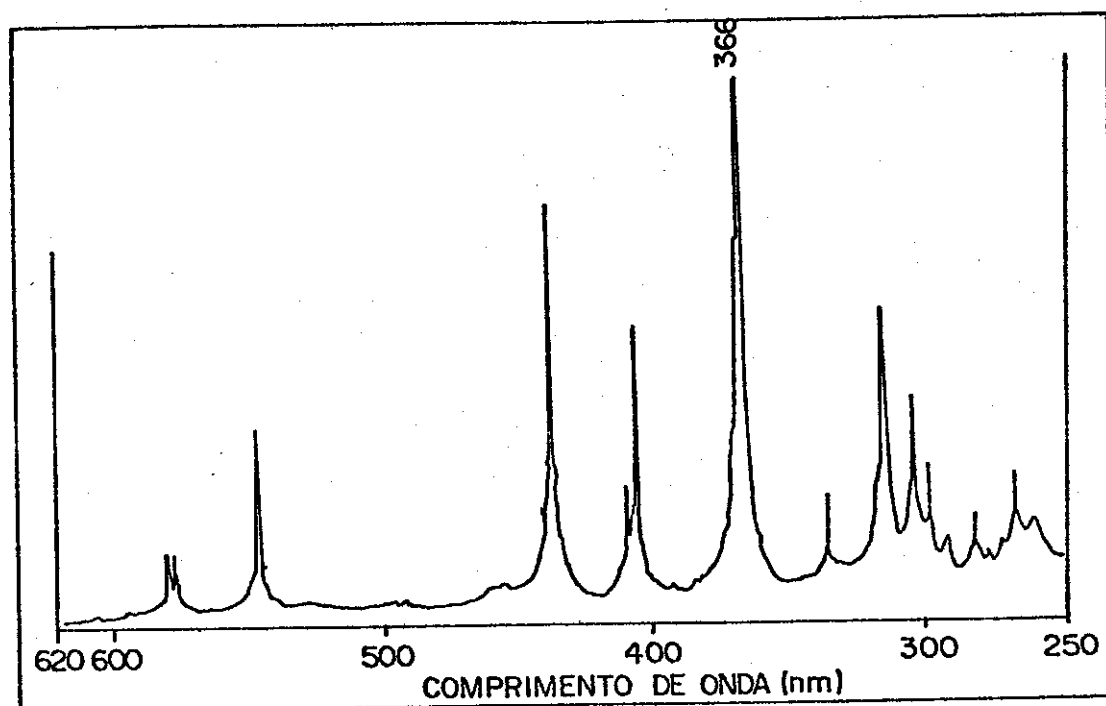


fig. 5.2 - Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPL-N125W
sem o bulbo externo

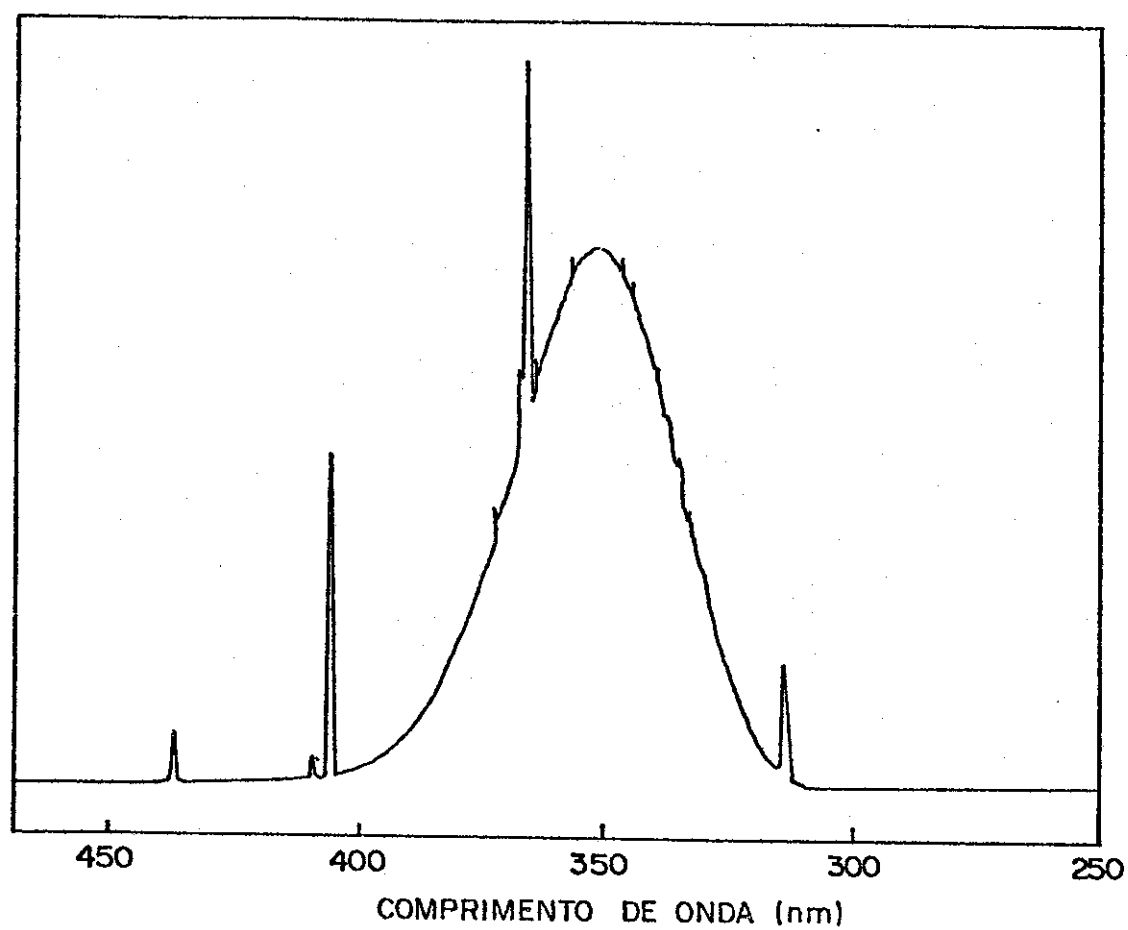


fig. 5.3 - Espectro de emissão da lâmpada Tohwalite TB 20 BL B
(20 W)

na seguinte equação:

$$I = \frac{\Delta A \cdot v}{\phi \cdot \epsilon_{494} \cdot t} \quad \text{E/seg} \quad \text{equação 5.1}$$

v = volume da alíquota (dm^3)

$\phi = 0,20$ (para $\lambda = 310-370 \text{ nm}$)

$\phi = 0,06$ (para $\lambda = 494 \text{ nm}$)

$\epsilon_{494} = 8,2 \times 10^3 \text{ dm}^3/\text{mol.cm}$ (em tolueno)

t = tempo (seg)

utilizando os valores, para $\lambda = 365 \text{ nm}$, a equação se reduz a:

$$I = \frac{\Delta A}{t} \times 1,83 \times 10^{-6} \quad \text{E/seg} \quad \text{equação 5.2}$$

ou

$$I = \frac{\Delta A}{t} \times 1,10 \times 10^{18} \quad \text{fótons/seg.} \quad \text{equação 5.3}$$

5.4. Purificação do polibutadieno

Dissolve-se o polibutadieno conforme enviado pelo fabricante em clorofórmio destilado na proporção de 1g/30ml, com proteção da luz e com agitação durante 24 horas. Depois deste tempo precipita-se o polímero por adição desta solução, em pequenas porções, a um recipiente contendo metanol destilado em quantidade cinco a seis vezes maior que a de clorofórmio. Lava-se o precipitado com mais uma porção de metanol e seca-se sob vácuo durante 12 horas, ou até peso constante, com proteção da luz. Repete-se este procedimento tres vezes e o polímero purificado é armazenado sob argônio, no escuro em um refrigerador a -10°C até o instante de uso. Caracteriza-se o mate

rial através dos espectros iv e ^1H -RMN.

5.5. Preparação dos filmes

Dissolve-se o PBD purificado em clorofórmio destilado, na proporção de 1 g/30 ml, no escuro e com agitação durante 24 horas. Uma alíquota de 3,0 ml desta solução é espalhada uniformemente sobre uma placa de teflon de 2 mm de espessura e 5 x 5 cm de largura. Deixa-se evaporar o solvente no escuro, durante 12 horas. Descolam-se as bordas do filme com uma lâmina de barbear e, com auxílio de uma pinça, prende-se o filme em uma moldura de metal, (3,0 cm de diâmetro) conforme a figura 5.4. Desta maneira obtém-se um filme de aproximadamente 50 μ de espessura.

No caso de se preparar um filme contendo aditivo, este é adicionado à solução na proporção desejada, e dissolvido junto com o polímero, antes de preparar o filme.

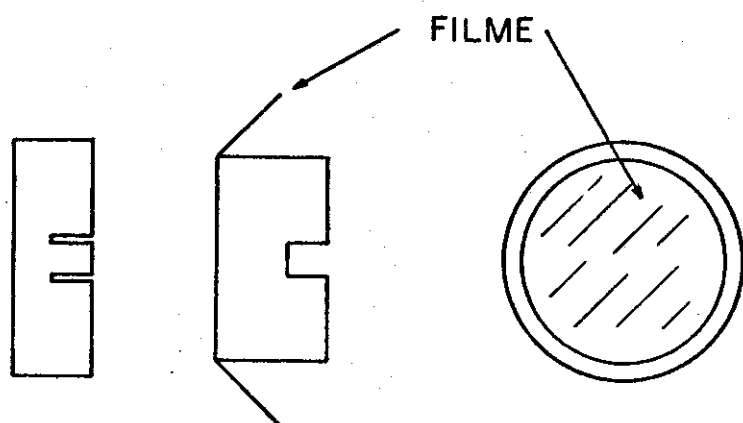


fig. 5.4 - Esquema da montagem dos filmes nas molduras

5.6. Medidas cinéticas

Para estas medidas coloca-se o filme do polímero a uma distância pré-determinada da fonte de luz (utiliza-se um banco

ótico) e irradia-se medindo a intervalos regulares de tempo o espectro de transmitância no iv e a absorvância do filme no comprimento de onda da luz irradiada. Antes de iniciar a irradiação liga-se a fonte de luz durante, pelo menos quinze minutos, para que ela se estabilize. Durante a remoção do filme do banco ótico para os espectrofotômetros ele é protegido da luz ambiente e as medidas demonstraram que a reação no escuro que ocorre neste período de tempo é desprezível. Mediu-se sempre duas amostras em paralelo para diminuir os erros causados pelas variações de intensidade da lâmpada.

Além dos filmes de PBD puro, mediu-se a cinética de filmes contendo 1% de benzofenona, 0,5; 1,0 e 2,0% de beta-caroteno, 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0% de DABCO e 0,5; 2,0 e 4,0% de DPBF, além de filmes do polímero sem purificar. Repetiu-se cada uma destas experiências, no mínimo duas vezes.

A intensidade da luz foi controlada pela distância desta ao filme que estava sendo irradiado.

5.7. Reações com os filmes oxidados

Imerge-se o filme irradiado preso à moldura metálica em uma solução a 2% de NaOH em metanol ou em anilina destilada e lava-se o filme com metanol, várias vezes. A reação é observada através da variação do espectro iv dos filmes.

5.8. Irradiação em atmosfera inerte

Irradia-se em condições ambientais um filme preso à

moldura metálica até o aparecimento de uma absorção no espectro iv na região de 3400 cm^{-1} com %T por volta de 30%. Depois de medir o espectro iv coloca-se este filme em um aparelho de vidro pyrex conforme a figura 5.5 e evacua-se durante 3 horas. De pois desse período o aparelho é degasado por evacuação e enchi^{mento} com argônio tres vezes. O argônio é previamente passado por catalisador BTS a 140°C e peneira molecular de $4\text{\AA}$. Irradia-se no interior deste aparelho através de uma janela de vidro "pyrex" de 1 mm de espessura (%T a $360\text{ nm} = 90$) por um período de 15 ho^{ras}. Após a irradiação remove-se o filme do interior do apare^{lho} e mede-se o espectro de iv. Esta experiência foi repetida tres vezes. Utilizou-se a lâmpada Phillips HPK- 125W em uma ca^{mis}a de vidro "pyrex" refrigerada com água corrente. O apare^{lho} mostrado na figura 5.5 também foi usado para a experiência de oxidação térmica de um filme pré irradiado em atmosfera iner^{te}.

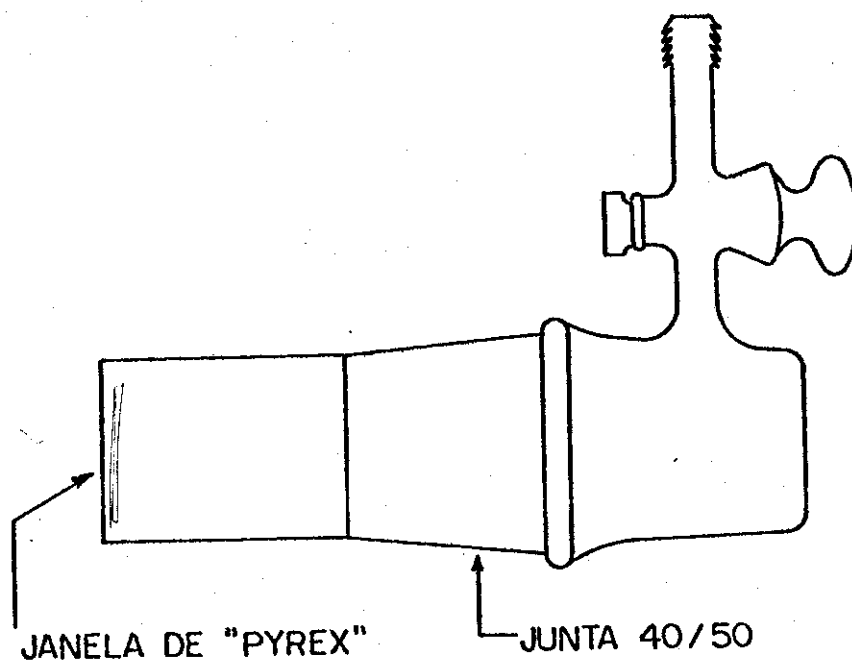


fig. 5.5 - Aparelho para irradiação sob atmosfera inerte

5.9. Medida da fração de gel

Após a irradiação do filme, retira-se o mesmo da moldura e pesa-se em um erlenmeyer com rolha, previamente tarado. Deve-se pesar somente a parte do filme que foi exposta à luz. Extrai-se com clorofórmio à temperatura ambiente por um período de 24 horas sob agitação. Depois deste período filtra-se em um pesa-filtro de placa porosa (nº 4) previamente tarado sendo o filtrado recolhido em um balão de 250 ml também tarado. O filtrado é evaporado à seco em um rotavapor. Calcula-se a fração de gel (fgel) e a de material solúvel (fsol) da seguinte maneira:

$$fgel = \frac{(m_{fg} - m_f)}{m_p} \times 100\% \quad \text{equação 5.3}$$

$$fsol = \frac{(m_{bs} - m_b)}{m_p} \times 100\% \quad \text{equação 5.4}$$

onde: m_p = massa do filme

m_{fg} = massa do pesa-filtro + material insolúvel

m_f = massa do pesa-filtro

m_{bs} = massa do balão + resíduo da evaporação

m_b = massa do balão

Considerando que as massas de material insolúvel e solúvel são 500 a 2000 vezes menores que a massa do filtro e do balão, respectivamente, um erro relativo percentual de 10% foi tolerado nestas determinações. Em uma medida típica partiu-se de 32,69 mg do polímero e obteve-se 21,47 mg de material insolúvel e 11,92 mg do resíduo na evaporação (103% massa total).

6. Resultados

6.1. Caracterização do polibutadieno BR-45 Coperbo purificado

A técnica que fornece mais dados para a caracterização de polímeros é, sem dúvida nenhuma, o espectro de transmitância ou de reflectância na região do infravermelho. No caso do PBD mede-se o espectro de transmitância de uma amostra na forma de filme. O espectro de um filme de aproximadamente 50 microns de espessura é mostrado na fig. 6.1 e as bandas mais importantes estão listadas na tabela 6.1. As atribuições foram feitas segundo o trabalho de Binder (80). Conforme se nota na tabela 6.1, é possível distinguir entre as unidades 1,4-cis-, 1,4-trans- e 1,2-vinílicas através das absorções em 725, 965 e 910 cm^{-1} , respectivamente. Um método simples para calcular a porcentagem em peso de cada uma destas unidades repetitivas no copolímero é ilustrado a seguir (81).

Calcula-se a absorvância das bandas acima mencionadas pelo método da linha base (fig. 6.2) e considerando-se o coeficiente de extinção destas bandas obtêm-se a porcentagem segundo as equações abaixo:

$$\text{trans-} \quad \text{Abs} = \log \frac{AC}{BC} = A_1 \quad \text{equação 6.1}$$

$$1,2 \quad \text{Abs} = \log \frac{DF}{EF} = A_2 \quad \text{equação 6.2}$$

$$\text{cis-} \quad \text{Abs} = \log \frac{GI}{HI} = A_3 \quad \text{equação 6.3}$$

$$\% \text{ trans em peso} = \frac{A_1/86}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\% \quad \text{equação 6.4}$$

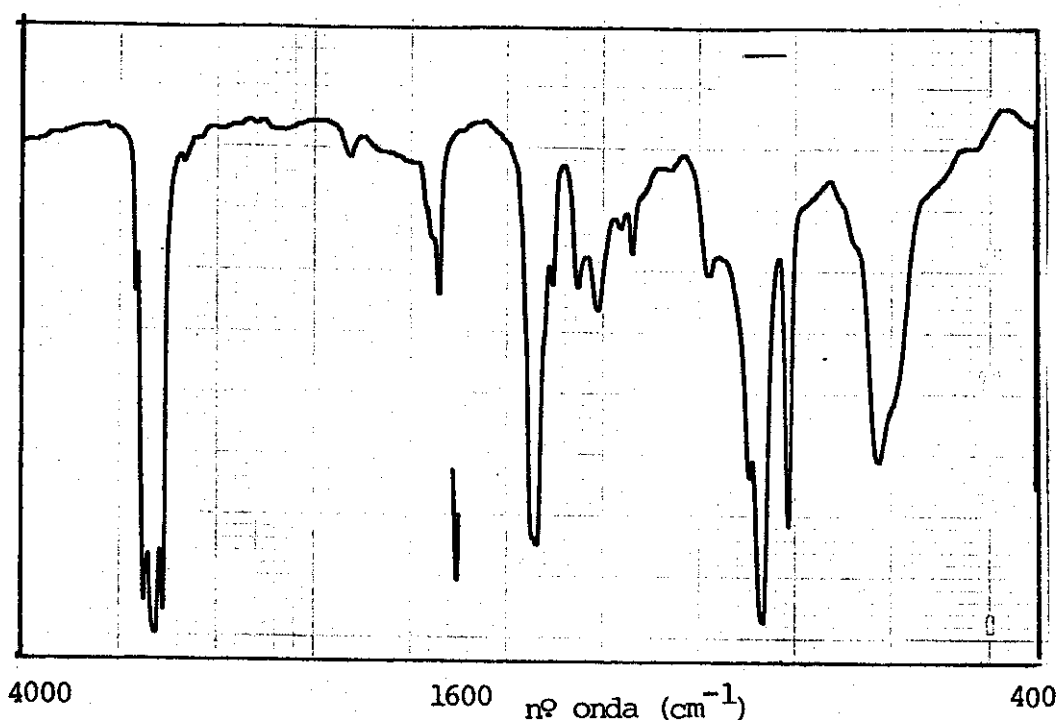


fig. 6.1 - Espectro i.v. de um filme de PBD

$$\% \text{ 1,2 em peso} = \frac{A_2/120}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\% \quad \text{equação 6.5}$$

$$\% \text{ cis em peso} = \frac{A_3/25}{A_1/86 + A_2/120 + A_3/25} \times 100\% \quad \text{equação 6.6}$$

De acordo com estes cálculos e com os espectros de $i.v$ medidos, o polímero usado tem a seguinte composição: 33% 1,4-cis, 56% 1,4-trans e 12% 1,2-. A especificação do fabricante é 36, 56 e 8%, respectivamente. No entanto, não são feitas determinações para cada batelada, sendo estes valores a média para diversas preparações (82).

O espectro de ^1H -RMN do PBD purificado em solução de CDCl_3 é mostrado na fig. 6.3. Observam-se sinais em $\delta = 5,36$ e

bandas observadas (cm^{-1})

3065 f	est. C-H ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)
3000 F	est. C-H (cis $-\text{CH}=\text{CH}-$)
2900 F	est. C-H ($-\text{CH}_2-$)
2840 F	est. C-H ($-\text{CH}_2-$)
1650 f	est. C=C (cis e trans)
1635 m	est. C=C ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)
1445 ml	def. CH_2
1435 ml	
1400 f	def. C-H
1350 f	def. C-H (trans $-\text{CH}=\text{CH}-$)
1310 m	def. C-H (cis $-\text{CH}=\text{CH}-$)
1235 f	
1070 o	
995 f	
965 F	def. C-H fora do plano ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)
910 F	def. C-H fora do plano (trans $-\text{CH}=\text{CH}-$)
910 F	def. CH_2 fora do plano ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)
725 ml	def. C-H fora do plano (cis $-\text{CH}=\text{CH}-$)
690 o	

Tabela 6.1 - bandas observadas no espectro iv de um filme de PBD BR-45 purificado e atribuições segundo a referência 67. (F= forte, f= fraco, m= médio, l = largo, o = ombro, est. = estiramento e def. = de formação).

2,05 ppm (em relação ao TMS) com uma relação de intensidade de 1: 2,0, correspondendo aos prótons vinílicos ($-\text{CH}=\text{CH}-$) e metilênicos ($-\text{CH}_2-$), respectivamente. Além disso ocorre um sinal fra

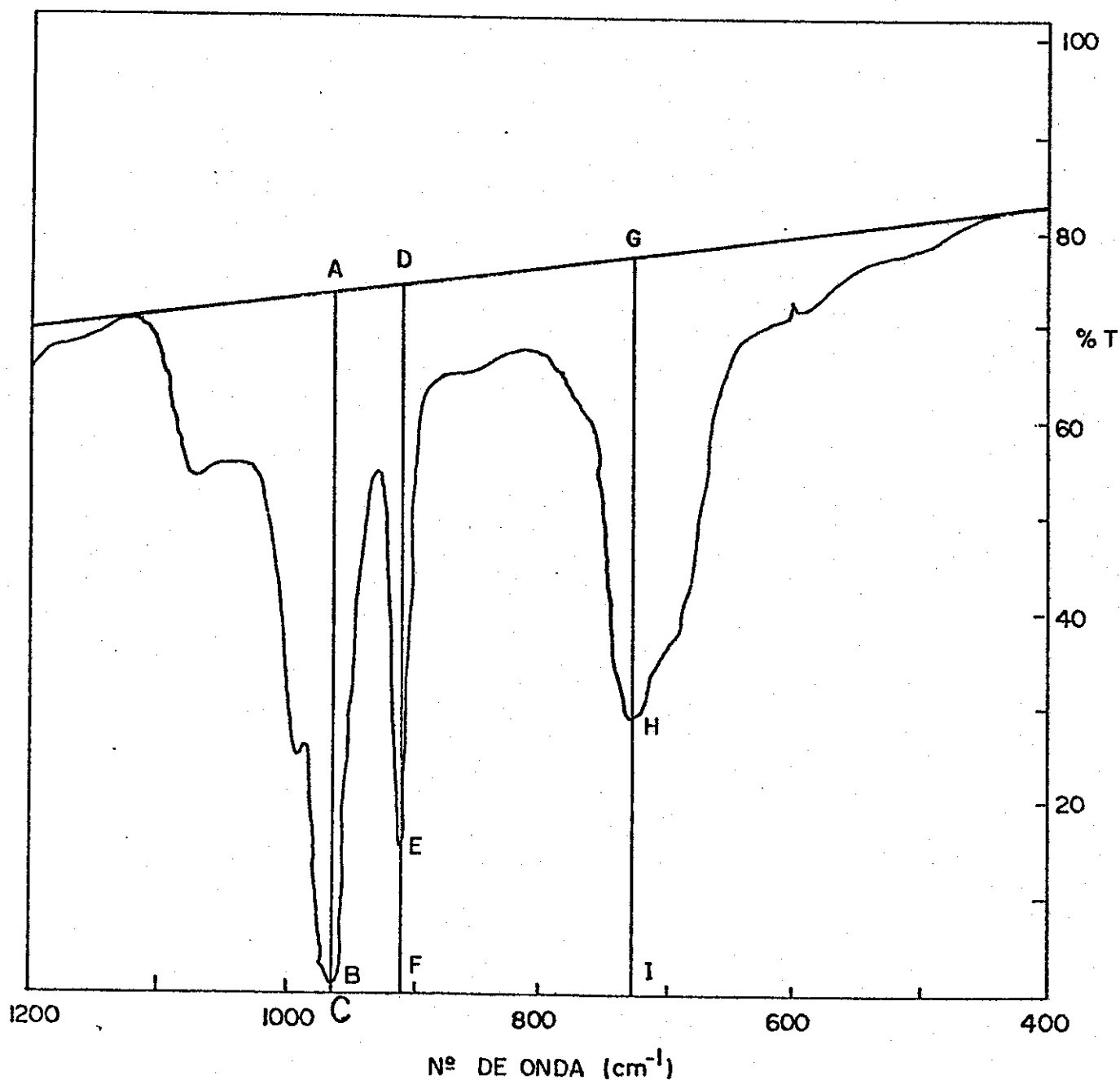


figura 6.2 - determinação das absorbâncias pelo método da linha base para a determinação do teor de unidades cis, trans e 1,2-.

co em 5,00 ppm correspondente aos prótons vinílicos terminais das unidades 1,2-. O sinal do próton vinílico não terminal das unidades 1,2- deve estar obscurecido pelo sinal em 5,36 ppm (83).

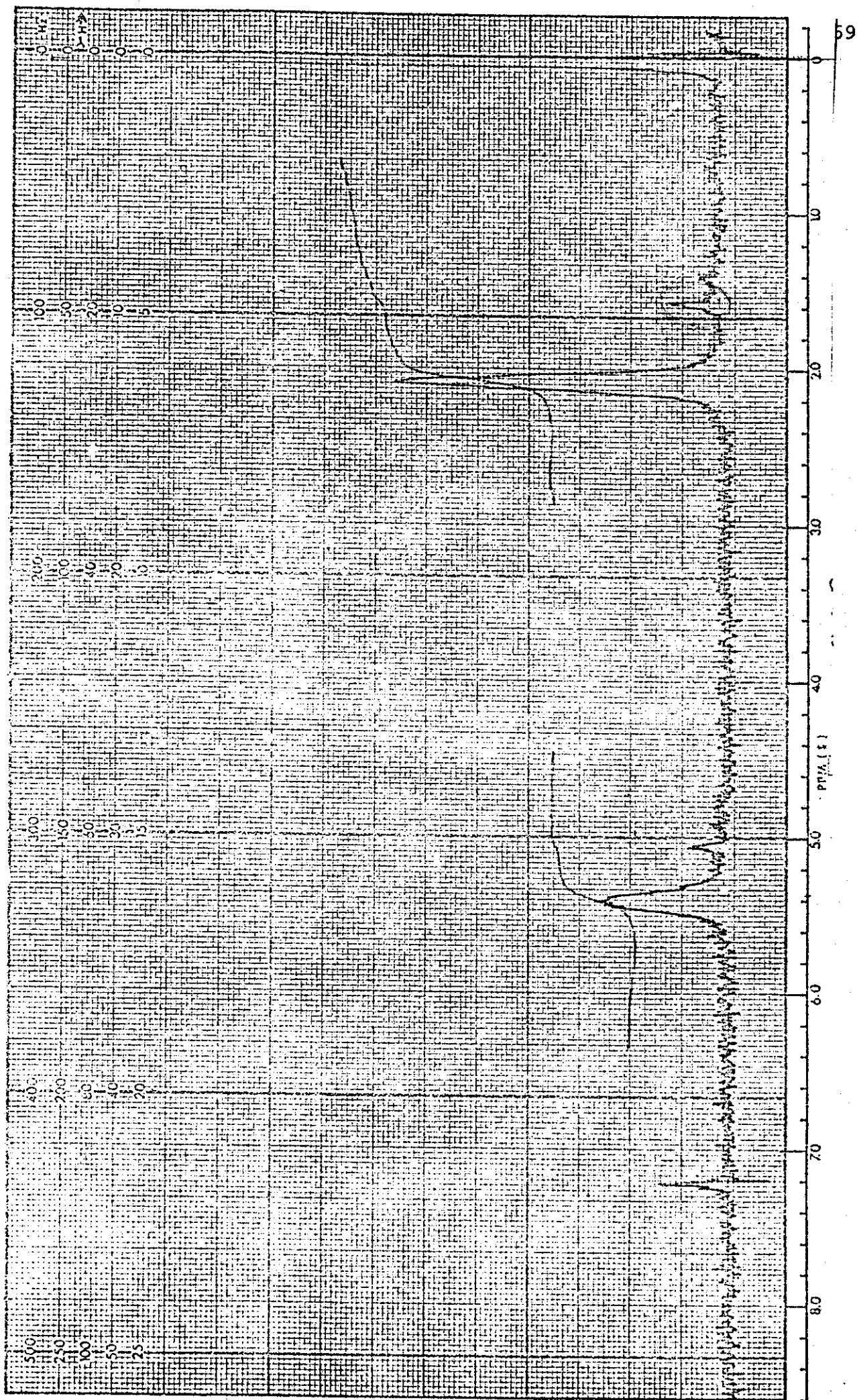
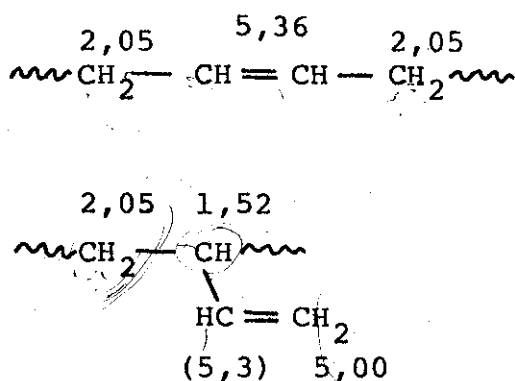


fig. 6.3 - Espectro de RMN de ^1H em solução de CDCl_3 do PBD purificado

Ocorre também um sinal fraco em 1,52 ppm, que pode ser atribuído ao próton do carbono terciário nas unidades 1,2-. As atribuições estão indicadas no esquema 6.1.



esquema 6.1

6.2. Cinética da foto-oxidação

Em seguida são apresentados os resultados das medidas da cinética de foto-oxidação do PBD puro, do PBD puro contendo benzofenona como foto-iniciador do PBD comercial sem purificação e do PBD puro contendo diversos amortecedores de oxigênio singlete. A partir dos dados cinéticos calculou-se o rendimento quântico dos produtos da foto-oxidação.

Na figura 6.4 é mostrada uma sequência típica de espectros de iv medidos quando se segue a cinética da foto-oxidação do PBD. Normalmente a reação é seguida até a transmitância atingir aproximadamente 10 a 20%. Paralelamente ao espectro iv mede-se a absorvância A do filme no comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão da lâmpada. De posse deste valor e dos intervalos de tempo entre as medidas, Δt , calcula-se o tempo corrigido, t_c , correspondente ao tempo que se irradiaria a amostra se ela tivesse absorvância igual a 1. Com isso eliminam

se as diferenças de comportamento entre filmes com diferentes absorvâncias iniciais. Este valor é diretamente proporcional ao número de fótons por unidade de tempo absorvidos pela amostra se fizermos a aproximação que a lâmpada emite luz com uma intensidade constante. Este número de fótons $\underline{n}$ é expresso por:

$$n = I_o \cdot f \cdot t \quad \text{equação 6.7}$$

onde I_o é a luz emitida pela fonte e é medido por actinometria, $\underline{f}$ é a fração de luz absorvida pela amostra e $\underline{t}$ o tempo. Se considerarmos:

$$f \cdot t = t_c, \quad \text{equação 6.8}$$

podemos calcular $\underline{t_c}$. Sendo para um determinado comprimento de onda, $\underline{I_a}$ a luz absorvida pela amostra e $\underline{I_t}$ a luz transmitida, $\underline{t_c}$ remos:

$$I_a = I_o - I_t, \quad \text{equação 6.9}$$

e a fração de luz absorvida neste comprimento de onda será:

$$f = \frac{I_o - I_t}{I_o} = \frac{I_a}{I_o} \quad \text{equação 6.10}$$

ou,

$$f = 1 - 10^{-A} \quad \text{equação 6.11}$$

pois $A = \log \frac{I_o}{I_t}$ onde A é a absorvância.

Para compensar o aumento ou diminuição da absorvância entre duas medidas consecutivas, multiplica-se o intervalo de tempo pela média de f , ou seja:

$$t_{cn} = t_{c_{n-1}} + \Delta t_n \left| \frac{(1 - 10^{-A_n}) + (1 - 10^{-A_{n-1}})}{2} \right|$$

que simplificado seria:

$$tc_n = tc_{n-1} + \Delta t_n \left| 1 - \left(\frac{10^{-A_n} + 10^{-A_{n-1}}}{2} \right) \right| \text{equação 6.12}$$

onde:

tc_n = tempo corrigido acumulado até o intervalo n.

tc_{n-1} = idem até o intervalo n-1

Δt_n = incremento de tempo entre o intervalo de tempo n e n-1

A_n = absorvância no intervalo n

A_{n-1} = idem para n-1.

Dos espectros iv obtém-se pelo método da linha base a absorvância das novas espécies formadas. A partir destes dados coloca-se em gráfico este valor em função do tempo corrigido tc.

6.2.1. PBD puro

Na irradiação dos filmes de PBD puro observa-se a formação de tres novas absorções no espectro iv em função do tempo de irradiação. Estas ocorrem a 3440 cm^{-1} como uma banda larga, a 1715 cm^{-1} e a 1690 cm^{-1} . A absorção a 1715 cm^{-1} encobre a de 1690 na parte final da experiência. Ao mesmo tempo observa-se uma diminuição da intensidade da banda em 725 cm^{-1} . Há o aparecimento de absorções na região de 1450 a 900 cm^{-1} que, como são menos definidas não podem ser seguidas, além disso, os grupos químicos normalmente formados em reações de oxidação de hidrocarbonetos não absorvem nesta região. Nas figuras 6.4a e 6.4.b são mostradas as sequências de espectros de uma das experiências. A fim de melhor acompanhar o desenvolvimento do espectro na região de 1900 a 1500 cm^{-1} estas medidas foram repetidas medindo-

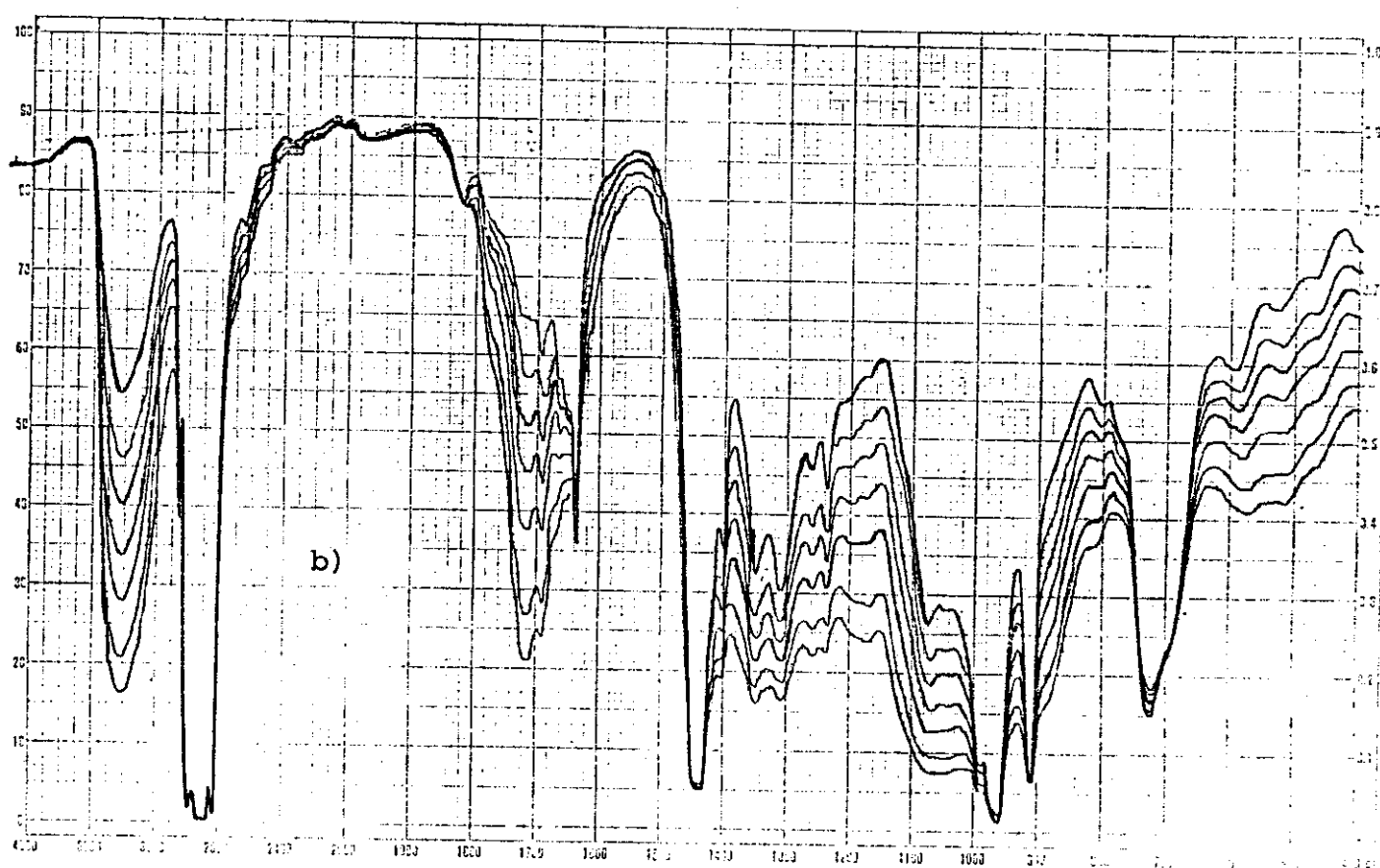
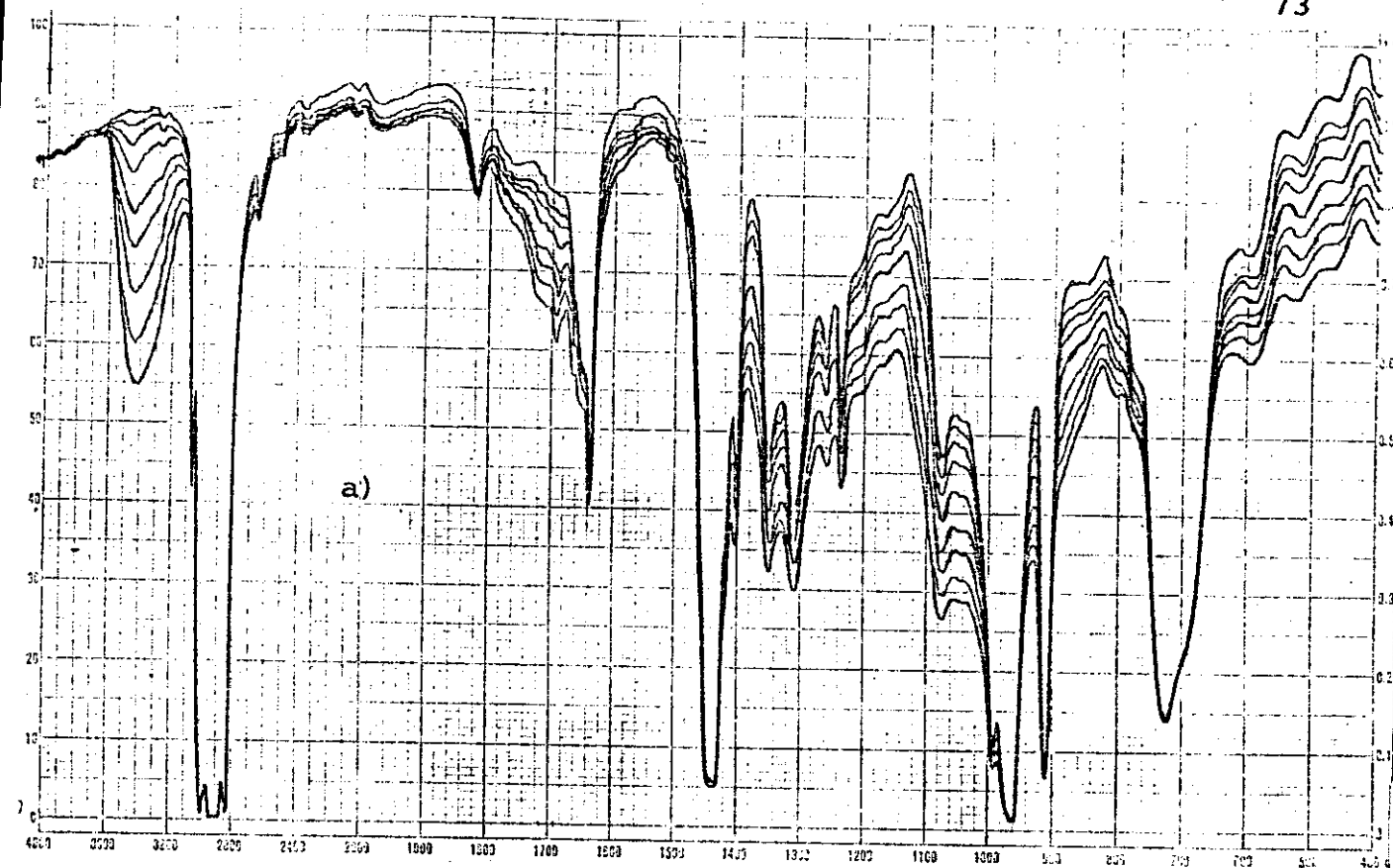


fig. 6.4 - Variação do espectro iv em função do tempo de irradiação, para um filme de PBD purificado. Intervalos de 60 minutos.

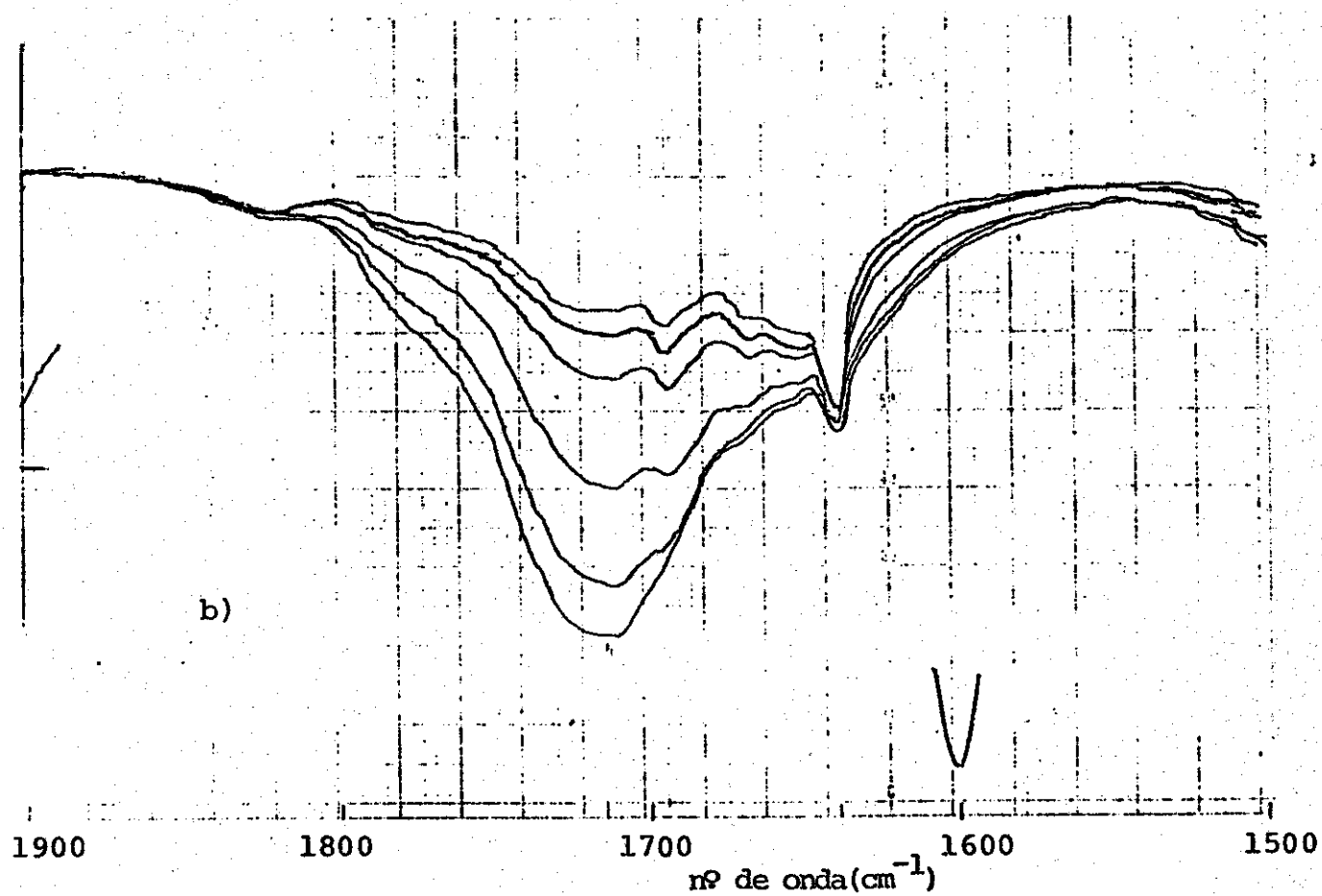
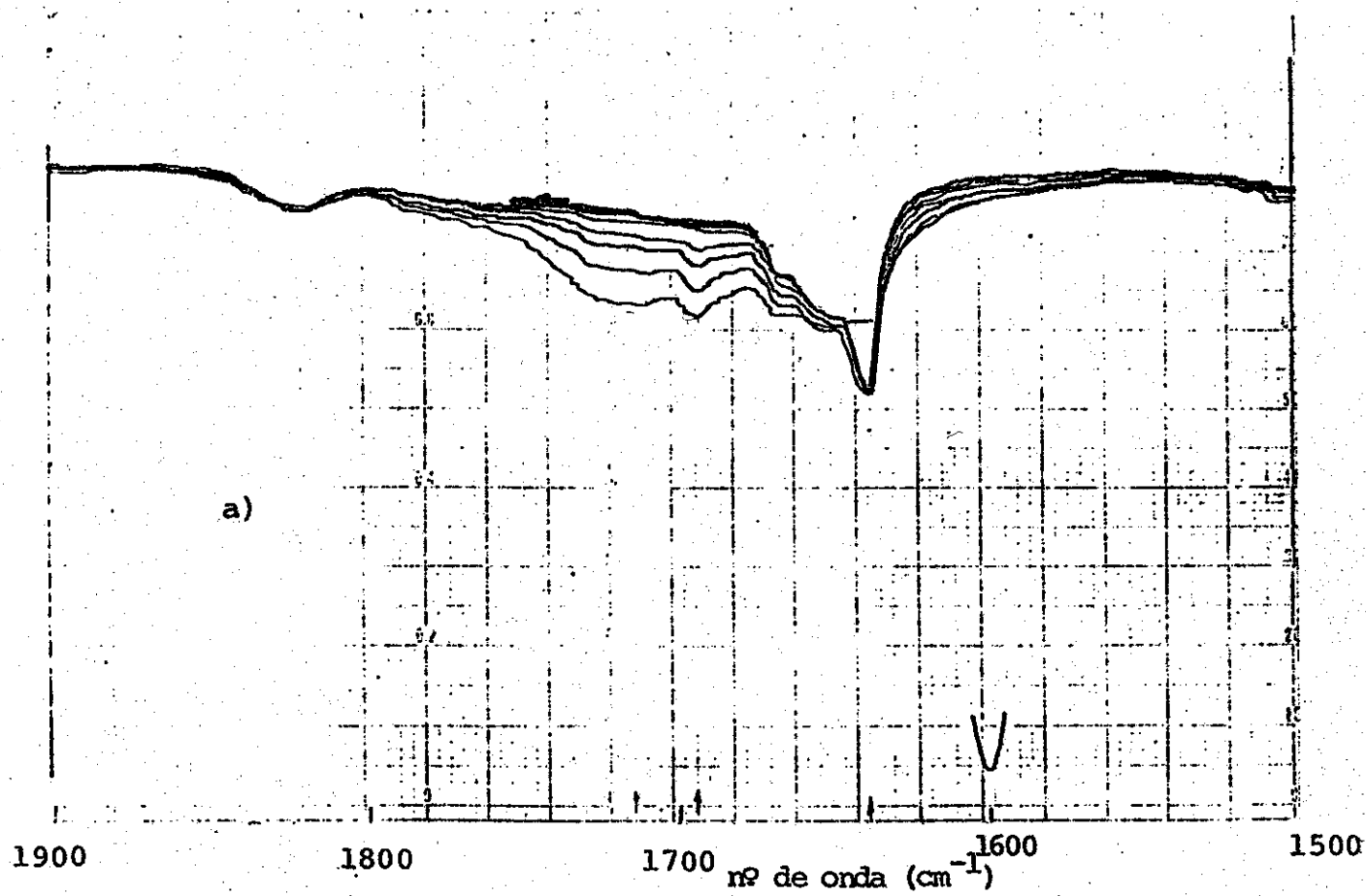


fig. 6.5 - Variação do espectro iv, na região de 1900 a 1500 cm^{-1} , em função do tempo de irradiação, para um filme de PBD purificado.

se o espectro com expansão de 5 vezes na ordenada. Com isto localiza-se melhor a posição das bandas, 1714 e 1694 cm^{-1} . A sequência de espectros é mostrada na figura 6.5a e 6.5b.

O gráfico da absorvância no i.v. em função do tempo de irradiação corrigido t_c é mostrado na figura 6.6 para uma das experiências. Observa-se que ocorre um período de indução para o aparecimento da banda em 3440 cm^{-1} de aproximadamente 120 minutos e de 140 minutos para as bandas de 1715 e 1694 cm^{-1} . A diferença no período de indução parece indicar que as segundas absorções são resultantes de um produto secundário da primeira.

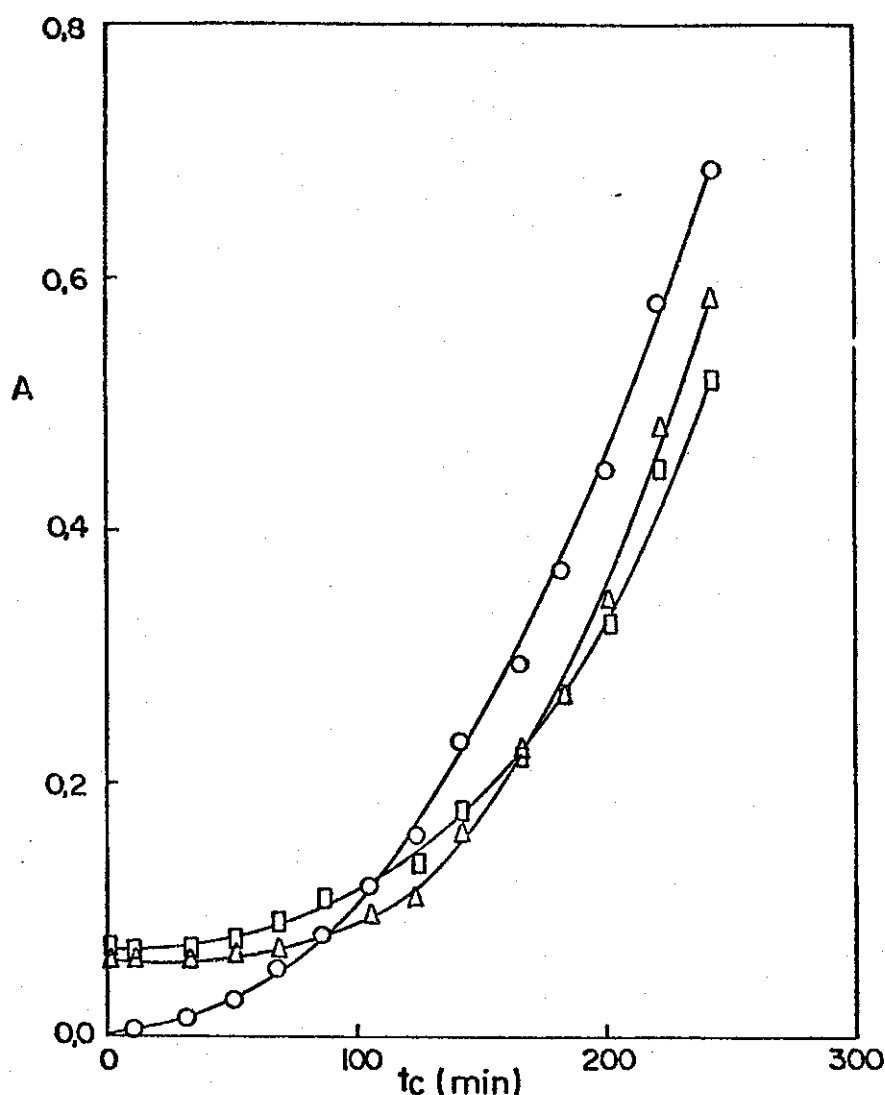


fig. 6.6 - Absorvância no i.v. em função do tempo corrigido
 O 3440 cm^{-1} , Δ 1715 cm^{-1} e $\square$ 1690 cm^{-1}

6.2.2. PBD contendo benzofenona

Preparou-se filmes de PBD a partir de soluções contendo 0,1% de benzofenona ($7,7 \times 10^{-4}$ mol por cm^3 de filme seco). O espectro iv do filme antes de começar a irradiação mostra a absorção referente ao estiramento C=O da benzofenona em 1665cm^{-1} . Durante a irradiação se observa o aparecimento de bandas em 3440, 1715 e 1690cm^{-1} , além do decréscimo de intensidade das bandas em 1665 e 730cm^{-1} . Uma sequência de espectros é mostrada na figura 6.7. O gráfico do aumento da absorvância no iv em função de tc é mostrado na figura 6.8.

O espectro iv do polímero oxidado na presença de benzofenona (figura 6.9) indica a formação dos mesmos produtos que no caso do polímero puro. A diminuição da intensidade da banda referente ao estiramento C=O da benzofenona indica que deve estar ocorrendo um processo da foto-iniciação como mencionado na seção 3.2.1., pág.18. Isto justifica também a aceleração do aumento da intensidade da banda na região do estiramento O-H em relação à experiência com o polímero puro. O aumento da inclinação da parte reta do gráfico indica um aumento na velocidade de foto-oxidação e uma alteração significativa no rendimento quântico da reação (seção 6.2.5). Além disso, observa-se uma drástica redução no período de indução da reação.

Seguindo a mesma reação através do espectro de iv na região de 1900 a 1500cm^{-1} com uma expansão de 5 vezes na ordenada observa-se melhor o aparecimento das absorções na região de estiramento C=O, assim como a diminuição de intensidade das bandas em 1664 e 1638cm^{-1} (figura 6.10a e b). O que se pode observar é que as duas espécies detectadas são apenas os produtos principais dentro de uma série de outros produtos que tam

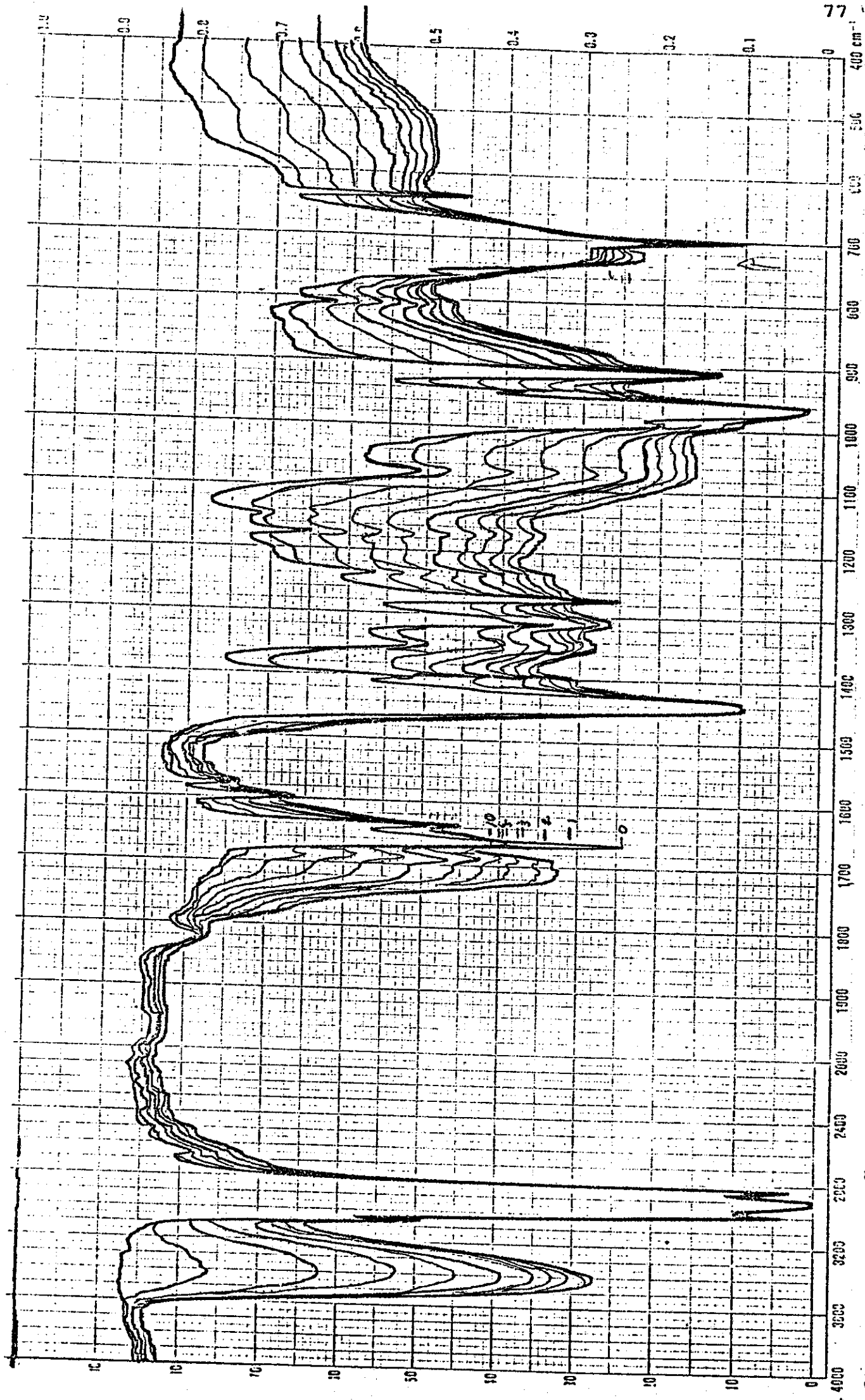


fig. 6.7 - Variação do espectro iv em função do tempo de irradiação, para um filme de PBD contendo benzofenona.
Intervalos de 10 minutos

bêm absorvem nessa região com menor intensidade.

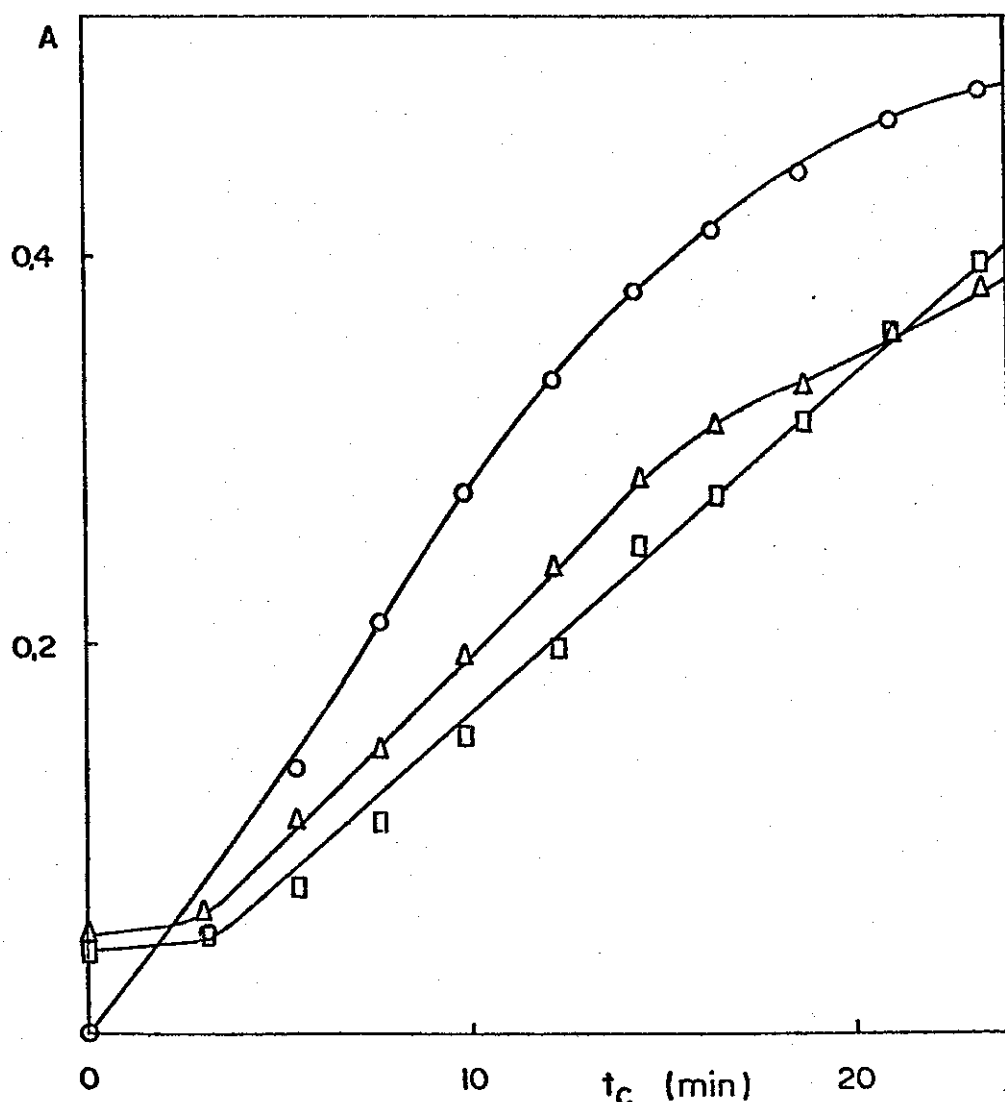


fig. 6.8 - Variação da absorvância no i.v. em função do tempo corrigido: $\circ$ 3400 cm^{-1} , $\square$ 1715 cm^{-1} e Δ 1690 cm^{-1}

6.2.3. PBD comercial

O PBD conforme é fornecido pela Coperbo contém 0,20% de 2,6-di-t-butil-p-hidroxitolueno (BHT) e 0,003% de dioctil-p-fenileno-diamina (UOP) como anti-oxidantes (70). Conforme discutido na seção 3.2.3 desta tese o BHT também pode ser considerado como um foto-estabilizante. O PBD comercial sem as purificações utilizadas para obter a amostra da seção 6.2.1 apresenta-se com uma distribuição mais larga de peso molecular.

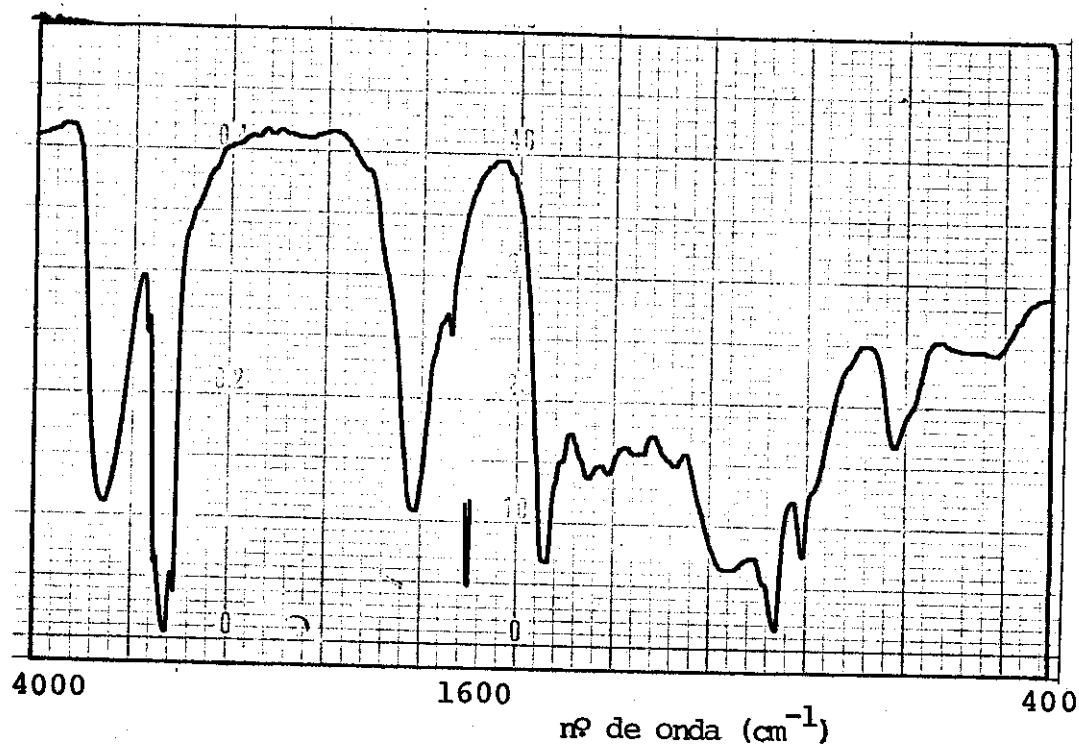


fig. 6.9 - Espectro i.v. do PBD oxidado na presença de benzofenona

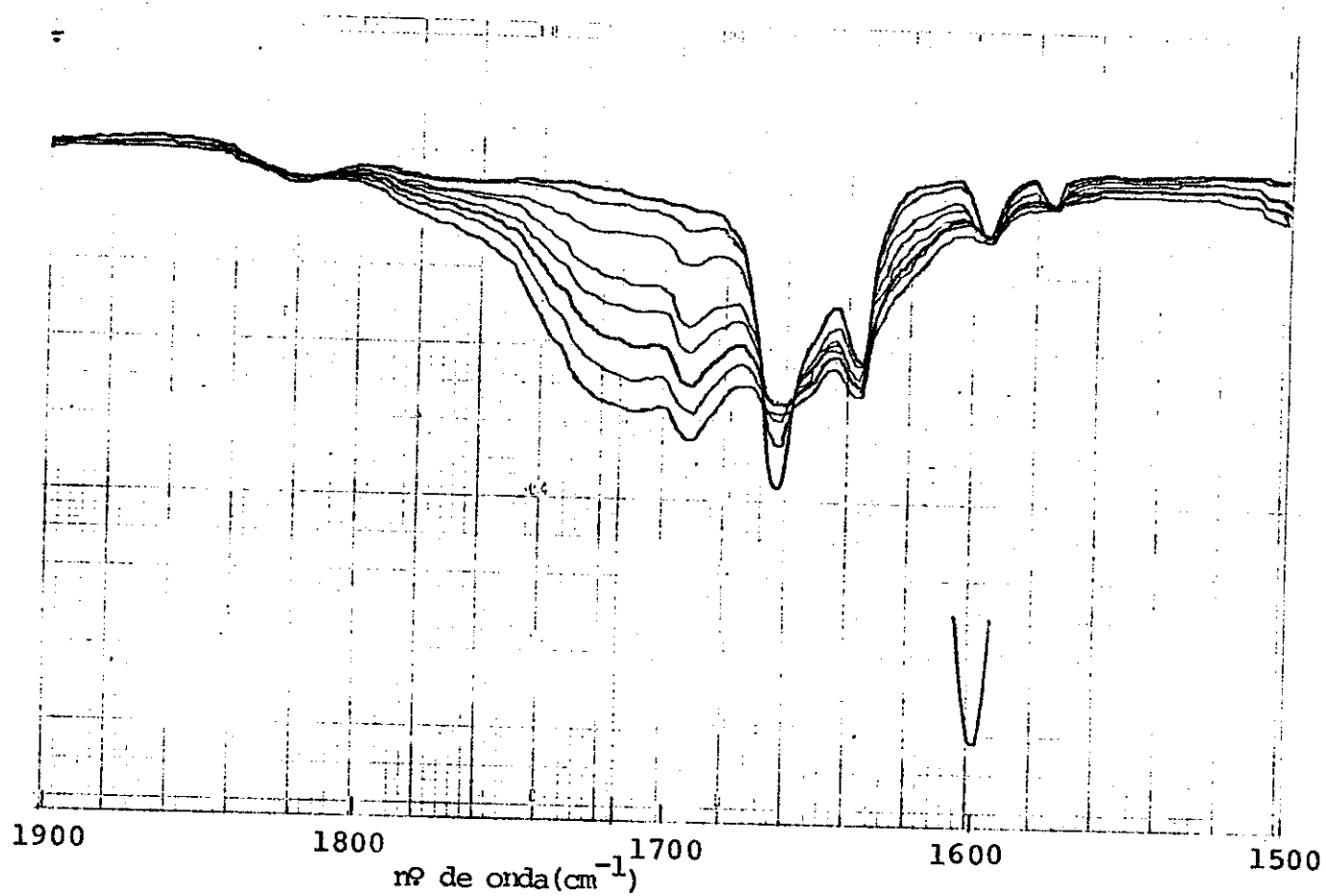


fig. 6.10 - Variação do espectro iv, na região de 1900 a 1500 cm^{-1} , em função do tempo de irradiação, para um filme de PBD contendo benzofenona.

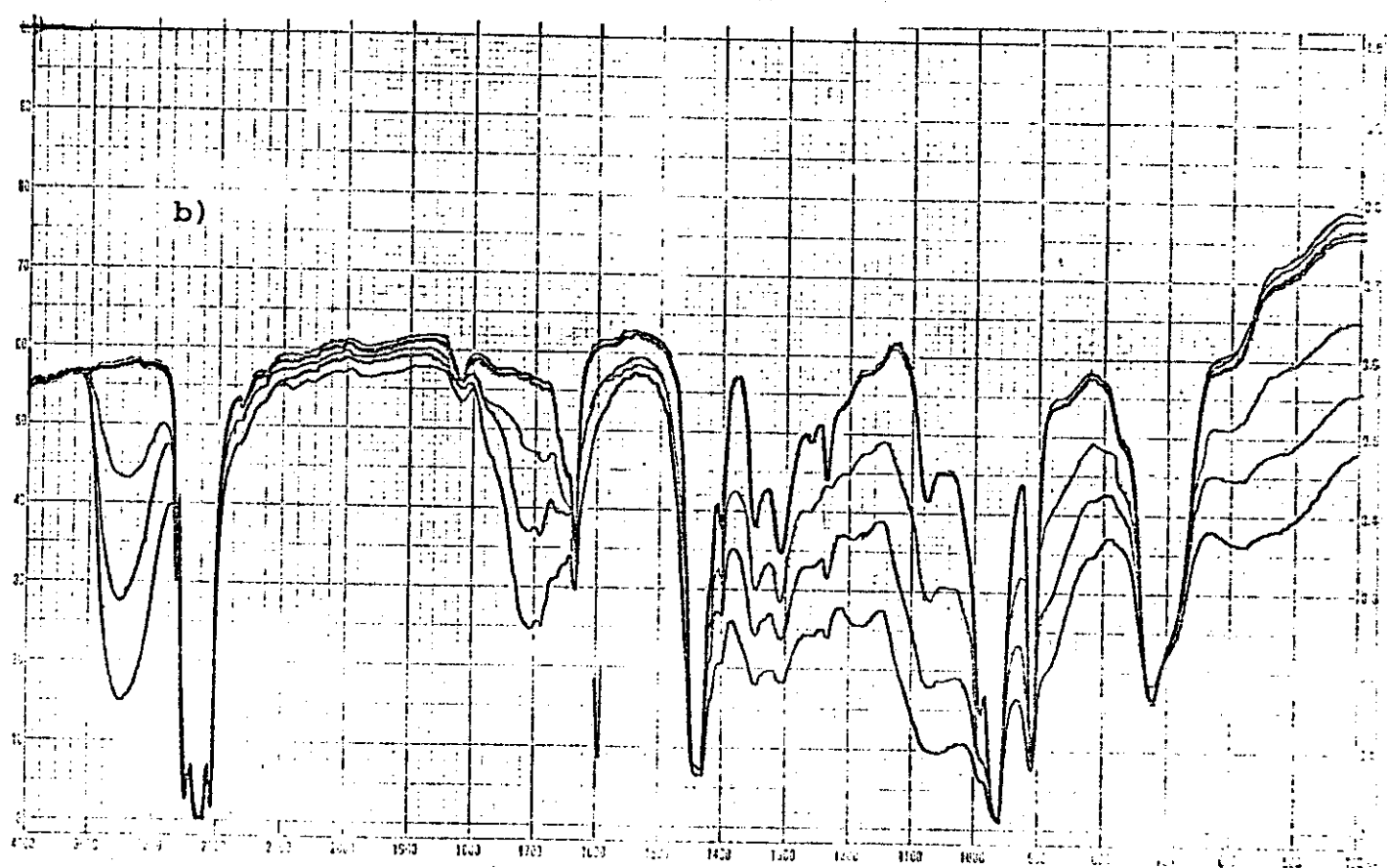
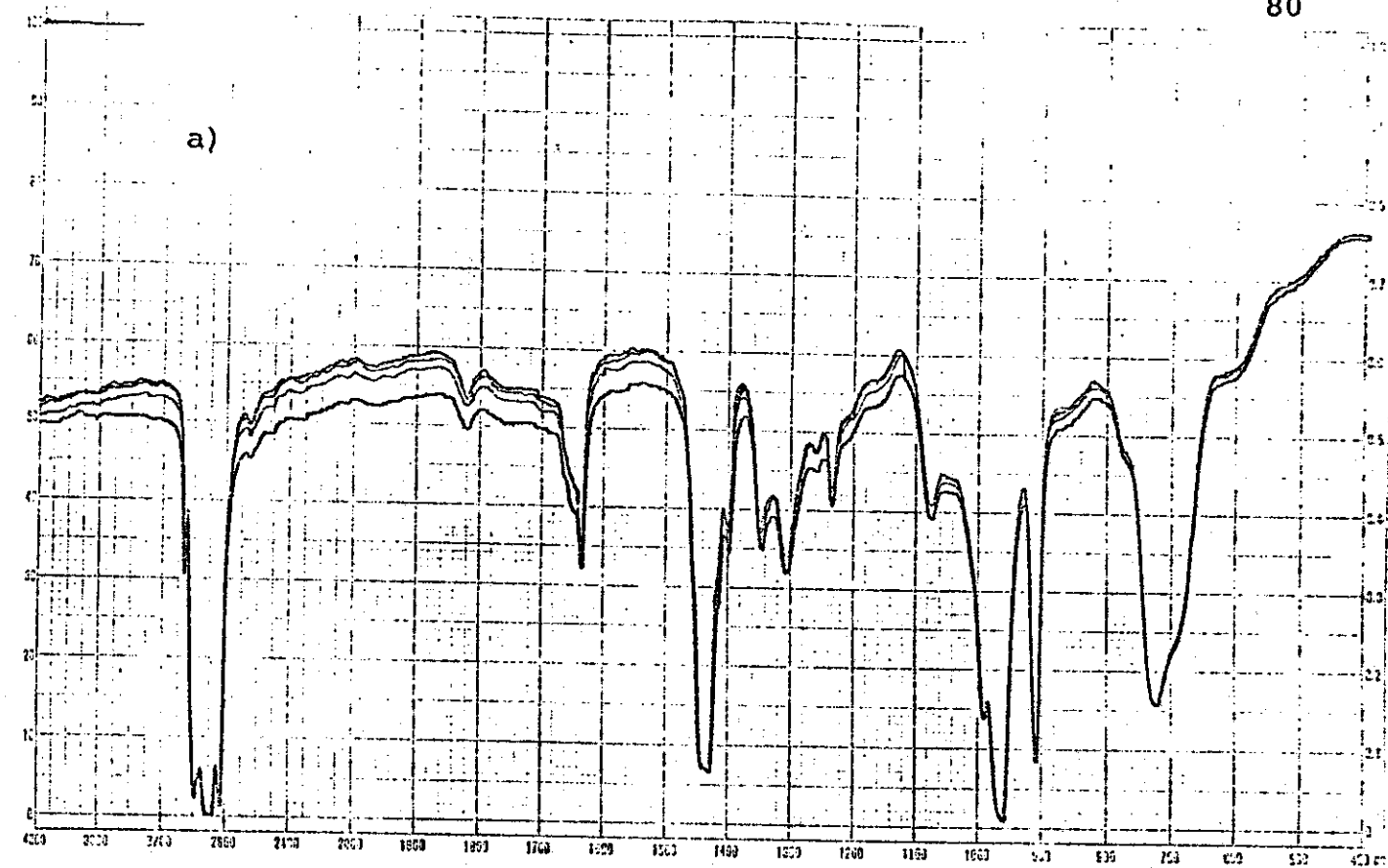


fig. 6.11 - Variação do espectro iv em função do tempo de irradiação , para um filme de PBD comercial. Intervalos de 2 ou 3 horas.

Na irradiação destes filmes observa-se as mesmas modificações observadas no caso do polímero purificado, conforme figuras 6.11a e 6.11b. Neste caso o período de indução é muito mais longo ~700 minutos, conforme mostra o gráfico da figura 6.12. A absorção inicial na região do estiramento C=O é provavelmente devida aos aditivos.

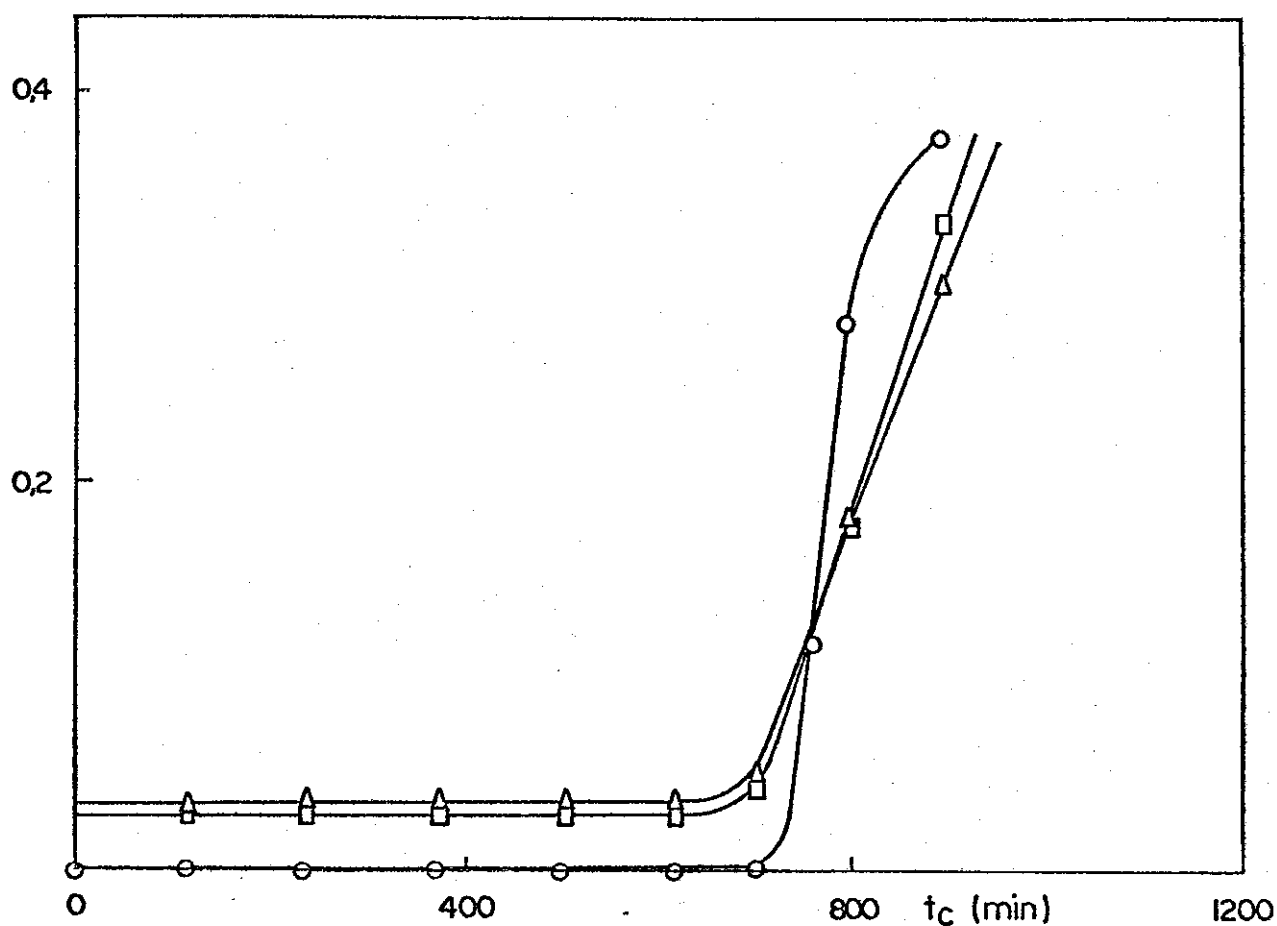


fig. 6.12 - Variação da absorvância no i.v. em função do tempo corrigido: $\circ$ 3400 cm^{-1} , $\square$ 1715 cm^{-1} e Δ 1690 cm^{-1}

6.2.4. PBD contendo β -caroteno, diazabicyclo-octano e p-difenilisobenzofurano

Conforme mencionado na seção 3.3 os compostos acima são usados para diagnosticar a participação ou não do $^1\text{O}_2$ em reações fotoquímicas. Medimos a cinética da foto-oxidação de filmes de PBD contendo estes compostos em diversas concentrações a fim de obter informações conclusivas a respeito da participação ou não do $^1\text{O}_2$ na etapa de iniciação da oxidação do polímero.

Na figura 6.13 é mostrada a variação de absorvância em função do tempo corrigido para a formação de hidroperóxido em filmes contendo 0,0; 0,5 e 2,0% de β -caroteno. Observa-se uma drástica redução do período de indução da reação com o aumento da porcentagem de beta-caroteno, acompanhada de um pequeno aumento na inclinação da parte ascendente da curva. Isto indica que o beta-caroteno exerce um efeito de aceleração na reação de formação de hidroperóxidos, ou seja, na foto-oxidação do PBD. Como o beta-caroteno absorve luz no comprimento de onda utilizado, os seus produtos de fotólise provavelmente atuam como iniciadores da reação de oxidação. Caso esta reação ocorresse via $^1\text{O}_2$ estes produtos deveriam consumir esta espécie, sendo simultaneamente desativados em relação à iniciação da oxidação do polímero.

Na figura 6.14, é mostrado o efeito do DABCO, nas porcentagens de: 0,0; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 (considerando o volume sólido do filme, para a espessura de 30μ , seriam as concentrações 0,1; 0,2; 0,4 e 0,9 M). Neste caso, mediu-se a cinética em uma faixa mais larga de concentrações devido ao fato deste composto ser o que mais eficientemente diagnostica a participação ou não do $^1\text{O}_2$ em uma reação. Além disso, como o DABCO não ab

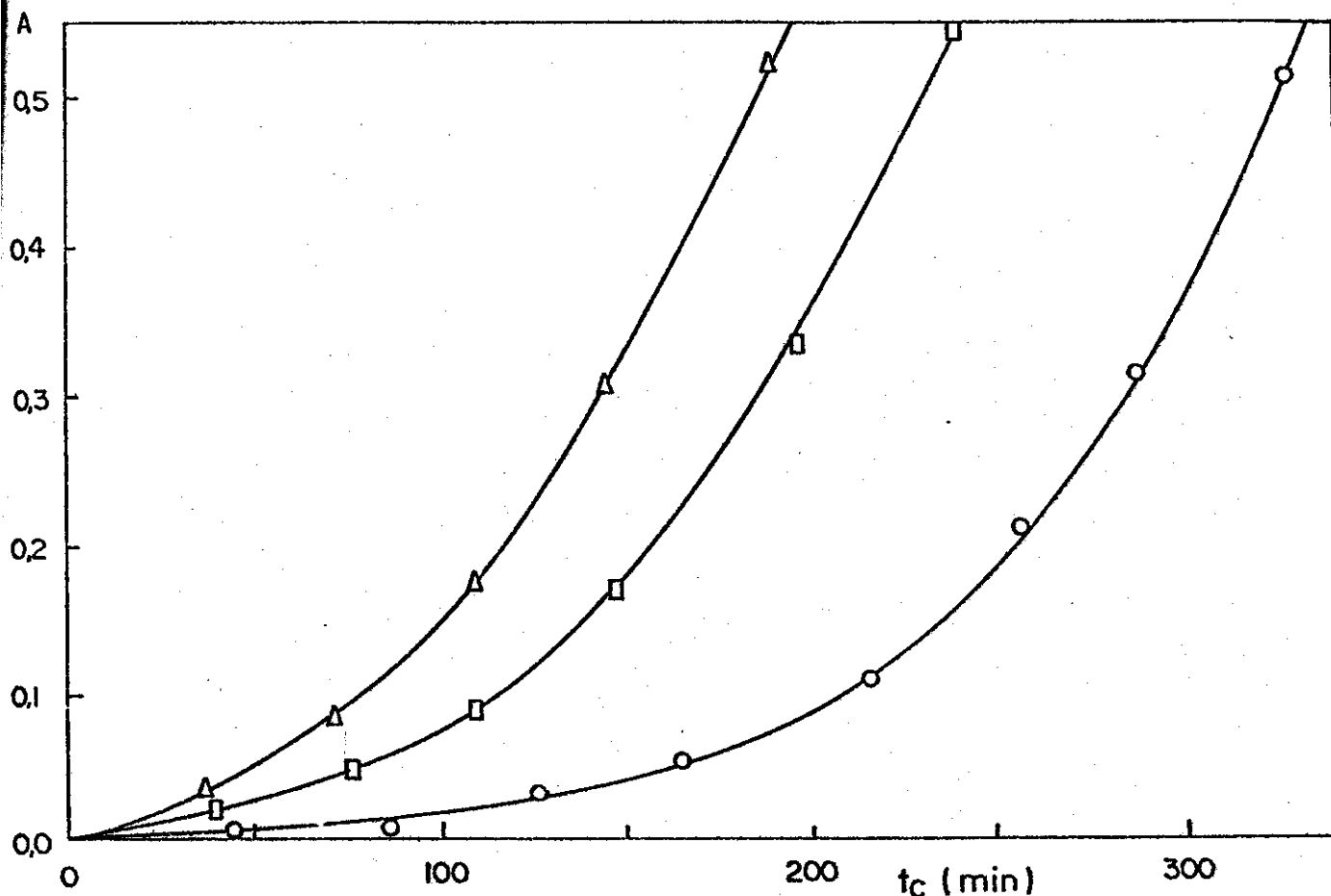


fig. 6.13 - Mudanças na absorvância a 3400 cm^{-1} no espectro i.v. de filmes de PBD contendo β -caroteno: (O-O) 0,0%, ($\square$ - $\square$) 0,5% e (Δ - Δ) 2,0%

sorve luz no comprimento de onda utilizado, não haveria o problema dele estar agindo como um filtro de luz, quando usado em alta concentração. Observando-se os gráficos nota-se um pequeno efeito retardador para a concentração de 1,0% e um pequeno efeito acelerador para 10,0%. Nas outras concentrações as curvas são coincidentes, dentro do erro experimental. Caso houvesse a formação de $^1\text{O}_2$ no interior do filme de PBD, com consequente reação deveria-se observar um efeito retardador da reação em função do aumento da concentração do amortecedor.

Mesmo se considerarmos que o k_q do DABCO diminui consideravelmente ao se passar de solução para um elastômero acima de sua T_g , o efeito da concentração sobre a velocidade da reação

ção deveria ser observado, caso a reação estivesse ocorrendo através da formação de $^1\text{O}_2$.

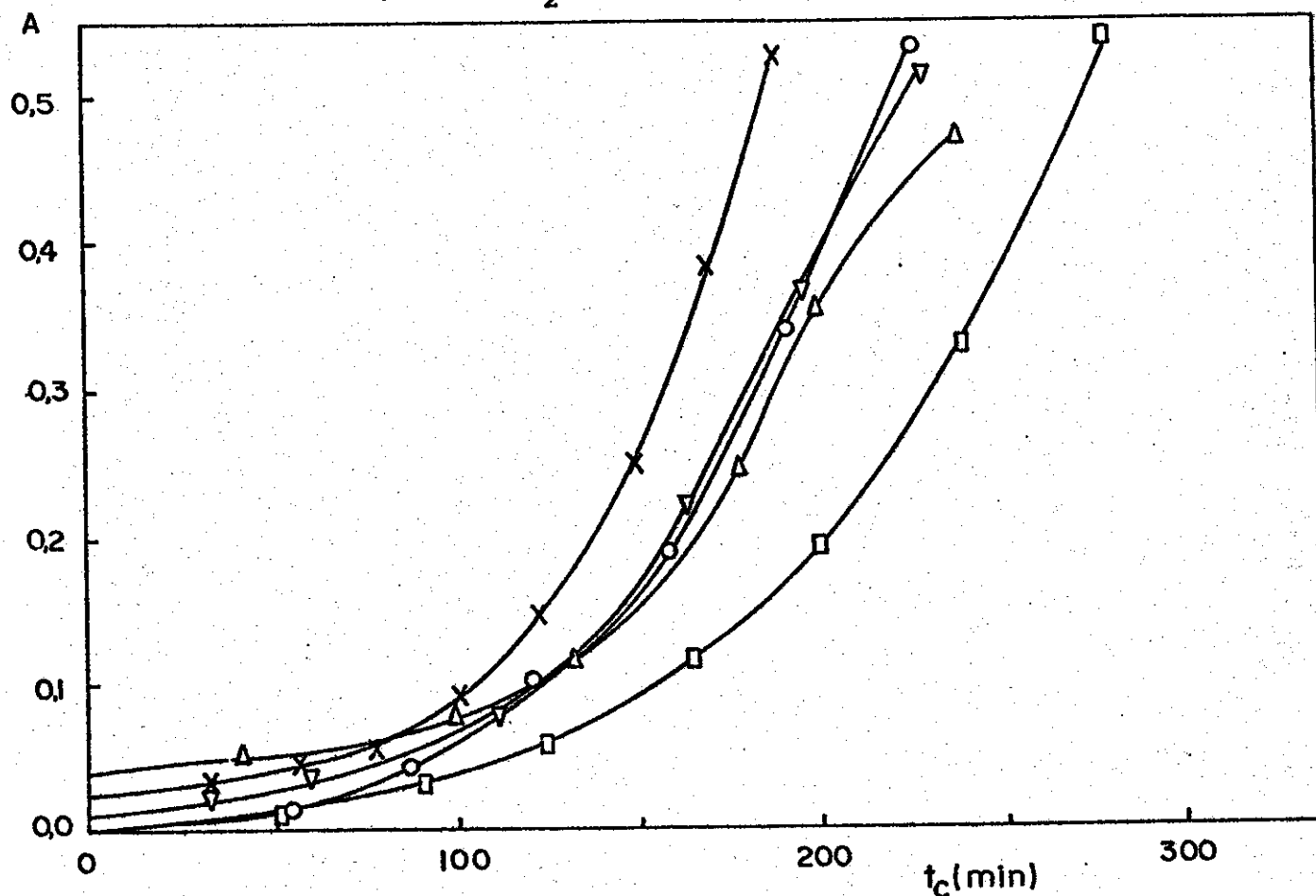


fig. 6.14 - Mudanças observadas na absorvância a 3400 cm^{-1} no espectro i.v. de filmes de PBD contendo DABCO, (O-O) 0,0%, (□-□) 1,0%, (Δ-Δ), (V-V) 5,0%, (X-X) 10,0%

Para confirmar o resultado das experiências anteriores fizemos o mesmo tipo de medidas com o DPBF. De acordo com a bibliografia consultada este composto é um dos mais eficientes amortecedores químicos de $^1\text{O}_2$. Observando-se as curvas na figura 6.15 nota-se que nas concentrações de 0,5; 2,0 e 4,0% o DPBF exerce um efeito fortemente acelerador na reação. Antes mesmo do filme de PBD puro sair do período de indução, os filmes contendo DPBF já se apresentaram com uma alta concentração de hidroperóxidos. Também neste caso se esperaria um efeito retardador caso a reação ocorresse via $^1\text{O}_2$.

O esquema 6.2 para a oxidação via $^1\text{O}_2$ é apresentado a seguir com a formação desta espécie via excitação direta ou via

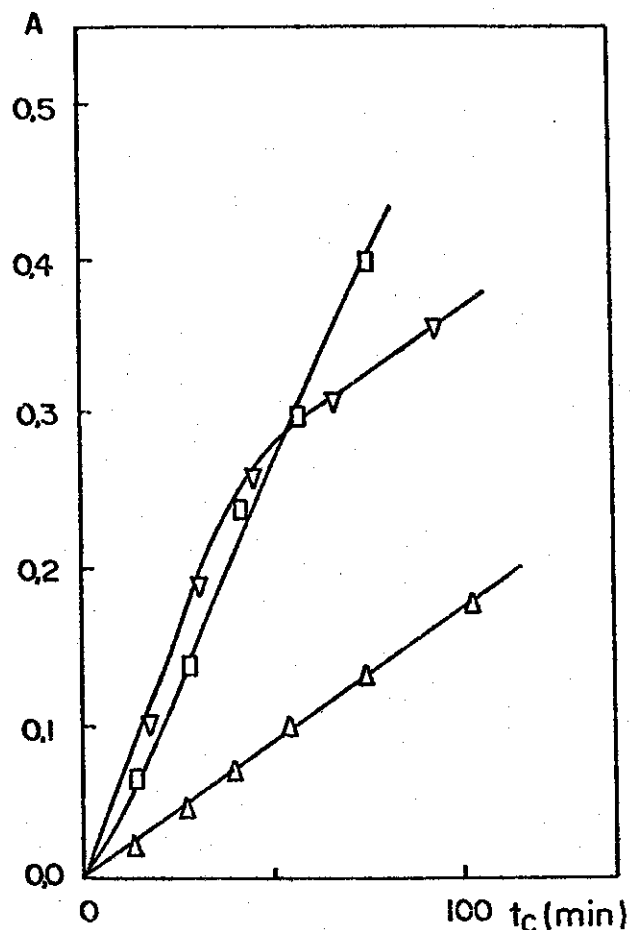
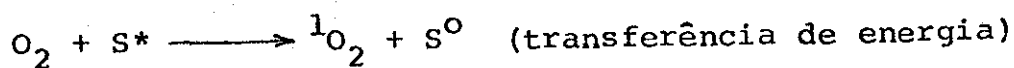


fig. 6.15 - Mudanças observadas na absorvância a 3400 cm^{-1} no espectro i.v. de filmes de PBD contendo DPBF: (Δ - Δ) 0,5%, ($\square$ - $\square$) 2% e (∇ - ∇) 4%

transferência de energia. O $^1\text{O}_2$ assim formado reagiria com a ligação insaturada do PBD formando peróxido e deslocando a dupla ligação para o átomo de carbono seguinte (reação de Schenck). A partir deste ponto a oxidação se propagaria através da fotólise ou termólise da ligação O-O do hidroperóxido.



esquema 6.2

Quando introduzimos um amortecedor de $^1\text{O}_2$ deveríamos esperar uma redução na concentração de POOH formado em função do tempo. O amortecedor estaria competindo com a insaturação do polímero no consumo do $^1\text{O}_2$.

Esta série de experiências forneceu fortes evidências para mostrar que a foto-oxidação do PBD não é um processo via oxigênio singlete.

6.2.5. Cálculo dos rendimentos quânticos

O rendimento quântico de formação de um produto em uma reação fotoquímica, como discutido na seção 3.1, é a relação entre o número de moléculas formadas do produto e o número de fótons efetivamente absorvidos pela amostra.

Em nosso caso o cálculo do número de moléculas do produto é feito a partir das absorções no espectro iv, considerando a Lei de Beer:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad \text{ou} \quad c = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad \text{equação 6.13}$$

onde: ϵ = coeficiente de extinção (cm^2/mol)

c = concentração (mol/cm^3)

l = espessura da amostra (cm)

A = absorvância

se multiplicarmos c pelo N° de Avogrado, N , teremos o número de moléculas por unidade de volume. Este valor multiplicado pelo volume da amostra, ou pela área, F , e a espessura, l , nos dará o número de moléculas do produto formado:

$$N^\circ \text{ de moléculas} = c \cdot N \cdot l \cdot F \quad \text{equação 6.14}$$

substituindo o valor de c da equação 6.13 na equação 6.14, teremos: o número de moléculas que provocaram uma determinada absorção:

$$\begin{aligned} \text{Nº de moléculas} &= \frac{A \cdot N \cdot l \cdot F}{\epsilon \cdot l} \\ &= \frac{A \cdot N \cdot F}{\epsilon} \end{aligned} \quad \text{equação 6.15}$$

O número de fótons absorvidos pela amostra é calculado usando o tempo corrigido t_c em minutos (calculado na seção 6.2), a intensidade da fonte em Einstein/seg. cm^2 , I_o , a área da amostra em cm^2 , F , e N° de Avogrado, N :

$$\text{Nº de fótons} = t_c \cdot 60 \cdot I_o \cdot F \cdot N \quad \text{equação 6.16}$$

Dividindo a equação 6.15 pela equação 6.16, teremos o rendimento quântico ϕ :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{A \cdot N \cdot F}{\epsilon} \cdot \frac{1}{t_c \cdot 60 \cdot I_o \cdot F \cdot N} \\ \phi &= \frac{A}{t_c \cdot \epsilon \cdot I_o \cdot 60} \end{aligned} \quad \text{equação 6.17}$$

ou

$$A = t_c (\phi \cdot \epsilon \cdot I_o \cdot 60)$$

A inclinação da curva da absorvância em função do tempo corrigido será:

$$\frac{\Delta A}{\Delta t_c} = \phi \cdot \epsilon \cdot I_o \cdot 60 \quad \text{equação 6.18}$$

ou seja:

$$\phi = \frac{\Delta A}{\Delta t_c} \cdot \frac{1}{\epsilon \cdot I_o \cdot 60} \quad \text{equação 6.19}$$

A partir da equação 6.19 podemos concluir que para um determinado conjunto de filmes irradiados à mesma distância da mesma fonte de luz podemos comparar os rendimentos quânticos a partir da inclinação da curva da absorvância em função do tempo corrigido t_c . Além disso, utilizando-se os valores dos coeficientes de extinção fornecido na tabela 6.2 e a intensidade da fonte de luz medida, pode-se obter aproximadamente o valor do rendimento quântico para a formação dos produtos em uma determinada experiência. Os valores obtidos para a foto-oxidação do PBD puro, PBD purificado contendo benzofenona e PBD comercial estão na tabela 6.3.

tabela 6.2. coeficientes de extinção (ϵ)

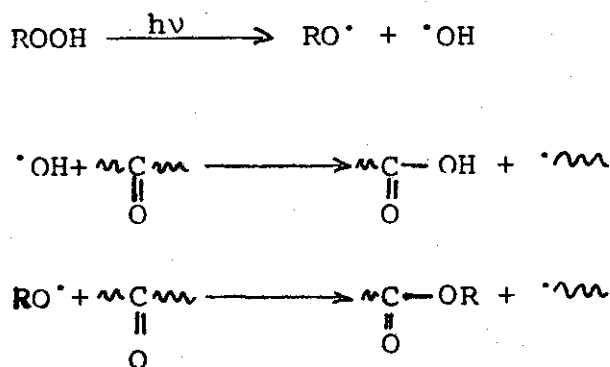
composto	grupo	frequência (cm^{-1})	$\epsilon \times 10^{-5}$ (cm^2/mol)
ácido octanóico	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1712	$6,8 \pm 0,1^a$
2-undecanona	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	1726	$3,0 \pm 0,3^a$
2,4-dimetil-3-pentanona	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$	1724	$3,0 \pm 0,3^a$
benzofenona	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	1665	$4,6 \pm 0,1^a$
hidroperóxido	$-\text{COOH}$	3400	$0,7 \pm 0,1^b$
álcool	$-\text{CH}_2\text{OH}$	3400	$1,5 \pm 0,2^b$

a - referência 89; b - referência 90.

Tabela 6.3. Rendimentos quânticos obtidos para a formação dos produtos na reação de foto-oxidação, $\lambda = 365 \text{ nm}$

AMOSTRA	$\phi_{\text{OOH}} \times 10^3$	$\phi_{\text{CO}} \times 10^3$	$\phi_{\text{COOH}} \times 10^3$
PBD puro	2	0,5	0,2
PBD c/ benzofenona	8	2	0,7
PBD comercial	0,7	0,1	0,05

O rendimento quântico calculado pela absorção na região de 3400 cm^{-1} não reflete exatamente a formação de hidroperóxidos, pois a hidroxila também absorve nesta região e é um produto da decomposição fotolítica do hidroperóxido. De qualquer modo, este valor acompanha a variação dos outros valores dentro da mesma ordem de grandeza. O aumento do rendimento quântico quando se introduziu um foto-iniciador no filme do polímero foi mais acentuado com relação aos produtos que absorvem na região do estiramento O-H e C=O de cetona do que em relação ao ácido carboxílico (COOH na tabela). Isto é de se esperar pois o ácido carboxílico é um produto secundário da fotólise do hidroperóxido. De acordo com Geuskens e Kabanba a formação do ácido carboxílico e ésteres se dá pelo seguinte mecanismo (esquema 6.2) (91).



esquema 6.2

No caso do PBD a formação de ácido carboxílico aparentemente é favorecida em relação aos ésteres. No espectro iv expandido mostrado nas figuras 6.5 e 6.10 observa-se o crescimento de uma absorção na região de números de onda acima de 1720 cm^{-1} , que deve corresponder à formação de ésteres. No entanto, os espectros não são suficientemente resolvidos para que se possa seguir quantitativamente a sua formação.

De um modo geral, os resultados dos rendimentos quânticos aqui apresentados são aproximados, pois as bandas de absorção não são suficientemente resolvidas de modo que se possa eliminar completamente a contribuição da absorção de uma espécie na absorção da outra. Isto ainda é agravado pelo alargamento das bandas observadas no espectro de polímeros no estado sólido.

Shlyapintokh e cols. mencionam em seu trabalho que obtiveram um rendimento quântico de 0,004 para a formação de hidroperóxidos na oxidação de filmes de PBD "sensibilizada" por benzofenona na concentração de 7×10^4 mol/l (56). Em nosso caso, a concentração de benzofenona no filme é mais alta (0,8 mol/l; sendo considerado o volume do filme sólido) dando um rendimento quântico mais alto. A medida da variação do rendimento quântico em função da concentração do iniciador poderia dar uma idéia mais precisa do seu efeito.

Além do rendimento quântico, as curvas cinéticas dão informações a respeito do período de indução da reação. Se compararmos os gráficos de Abs x tc nas figuras 6.6, 6.8 e 6.12, verificaremos que o período de indução aumenta na ordem: PBD contendo benzofenona, PBD puro e PBD comercial. Isto indica que o iniciador não somente aumenta a eficiência da reação, como acelera a iniciação do processo auto-catalítico de propagação. Por outro lado, o anti-oxidante retarda o início da reação e reduz o rendimento quântico através do mecanismo de consumo dos hidroperóxidos formados. Isto é, o anti-oxidante BHT associado ao UOP retarda a iniciação do processo e desacelera a propagação.

6.2.6. Cinética da foto-oxidação em função da intensidade da luz

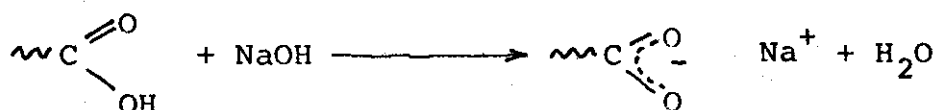
Repetiram-se as medidas da cinética da foto-oxidação do

PBD puro, variando-se a intensidade da luz que atinge a superfície da amostra. Isto foi feito fixando-se a fonte de luz em um banco ótico e colocando os filmes de PBD a diferentes distâncias da fonte de luz. O tempo de irradiação foi corrigido proporcionalmente à absorvância do filme, medida no comprimento de onda de emissão da fonte de luz, conforme descrito na seção 6.2. Colocou-se em gráfico a absorvância no iv em função da dose de radiação que atingia as amostras por unidade de área (em E/cm^2), figuras 6.16 e 6.17. Este valor obteve-se multiplicando a intensidade da luz que atingia a superfície das amostras (em $E/cm^2 \cdot seg$) pelo tempo corrigido (em seg.). Desta maneira pôde-se comparar a velocidade de formação dos produtos em função da dose de irradiação para cada intensidade de luz utilizada.

Observando-se as curvas nas figuras 6.16 e 6.17 nota-se que, tanto o rendimento quântico de formação de hidroperóxidos (absorção em 3400 cm^{-1}) como o de formação de carboxilas (absorção em 1715 cm^{-1}) são inversamente proporcionais à intensidade da luz. Isto é, uma mesma dose de radiação aplicada durante um maior tempo provoca a formação de uma maior quantidade de produtos da oxidação.

6.3. Reações dos filmes oxidados: com NaOH e com fenilamina

Procedeu-se como descrito na seção 5.7. A reação do filme oxidado com NaOH visa caracterizar a presença de grupos carboxílicos no polímero oxidado através da reação (esquema 6.3):



esquema 6.3

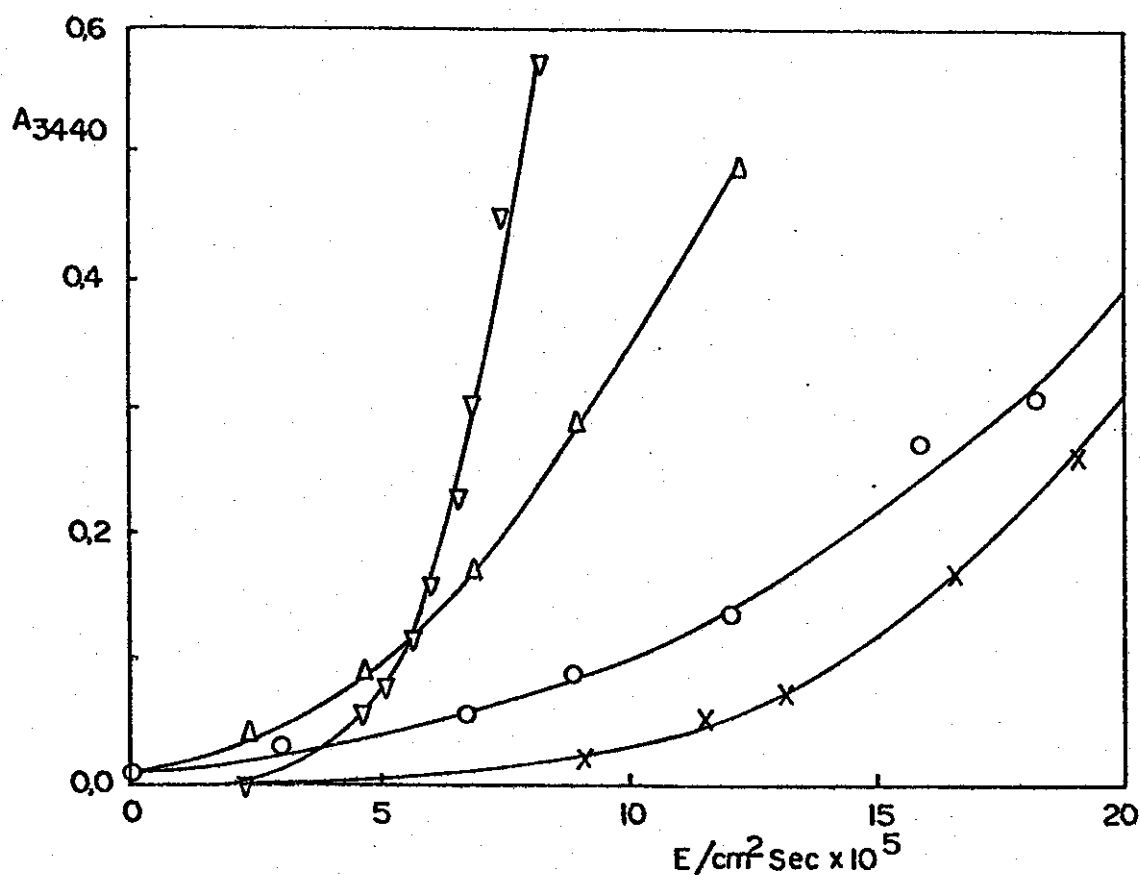


fig. 6.16 - Variação da absorvância a 3440 cm^{-1} em função da dose de radiação por unidade de área para diversas intensidades de luz: $\nabla 3,0 \times 10^{-9}$, $\Delta 6,3 \times 10^{-9}$, $\circ 9,2 \times 10^{-9}$ e $\times 12,0 \times 10^{-9} \text{ E/cm}^2 \cdot \text{seg}$

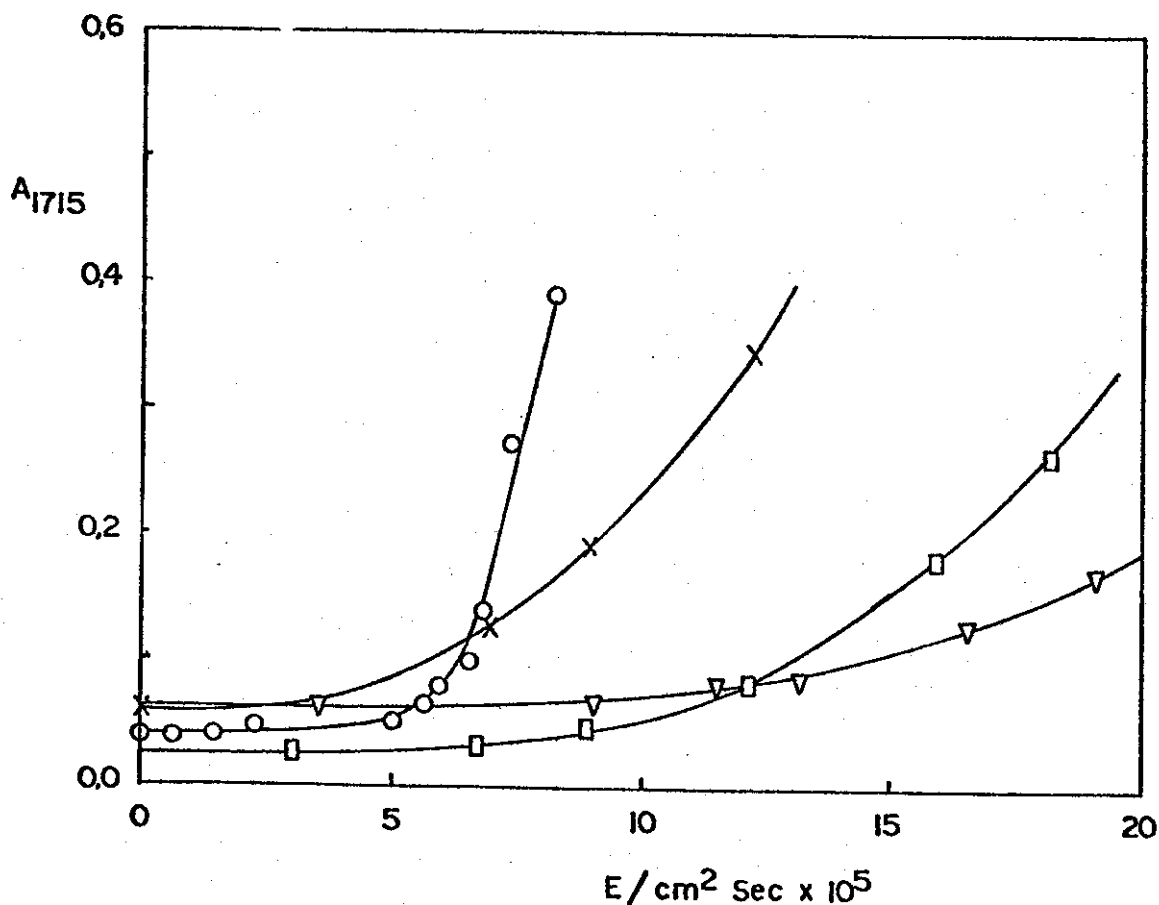


fig. 6.17 - Variação da absorvância a 1715 cm^{-1} em função da dose de radiação por unidade de área para diversas intensidades de luz: $\circ 3,0 \times 10^{-9}$, $\times 6,3 \times 10^{-9}$, $\square 9,2 \times 10^{-9}$ e $\nabla 12,0 \times 10^{-9} \text{ E/cm}^2 \cdot \text{seg}$.

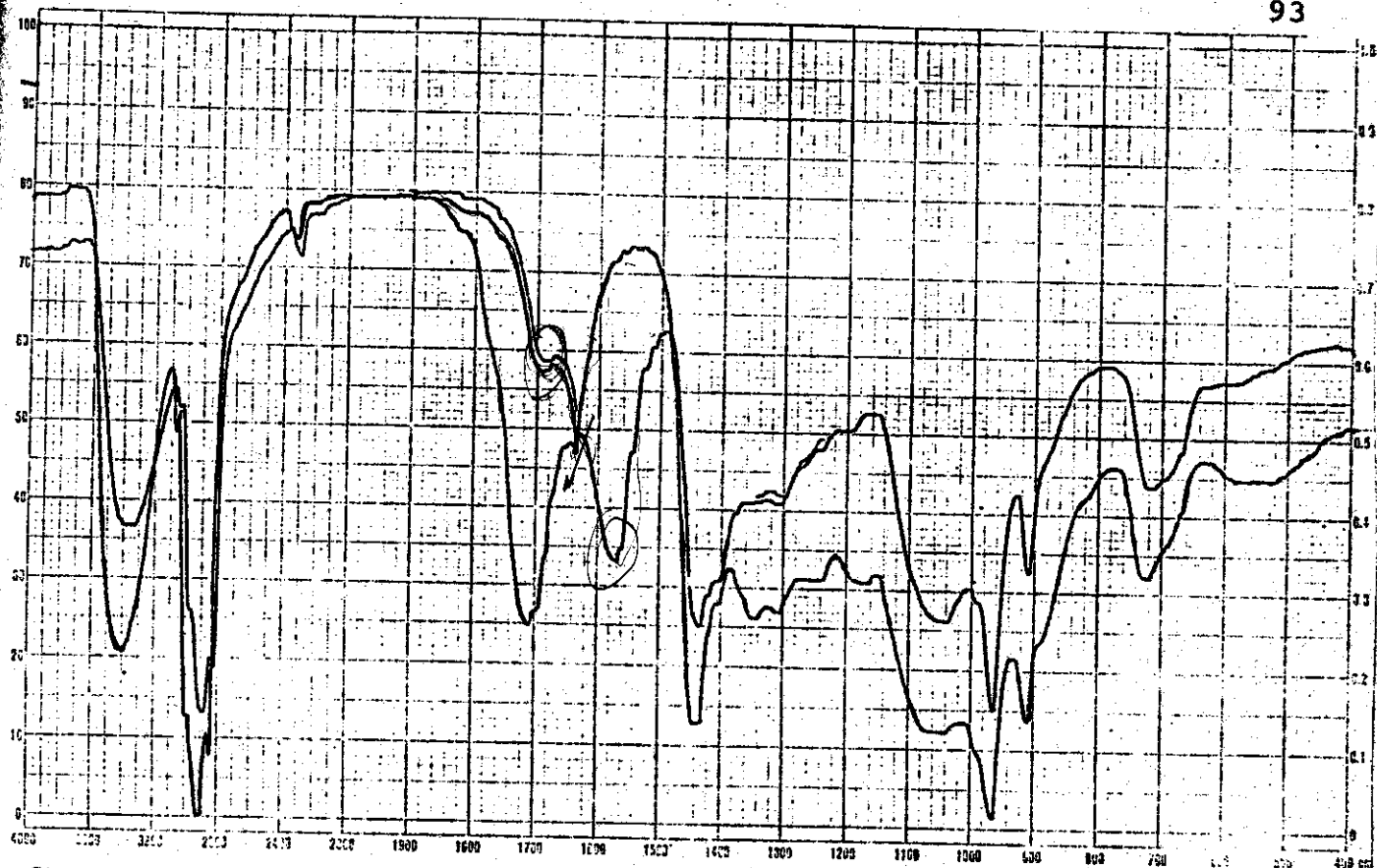


fig. 6.18 - Espectro de iv de um filme de PBD puro foto-oxidado comparado com o espectro do mesmo filme reagido com NaOH. Note-se a absorção em 1580 cm^{-1} e o decréscimo de intensidade na absorção em 3400 cm^{-1} .

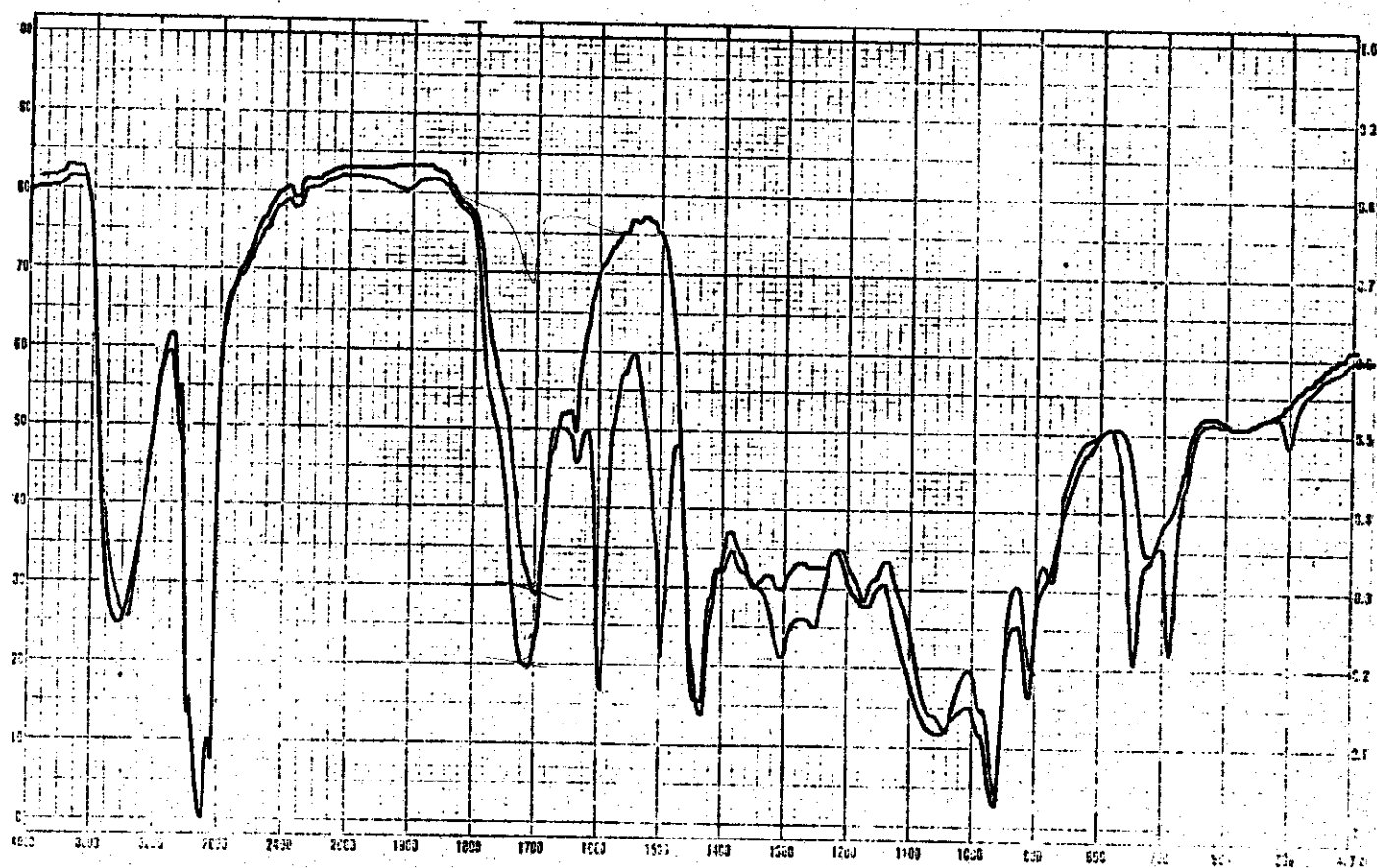
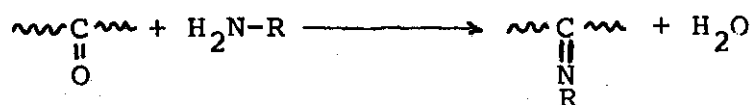


fig. 6.19 - Espectro iv de um filme de PBD puro foto-oxidado comparado com o espectro do mesmo filme reagido com fenilamina. Note-se o decréscimo de intensidade da absorção em 1710 cm^{-1} e o aparecimento de novas bandas em $1600, 1500, 745$ e 690 cm^{-1} .

Com isto as absorções no espectro iv referentes ao estiramento C=O (região de 1700 cm^{-1}) e O-H (3200 a 3400 cm^{-1}) do ácido carboxílico desapareceriam, aparecendo uma nova banda na região do carboxilato referente ao estiramento assimétrico do grupo CO_2^- por volta de 1580 cm^{-1} (84). Conforme indicado na figura 6.18 isto ocorre no PBD oxidado. Após a reação com NaOH a absorção em 1710 cm^{-1} desaparece surgindo uma outra em 1580 cm^{-1} . Permanece uma absorção em 1700 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento C=O de cetona ou aldeído. Além disso há uma diminuição de intensidade e um pequeno deslocamento da absorção na região do estiramento O-H (de 3450 para 3400 cm^{-1} , aproximadamente).

No caso da fenilamina o objetivo é caracterizar a presença de grupos cetônicos pela reação (esquema 6.4):



esquema 6.4

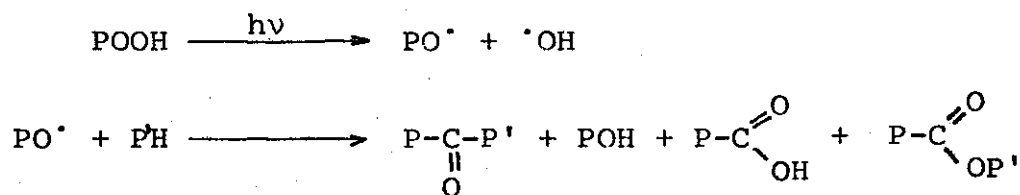
Neste caso a diminuição de intensidade das absorções referentes ao estiramento C=O e o aparecimento de uma banda referente ao estiramento C=N no espectro iv confirmariam a presença de grupos cetônicos. Escolheu-se a fenilamina (anilina) como reagente por esta ser líquida à temperatura ambiente e reagir facilmente com cetonas formando bases de Schiff.

Depois do filme oxidado ter sido reagido com a fenilamina e lavado várias vezes com metanol observa-se no espectro iv (figura 6.19) o aparecimento de novas e intensas absorções em 1600 , 1500 , 745 e 690 cm^{-1} , referentes ao anel aromático. Além disso, a absorção na região de 1700 cm^{-1} é deslocada de 1710 para 1700 cm^{-1} devido à superposição das bandas referentes ao es

tiramento C=O das carbonilas e ao estiramento C=N da imina formada. Estas evidências indicam que houve reação, mostrando a existência de grupos cetônicos no polímero oxidado.

6.4. Fotólise sob atmosfera inerte de um filme oxidado

A formação de hidroperóxidos durante a foto-oxidação do PBD é posta em dúvida em alguns trabalhos citados na introdução (refs. 13 e 15). No entanto, as absorções do polímero oxidado no espectro iv na região do estiramento O-H não podem ser atribuídas somente a formação de hidroxilas. E, por outro lado, hidroperóxidos poliméricos (POOH) absorvem no UV próximo e se clivam com um rendimento quântico próximo de 1,0, produzindo radicais alcóxido e hidroxila (85). Estes radicais podem continuar a reagir formando alcoois, cetonas e ácidos carboxílicos (86), conforme esquema 6.5.



esquema 6.5

A irradiação sob atmosfera de argônio de um filme oxidado deveria provocar um deslocamento das absorções referentes ao estiramento O-H e um aumento de intensidade das bandas referentes ao C=O no espectro iv. Na figura 6.20 é mostrado o espectro iv do filme antes de ser foto-oxidado, depois e depois de ser irradiado sob argônio. Observa-se um deslocamento da banda em 3440 cm^{-1} para 3420 cm^{-1} e o aumento de intensidade da banda em 1720

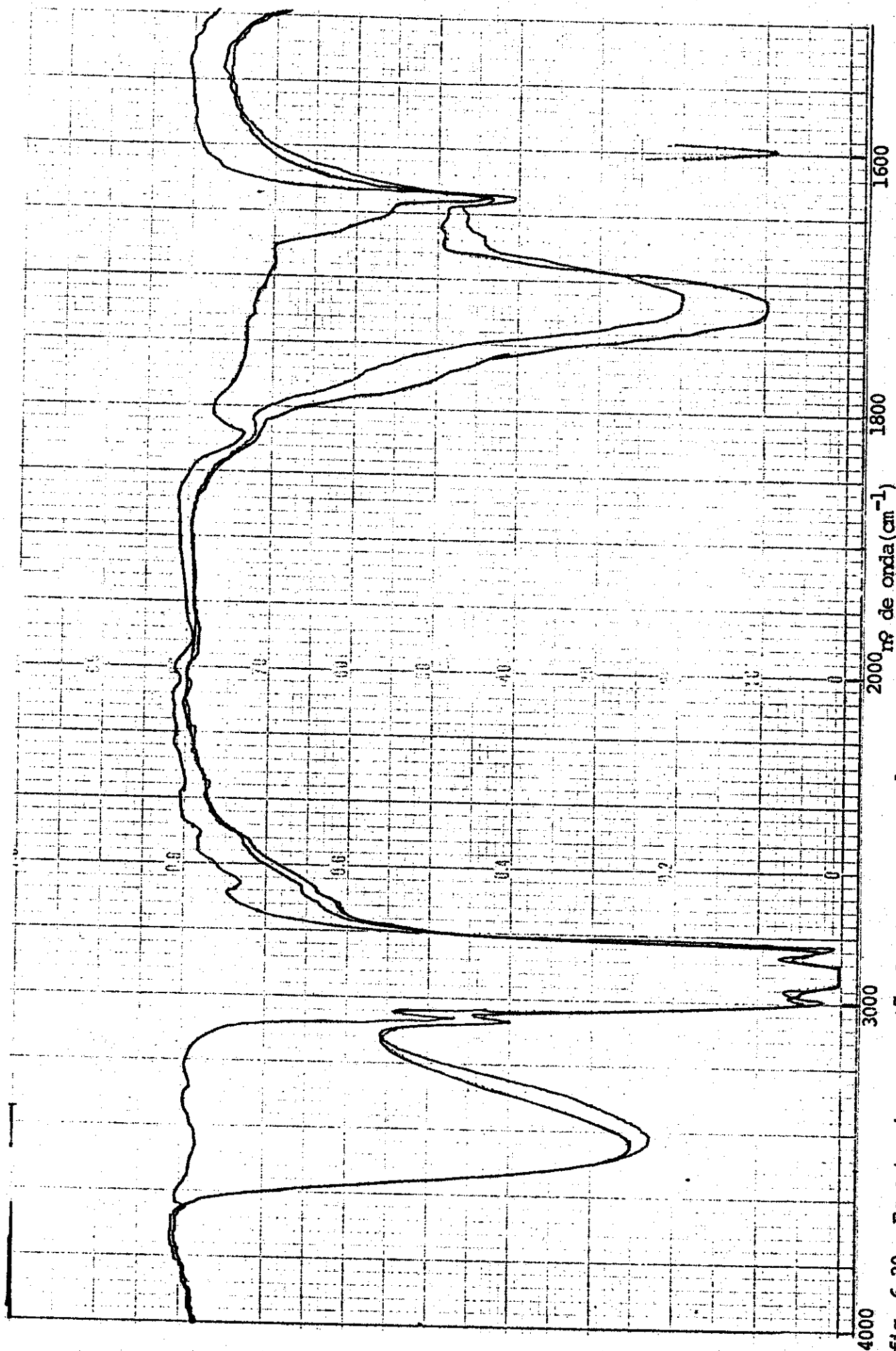


fig. 6.20 - Espectro iv, na região de 4000 a 1600 cm^{-1} , de um filme de PBD puro, foto-oxidado e irradiado sob atmosfera de argônio. Note-se o deslocamento da absorção em 3400 cm^{-1} com diminuição de intensidade e o aumento da intensidade de absorção em 1720 cm^{-1} .

cm^{-1} . Observa-se também a formação de um ombro a 1770 cm^{-1} . Confirmou-se estes resultados repetindo a experiência tres vezes com o espectro iv expandido cinco vezes na ordenada.

6.5. Oxidação térmica de um filme pré-irradiado em atmosfera inerte

Dois filmes preparados da mesma maneira foram colocados em aparelhos do tipo mostrado na figura 5.5 (seção 5.8) e mantidos sob vácuo durante 12 horas. Após este tempo o aparelho foi enchido com argônio isento de oxigênio, evacuado e enchido com argônio mais tres vezes. Um dos filmes contido em um aparelho foi irradiado durante 6 horas e o outro foi mantido no escuro (filme controle). Os filmes foram removidos dos aparelhos e expostos à atmosfera ambiente no escuro a 20°C durante quatorze dias. O espectro iv destes filmes depois deste tratamento (figura 6.21) mostra que o filme pré-irradiado em atmosfera inerte se oxidou, devido ao aparecimento de absorções em 3400 , 1710 e 1690 cm^{-1} características do PBD oxidado, enquanto que o espectro iv do filme controle não apresenta nenhuma modificação. Depois disso os filmes foram colocados durante 15 minutos em uma estufa a 90°C no escuro. O espectro iv, figura 6.22, mostra que mesmo com aquecimento o filme controle não se oxidou, enquanto que no espectro do filme pré-irradiado ocorreu um aumento significativo da intensidade das absorções na região do estiramento $\text{C}=\text{O}$. O aquecimento dos filmes durante uma hora a 160°C no escuro provocou a ruptura do filme controle e o aumento da absorção na região do estiramento $\text{C}=\text{O}$ no espectro iv do filme pré-irradiado. Além disso, houve um pequeno deslocamento no máximo de absorção na região do estiramento $\text{O}-\text{H}$, de aproximadamente 3440 pa



fig. 6.21 - Espectro iv do filme controle e do filme pré-irradiado, depois de exposição à atmosfera ambiente, durante 14 dias, no escuro.

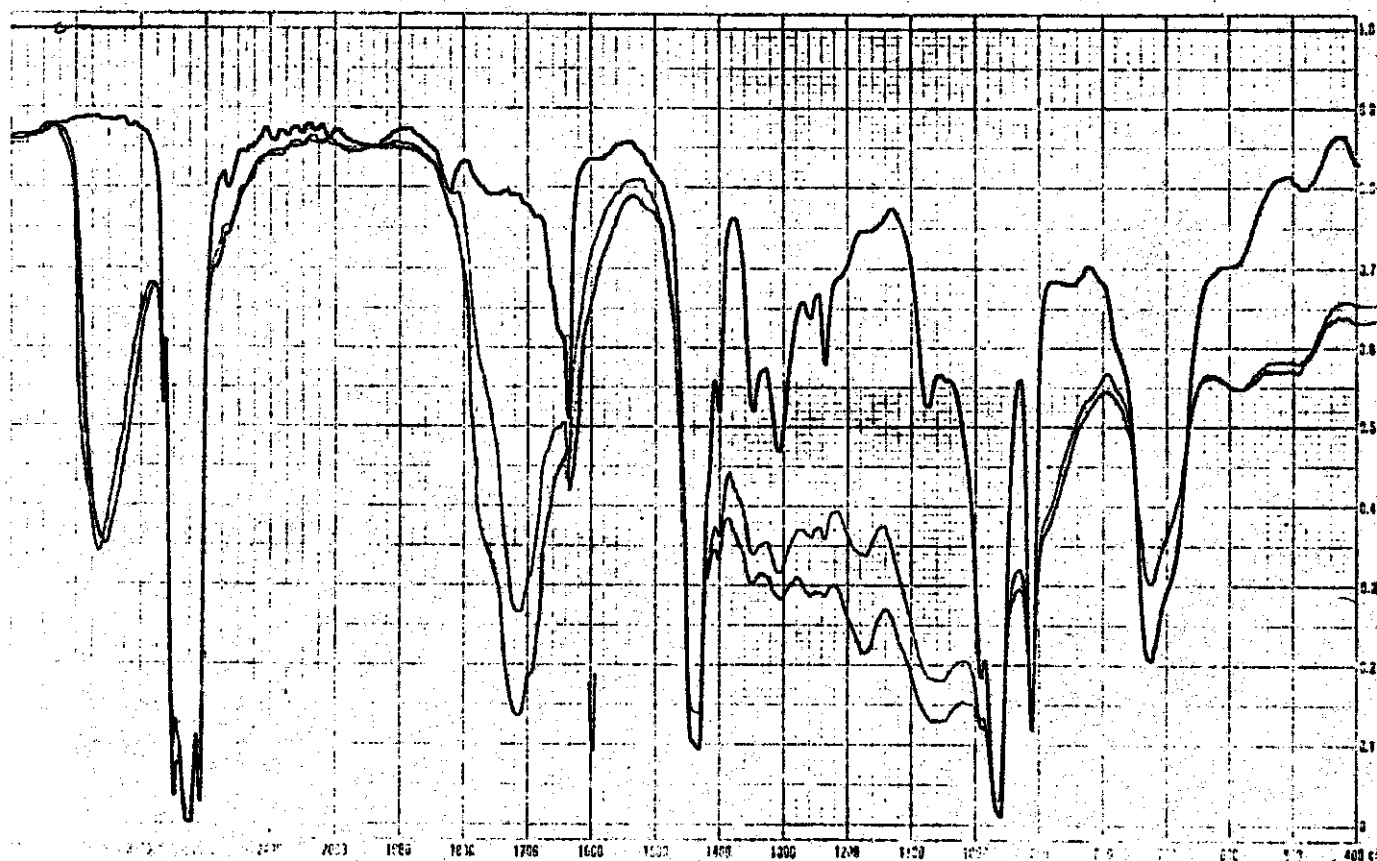
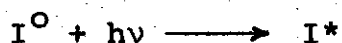


fig. 6.22 - Espectro iv do filme controle e do filme pré-irradiado, após 15 minutos a 90°C no escuro e espectro do filme pré-irradiado após 1 hora a 160°C no escuro.

ra 3470 cm^{-1} . O rompimento do filme controle foi causado, provavelmente, pelo escorrimento provocado pela diminuição de viscosidade com o aumento de temperatura. No filme pré-irradiado isto não ocorreu porque a oxidação é acompanhada de reticulação.

Estes resultados indicam que a pré-irradiação com luz UV é determinante na iniciação do processo de oxidação do PBD. Indica também que, muito provavelmente, o processo é foto-iniciado a partir de uma reação que produz radicais livres (esquema 6.6):

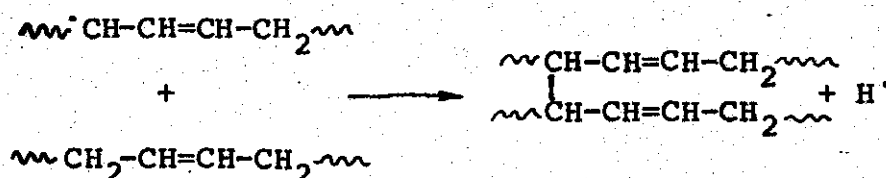


esquema 6.6

O período de vida de radicais livres em filmes sólidos de polímeros ou mesmo em filmes de polímeros acima de sua T_g é suficientemente longo para que estes sobrevivam o tempo necessário para que haja difusão de oxigênio para o interior do filme (87). Ou mesmo para que o processo se inicie próximo a superfície e se propague auto-cataliticamente para o interior a medida que ocorre a difusão do oxigênio. Por outro lado, o período de vida de estados excitados tripleto em PBD é muito curto pelo fato que o PBD por si é um amortecedor de tripleto muito eficiente, operando por um mecanismo via transferência de cargas (88). Isto indica que, dificilmente, a oxidação do PBD poderia ser iniciada via formação de oxigênio singleto.

Outra evidência de que a reação é iniciada por radicais livres foi obtida através da medida da fração insolúvel de um filme irradiado durante 24 horas sob atmosfera inerte. Neste caso a fração insolúvel medida é da ordem de 100%, ou seja, ocor

re reticulação do polímero com um alto rendimento. Nesta experiência usou-se um filme do polímero purificado. A reação de reticulação é iniciada da mesma maneira como é mostrado no esquema 6.6 e ocorre como indicado no esquema 6.7. Neste caso, é provável que a abstração de hidrogênio ocorra preferencialmente no carbono metilênico.



esquema 6.7

6.6. Espectro de RMN de ^{13}C do polibutadieno puro e oxidado

Conforme mencionado na introdução, Gemmer e Golub sugerem a formação de epóxidos durante o processo de foto-oxidação do PBD (27). Com o objetivo de comparar estes resultados com os resultados obtidos com a nossa amostra, estudamos o espectro RMN de ^{13}C do polímero puro e foto-oxidado.

O espectro do polímero puro foi medido em solução de CDCl_3 e é mostrado na figura 6.23. Analisou-se o espectro com desacoplamento em faixa larga (DFL), fig. 6.23a, e com frequência de desacoplamento fora de faixa (FDFP), fig. 6.23b, levando em consideração a teoria dos deslocamentos químicos e a multiplicidade dos sinais no espectro FDFP. Comparou-se esta análise com o espectro de moléculas modelo (92, 93) sendo estes resultados apresentados no esquema 6.8. Há alguma dúvida quanto a atribuição da absorção do carbono alílico (C^2) da unidade 1,2-vinílica, pois observam-se dois sinais desdobrados em dobre

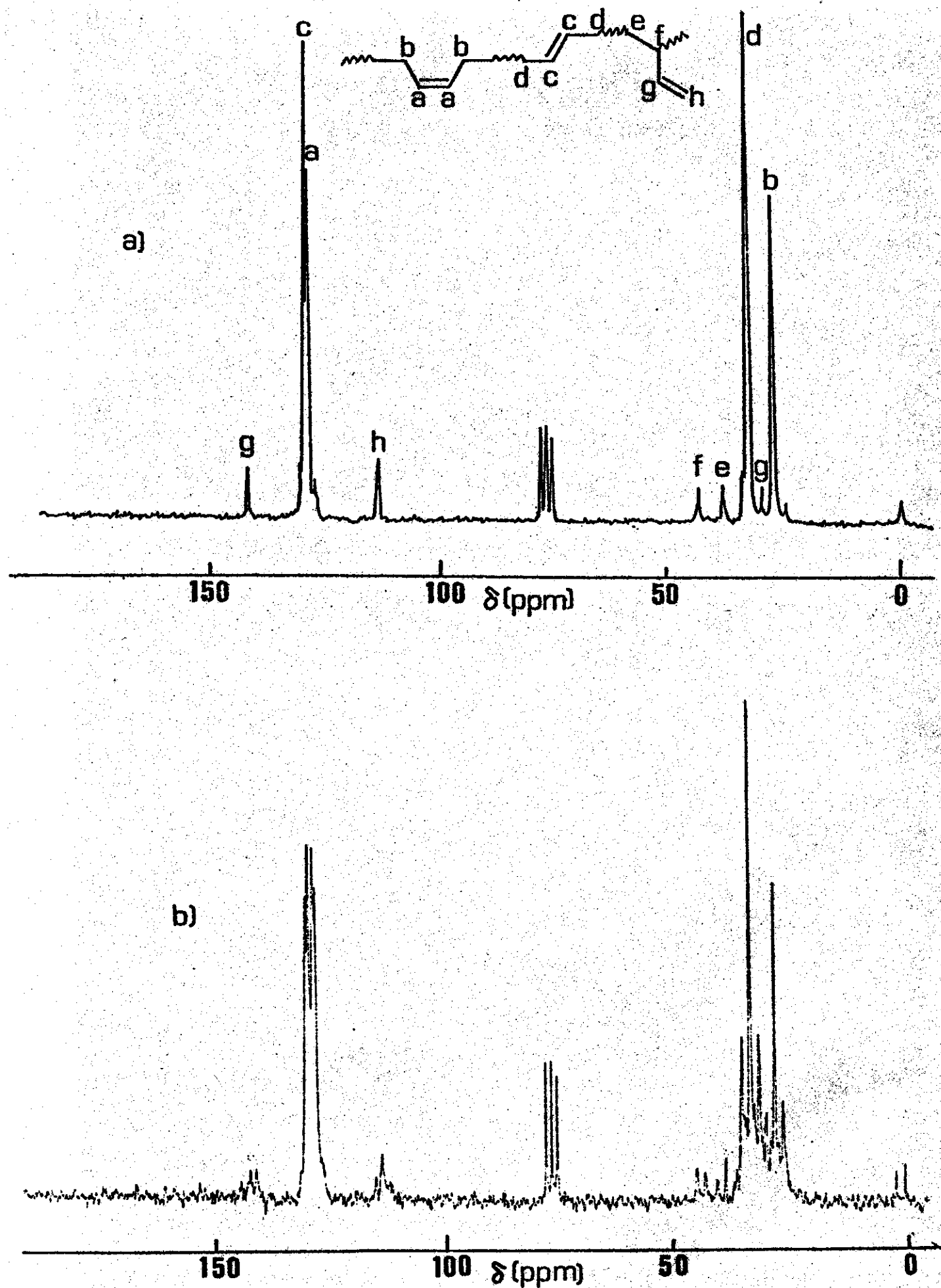
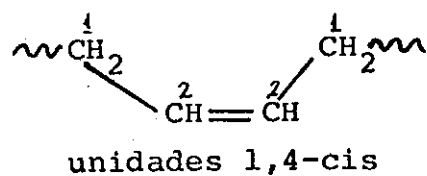
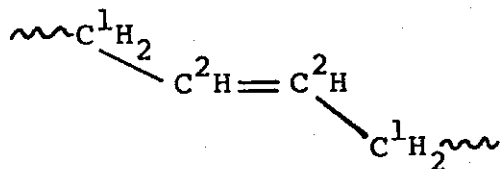


fig. 6.23 - Espectro RMN de ^{13}C em solução de CDCl_3 do PBD puro:
 a) Espectro DFL e b) Espectro FDFF.



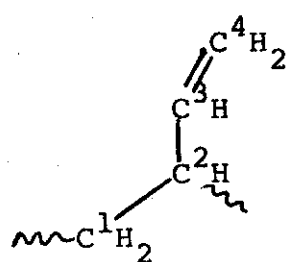
C ¹	C ²
27,4	129,3



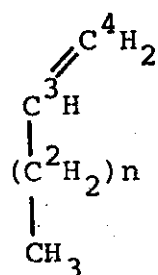
C ¹	C ²
32,7	129,9

		C ¹	C ²	
H ₃ C—C ¹ H=C ² —C ³ H ₂ —CH ₃	cis	119,3	138,2	25,6
CH ₃	trans	117,2	137,3	32,8

modelo (ref. 92)



C ¹	C ²	C ³	C ⁴
38,1	43,5 ou 30,1	142,5	114,1



n	C ²	C ³	C ⁴
1	27,4	140,5	113,5
2	36,7	138,9	114,7
3	33,9	138,8	114,2

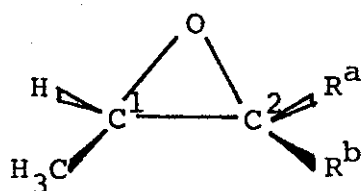
modelo (ref. 93)

esquema 6.8

tes na região de 43,5 e 30,1 ppm. Considerando-se o deslocamento para campo mais alto, que sofre o carbono terciário em rela

ção ao secundário, atribuímos o sinal em 43,5 ppm ao carbono terciário, C^2 no esquema 6.8. Os outros sinais presentes na região de carbono sp^3 são atribuídos aos carbonos terminais das cadeias poliméricas.

A mesma amostra foi irradiada com luz de comprimento de onda acima de 300 nm durante 24 horas sob constante borbulhamento de oxigênio. Depois deste tempo houve evaporação completa do $CDCl_3$, permanecendo um gel insolúvel do polímero. Este gel foi inchado com $CDCl_3$ 99,5% e teve o seu espectro medido da mesma maneira que a amostra anterior. O espectro apresenta os mesmos sinais do espectro anterior, com exceção de alguns sinais fracos na região de 50 a 90 ppm, mostrada na fig 6.24. Um sinal de pequena intensidade é observado em 58,5 ppm e poderia ser atribuído à formação de epóxidos por comparação com uma molécula modelo (94), esquema 6.9.



R^a	R^b	C^1	C^2
H	CH_3	55,2	--
CH_3	H	59,9	58,1

modelo de epóxido (ref. 94)

esquema 6.9.

Preparamos um filme de PBD de 50 μm de espessura sobre uma placa de vidro de 20 x 20 cm. Este filme foi exposto às condições ambientais (luz solar) durante 7 dias sem interrupção. Após este tempo o material removido do vidro por raspagem foi inchado com $CDCl_3$ e teve o seu espectro de RMN de ^{13}C medido, figura 6.25. Neste caso os sinais centrados em 58,3 ppm são observados com maior intensidade. Além disso ocorrem sinais em 163,6 e 162,4 ppm e um sinal largo acima e abaixo do sinal do

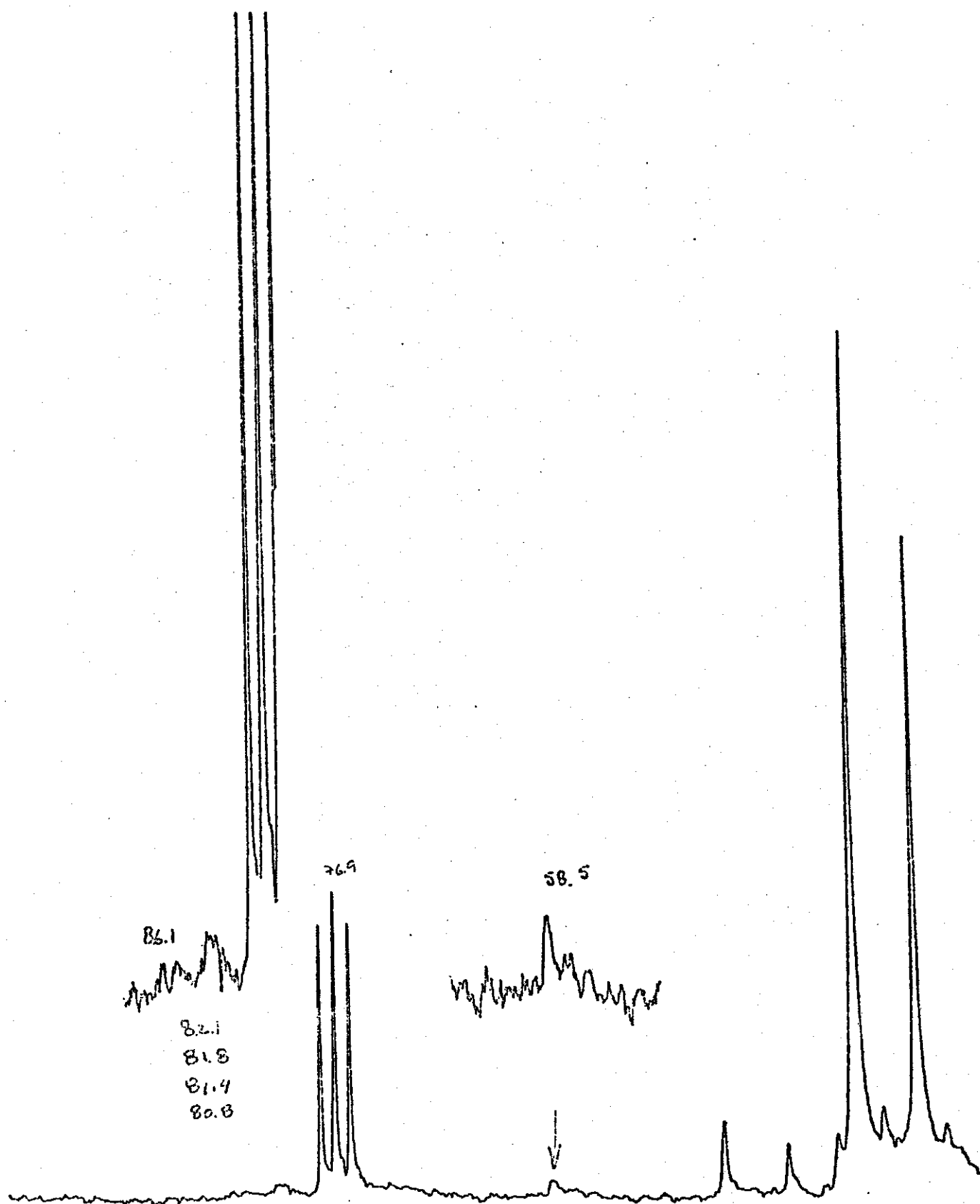


fig. 6.24 - Região entre 50 e 90 ppm do espectro RMN de ^{13}C do PBD irradiado em solução de CDCl_3 no tubo de medida.

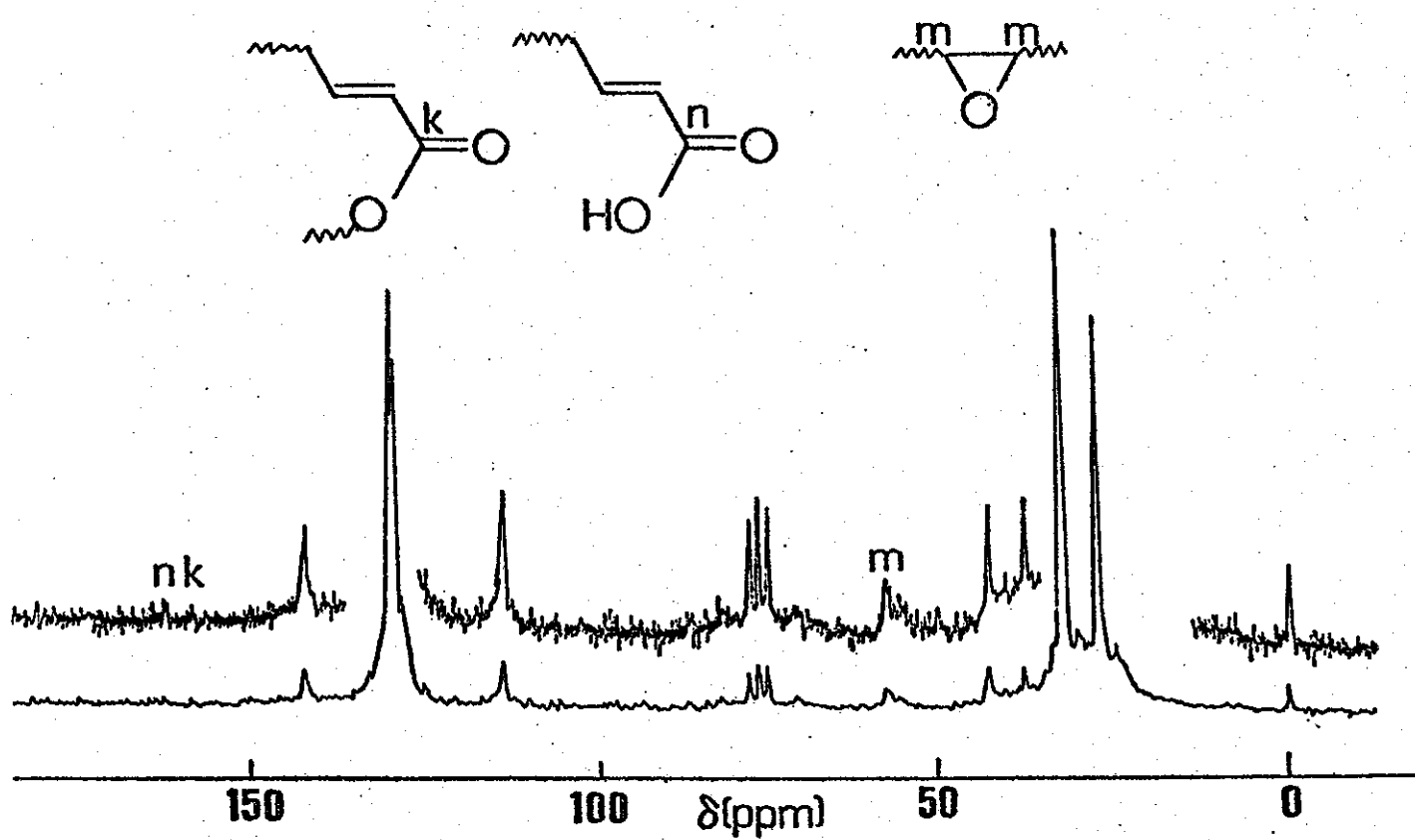
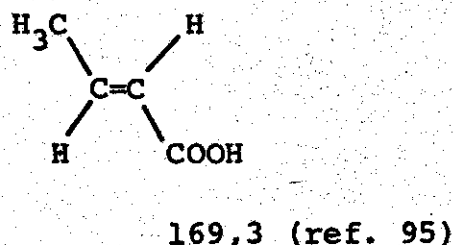
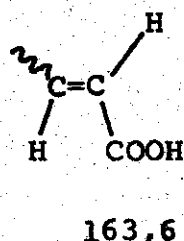
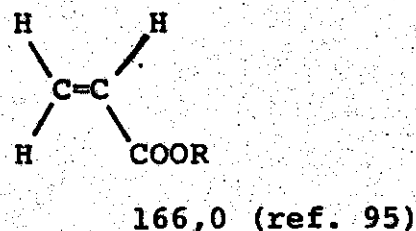
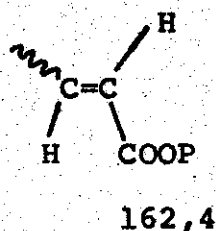


fig. 6.25 - Espectro RMN de ^{13}C do gel de PBD oxidado inchado com CDCl_3 .

CDCl_3 . Comparando-se estes valores com modelos da literatura podemos atribuir o sinal a 162,4 ppm a um grupamento éster ligado a carbono α, β -insaturado e o sinal a 163,6 ppm a carboxila também ligada a carbono α, β -insaturado (95), esquema 6.10.



esquema 6.10

Os valores encontrados na literatura para ésteres ligados a carbonos saturados são na faixa de 178 ppm (96) e no caso de ácidos carboxílicos na faixa de 180 ppm (97), esquema 6.11.

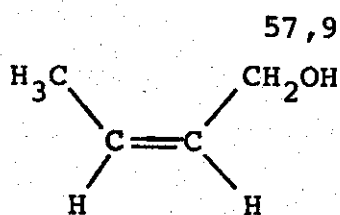
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOCH}_2\text{R}$	R	$\delta(\text{COO})$
	H	178,8
	CH_3	178,4
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{COOH}$	n	
	3	180,8
	1	179,6

esquema 6.11

Os sinais observados em torno da absorção do CDCl_3 podem ser atribuídos ao carbono do grupamento hidroperóxido.

Estas atribuições foram feitas levando-se em consideração as unidades 1,4-trans do polímero que ocorrem em maior proporção (ver seção 6.1).

De acordo com Brower e Stothers, a carboxila ligada a carbono α,β -insaturado absorve em 57,9 ppm (98), conforme mostra do no esquema 6.12 para uma molécula modelo.



esquema 6.12

No espectro da fig. 6.25 observa-se novamente a absorção em 58,3 ppm, com um alargamento para campo mais baixo que pode ser atribuído à existência de epóxido ligado em posição cis e trans. Este sinal está próximo do sinal atribuído a epóxido por Golub e Gemmer (27) e da absorção da molécula modelo apresentada no esquema 6.9. Estas evidências sugerem que pode estar havendo a formação de epóxidos durante a foto-oxidação do polibutadieno comercial.

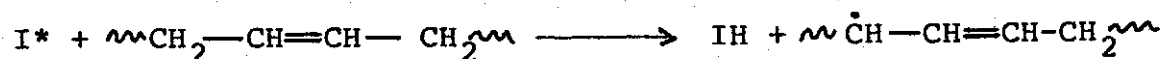
Os resultados referentes à formação de ácidos carboxílicos e ésteres ligados a carbono α,β -insaturado são muito importantes, pois confirmam que os produtos da reação se formam a partir de um radical alílico.

7. Conclusão

Os resultados apresentados mostram que durante o processo de foto-oxidação do polibutadieno formam-se os seguintes grupos funcionais orgânicos: hidroperóxidos, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres. Há ainda evidências para a formação de epóxidos. Os hidroperóxidos são evidenciados pela absorção no espectro iv a 3440 cm^{-1} e pela formação fotoquímica dos seus produtos de decomposição na irradiação sob atmosfera inerte de um filme oxidado. A existência de carboxilas é indicada pela absorção em 1715 cm^{-1} no espectro iv e pela formação de carboxilato quando o filme oxidado reage com NaOH em solução de metanol. A absorção das cetonas é também observada no espectro iv, em 1690 cm^{-1} , e confirmada pela reação destas com a fenilamina formando a correspondente imina. Durante o estudo da cinética da foto-oxidação observou-se o aparecimento de outras absorções na região do estiramento C=O no espectro iv. Estas são atribuídas à formação de ésteres. Do espectro de RMN de ^{13}C obteve-se evidências que confirmam a formação de ácidos carboxílicos e ésteres, além dos hidroperóxidos. A formação de epóxidos foi indicada por esta técnica.

O aumento do rendimento quântico de formação de produtos quando se faz a foto-oxidação de filmes contendo benzofenona e a oxidação térmica no escuro de um filme pré-irradiado sob atmosfera inerte, indicam que a reação é foto-iniciada e que a etapa inicial deste processo é a formação de radicais livres. A reticulação de um filme irradiado sob atmosfera inerte também corrobora estas conclusões, pois nestas condições esta reação só pode ocorrer através da formação de radicais livres. Do espectro de RMN de ^{13}C pôde-se também obter evidências de que os

produtos da reação de oxidação se formam a partir de um radical alílico. Estes resultados sugerem que a etapa de iniciação da oxidação é a abstração de um proton alílico do polímero pela molécula excitada do iniciador, esquema 7.1.



esquema 7.1

As experiências utilizando amortecedores de oxigênio singlete forneceram fortes evidências de que o processo não é iniciado via reação com oxigênio singlete. Esta conclusão é corroborada pela dependência inversa do rendimento quântico de formação dos produtos com a intensidade da luz.

Com base nestes resultados propõe-se um mecanismo geral para a reação de foto-oxidação do polibutadieno, apresentado na fig. 7.1. A etapa inicial do processo é a formação de um radical livre conforme esquema 7.1, quando uma molécula excitada do iniciador reage abstraindo um hidrogênio alílico da cadeia polimérica. Este radical alílico reage facilmente com o oxigênio molecular produzindo um radical peroxílico, que por sua vez inicia o processo de propagação auto-catalítico da reação abstraindo outro hidrogênio alílico para formar um hidroperóxido e um novo radical alílico. O radical peroxílico pode também reagir com a ligação olefínica de outra cadeia polimérica formando um radical β -peroxi-alílico, que por sua vez se decompõe formando o epóxido e um radical alcoílico. O hidroperóxido pode sofrer termólise ou fotólise da ligação O-O (99) (força da ligação= 40 Kcal/mol (100)), sendo que é previsto um rendimento quântico de 0,7 para esta reação em polímeros no estado sólido (90). Esta cisão produz radicais hidroxílicos e alcoílicos. Os radicais

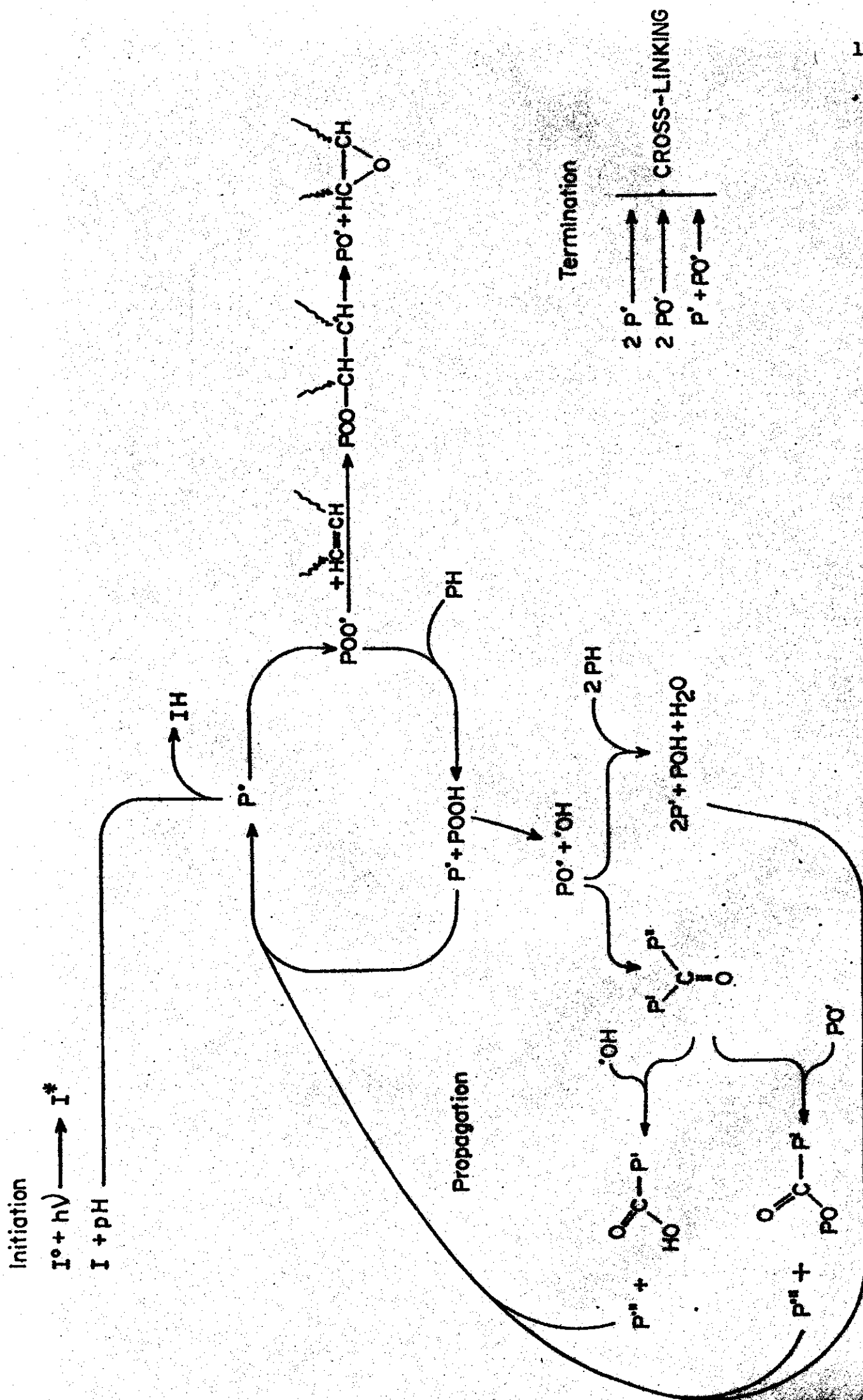


fig. 7.1 - Esquema do mecanismo da foto-oxidação do polibutadieno

alcoxílicos sofrem cisão na posição beta formando cetonas. Os radicais hidroxílicos reagem produzindo álcoois e um novo radical alílico. Os radicais alcoxílicos também podem reagir com cetonas formando ésteres e os radicais hidroxílicos formando ácidos carboxílicos. A reação das cetonas com os radicais livres originados na decomposição dos hidroperóxidos é mais favorecida em polímeros do que em solução de compostos modelo, porque no primeiro caso a concentração local é mais alta (91). Esta alta concentração é devida à viscosidade do meio.

O fato do rendimento quântico de formação dos produtos ser inversamente proporcional à intensidade da luz, indica que os radicais alílicos produzidos em maior concentração em um espaço mais curto de tempo são consumidos por uma reação de recombinação, antes de reagir com o oxigênio. Esta reação é a reticulação do polímero que é independente do coeficiente de difusão do oxigênio no mesmo e é favorecida pela alta viscosidade do meio. A reticulação pela recombinação dos radicais livres é a etapa de terminação do processo.

Bibliografia

1. H. Holweger, *Forschung*, 1982, 17.
2. N.D. Allen, *Polym. Photochem.*, 1981, 1, 43.
3. P. Suppan, "Principles of Photochemistry", The Chemical Society, London, 1973.
4. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", Benjamin, New York, 1967.
5. N.J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin, New York, 1978.
6. *India Rubber J.*, 1917, 54, 688 (C.A., 1917, 12, 322).
7. L.B. Morgan e W.J.S. Naunton, *Proc. Rubber Technical Conf.*, 1938, London, Pag. 599.
8. S. Horrobin, R.G.A. New e D. Taylor, *Trans. Far. Soc.*, 1946, 42, 252.
9. L. Bateman, *J. Polym. Sci.*, 1947, 2, 1.
10. B.A. Dogadkin, V. Kasatochkin, N. Klausen e A. Smirnova, *Izvest. Akad. Nauk.SSSR, Ser. Fiz.*, 1948, 12, 616 (C. A., 1948, 44, 4707 f).
11. Ti-Chieh Ho, *Communist Chinese Sci. Abstr.*, 1965, 91, 31 (C.A., 1965, 64, 2253 h).
12. F. Kurihara, T. Kobayashi e K. Ishikawa, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 1965, 38, 569 (C.A., 1965, 64, 901 d).
13. J.L. Morand, *Rubber Chem. Technol.*, 1972, 45, 481.
14. S.W. Beaven e D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 593.
15. S.W. Benson, *J. Chem. Ed.*, 1965, 42, 502.
16. S.W. Beavan, P.A. Hackett e D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, 1974, 10, 925.

17. S.W. Beaven e D. Phillips, J. Photochem., 1974/75, 3, 349.
18. J.S. Hargreaves e D. Phillips, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 1711.
19. J.S. Hargreaves e D. Phillips, Eur. Polym. J., 1979, 15, 119.
20. A. Charlesby e S.H. Pinner, Proc. Roy. Soc. A, 1959, 249, 367.
21. K. Sakota, K. Okuno, T. Okaya e S. Tsuchiga, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 2811.
22. T. Sato, K. Sakota, M. Egami, K. Shirano e T. Okaya, J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21, 981.
23. V.B. Ivanov, M.N. Kusnetsova, L.G. Angert e V. Ya. Shlyapintokh, Polym. Sci. USSR, 1978, 20, 526 (traduzido de Vysokomol soyed. 1978, A20, 465).
24. Ref. 4, pag. 262
25. J.F. Rabek em "UV Light Induced Reactions in Polymers" ed. por S.S. Labana, ACS Symposium Series 25, 1976, USA, pag. 255.
26. R.V. Gemmer e M.A. Golub em "Applications of Polymer Spectroscopy" ed. por E.G. Brame Jr., Academic Press, 1978, USA, pag. 79.
27. R.V. Gemmer e M.A. Golub, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, 16, 2985.
28. W.F. Brill e B.J. Barone, J. Org. Chem., 1964, 29, 140.
29. K. Kishore, V. Gayathri e K. Ravindran, J. Macromol. Sci.-Cehm., 1981, A16, 1359.
30. G. Geuskens e C. David, Pure Appl. Chem., 1979, 57, 233.
31. R.S. Muliken, Nature, Lond., 1928, 122, 505.
32. W.H.J. Childe e R. Mecke, Z. Physik, 1931, 68, 344.

33. G. Herzberg, *Nature, Lond.*, 1934, 133, 759.
34. K. Gollnick e H.J. Kuhn em "Singlet-Oxygen", ed. por H.H. Wasserman e R.W. Murray, Academic Press, USA, 1979, pag.287.
35. M.L. Kaplan e P.G. Kelleher, *Science*, 1970, 169, 1206.
36. M.L. Kaplan e P.G. Kelleher, *J. Polym. Sci. A1*, 1970, 8, 3163.
37. M.L. Kaplan e P.G. Kelleher, *Rubber Chem. Technol.*, 1972, 45, 423.
38. J.P. Dalle, R. Magous e M. Mousseron-Canet, *J. Photochem. Photobiol.*, 1972, 15, 411.
39. D.J. Carlsson, T. Sprunchuk e D.M. Wiles, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, 1973, 11, 61.
40. D.J. Carlsson e D.M. Wiles, *Macromolecules*, 1969, 2, 579.
41. A.K. Breck, C.L. Taylor, K.E. Russell e J.K.S. Wan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 1505.
42. R.M. Badger, A.C. Wright e R.F. Witlock, *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 4345.
43. P.B. Merkel e D.R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 7244.
44. E.V. Bystritskaya, O.N. Karpukhin e T.S. Karpovich, *Doklady Phys. Chem.*, 1977, 235, 707 (traduzido de *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1977, 235, 607).
45. V. Ya. Shlyapintokh e V.B. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.*, 1976, 45 99 (traduzido de *Uspeskhi Khimii*, 1976, 45, 202).
46. B. Ranby e J.F. Rabek em "Ultra-violet Light Induced Reactions in Polymers" ed. por S.S. Labana, A.C.S. Symposium Series 25, 1976, USA, pag. 391.
47. J.F. Rabek e B. Ranby, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1463.

48. J.F. Rabek e B. Ranby, Photochem. Photobiol., 1978, 28, 557.
49. J.F. Rabek, Y.J. Shur e B. Ranby em "Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers" ed. por B. Ranby e J.F. Rabek, Wiley, London, 1978, pag. 264.
50. J.F. Rabek e B. Ranby, Eur. Polym. J., 1979, 15, 1089.
51. J.F. Rabek e B. Ranby, J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23, 2481.
52. J.F. Rabek e B. Ranby, Photochem. Photobiol., 1979, 30, 133.
53. J.F. Rabek e D. Lala, J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed., 1980, 18, 427.
54. D. Lala e J.F. Rabek, Eur. Polym. J., 1981, 17, 7.
55. C.S. Foote e R.W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6233.
56. N.B. Zoloti, M.N. Kuznetsova, V.B. Ivanov, G.V. Karpov, V. Ye. Skurat e V.Ya. Shlyapintokh, Polym. Sci. USSR, 1976, 18, 750 (traduzido de Vysokomol. soyed, 1976, A18, 658).
57. H.J. Heller e H.R. Blattmann, Pure Appl. Chem., 1973, 36, 141.
58. D.J. Carlsson, A. Garton e D.M. Wiles em "Developments in Polymer Stabilization", vol. 1, ed. por G. Scott, Appl. Sci. Publishers, Essex, 1980, pag. 231.
59. F.H. Winslow, Pure Appl. Chem., 1977, 49, 495.
60. A. Beckett e G. Porter, Trans. Far.. Soc., 1963, 59, 2051.
61. Ref. 57, pag. 234.
62. D.J. Carlsson e D.M. Wiles, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1976, C14, 155.
63. B. Ranby e J.F. Rabek, "Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers", John Wiley, New York, 1975, pag. 414.

64. G. Scott e M. Fauzi-Yusoff, Polym. Degrad. Stab., 1980, 3, 13.
65. D.J. Carlsson e D.M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, 12, 2217.
66. D. Bellus, H. Lind e J.F. Wyatt, Chem. Commun., 1972, 1199.
67. D. Bellus em "Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers", B. Ranby e J.F. Rabek eds., John Wiley, New York, 1978, pp. 69.
68. C.S. Foote e R.W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6233.
69. Ref. 67, pp. 74.
70. M. Novakowska em "Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers", B. Ranby e J.F. Rabek eds., John Wiley, New York, 1978, pp. 254.
71. Ref. 67, pp. 76.
72. C.S. Foote, Y.C. Chang e R.W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5216.
73. C.S. Foote, T.-Y. Ching e G.G. Geller, Photochem. Photobiol., 1974, 20, 511.
74. T. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 2898.
75. I. Saito e T. Matsuura em "Singlet Oxygen", H.H. Wasserman e R.W. Murray eds., Academic Press, New York, 1979, pp. 436.
76. C. Decker, comunicação pessoal.
77. H.H. Wasserman e B.H. Lipshutz em "Singlet Oxygen", H. H. Wasserman e R.W. Murray eds., Academic Press, New York, 1979, pp. 436.
78. M.A. De Paoli e C.F. Rodrigues, Quim. Nova, 1978, 1(1), 16.
79. H.G. Heller e J.R. Langan, J.C.S. Perkin II, 1981, 341.

80. J.L. Binder, J. Polym. Sci. A, 1963, 1, 47.
81. J. Haslam, H.A. Willis e D.C.M. Squirrell, "Identification and Analysis of Plastics", 2a. ed. Heyden, London, 1981, pp.443.
82. Informativo Técnico Coperbo, 1981.
83. Ref. 81, pp. 455.
84. N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Ramn Spectroscopy", Academic Press, New York, 1964, pp. 380-381.
85. D.M. Wiles e D.J. Carlsson, Polym. Degrdn. Stab., 1980-81, 3, 61.
86. Ref. 63, pág. 306.
87. G.G. Barros, Tese de Doutorado, USP, 1982.
88. M.V. Encina, E.A. Lissi e F.A. Olea, "3a. Reunion Internacional sobre Ciencia y Tecnologia de Polimeros", La Plata, 1981, resumos pp. 148.
89. D.J. Carlsson e D.M. Wiles, Macromolecules, 1969, 2, 587.
90. D.J. Carlsson e D.M. Wiles, Macromolecules, 1969, 2, 597.
91. G. Geuskens e M.S. Kabamba, Polym. Degrdn. Stab., 1982, 4, 69.
92. J.W. de Haan e L.J.M. van de Ven, Org. Magn. Reson., 1973, 5, 147.
93. J.W. de Haan, L.J.M. van de Ven, A.R.N. Wilson, A.E. van der Hout-Lodder, C. Altona e D.H. Faber, Org. Magn. Reson., 1973, 8, 477.
94. S.G. Davies e G.H. Witham, J. Chem. Soc., Perkin II, 1975, 861.
95. H. Brower e J.B. Stothers, Can. J. Chem., 1972, 50, 601.
96. S.W. Pelletier, C. Djamartie e C. Pape, Tetrahedron, 1976, 32, 995.

97. A.B. Terent'ev, V.I. Dostalova e R.Kh. Freidlina, Org.Magn. Reson., (1977), 9, 301.
98. H. Brower e J.B. Stothers, Can. J. Chem., 1972, 50, 1361.
99. K. Kishov, V. Gayathri e K. Ravindran, J. Macromol. Sci-Chem. (1981), A 16, 1359.
100. S.W. Benson, J. Chem. Ed. (1965), 42, 502. (força da ligação para hidroperóxidos: $RO-OH = 40$ kcal/mol, $R-OOH = 70$ kcal/mol e $ROO-H = 90$ kcal/mol).