

- ³¹ Korolkovas, A.; Pellegrino, J. & Yang, G. N. — "Síntese e Ensaio Biológico de 1-Metilenamino-4-Naftilazoderivados Poliméricos. *Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo*, 13, 227 (1975).
- ³² Korolkovas, A.; Yang, G.-N.; Haraguchi, T. e Itaya, M. — "Latenciación de Quimioterápicos VI. Preparação de Em-bonatos de 1-Amino-4-Naftilazólicos Esquistossomici-das". *Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo*, 13, 185 (1975).
- ³³ Collins, R. F.; Cox, V. A.; Davis, M.; Edige, N. D.; Hill, J. Rivett, K. F. & Rust, M. A. — "The antischistosomal and Retinotoxic Effects of Some Nuclear Substituted Aminophenoxyalkanes". *Brit. J. Pharmacol.*, 29, 248 (1969).

- ³⁴ Korolkovas, A. & Barata, M. A. L. — "Latenciación de Quimioterápicos, V. Síntese de Sais Orgânicos do Tris (p-Aminofenil) carbônio. *Rev. Farm. Bioquím. Univ. São Paulo*, 12, 21 (1974).
- ³⁵ Hillier, K. *Drugs. Fut.*, 7, 359 (1980).

Agradecimentos

Ao Professor Titular Dr. Andrejus Korolkovas e à Professora Assistente Elizabeth Igne Ferreira, da Disciplina de Química Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, pela leitura crítica do original.

ARTIGO

A FOTO-OXIDAÇÃO DA BORRACHA DE BUTADIENO

Marco-Aurelio De Paoli

Instituto de Química, Universidade de Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13.100, Campinas, SP, Brasil

O Sol irradia no espaço a cada segundo uma quantidade de energia equivalente a $3,82 \times 10^{26}$ Joule¹. Parte desta energia chega às camadas exteriores da atmosfera terrestre e está concentrada na faixa espectral do ultra-violeta (uv) próximo, visível e infravermelho (iv). 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 acima de 300nm, visível e iv. A pequena faixa do uv entre 300 e 370nm é responsável pela degradação fotoquímica dos materiais sintéticos, pois nesta região espectral absorvem os compostos orgânicos insaturados conjugados e os carbonílicos.

A borracha sintética, também chamada de borracha de butadieno(BR), obtida pela polimerização por adição do 1,3-butadieno, utilizada principalmente na indústria de pneus, é um copolímero contendo unidades 1,4-cis, 1,4-trans e 1,2-vinílicas (figura 1). A proporção relativa destas unidades depende do iniciador usado e da temperatura de polimerização. Uma formulação típica para o BR é 36% de 1,4-cis, 56% de 1,4-trans e 8% de 1,2-vinil. Quando vulcanizada na forma de produto final este material apresenta boa estabilidade fotoquímica. No entanto, ainda na forma de matéria-prima não vulcanizada ela está sujeita a processos de degradação, entre eles o fotoquímico. Estes processos de degradação alteram as propriedades físicas da borracha.

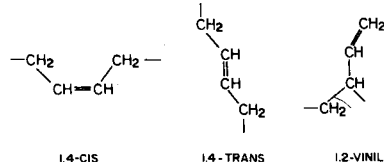


Fig. 1 Unidades repetitivas encontrados na borracha de butadieno.

O polibutadieno é conhecido do começo do século e desde esta época se sabe que ele se degrada quando exposto

à luz. Apesar de se conhecer há muito tempo um grande número de formulações para estabilizar a borracha, a maior parte deste conhecimento é empírico. Para que se possa determinar qual o tipo de estabilizante é o mais indicado para um polímero, é necessário ter uma noção detalhada do processo de degradação.

Somente na década de 60 é que surgiram os primeiros trabalhos científicos sobre o processo de degradação fotoquímica do BR. No mercado existem dezenas de anti-oxidantes/foto-estabilizantes disponíveis para serem usados em elastômeros, inclusive para o BR. A grande maioria destes produtos foi desenvolvida para as condições ambientais dos países do hemisfério norte. Neste caso, se abre uma grande perspectiva de pesquisas neste campo, no que se refere às condições ambientais em climas tropicais. De um modo geral o problema da foto-estabilização de polímeros ainda não está resolvido e este trabalho procura dar uma visão do que está sendo feito nesta área com relação ao polibutadieno.

Polímeros do tipo polidienos, onde está incluído o polibutadieno, 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 conseqüentemente 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 de 300 nm. O BR tem um máximo de absorção em 220 nm e a sua absortividade molar acima de 300 nm é muito baixa. No entanto, este polímero, como outros produzidos em escala industrial, possui impurezas que absorvem luz na região do espectro solar. Estas podem funcionar como iniciadores dos processos de foto-oxidação degradativa do polímero quando este é exposto ao ambiente. A existência destes compostos como impurezas nos polímeros produzidos em

escala industrial pode ser detectada por técnicas de espectroscopia de emissão ou espectroscopia diferencial². Além disso, também são encontrados nestes materiais resíduos dos catalisadores metálicos usados na reação de polimerização. A eliminação destas impurezas em etapas de purificação tornaria o processo de fabricação economicamente inviável, tornando-se necessária a utilização de estabilizantes.

A importância dos efeitos da luz sobre borrachas encontra-se na literatura científica pela primeira vez em 1917. Este relato indica a influência da luz uv no processo de degradação e oxidação da borracha natural³. Soluções a 1% de borracha natural em xileno ou benzeno foram expostas à luz uv. De acordo com este relato a degradação ocorria com uma "velocidade extraordinária" na presença de ar ou CO₂.

Nos anos subseqüentes 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 vulcanizada⁴. Estes 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 do 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 polímeros uniformemente iluminado com luz de intensidade e comprimento de onda conhecidos⁵. 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 fixou-se o filme de borracha natural 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 em 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 hidróperóxido formado.

Um ano mais tarde, L. Bateman estudou a irradiação com luz uv em vácuo, de borracha purificada⁶. Observou que esta se torna rapidamente insolúvel e libera uma mis-

tura gasosa, que 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 $4,0 \times 10^{-4}$. 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 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 na presença de substâncias mais foto-ativas (por exemplo cetonas). Estas têm o papel principal no processo fotoquímico, ou seja, 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.

O primeiro relato de estudos sobre a oxidação da borracha de butadieno foi feito em 1948 por um grupo de cientistas russos⁷. Neste trabalho a borracha foi estudada como um filme de 45-50 μm 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 (BR-Na) mostra no espectro iv 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 BR-Na está relacionada ao aparecimento destes novos grupos.

No caso da degradação fotoquímica do BR os primeiros relatos são relativamente recentes. Em 1965 um cientista chinês relatou a oxidação do BR induzida por luz⁸. Comparou dois tipos de BR produzidos com dois diferentes catalisadores (TiI₄/Et₃Al e CoCl₂/Et₂AlCl). A irradiação com luz uv em vácuo ou ar à temperatura ambiente produziu novas absorções no espectro iv: 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 BR(Ti), enquanto que no BR(Co) observou absorções referentes à ligações car-

bonílicas (280 nm) somente antes da irradiação. De acordo com o autor o grau de isomerização provocado pela irradiação depende da fotosensibilidade do catalisador. Sugere que BR(Ti) produz uma estrutura diênica conjugada enquanto que o BR(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 pesquisadores japoneses relatou alguns resultados sobre a oxidação térmica e fotoquímica de cis-polibutadieno não vulcanizado⁹. 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 iv. Observaram 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 BR foi feito em 1972 por Morand¹⁰. Ela discute a possibilidade de se atribuir a foto-oxidação do BR à existência de cromóforos que são capazes de absorver luz acima de 300 nm, tais como: hidroperóxidos, carbonilas, algumas seqüências de ligações duplas conjugadas e grupo etilênicos isolados de unidades monoméricas. Os hidroperóxidos e carbonilas são provenientes do processo de polimerização e absorvem luz na região do iv solar. Em seqüências 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 estado tripleto excitado, decaindo sob a forma de radicais livres. Para que isso ocorresse deveria haver primeiro excitação para o primeiro estado *singlete* excitado e depois cruzamento intersistema para o primeiro estado tripleto. No entanto, a energia do primeiro estado singlete excitado de duplas isoladas é usualmente muito alta para ser atingida 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 BR foram estudados por Phillips e colaboradores usando várias técnicas analíticas, tais como: espectro de absorção iv e uv, de emissão e GLC¹¹⁻¹⁵. 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 iv do BR 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 BR 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:

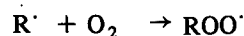
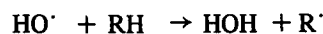
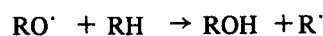
Iniciação:



ou



Propagação:



Terminação:



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/mol¹⁶). 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 BR oxidado, juntamente com 26 aditivos¹². Analisando a fosforescência destes compostos determinaram a energia do estado tripleto de carbonilas no BR oxidado e nos aditivos de modo a poder prever quais seriam os melhores supressores do tripleto do BR oxidado. No entanto, seus resultados indicam que a maioria dos aditivos que estabilizam o BR 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 BR oxidado (22.700 cm^{-1}), que seriam potencialmente bons aceptores de energia do tripleto do BR, não são os estabilizadores mais eficientes contra a oxidação do BR. Deste modo, ao contrário do que Phillips e cols. afirmam¹³, parece bastante claro que a estabilização do BR não está relacionada a supressão 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. reestudaram o espectro de emissão do BR e afirmam que o produto submetido a con-

dições de processamento térmico tipicamente usadas na indústria exige uma emissão característica de carbonilas α,β -insaturadas¹³. Neste trabalho os hidroperóxidos são relegados a segundo plano em relação a enonas com o argumento que estas têm 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 ciclo-octadieno como supressor da fosforescência de enonas cíclicas e de BR em soluções congeladas a 77 K. Os resultados indicaram que o ciclo-octadieno é um supressor eficiente para o estado tripleto do BR 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, 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 outro trabalho nesta mesma linha de pesquisas, estes mesmos autores testaram nitróxidos como supressores para o estado tripleto do BR oxidado e de enonas cíclicas, com resultados semelhantes aos obtidos com o ciclo-octadieno¹⁵.

Além dos produtos e reações já mencionados, durante a oxidação térmica ou fotoquímica do BR 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 Charlesby¹⁷:

$$s + \sqrt{s} = p_0/q_0 + [1/(q_0 \cdot u \cdot t)]$$

onde:

s = fração solúvel

p_0 = grau de rompimento de cadeias

q_0 = grau de reticulação

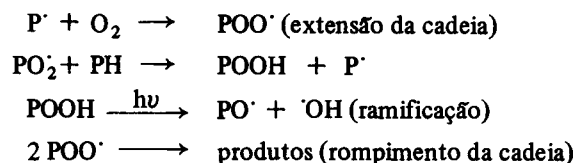
u = peso molecular

t = tempo de irradiação ou de aquecimento

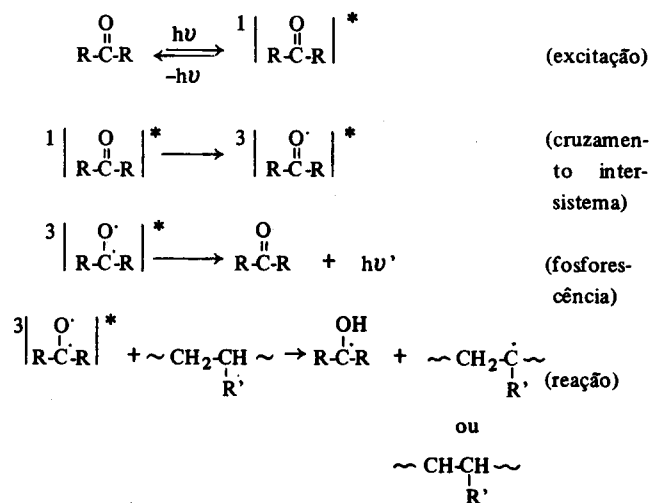
Através da relação p_0/q_0 pode-se inferir a importância relativa dos dois processos. No caso do BR puro, é mencionado em vários artigos que a foto-oxidação leva à reticulação, no entanto, medidas quantitativas só foram feitas para o copolímero bloqueado de estireno/butadieno (SBR)^{18,19}. Irradiou-se um filme de SBR e extraiu-se a fração solúvel com tolueno, medindo gravimetricamente esta fração após a evaporação do solvente. Os resultados mostraram que, no caso do SBR a relação p_0/q_0 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 $p_0/q_0 = 0,30$ 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 homopolímero de butadieno.

Um estudo cinético da foto-oxidação sensibilizada e não sensibilizada do BR foi feito com o objetivo de obter informações sobre a cinética do rompimento de cadeias e o tipo de produtos²⁰. 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 não explica a formação de carbonilas e também não indica qual seria a provável causa da formação do radical livre $P^{\cdot}$ que inicia o processo oxidativo auto-catalítico:



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, o seu mecanismo de ação é de um foto-iniciador. A benzofenona tem um estado tripleto (η,π^*) de baixa energia (69 kcal/mol) e a sua reação de abstração de hidrogênio no estado excitado é bem-conhecida²¹. Além disso, a sua participação em reações de degradação foto-iniciada de polímeros também é bastante conhecida²², e é indicada no seguinte esquema:



$R = C_6H_5$

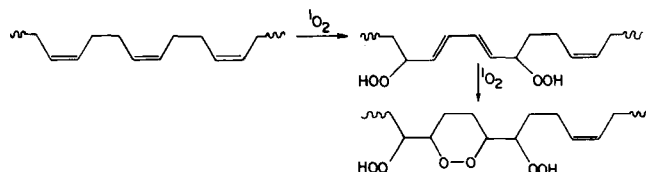
$R' = \text{alquil, aril ou cloro}$

Uma conclusão importante do trabalho de cinética citado é que "o grau de oxidação do BR 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 BR não é a iniciação e sim alguma etapa intermediária que independe da luz.

A reação de oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$, com olefinas, conhecida como "reação de Schenck"²³, foi exaustivamente estudada em solução. 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 BR após reação com $^1\text{O}_2$ ²⁴. Neste trabalho $^1\text{O}_2$, gerado por microondas, foi passado sobre um filme de BR e a formação superficial de hidroperóxidos foi observada no espectro iv de reflectância através do aparecimento de absorção em 3400 cm^{-1} . 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 $^1\text{O}_2$ com o BR. A reação do BR em solução com $^1\text{O}_2$ gerado "in situ" também foi estudada por estes autores^{25,26}. A geração de $^1\text{O}_2$ foi feita através do aduto ozônio-trifenilfosfite, 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 iv do BR tratado com $^1\text{O}_2$ foi o aparecimento 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 C=O de carbonilas só foram observadas quando os filmes que reagiram 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 conseqüente aparecimento de peróxidos cíclicos. No entanto, os autores não fornecem evidências concretas para a formação dos peróxidos cíclicos indicados na reação abaixo:

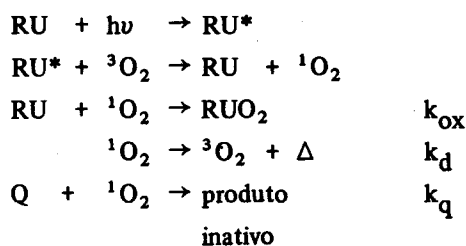
Esquema 1



Um grupo de químicos franceses observou que a oxidação do BR é retardada na presença de anti-oxidante tipo p-fenilenodiamina-N-substituídas. O modo de ação correntemente admitido para estes anti-oxidantes é o bloqueio das cadeias de radicais estáveis. Como o BR é sensível à oxidação por $^1\text{O}_2$, decidiram estudar o efeito de inibição de diversos anti-oxidantes usados industrialmente no BR sobre uma determinada reação modelo com

$^1\text{O}_2$ ²⁷. 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 velocidade da foto-oxidação sensibilizada do DMF, o 2,6-di-t-butil-para-hidroxitolueno (BHT) não tem nenhum efeito, o diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO) e as aminas primárias tiveram um efeito de retardamento muito pequeno. Sugerem que as p-fenilenodiaminas 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 ao oxigênio. É difícil de se afirmar que os resultados obtidos para o DMF em solução possam ser extrapolados para o BR 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-fenilenodiaminas poderiam estar atuando como supressoras de radicais livres 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 poliolefinas²⁸. 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 hidroperóxidos²⁹. Neste trabalho a eficiência da supressão do $^1\text{O}_2$ foi testada usando uma solução de rubreno (9,10,11,12-tetra-fenilnaftaceno)(RU) como acceptor de $^1\text{O}_2$. A reação de oxidação deste acceptor 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 $\lambda = 250 \pm 20\text{ nm}$. De acordo com os autores, na presença de um supressor de $^1\text{O}_2$ ocorre a seguinte seqüência de reações:



O valor de k_q foi medido e não se observou nenhuma correspondência entre o tempo de vida do polipropileno e o k_q da reação com o rubrenb. No entanto, os autores admitem que a estabilização que se observa com compostos de níquel, especialmente com o di-isopropilditiocarbato 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, 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 BR, foi estudada também por Wan e cols.³⁰. Neste trabalho os polímeros no estado sólido foram submetidos ao $^1\text{O}_2$. Para transpoli-isopreno, foram testados vários compostos de coordenação como supressores da reação. Entre estes compostos os autores usaram: di-isopropilditiofosfato de níquel, di-etilditiocarbamato de níquel e di- η -butilditiocarbamato de zinco. O efeito da reação com $^1\text{O}_2$ foi observado através do espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Reflectância Total Atenuada (ATR/iv). Pelo espectro de ATR/iv os autores mostram que a reação do BR com $^1\text{O}_2$ 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 a $^1\text{O}_2$. 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 gasoso³¹ e da ordem de microsegundos em solução, sendo fortemente afetado pela natureza do solvente³². Além disso, em fases condensadas a constante de velocidade de reações bimoleculares decresce sistematicamente com o aumento da viscosidade do meio³³ e foi verificado que a constante de velocidade da reação de supressão de $^1\text{O}_2$ em solução e em uma matriz de poli-estireno mostra uma diferença de três ordens de grandeza³⁴.

O grupo de pesquisadores que estudou mais detalhadamente a reação do $^1\text{O}_2$ com BR foi o de Ranby e Rabek³⁵⁻⁴³. Estes autores estudaram a reação do BR 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 ressaltam que a diferença fundamental entre o BR 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 caso³⁶. Observaram através da cromatografia de permeação de gel (GPC) um decréscimo no peso molecular durante a foto-oxidação do BR 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 seguinte³⁷ admitem que: "os corantes são freqüentemente descolorados 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 subsequente⁵⁰ os autores relatam o estudo comparativo da reação do BR com O_2 , $^1\text{O}_2$ e O_3 e concluem que a oxidação do BR 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 outro³⁸ 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.

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 rompimento de cadeias⁴⁰. O estudo da reação por EPR também foi feito⁴¹. Mais recentemente estes autores começaram a estudar o efeito de supressores de $^1\text{O}_2$ na reação do BR com oxigênio na presença de um corante. Utilizaram o 1,3-difenil-p-benzofurano (DPBF) ($k_q \approx 10^9$) que, ao contrário do que se esperaria, se mostrou um bom sensibilizador da foto-oxidação⁴², e carotenóides⁴³. No segundo caso observaram que o β -caroteno inibe a fotooxidação do BR 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 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 supressor de $^1\text{O}_2$ em solução ($k_q \approx 10^{10}$)⁴⁴.

Shyapintokh e cols. estudaram a reatividade do BR em relação a $^1\text{O}_2$ por meio do espectro de massa e de espectrofotometria⁴⁵. 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 BR 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.

A desativação do $^1\text{O}_2$ pode ocorrer por transferência de energia a um supressor ou por desativação química. Entre os supressores de $^1\text{O}_2$ o mais efetivo é o β -caroteno cujo k_q varia de $1,4$ a $3,0 \times 10^9\text{ mol}^{-1}\text{ sec}^{-1}$, dependendo do solvente⁴⁶. Em uma matriz de poli-estireno o k_q medido para o β -caroteno foi de $4,3 \times 10^8\text{ mol}^{-1}$ ⁴⁷. Outro tipo de compostos que suprimem eficientemente $^1\text{O}_2$ são as aminas, como por exemplo o DABCO. O k_q para este composto é, em média, três ordens de grandeza menor que o do β -caroteno⁴⁸, no entanto o DABCO tem a vantagem de não absorver luz na região de comprimentos de onda acima de 300 nm. Outro eficiente supressor de $^1\text{O}_2$ é o DPBF que atua por supressão química⁴⁹. Tanto o β -caroteno e o DABCO⁵⁰

como o DPBF⁵¹ são usados para diagnosticar a participação ou não do $^1\text{O}_2$ em reações químicas.

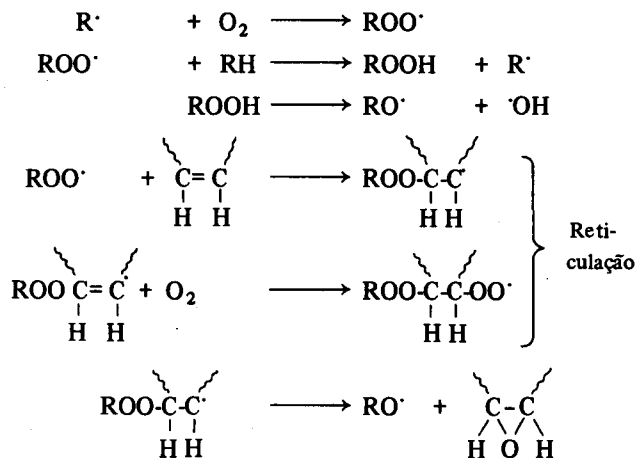
Caso a reação de oxidação de um polímero seja iniciada por reação com o $^1\text{O}_2$, dever-se-ia esperar um efeito de estabilização pela introdução neste polímero de um supressor em diferentes concentrações. Isto deveria ocorrer tanto com um supressor por transferência de energia como com um supressor químico. Recentemente estudou-se o efeito de β -caroteno, DABCO e DPBF, em diversas concentrações, sobre a cinética da foto-oxidação do BR no estado sólido⁵². Observou-se um aumento na velocidade de formação de hidroperóxidos em função do aumento de concentração do β -caroteno e do DPBF. No caso do DABCO a velocidade de formação de hidroperóxidos praticamente não varia com a concentração do supressor. Estes resultados são fortes evidências de que não há participação do $^1\text{O}_2$ na oxidação do BR.

De fato, o que foi demonstrado na série de trabalhos de Kaplan e Kelleher e de Ranby e Rabek é que o BR reage com o oxigênio no estado excitado singleto com a formação de hidroperóxidos. Isto não implica que a oxidação do BR em condições ambientais ocorra por reação com o oxigênio singleto⁵³. Além disso, num trabalho bastante extenso e completo sobre a supressão de $^1\text{O}_2$ 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)³⁴. Note-se que o BHT é o anti-oxidante usado comercialmente em BR e que ele aumenta consideravelmente o período de indução da fotooxidação. Shlyapintokh e Ivanov comentam que, "experiências muito convincentes demonstraram que polímeros insaturados são oxidados por oxigênio singleto 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 $^1\text{O}_2$ "³⁴.

Mais recentemente foi feito um estudo detalhado da foto-oxidação do BR⁵⁴. Este trabalho mostrou que os seguintes grupos funcionais orgânicos se formam durante a foto-oxidação: hidroperóxidos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. A presença de hidroperóxidos foi evidenciada pelo espectro iv. Além disso, a irradiação sob atmosfera inerte com luz uv de um filme de BR oxidado mostrou a formação dos produtos de decomposição de hidroperóxidos: álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Com isso foi demonstrado que ocorre formação de hidroperóxidos e que os outros produtos são formados em consequência da fotólise da ligação O-O dos hidroperóxidos. A formação de ácidos carboxílicos e de cetonas foi demonstrada neste trabalho por métodos químicos e espectroscópicos. O rendimento quântico de formação dos produtos foi determinado e é função inversa da intensidade da luz. Isto mostrou que a reticulação predomina para irradiação com luz de maior intensidade. Por outro lado, quando filmes de borracha contendo benzofenona foram irradiados observou-se aumento de uma ordem de grandeza no rendimento quântico de for-

mação dos produtos. Estes resultados confirmaram a hipótese de que a etapa de iniciação é via radicais livres.

Um estudo do espectro de RMN de ^{13}C do cis-polibutadieno oxidado termicamente foi feito por Golub e Gemmer em 1978⁵⁵. O cis-polibutadieno foi oxidado sob a forma de filme a temperaturas entre 90 e 180°C. O espectro de RMN da parte insolúvel em clorofórmio do polímero oxidado medido como um gel inchado em $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ mostra, com muito boa resolução, dois sinais em 58 e 56 ppm, atribuídos pelos autores a cis- e trans-époxidos, respectivamente. Esta atribuição é feita por comparação com o espectro de amostras de cis- e trans-polibutadieno parcialmente epoxidados. O espectro da fração solúvel obtido nas mesmas condições apresenta, adicionalmente, sinais largos de ressonância nas regiões de 65-77 ppm e 75-78 ppm atribuídos a álcoois e peróxidos, respectivamente. A presença de carbonilas foi evidenciada pela absorção em 1720 cm^{-1} no espectro iv. 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 époxidos devem constituir de 30 a 50% do produto total⁵⁶. Baseados nestes resultados Golub e Gemmer⁵⁵ sugerem o seguinte mecanismo para a formação de époxidos na oxidação térmica do BR:

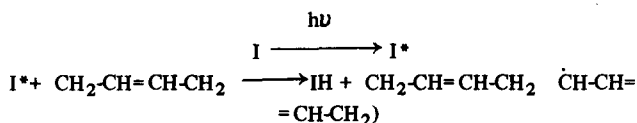


É interessante notar que os autores sugerem uma reticulação formando pontes R-O-O-R, o que produziria um produto bastante instável ou mesmo explosivo⁵⁷. Além disso, não é sugerido qualquer caminho para a desativação ou reação do radical alcóxílico. Por outro lado, a origem da etapa de iniciação, ou seja, a formação do radical $\text{R}^\bullet$, não é discutida. É importante ressaltar que nenhuma menção havia sido feita até então na literatura sobre a formação de époxidos na oxidação térmica do BR.

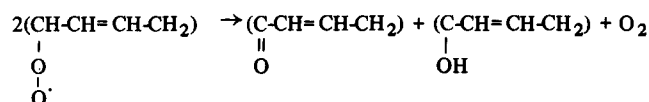
No caso da oxidação fotoquímica encontraram-se indícios da formação de époxidos, também através de espectroscopia de RMN de ^{13}C ⁵⁴. O espectro do BR oxidado inchado em CDCl_3 mostra um sinal a 58,3 ppm que, por comparação com moléculas modelo, poderia ser atribuído a um grupo alcóico em posição alílica ou a um grupo epoxi. Por comparação com o espectro de cis- e trans-polibutadieno epoxidado⁵⁵ esta absorção pode ser atribuída à formação de époxidos durante a foto-oxidação. Como o me-

canismo sugerido por Golub e Gemmer também pode ser aplicado à etapa de propagação da oxidação iniciada fotoquimicamente, atribuíram-se os sinais do espectro de RMN de ^{13}C à formação de epóxidos. Neste caso estes grupos se formam numa concentração mais baixa do que na reação térmica.

Em conclusão pode-se dizer que a etapa inicial da foto-oxidação é a formação de radicais livres derivados da reação de um iniciador excitado com o hidrogênio alílico da cadeia do polímero. Este iniciador é provavelmente algum tipo de impureza introduzida no material durante o processo de polimerização ou de secagem. A reação deve ocorrer segundo o seguinte esquema:



O mecanismo geral sugerido para a foto-oxidação do BR é mostrado na figura 2. O radical polimérico alílico (representado por $\text{P}^\cdot$) reage com o oxigênio formando um radical peroxi ou, dependendo da sua concentração (isto é da intensidade da luz), produz reticulação. O radical peroxi inicia o processo auto-catalítico de propagação abstraindo um hidrogênio alílico de outra cadeia formando um hidroperóxido e outro radical alílico. Hidroperóxidos são muito lábeis fotoquimicamente, assim a cisão da ligação O-O do hidroperóxido polimérico ocorre com alta eficiência produzindo radicais alcoxi e hidroxi^{53,58}. O radical alcoxi polimérico pode abstrair um hidrogênio alílico formando um álcool e outro radical alílico. Radicais hidroxi também podem abstrair um hidrogênio alílico formando água e um radical alílico polimérico. Carbonilas no meio da cadeia do polímero podem ser produzidas por um mecanismo similar ao sugerido por Geuskens e Kabamba⁵⁹:



Estas carbonilas reagem com radicais hidroxi formando ácidos carboxílicos e com radicais alcoxi formando éteres. Em ambos os casos são produzidos radicais alílicos que realimentam o ciclo de propagação. A formação de epóxidos deve ocorrer por um mecanismo semelhante ao sugerido por Golub e Gemmer⁵⁴.

Apesar de estar bem estabelecido que a etapa de iniciação é via radicais livres, a natureza da espécie que dá origem a estes radicais ainda é, desconhecida. No caso da foto-oxidação, alguma espécie tem que ser responsável pela absorção inicial de luz. Tem sido demonstrado que grupos cromóforos podem ser detectados em polímeros mesmo quando a absorção de luz pelo polímero em uma determinada região espectral é muito baixa². Também é um conceito geral que defeitos estruturais ou impurezas são responsáveis pela iniciação da foto-oxidação de polímeros^{53,60}. No caso do BR é provável que a iniciação seja provocada por resíduos do iniciador ou do terminador da polimerização.

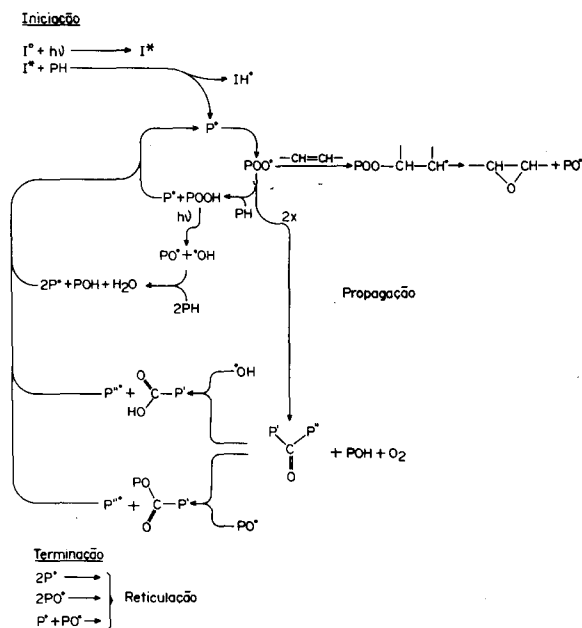


Fig. 2 Mecanismo para a foto-oxidação do BR.

Agradecimentos:

O autor agradece o apoio financeiro do CNPq e da COPERBO.

Referências:

- H. Holweger, *Forschung*, 17 (1982).
- N. D. Allen, *Polym. Photochem.*, 1, 43 (1981).
- India Rubber J., 54, 688 (1917) (C. A., 12, 322, 1917).
- L. B. Morgan e W. J. S. Nauton, *Proc. Rubber Technical Conf.*, 1938, London, Pag. 599.
- S. Horrobin, R. G. A. New e D. Taylor, *Trans. Far. Soc.*, 42, 252 (1946).
- L. Bateman, *J. Polym. Sci.*, 2, 1 (1947).
- B. A. Dogadkin, V. Kasatochkin, N. Klausen e A. Smirnova, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.*, 12, 616 (1948) (C. A., 44, 4707 f, 1948).
- Ti-Chieh Ho, *Communist Chinese Sci. Abstr.*, 91, 31, (1965), (C. A., 64, 2253 h, 1965).
- F. Kurihara, T. Kobayashi e K. Ishikawa, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 38, 569, (1965) (C. A., 64, 901 d, 1965).
- J. L. Morand, *Rubber Chem. Technol.*, 45, 481 (1972).
- S. W. Beavan e D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, 10, 593 (1974).
- S. W. Beavan, P. A. Hackett e D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, 10, 925 (1974).
- S. W. Beavan e D. Phillips, *J. Photochem.*, 3, 349 (1974/75).
- J. S. Hargreaves e D. Phillips, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 1711 (1979).
- J. S. Hargreaves e D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, 15, 119 (1979).
- S. W. Benson, *J. Chem. Ed.*, 42, 502 (1965).
- A. Charlesby e S. H. Pinner, *Proc. Roy. Soc. A*, 249, 367 (1959).

- ¹⁸ K. Sakota, K. Okuno, T. Okaya e S. Tsuchiga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2811 (1976).
- ¹⁹ T. Sato, K. Sakota, M. Egami, K. Shirano e T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 981 (1977).
- ²⁰ V. B. Ivanov, M. N. Kusnetspva, L. G. Angert e V. Ya. Shlyapintokh, *Polym. Sci. USSR*, **20**, 526 (1978) (traduzido de *Vysokomol. soyed.*, **A20**, 465 (1978)).
- ²¹ N. J. Turro "Molecular Photochemistry", Benjamin, New York, (1967), pag. 262.
- ²² J. F. Rabek em "UV Light Induced Reactions in Polymers" ed. por S. A. Labana, ACS Symposium Series 25, 1976, USA, pag. 255.
- ²³ G. O. Schenck, Patente Alemã, 933, 925 (1943).
- ²⁴ M. L. Kaplan e P. G. Kelleher, *Science*, **169**, 1206 (1970).
- ²⁵ M. L. Kaplan e P. G. Kelleher, *J. Polym. Sci. A1*, **8**, 3163 (1970).
- ²⁶ M. L. Kaplan e P. G. Kelleher, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 423 (1972).
- ²⁷ J. P. Dalle, R. Magous e M. Mousseron-Canet, *J. Photochem. Photobiol.*, **15**, 411 (1972).
- ²⁸ D. J. Carlsson, T. Sprunchuk e D. M. Wiles, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.*, **11**, 61 (1973).
- ²⁹ D. J. Carlsson e D. M. Wiles, *Macromolecules*, **2**, 579 (1969).
- ³⁰ A. K. Breck, C. L. Taylor, K. E. Russell e J. K. S. Wan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1505 (1974).
- ³¹ R. M. Badger, A. C. Wright e R. F. Witlock, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4345 (1965).
- ³² P. B. Merkel e D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7244 (1972).
- ³³ E. V. Bystritskaya, O. N. Karpukhin e T. S. Karpovich, *Doklady Phys. Chem.*, **235**, 707 (1977), (traduzido de *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **235**, 607 (1977)).
- ³⁴ V. Ya. Shlyapintokh e V. B. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 99 (1976) (traduzido de *Uspekhi Khimii*, **45**, 202 (1976)).
- ³⁵ 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.
- ³⁶ J. F. Rabek e B. Ranby, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1463 (1976).
- ³⁷ J. F. Rabek e B. Randy, *Photochem. Photobiol.*, **28**, 557 (1978).
- ³⁸ 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.
- ³⁹ J. F. Rabek e B. Ranby, *Eur. Polym. J.*, **15**, 1089 (1979).
- ⁴⁰ J. F. Rabek e B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2481 (1979).
- ⁴¹ J. F. Rabek e B. Ranby, *Photochem. Photobiol.*, **30**, 133 (1979).
- ⁴² J. F. Rabek e D. Lala, *J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, **18**, 427 (1980).
- ⁴³ D. Lala e J. F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **17**, 7 (1981).
- ⁴⁴ C. S. Foote e R. W. Denny, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6233 (1968).
- ⁴⁵ N. B. Zoloti, M. N. Kuznetsova, V. B. Ivanov, G. V. Karpov, V. Ye. Skurat e V. Ya. Shlyapintokh, *Polym. Sci. USSR*, **18**, 750 (1976) (traduzido de *Vysokomol. soyed.*, **A18**, 658 (1976)).
- ⁴⁶ D. Bellus em "Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers", B. Ranby e J. F. Rabek eds., John Wiley, New York, 1978, pag. 74.
- ⁴⁷ 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.
- ⁴⁸ Ref. 46 pag. 76.
- ⁴⁹ C. S. Foote, T.-Y. Ching e G. C. Geller, *Photochem. Photobiol.*, **20**, 511 (1974).
- ⁵⁰ Ref. 46, pag. 69.
- ⁵¹ H. H. Wasserman e B. H. Lipshutz em "Singlet Oxygen", H. H. Wasserman e R. W. Murray eds., Academic Press, New York, 1979 pag. 436.
- ⁵² M. A. De Paoli e G. W. Schultz, *Polym. Bull.*, **8**, 437 (1982).
- ⁵³ G. Geuskens e C. David, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 233 (1979).
- ⁵⁴ M. A. De Paoli, *Eur. Polym. J.*, **19**, 761 (1983).
- ⁵⁵ R. V. Gemmer e M. A. Golub em "Applications of Polymer Spectroscopy" ed. por E. G. Brame Jr., Academic Press, 1978, USA, pag. 79.
- ⁵⁶ R. V. Gemmer e M. A. Golub, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2985 (1978).
- ⁵⁷ K. Kishore, V. Gayathri e K. Ravindran, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A16**, 1359 (1981).
- ⁵⁸ D. M. Wiles e D. J. Carlsson, *Polym. Degradn. Stab.*, **3**, 61 (1980-81).
- ⁵⁹ G. Geuskens e M. S. Kabamba, *Polym. Degradn. Stab.*, **4**, 69 (1982).
- ⁶⁰ 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.