

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE MACROADITIVOS E  
COPOLÍMEROS DE POLIESTIRENO  
CONTENDO ESTABILIZANTES UV**

Juliana Rodrigues Isidoro

Dissertação de Mestrado

Porto alegre, Abril de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIANA RODRIGUES ISIDORO

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Douglas Gamba

Orientador

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Co-orientador

Porto Alegre, Abril de 2018.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais pela compreensão, pelos ensinamentos, pelo apoio e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Gamba pela confiança, pelo esforço, pela ajuda nos momentos difíceis e pela orientação durante esses dois anos.

Ao meu co-orientador Prof, Dr. Cesar Liberato Petzhold pelo suporte, pelos equipamentos e espaço. E pelas ideias que contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Ceschi e ao doutorando Viktor Saraiva pela colaboração e pelas ideias inovadoras.

Aos meus colegas de laboratório: Jéssica Petry, Geórgia Barcellos, Vinicius Cerveira, Marcelo Gryczak e Marco Antônio Justino pela companhia, pelos favores, pela ajuda, pelas risadas e por todas as conversas e momentos de descontração que tornaram meus dias melhores.

Ao aluno de iniciação científica Guilherme Candaten que trabalhou diretamente no trabalho pela ajuda.

À Prof. Dr. Ruth Marlene Santana pelo gentil empréstimo da prensa hidráulica, possibilitando a conclusão da confecção das minhas amostras.

Ao colega Tales Daitx por toda a ajuda e treinamento para uso dos equipamentos essenciais para que esse trabalho fosse realizado.

Ao Prof. Dr. Douglas Simon e ao Instituto Federal de Farroupilha por abrir as portas para que os ensaios de degradação fossem realizados lá. E a colega Laura De Andrade Souza pela colaboração e realização das análises de infravermelho.

Aos colegas dos laboratórios SINPOL e Lasome por me receberem durante um período desse trabalho e por ceder espaço sempre que necessário.

Ao CNPq pela bolsa e pelo apoio financeiro.

## Sumário

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO .....	4
2.2 POLÍMEROS ESTIRÊNICOS .....	8
2.2.1 Poliestireno (PS).....	8
2.2.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS) .....	13
2.2.3 Poli(butadieno-g-acrilonitrila-co-estireno) (ABS) .....	14
2.3 ADITIVOS .....	16
2.3.1 Absorvedores de ultravioleta - (UVA- <i>Ultraviolet absorbers</i> ) .....	16
2.3.2 Núcleo Benzoxazol.....	20
2.4 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS .....	22
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>26</b>
3.1 OBJETIVOS GERAIS .....	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
4.1 MATERIAIS .....	27
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	27
4.2.1 Síntese dos copolímeros .....	27
4.2.1.1 Síntese do copolímero de baixa massa molar poli[estireno-co-metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila] (PS-MBHE).....	27
4.2.1.2 Síntese do copolímero de alta massa molar poli[estireno-co-metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila] (PS-MBHE).....	28
4.2.1.3 Síntese do copolímero poli[estireno-co-metacrilato de N-[2-(3-(benzo[d]oxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tiourea]etila] (PS-Benzox) de baixa massa molar .....	28
4.2.2 Preparação das misturas entre os copolímeros de baixa massa molar sintetizados e os polímeros comerciais.....	29
4.2.2.1 Preparação de filmes por evaporação contendo o copolímero PS-MBHE .....	29
4.2.2.2 Preparação de filmes por evaporação contendo o copolímero PS-Benzox .....	30
4.2.2.3 Prensagem dos filmes .....	30
4.2.3 Testes de eficiência do aditivo .....	31
4.2.3.1 Testes de extração .....	31

4.2.3.2	Degradação dos filmes expostos ao sol.....	32
4.2.3.3	Degradação acelerada dos filmes .....	32
4.3	CARACTERIZAÇÕES .....	33
4.3.1	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	33
4.3.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	33
4.3.3	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
4.3.4	Ensaio mecânicos de tensão <i>versus</i> deformação.....	35
4.3.5	Espectroscopia no Infravermelho .....	35
4.3.6	Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível.....	36
4.4	QUANTIFICAÇÃO DOS MONÔMEROS (PS-MBHE) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4.1	Análise de TGA.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4.2	Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível – Curvas de calibração .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS .....	37
5.1.1	Síntese do copolímero de baixa massa molar de estireno e metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (MBHE) – Macroaditivos .....	37
5.1.2	Síntese do copolímero de alta massa molar de estireno e metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (PS-MBHE) .....	44
5.1.3	Síntese do copolímero de baixa massa molar de estireno e benzoxazol polimerizável (PS-Benzox) .....	46
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	51
5.2.1	Calorimetria exploratória diferencial dos filmes .....	51
5.2.1.1	Calorimetria exploratória diferencial dos filmes contendo aditivo MBHE.....	51
5.2.1.1.1	Filmes de PS-MBHE de alta massa molar .....	51
5.2.1.1.2	Filmes de poliestireno comercial.....	54
5.2.1.1.3	Filmes de HIPS comercial .....	56
5.2.1.1.4	Filmes de ABS comercial.....	57
5.2.1.2	Calorimetria exploratória diferencial dos filmes contendo o macroaditivo PS-Benzox ...	58
5.3	TESTES DE EFICIÊNCIA DOS ADITIVOS.....	59
5.3.1	Testes de extração .....	59
5.3.1.1	Teste de extração com macroaditivo PS-MBHE.....	60
5.3.1.2	Teste de extração com PS-MBHE de alta massa molar .....	62
5.3.1.3	Teste de migração com o PS-Benzox .....	63
5.3.2	Degradação Acelerada.....	64
5.3.2.1	Avaliação da degradação acelerada dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar.....	66
5.3.2.2	Degradação acelerada dos filmes contendo o macroaditivo PS-MBHE .....	69

5.3.2.3 Avaliação da degradação acelerada dos filmes contendo PS-Benzox.....	73
5.3.3 Degradação ao sol dos filmes contendo o macroaditivo PS-MBHE.....	76
5.3.4 Ensaios mecânicos de tensão <i>versus</i> deformação com os filmes.....	78
5.3.4.1 Filmes compostos de PS-MBHE de alta massa molar.....	78
5.3.4.2 Filmes dos polímeros comerciais contendo o macroaditivo PS-MBHE.....	81
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>
<b>8. APÊNDICE.....</b>	<b>91</b>
8.1 ESPECTROS DE RMN DE <sup>1</sup> H E <sup>13</sup> C.....	91
8.2 GRÁFICOS DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO.....	94

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Tipos de clivagem que podem ocorrer durante a degradação, na cadeia principal e na cadeia lateral. Adaptado de Paoli, M. <sup>10</sup> .....	5
<b>Figura 2.</b> Ciclo exemplificando a fotodegradação de um polímero genérico, onde RH representa a cadeia polimérica. Adaptado de Andrady, A. L. et al. <sup>11</sup> .....	6
<b>Figura 3.</b> Formação de compostos carbonílicos a partir do radical alcóxila formado durante a fotodegradação. Adaptado de Gijsman, P. et al. <sup>12</sup> .....	6
<b>Figura 4.</b> Representação das reações de Norrish tipos I e II. Adaptado de Gijsman, P. et al. <sup>12</sup> .....	7
<b>Figura 5.</b> Proposta de mecanismo para a fotodegradação cíclica de um polímero contendo ligações duplas em sua cadeia. Adaptado de Paoli, M. <sup>10</sup> .....	7
<b>Figura 6.</b> Estrutura do poliestireno.....	9
<b>Figura 7.</b> A) reação de iniciação do mecanismo de fotodegradação do poliestireno. B) formação de radical benzila após longo período de exposição. Adaptado de Kusina et al e Yousif et al. <sup>3,26</sup> .....	10
<b>Figura 8.</b> Formação de radicais peróxila quando os radicais formados no polímero entram em contato com o oxigênio. Adaptado de Kusina et al. <sup>26</sup> .....	10
<b>Figura 9.</b> Posterior degradação dos hidroperóxidos formados podendo gerar carbonilas terminais, ligações duplas e água. Adaptado de Kusina et al. <sup>26</sup> .....	11
<b>Figura 10.</b> Reação de degradação do radical peróxila e formação do mesmo novamente, dando continuidade a reação de degradação. Adaptado de Kusina et al. <sup>26</sup> .....	11
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de degradação dos anéis aromáticos contidos no poliestireno. Reproduzido de Kusina et al. <sup>24,26</sup> .....	12
<b>Figura 12.</b> Estrutura do copolímero HIPS que consiste em cadeias de polienobutadieno grafitizadas com poliestireno. Da autora.....	13
<b>Figura 13.</b> Estrutura do copolímero ABS que consiste em uma fase contínua de SAN e uma fase dispersa de microesferas de polibutadieno (PB) grafitizadas com SAN. Da autora.....	14
<b>Figura 14.</b> Estrutura presente na superfície das partículas de polibutadieno que compõe a fase dispersa da matriz de ABS. Da autora.....	15
<b>Figura 15.</b> Exemplos de compostos que compõe e classe de aditivos do tipo UVA. Adaptado de Bottino et al. <sup>7</sup> .....	17
<b>Figura 16.</b> Mecanismo de ação do estabilizante do tipo benzotriazol, o qual absorve a radiação ultravioleta e depois dissipa na rede polimérica na forma de calor. Adaptado de Jia et al. <sup>42</sup> ..	17



<b>Figura 17.</b> Mecanismo de ação dos compostos de tipo UVA. Adaptado de Catalàn et al e Jia et al. <sup>42,45</sup> .....	18
<b>Figura 18.</b> Moléculas que apresentaram melhor desempenho para coloração e fotoestabilização quando copolimerizadas com o MMA. Adaptado de Bojinov et al. <sup>48</sup> .....	19
<b>Figura 19.</b> Aditivos das três diferentes classes de UVA utilizados para estabilizar o PVC. Reproduzido de Zhang et al. <sup>49</sup> .....	20
<b>Figura 20.</b> Núcleo benzoxazol e seu mecanismo de absorção e liberação de energia. Reproduzido de Holler et al. <sup>51</sup> .....	20
<b>Figura 21.</b> Absorção de energia e emissão de fluorescência através do desenvolvimento do tautomerismo ceto-enólico pelo mecanismo ESIPT. Adaptado de Becker et al. <sup>52</sup> .....	21
<b>Figura 22.</b> Composto quelato com ligantes contendo o núcleo benzotiazol utilizados como aditivos fotoestabilizantes para o poliestireno. Reproduzido de Yousif et al. <sup>53</sup> .....	22
<b>Figura 23.</b> Composto sintetizado a partir de uma benzofenona, onde foi variado o X, como proposta de um novo núcleo de aditivos fotoestabilizantes. Reproduzido de Kociolek et al. <sup>54</sup> .....	22
<b>Figura 24.</b> Estruturas da benzofenona polimerizável e do copolímero de estireno com a benzofenona. Adaptado de Zhao, Y. et al. <sup>60</sup> .....	24
<b>Figura 25.</b> Síntese do PBS funcionalizado com uma benzofenona sintetizada por Zhang e colaboradores. Reproduzido de Zhang, Y. et al. <sup>61</sup> .....	25
<b>Figura 26.</b> Fotos dos filmes dispostos no equipamento de degradação acelerada. ....	33
<b>Figura 27.</b> Esquema de reação para a polimerização em massa dos copolímeros PS-MBHE.	38
<b>Figura 28.</b> Curvas de análise de SEC dos macroaditivos sintetizados. a, b, c, d e e) copolímero sintetizado com 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 5 mol % de aditivo na cadeia respectivamente. ....	40
<b>Figura 29.</b> Análise de UV-Vis das soluções dos copolímeros PS-MBHE de baixa massa molar.....	41
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para o copolímero de estireno e MBHE (na concentração de 5 %) obtido através da copolimerização em massa. (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	41
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do composto MBHE puro (preto) sobreposto ao do copolímero (vermelho). (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	42
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do copolímero sintetizado com 5 % de MBHE. (75 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	43

<b>Figura 33.</b> Curvas de análise de SEC dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar: a) poliestireno puro; b) copolímero contendo 0,1 % de MBHE; c) copolímero contendo 0,25 % de MBHE; d) copolímero contendo 0,5 % de MBHE.....	46
<b>Figura 34.</b> Esquema de reação entre o estireno e a molécula de benzoxazol utilizando-se como iniciador AIBN. ....	47
<b>Figura 35.</b> Análise de SEC do macroaditivo de estireno contendo o núcleo benzoxazol .....	49
<b>Figura 36.</b> RMN de <sup>1</sup> H do copolímero de estireno e benzoxazol sintetizado por polimerização radicalar em solução. (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) .....	50
<b>Figura 37.</b> Comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup> H do composto benzoxazol puro sobreposto ao espectro do copolímero PS-Benzox. (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	51
<b>Figura 38.</b> Termograma dos filmes de copolímeros de PS-MBHE de alta massa molar sintetizados com 0; 0,1; 0,25 e 0,5 % de MBHE na cadeia. ....	52
<b>Figura 39.</b> Termograma dos filmes de copolímero PS-MBHE de alta massa molar comparados aos filmes de poliestireno sintetizado misturado fisicamente ao Tinuvin P. ....	54
<b>Figura 40.</b> Termograma de DSC do macroaditivo PS-MBHE puro. ....	54
<b>Figura 41.</b> Termograma dos filmes de PS comercial e suas misturas com os aditivos Tinuvin P e o PS-MBHE.....	55
<b>Figura 42.</b> Termogramas dos filmes de HIPS comercial e suas misturas com os aditivos Tinuvin P (0,5 %) e PS-MBHE (10 %). ....	56
<b>Figura 43.</b> Termograma dos filmes de ABS comercial e suas misturas com o Tinuvin P (0,5 %) e PS-MBHE (10 %). ....	57
<b>Figura 44.</b> Termograma do PS comercial puro, do macroaditivo PS-Benzox puro, e das misturas de PS comercial com o aditivo benzoxazol puro (0,05 e 0,5 %) e com o PS-Benzox (10 %). ....	59
<b>Figura 45.</b> Gráfico do decaimento da extração com o tempo teste para os filmes de poliestireno comercial misturado fisicamente ao Tinuvin P (0,5 %) e ao macroaditivo sintetizado PS-MBHE (10 %). ....	60
<b>Figura 46.</b> Esquema da reação de degradação que acontece com a molécula contendo o benzotriazol no copolímero. ....	61
<b>Figura 47.</b> Decaimento da extração com o tempo de teste para o PS-MBHE de alta massa molar com 0,5 % de MBHE e PS misturado ao Tinuvin P (0,5 %). ....	63
<b>Figura 48.</b> Decaimento da extração com o tempo de teste realizado com os filmes de misturas de PS comercial contendo o macroaditivo PS-Benzox (10 %) e o aditivo Benzox puro (0,05 e 0,5 %). ....	64

<b>Figura 49.</b> Espectro de infravermelho do filme de PS puro utilizado para o cálculo do índice de carbonila. O espectro em preto corresponde ao filme antes da degradação e, em azul, após a degradação acelerada. Em destaque a ampliação da região das bandas utilizadas, dentro do círculo vermelho a banda de carbonila e assinalada pela flecha verde a banda de referência.	65
<b>Figura 50.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS-MBHE em 26 de degradação acelerada.	66
<b>Figura 51.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS de alta massa molar misturado a diferentes proporções de Tinuvin P em 26 meses de degradação acelerada.	67
<b>Figura 52.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar em comparação com os filmes de PS misturado ao Tinuvin P em 26 meses de degradação.	68
<b>Figura 53.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS comercial, e suas misturas com o aditivo Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.	69
<b>Figura 54.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de HIPS comercial e suas misturas com o aditivo Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.	70
<b>Figura 55.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de ABS comercial e suas misturas com o aditivo puro Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.	72
<b>Figura 56.</b> Fotos dos filmes antes (a, b, c) e após (d, e, f) a degradação acelerada por UV. Em a e d são apresentados os filmes de ABS comercial, em b e e os filmes de HIPS comercial e em c e f os filmes de PS comercial.	72
<b>Figura 57.</b> Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS com benzoxazol em 26 meses de degradação acelerada.	73
<b>Figura 58.</b> Comparativo entre os perfis de degradação do aditivo benzoxazol (esquerda, em azul) e benzotriazol (direita, em verde).	74
<b>Figura 59.</b> Fotos dos filmes de PS comercial misturado ao benzoxazol puro e ao macroaditivo PS-Benzox antes (a, b, c) e após (d, e, f) a degradação acelerada por UV. Nas fotos a e d, b e e são apresentados os filmes de PS comercial misturados fisicamente ao benzoxazol puro na proporção de 0,05 e 0,5 %, respectivamente. Nas fotos em c e f é apresentado o filme de PS comercial misturado ao macroaditivo PS-Benzox.	75
<b>Figura 60.</b> Fotos dos filmes, em câmara de UV, de PS comercial misturado ao benzoxazol puro antes (a e c) e após (b e d) a degradação acelerada e o filme de PS comercial misturado ao macroaditivo PS-Benzox antes (e) e após (f) a degradação.	75
<b>Figura 61.</b> Gráfico do índice de carbonila das amostras de PS comercial degradadas ao sol por 120 horas.	76

<b>Figura 62.</b> Gráfico do índice de carbonila das amostras de HIPS degradadas ao sol por 120 dias. ....	77
<b>Figura 63.</b> Gráfico do índice de carbonila das amostras de ABS degradadas ao sol por 120 dias. ....	78
<b>Figura 71.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o copolímero de alta massa molar contendo estireno e MBHE (na concentração de 0,5 %) obtido através da copolimerização em massa. (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	91
<b>Figura 72.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do copolímero sintetizado em alta massa molar com 0,5 % de MBHE. (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	92
<b>Figura 73.</b> RMN de $^{13}\text{C}$ do copolímero de estireno e benzoxazol. (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) .....	93
<b>Figura 74.</b> Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar antes ( <b>a,c,e e g</b> ) e após ( <b>b, d, f e h</b> ) a degradação acelerada. Em <b>a e b</b> ) poliestireno puro, <b>c e d</b> ) copolímero com 0,1 % de MBHE, <b>e e f</b> ) copolímero com 0,25 % de MBHE, <b>g e h</b> ) copolímero com 0,5 % de MBHE.....	94
<b>Figura 75.</b> Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS sintetizado de alta massa molar antes ( <b>a,c e e</b> ) e após ( <b>b, d e f</b> ) a degradação acelerada. Em <b>a e b</b> ) mistura com 0,1 % de Tinuvin P, <b>c e d</b> ) mistura com 0,25 % de Tinuvin P, <b>e e f</b> ) mistura com 0,5 % de Tinuvin P. ....	95
<b>Figura 76.</b> Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS comercial antes ( <b>a,c e e</b> ) e após ( <b>b, d e f</b> ) a degradação acelerada. Em <b>a e b</b> ) PS comercial puro, <b>c e d</b> ) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, <b>e e f</b> ) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE. ....	96
<b>Figura 77.</b> Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de HIPS comercial antes ( <b>a,c e e</b> ) e após ( <b>b, d e f</b> ) a degradação acelerada. Em <b>a e b</b> ) HIPS comercial puro, <b>c e d</b> ) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, <b>e e f</b> ) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE. ....	97
<b>Figura 78.</b> Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de ABS comercial antes ( <b>a,c e e</b> ) e após ( <b>b, d e f</b> ) a degradação acelerada. Em <b>a e b</b> ) ABS comercial puro, <b>c e d</b> ) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, <b>e e f</b> ) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE. ....	98

## Lista de Tabelas

<b>Tabela I.</b> Amostras dos filmes analisadas por calorimetria exploratória diferencial. ....	34
<b>Tabela II.</b> Dados das reações realizadas com estireno e 0,1 % de MBHE. Otimização da quantidade de iniciador e do tempo de reação afim de atingir a massa molar desejada para os polímeros. ....	38
<b>Tabela III.</b> Resultados obtidos para a síntese dos copolímeros PS-MBHE de baixa massa molar, utilizando-se 1 g de estireno e 3 horas de reação. ....	39
<b>Tabela IV.</b> Otimização da quantidade de iniciador e de tempo necessário para sintetizar o poliestireno com massa molar próximo à $60.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . ....	44
<b>Tabela V.</b> Dados de rendimento gravimétrico, massa molar e dispersidade dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar. ....	45
<b>Tabela VI.</b> Estudo para otimização de tempo, solvente e quantidade de iniciador para as reações entre estireno e benzoxazol. ....	47
<b>Tabela VII.</b> Valores de $T_g$ para os copolímeros PS-MBHE de alta massa molar sintetizados. ....	52
<b>Tabela VIII.</b> Valores da transição vítrea para o poliestireno puro sintetizado misturado fisicamente ao aditivo Tinuvin P. ....	53
<b>Tabela IX.</b> Valores de $T_g$ no segundo aquecimento para o polímero comercial PS e suas misturas com o Tinuvin P e o PS-MBHE. ....	56
<b>Tabela X.</b> Valores de $T_g$ no segundo ciclo de aquecimento para o polímero comercial HIPS e suas msituas com o Tinuvin P e PS-MBHE. ....	57
<b>Tabela XI.</b> Valores de $T_g$ no segundo ciclo de aquecimento para o polímero comercial ABS e suas misturas com o Tinuvin P e PS-MBHE. ....	58
<b>Tabela XII.</b> Valores de $T_g$ do PS comercial puro, do macroaditivo PS-Benzox puro, e das misturas de PS comercial com o aditivo benzoxazol puro (0,05 e 0,5 %) e com o PS-Benzox (10 %). ....	59
<b>Tabela XIII.</b> Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de copolímeros de PS antes e após a degradação acelerada. ....	79
<b>Tabela XIV.</b> Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras do PS misturado ao Tinuvin P antes e após a degradação acelerada por UV. ....	80
<b>Tabela XV.</b> Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de PS comercial antes da degradação. ....	81

<b>Tabela XVI.</b> Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de HIPS antes e após a degradação acelerada por UV.....	82
<b>Tabela XVII.</b> Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de ABS antes e após a degradação acelerada por UV.....	84

## Lista de Abreviaturas

$\delta$  = deslocamento químico em ppm

$\overline{D}$  = dispersidade

ABIPLAST = Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ABS = poli(butadieno-g-acrilonitrila-co-estireno)

AIBN = Azobisisobutironitrila

AP = 4-amino-tetramethylpiperidine

ATR = refletância total atenuada

$\text{CDCl}_3$  = clorofórmio deuterado

DGA = diglicidil anilina

DGEBA = diglicidil éter de bisfenol A

DSC = calorimetria exploratória diferencial

ESIPT = do inglês, excited-state intramolecular proton transfer

FDA = do inglês, Food and Drug Administration

HALS = do inglês, hindered amine light stabilizer

HIPS = poliestireno de alto impacto

IC = índice de carbonila

IR = índice de refração

IV = infravermelho

MBHE = metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazolil)-4-hidroxifenil] etila

MMA = metil metacrilato

$M_n$  = massa molar numérica média

PB = polibutadieno

PBS = poli(succinato de butileno)

PS = poliestireno

PS-MBHE = copolímero de PS contendo o aditivo com o núcleo benzotriazol

PS-Benzox = copolímero de PS contendo o aditivo com o núcleo benzoxazol

PVC = cloreto de polivinil

RMN  $^1\text{H}$  = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN  $^{13}\text{C}$  = ressonância magnética nuclear de carbono

SAN = copolímero estireno-acrilonitrila

SBR = borracha de butadieno e estireno

SEC = cromatografia de permeação em gel

$T_g$  = temperatura de transição vítrea

THF = tetrahidrofurano

TMS = tetrametilsilano

UV = ultravioleta

UVA = do inglês, ultraviolet absorbers

UV-Vis = ultravioleta-visível

## RESUMO

Aditivos fotoestabilizante são utilizados para retardar a degradação pela radiação ultravioleta de produtos fabricados a partir de materiais poliméricos. Nesse contexto, este trabalho investigou a utilização de copolímeros de poliestireno e aditivos polimerizáveis, assegurando a permanência destes aditivos na cadeia polimérica. Os copolímeros foram sintetizados com dois aditivos distintos, onde um deles contém o núcleo benzotriazol (PS-MBHE) e o outro possui um núcleo benzoxazol (PS-Benzox). Estes copolímeros foram preparados com baixas massas molares, no intuito de serem utilizados como macroaditivos em misturas com os polímeros comerciais ABS, HIPS e PS. Além disso, foram sintetizados também copolímeros PS-MBHE de alta massa molar para utilização direta como produto final. A fotoestabilização dos copolímeros foi avaliada através de experimentos de degradação acelerada por radiação ultravioleta. Os resultados destes ensaios mostraram que o macroaditivo PS-MBHE de baixa massa molar diminuiu o nível de degradação para filmes de poliestireno comercial. Para os polímeros ABS e HIPS o macroaditivo PS-MBHE não se mostrou propício como um fotoestabilizante nas concentrações testadas. Os copolímeros de PS-MBHE de alta massa molar apresentaram resultados pouco expressivos em relação aos ensaios de degradação, mesmo com diferentes proporções de aditivo adicionados aos copolímeros. O macroaditivo PS-Benzox se mostrou mais eficiente que o macroaditivo PS-MBHE para o PS comercial, indicando que esse núcleo apresenta um grande potencial de utilização para a aditivação de polímeros estirênicos.



## ABSTRACT

Photostabilizer additives are used for slow down the ultraviolet light degradation of products manufactured from polymer materials. In this context, this work investigated the use of copolymers containing styrene and polymerizable additives ensuring the permanency of these additives in the polymer. The copolymers were synthesized with two distinct additives, one with the benzotriazole group (PS-MBHE) and the other with a benzoxazole group (PS-Benzox). These copolymers were prepared with low molar mass, to be used as macroadditive in the commercial polymers ABS, HIPS and PS. Besides that, high molar mass PS-MBHE copolymers to be used directly as final product were also synthesized. The property of photostabilization of the copolymers was evaluated through ultraviolet light accelerated degradation experiments. The results showed a low level of degradation for commercial polystyrene films when the macroadditive PS-MBHE was used. For the ABS and HIPS polymers, however, the PS-MBHE macroadditive does not showed a good result as photo stabilizer in the tested concentrations. The PS-MBHE with high molar mass do not show expressive results for the degradation essay, even when different proportion of additive were added to the copolymers. The PS-Benzox macroadditive showed more efficiency than the PS-MBHE macroadditive for the commercial PS, indicating a great potential for additivation of styrenic polymers.

# 1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm sido largamente usados em diversas áreas da indústria, como automobilística, alimentícia, construção civil, clínica, entre outras. Esta vasta aplicabilidade decorre da grande diversidade estrutural com os quais podem ser sintetizados, o que proporciona propriedades diferenciadas. Assim, os polímeros são capazes de substituir inúmeros materiais como metal, vidro e madeira, mantendo as características dos mesmos ou melhorando-as, além de apresentarem um menor custo de produção.

Os produtos poliméricos ficam expostos à radiação ultravioleta (UV) e devido à baixa estabilidade desses materiais frente a essa radiação, a exposição prolongada pode resultar em danos, visto que os polímeros absorvem radiação em comprimentos de onda do ultravioleta. A incidência de radiação ultravioleta sobre os polímeros causa reações de degradação que irão modificar as suas propriedades mecânicas e físicas, podendo torná-los quebradiços e causar o amarelamento dos produtos.

A fotodegradação é iniciada no polímero por grupos cromóforos que absorvem radiação UV, esses grupos podem fazer parte da cadeia polimérica ou ser impurezas que ficam na matriz após a sua síntese. Essa radiação tem energia para romper as ligações químicas nas cadeias poliméricas, gerando radicais que podem reagir com o oxigênio do ar, formando radicais peróxidos que podem abstrair hidrogênios de outras cadeias. Esses radicais peróxidos podem seguir diversas rotas formando produtos de degradação como álcoois, cetonas e aldeídos. Além disso, juntamente com a radiação e o oxigênio, os materiais são submetidos à umidade, calor e contaminantes da atmosfera, que podem acelerar ainda mais o processo de degradação. A reação de fotodegradação se inicia na superfície e acontece até o consumo de toda a rede polimérica.

Para diminuir ou retardar o efeito da radiação ultravioleta nos polímeros utilizam-se aditivos fotoestabilizantes, cuja principal função é a de atenuar a degradação destes materiais por diferentes mecanismos. Esses aditivos possuem mecanismos de proteção distintos para cada classe e podem ser usados individualmente, ou como uma mistura de um ou mais tipos. Entre os tipos de aditivos existentes os absorvedores de ultravioleta (do inglês *Ultraviolet absorbers* – UVA) são bastante interessantes, pois conseguem absorver a radiação ultravioleta e dissipar a energia em forma de calor, sem deixar que essa radiação promova a clivagem das cadeias poliméricas.

Os aditivos são incorporados aos polímeros de diferentes formas, sendo a mais comum delas durante o processamento. Essa forma de adição pode acarretar problemas como a volatilização ou a degradação dos aditivos devido às altas temperaturas de processamento utilizadas. Além disso, pelo fato de suas moléculas serem muito pequenas em comparação com uma cadeia do polímero, esses aditivos podem difundir por ela migrando até a superfície, onde podem ser lixiviados pela ação da água ou de outros solventes orgânicos. Para que esses problemas não aconteçam, aditivos que sejam polimerizáveis juntamente com o polímero de interesse têm sido investigados, pois assim ficariam ligados à cadeia do polímero sem a possibilidade de migração.

Partindo do princípio de agregar um aditivo fotoestabilizante à cadeia do polímero, esse trabalho utilizou um derivado do Tinuvin P (aditivo comercial) polimerizável do tipo UVA com núcleo benzotriazol para a construção de copolímeros com estireno de alta e baixa massa molar (PS-MBHE). Os copolímeros de baixa massa molar foram utilizados como macroaditivos e misturados a matrizes de polímeros comerciais, enquanto que os copolímeros de alta massa molar foram utilizados diretamente como produto final. Além disso, este trabalho também propõe a utilização de uma molécula contendo um núcleo benzoxazol como aditivo fotoestabilizante. Esta molécula foi utilizada para sintetizar um copolímero com estireno de baixa massa molar (PS-Benzox), para posterior mistura na matriz de poliestireno comercial.

Utilizando os copolímeros de baixa massa molar como macroaditivo espera-se que a interação entre as cadeias de menor massa molar e as cadeias da matriz do polímero comercial mantenham o macroaditivo por mais tempo na rede polimérica e, como consequência, o aditivo manterá o produto estável por mais tempo. Já nos copolímeros com alta massa molar, espera-se que os mesmos possam ser utilizados diretamente no processamento e transformado em produtos, sem que haja a migração das moléculas de aditivo para a superfície.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente os materiais poliméricos são extensivamente usados em diversas áreas da indústria como construção civil, alimentos, automóveis e autopeças, agricultura, entre outros. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST) a produção mundial de resinas termoplásticas em 2014 chegou a 260 milhões de toneladas.<sup>1</sup> No Brasil, em 2016, foram produzidas 5,8 milhões de toneladas e o consumo foi de 70,45 bilhões de reais em materiais plásticos, gerando 322.679 empregos.<sup>2</sup>

O interesse pela utilização dos polímeros em diversos segmentos industriais é decorrente das diversas características que estes materiais apresentam, como rigidez, elasticidade, maleabilidade, resistência à corrosão, propriedades de barreira contra gases e líquidos, entre outras. Algumas destas propriedades seriam inatingíveis com outros tipos de materiais como vidro, metais, madeira e outros. A razão para a diversidade de aplicações deve-se à grande variedade de estruturas, massa molares e funcionalidades distintas entre si. Em razão da possibilidade de serem processados a uma temperatura mais baixa que outros materiais, como os metais por exemplo, o custo com energia para o processamento de produtos poliméricos é relativamente menor que para o processamento de produtos de outras matérias primas. Assim os polímeros se tornaram indispensáveis por ter um alto desempenho a baixo custo.<sup>3</sup>

Polímeros são usados tanto para produtos de uso interno, ou seja, em locais fechados ao abrigo do sol como eletrodomésticos, quanto para produtos de uso externo como estufas agrícolas, tubulações e outros tipos de acabamentos externos. Esses últimos, portanto, ficam expostos à radiação ultravioleta proveniente do sol. Os produtos utilizados em ambientes fechados têm maior durabilidade que os de uso externo, visto que o vidro, que é um dos principais materiais que permitem a passagem da luz solar para o interior dos ambientes fechados, permite que somente a luz visível passe. Apesar disso quando estão em ambientes fechados os polímeros ficam expostos a radiação UV proveniente das luzes fluorescentes.<sup>4</sup> As luzes fluorescentes utilizadas hoje emitem níveis de radiação UV detectáveis. Apesar de serem envolvidas por bulbos de vidro, se esses não estiverem completamente revestidos de materiais filtrantes, radiação UV potencialmente prejudicial estará presente no ambiente iluminado.<sup>5</sup>

Cada tipo de moléculas é excitado por energias de comprimento de onda específicos do espectro eletromagnético. A luz ultravioleta tem energia suficiente para perturbar e quebrar

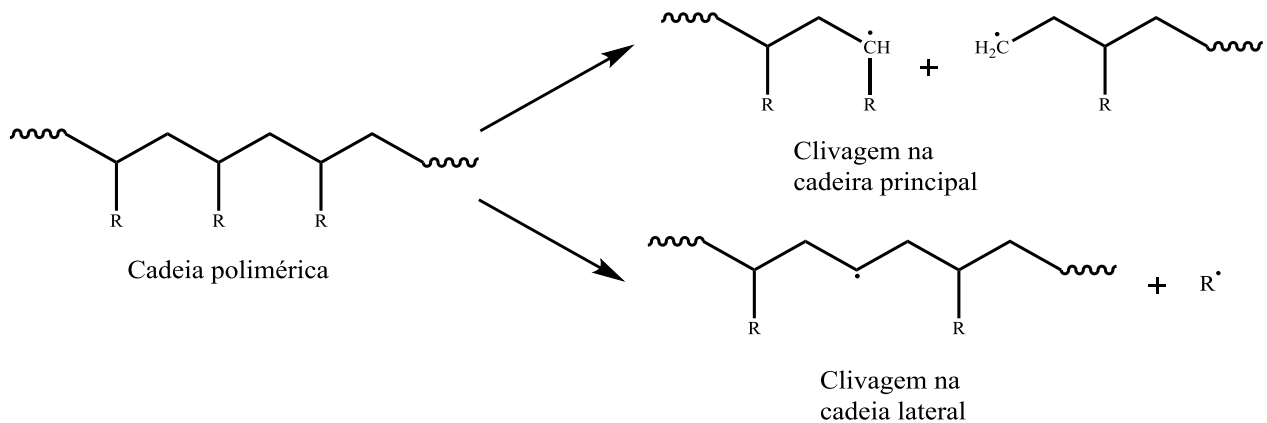
ligações covalentes de moléculas orgânicas. Juntamente com o oxigênio e a água, é um dos agentes que induzem lenta degradação de muitos polímeros orgânicos. Radiação com comprimento de onda menores que 300 nm são quase completamente absorvidos pela atmosfera, apenas uma quantidade relativamente pequena de luz ultravioleta de comprimentos de onda entre 300 e 380 nm não são retidos, podendo causar danos tanto aos bens de consumo quanto ao ser humano.<sup>4</sup>

Materiais poliméricos estão susceptíveis à exposição à luz do sol (com comprimentos de onda entre 280 e 400 nm), calor, umidade, contaminantes da atmosfera e oxigênio, causando a fotodegradação dos materiais. Essa degradação causa descoloração, rachaduras na superfície, endurecimento e diminuição das propriedades mecânicas dos polímeros. Assim, o uso desses materiais fica seriamente limitado pela sua baixa estabilidade frente a intempéries, resultando em um maior consumo de energia e de recursos devido a constante necessidade de reposição dessas peças. Como o amarelamento é a característica física mais visível da fotodegradação, muitos bens de consumo duráveis são trocados por caráter estético antes do final de sua vida útil.<sup>6-9</sup>

## **2.1 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO**

O processo de degradação de polímeros inicia, geralmente, na superfície do material e se propaga gradualmente para o interior da rede polimérica. Estes processos podem ser desencadeados pela incidência de calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, entre outros. Em todos estes casos, haverá sempre o fornecimento de energia necessário para o rompimento de uma ou mais ligações químicas covalentes entre os átomos na cadeia principal ou de grupos laterais a esta cadeia, gerando espécies reativas que continuarão o processo.

Quando a ligação rompida estiver na cadeia principal são formados dois macrorradicais que podem se recombinar ou dependendo da morfologia, estado físico ou temperatura ao qual o material está submetido se difundir na matriz. Entretanto, se ocorrer a clivagem de uma ligação entre a cadeia principal e um grupo lateral, forma-se um macrorradical em um carbono secundário e um radical de baixa massa molar que difundirá com maior facilidade pela matriz polimérica. Assim a recombinação das cadeias se torna mais difícil e a propagação da degradação é facilitada.<sup>10</sup>



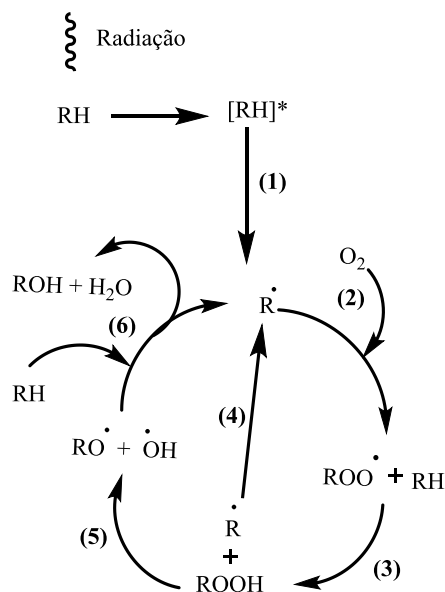
**Figura 1.** Tipos de clivagem que podem ocorrer durante a degradação, na cadeia principal e na cadeia lateral. Adaptado de Paoli, M.<sup>10</sup>

Os fatores que dão início a fotodegradação em um polímero podem ser divididos em dois:

(1) impurezas internas: podem conter grupos cromóforos que são introduzidos nos polímeros durante a polimerização ou o armazenamento. Incluem hidroperóxidos, carbonilas, ligações duplas, resíduos catalíticos ou complexos com oxigênio;

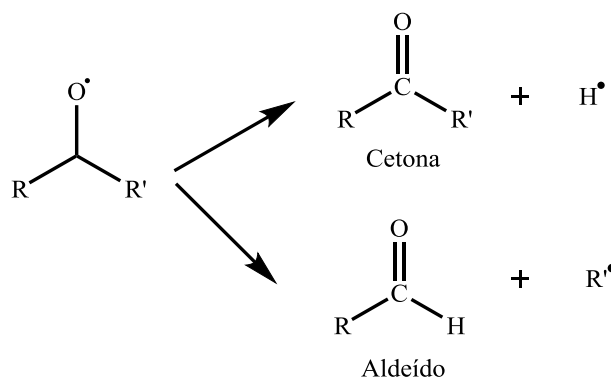
(2) impurezas externas: grupos cromóforos, como traços de solvente, poluição atmosférica, aditivos, traços de metais ou óxidos proveniente de embalagens ou equipamentos de processamento.<sup>3</sup>

A fotodegradação é uma reação que acontece progressivamente e, caso não haja a presença de moléculas capazes de evitar a propagação dos radicais, todo o polímero estará submetido ao processo (Figura 2). O início da degradação começa pela absorção da radiação pelo polímero, tornando-o uma espécie excitada que rompe sua ligação C-H de forma homolítica (1). Esse radical formado pode reagir com o oxigênio do ar formando um radical peroxila (2), o qual pode abstrair um átomo de hidrogênio de outra cadeia polimérica formando um hidroperóxido (3) e um novo radical, que pode reagir novamente com oxigênio e reiniciar o ciclo (4). O hidroperóxido formado, por sua vez, pode se dividir para formar dois novos radicais, sendo um hidroxila e um alcoxila (5). Esses dois radicais podem abstrair hidrogênios das outras cadeias poliméricas e recomeçar novamente o ciclo (6), gerando água e grupos álcoois.<sup>11</sup>



**Figura 2.** Ciclo exemplificando a fotodegradação de um polímero genérico, onde RH representa a cadeia polimérica. Adaptado de Andraday, A. L. et al.<sup>11</sup>

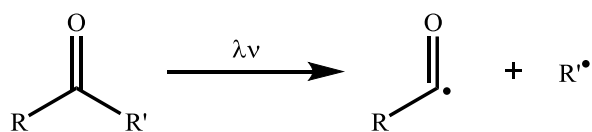
Os radicais alcoxila formados podem, além de abstrair hidrogênios de outras cadeias poliméricas, formar uma cetona e um radical hidrogênio ou um aldeído e um radical alquila (Figura 3). Quando o aldeído é formado, acontece a cisão da cadeia.<sup>12</sup>



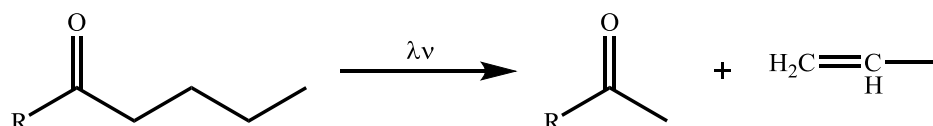
**Figura 3.** Formação de compostos carbonílicos a partir do radical alcoxila formado durante a fotodegradação. Adaptado de Gijzman, P. et al.<sup>12</sup>

As cetonas formadas podem reagir de acordo com as reações de Norrish I ou II (Figura 4). De acordo com a reação de Norrish I, acontece a reação fotoquímica que produz um radical alquila e um acila, havendo clivagem da cadeia polimérica. Na reação de Norrish II ocorre a formação de uma molécula do tipo metil-cetona e uma outra molécula contendo uma ligação dupla, ou seja, a cisão da cadeia acontece sem a formação de radicais.<sup>12</sup>

Reação de Norrish I

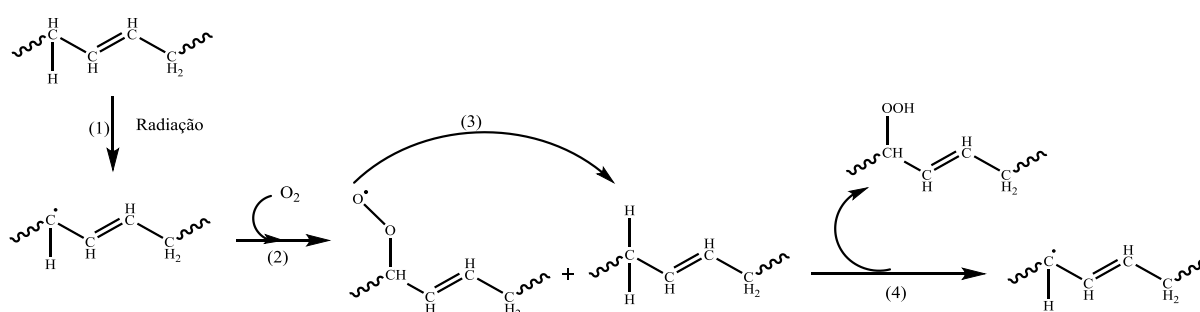


Reação de Norrish II



**Figura 4.** Representação das reações de Norrish tipos I e II. Adaptado de Gijzman, P. et al.<sup>12</sup>

Polímeros com ligações duplas na cadeia principal são mais susceptíveis à fotodegradação, reagindo com o oxigênio presente no ambiente e iniciando o processo de oxidação. Derivados do butadieno são bons exemplos desses polímeros, pois são instáveis em razão da presença de uma insaturação na cadeia principal. A Figura 5 apresenta um mecanismo simplificado para a degradação de polímeros contendo ligações insaturadas. A reação começa com a absorção de radiação (1) e a clivagem de uma ligação C-H vizinha à ligação dupla. O radical formado reage com o oxigênio produzindo um radical peroxila (2), o qual pode abstrair um átomo de hidrogênio de outra ligação C-H (3) e recomeçar o ciclo (4).<sup>10</sup>



**Figura 5.** Proposta de mecanismo para a fotodegradação cíclica de um polímero contendo ligações duplas em sua cadeia. Adaptado de Paoli, M.<sup>10</sup>



## 2.2 POLÍMEROS ESTIRÊNICOS

Durante a Segunda Guerra Mundial, a Alemanha avançou muito em pesquisas utilizando o monômero estireno, o qual era produzido para ser utilizado na borracha sintética, em razão da dificuldade de importação da borracha natural. Em virtude das descobertas de novos materiais fabricados a partir deste monômero, começou a surgir um novo mercado de produtos estirênicos com a reabertura do mercado internacional. Esse mercado obteve rápida ascensão no período de reconstrução após a guerra, principalmente pelo comércio de poliestireno expandido. A partir do poliestireno iniciou-se o desenvolvimento de diversas resinas com outros componentes além do estireno, dependendo da característica necessária para aplicação da mesma.<sup>13</sup>

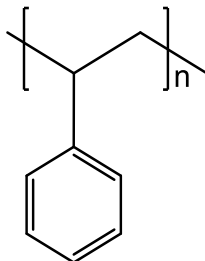
Sendo assim, polímeros estirênicos compreendem uma vasta gama de resinas poliméricas que utilizam o estireno como um dos monômeros para a sua síntese. Esses polímeros têm como característica poderem ser processados por uma extensa faixa de temperaturas sem alcançar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do poliestireno. Podem ser, facilmente processados ou moldados. Além disso, a estrutura amorfa ainda proporciona estabilidade dimensional, e propriedades mecânicas constantes até a  $T_g$ . Os polímeros estirênicos apresentam uma mudança lenta em sua viscosidade com o aumento da temperatura, fator benéfico para o processamento.<sup>14,15</sup>

A seguir, alguns polímeros estirênicos serão vistos em decorrência da importância para este trabalho.

### 2.2.1 Poliestireno (PS)

O poliestireno (PS) (Figura 6) é um termoplástico de baixo custo e de fácil processamento. Essa resina tem como características ser amorfa, brilhante com aparência vítrea, rígido e dura, mas quebradiço. Estas características fazem com que este polímero seja uma das resinas termoplásticas mais usadas na indústria, sendo largamente empregado em embalagens, peças para computadores, interiores de carros, isolantes térmicos, entre outros materiais. Além dos usos mais comuns, essa resina também é utilizada para aplicações como polímeros termosensíveis, meios de armazenagem de energia ou compósitos. Existem limitações para a aplicação desse polímero, como a sua inflamabilidade, baixa resistência a solventes, bem como à luz ultravioleta e ao oxigênio, além de ter pouca resistência ao impacto

devido a rigidez das cadeias principais da matriz.<sup>15-19</sup> O poliestireno é sintetizado a partir do seu monômero estireno por polimerização radicalar, utilizando-se ou não iniciador. Podendo ser por polimerização em emulsão, em solução, ou em massa, dependendo de sua utilização final.<sup>20-22</sup>



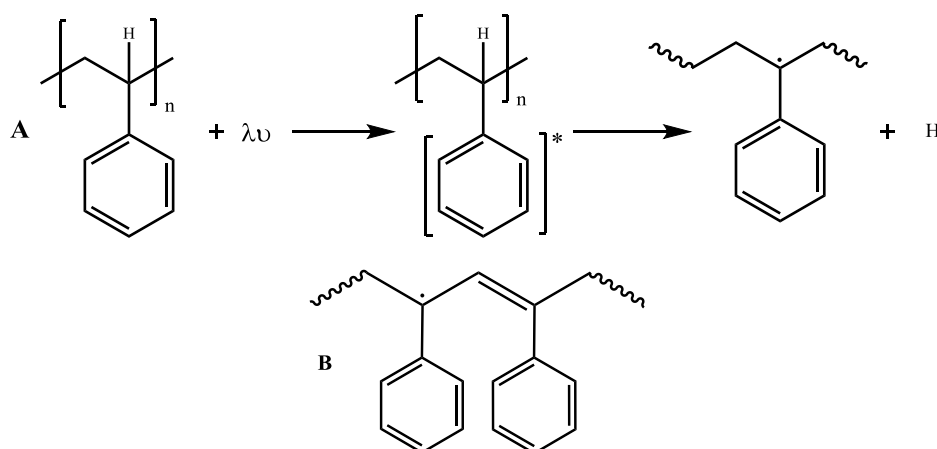
**Figura 6.** Estrutura do poliestireno.

Estudos foram realizados para definir o mecanismo de fotodegradação do poliestireno e assim melhorar a eficiência de sua estabilização através de aditivos. A irradiação do PS por luz com comprimentos de onda abaixo de 400 nm leva a formação de radicais livres cuja a natureza dependerá da composição do espectro de luz e das condições de irradiação. Em contato com o oxigênio, os radicais formados se transformarão em radicais peróxilas que possuem atividade fotoquímica e se tornam responsáveis pela propagação da fotodegradação na matriz.<sup>23,24</sup>

Durante a irradiação, podem ocorrer alterações na massa molar do polímero, o que pode ser comprovado pela diminuição da sua viscosidade. Kusina e colaboradores estabeleceram que o mecanismo de fotoxidação do poliestireno se propaga por dois mecanismos em competição: o mecanismo de fotodegradação das cadeias (*photochain mechanism*), em que a radiação participa de todas as etapas e o mecanismo do hidróperóxido (*hidroperoxide mechanism*), no qual a radiação só participa da primeira etapa. Estima-se que de todo o oxigênio absorvido pelo polímero durante a degradação mais de 90 % é utilizado no mecanismo de fotodegradação das cadeias e menos de 1 % é utilizado no mecanismo de hidróperóxido. A principal reação no processo de fotoxidação do PS, faz parte do primeiro mecanismo citado, é a dissociação dos macroradicais peróxidos excitados pela luz, levando a degradação do polímero à água e gás carbônico.<sup>24-26</sup>

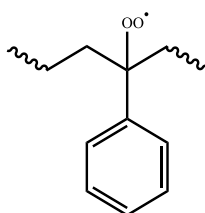
A reação de iniciação se dá pela absorção de radiação pelo polímero através do anel benzênico que é o grupo lateral da cadeia do polímero, por ser um grupo cromóforo. Essa energia é transferida para a ligação C-H mais próxima, ocorrendo a clivagem desta ligação e a formação de em um radical benzila (Figura 7a). Quando a irradiação acontece por um longo

período de tempo ou à temperatura ambiente, surgem ligações duplas nas cadeias poliméricas (Figura 7b).<sup>24</sup>



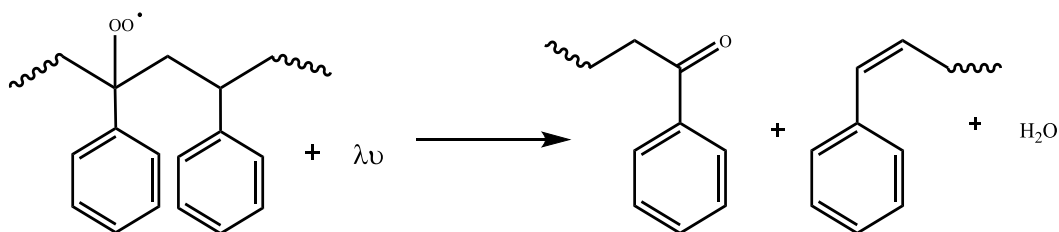
**Figura 7.** A) reação de iniciação do mecanismo de fotodegradação do poliestireno. B) formação de radical benzila após longo período de exposição. Adaptado de Kusina et al e Yousif et al.<sup>3,26</sup>

Todos os radicais formados na cadeia do polímero se transformam nos correspondentes radicais peroxila na presença de oxigênio (Figura 8). A quantidade de radicais que se tornam peroxila alcança 80 % em poucos segundos de irradiação na amostra.<sup>26</sup>



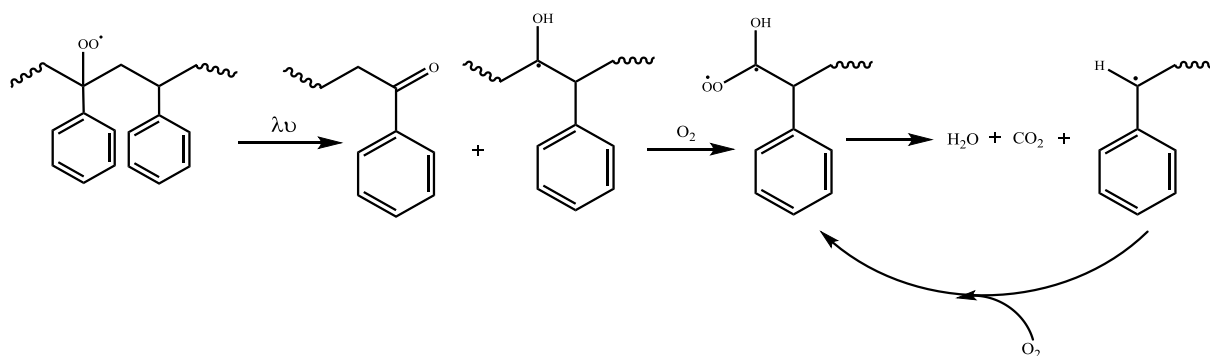
**Figura 8.** Formação de radicais peroxila quando os radicais formados no polímero entram em contato com o oxigênio. Adaptado de Kusina et al.<sup>26</sup>

Após a formação dos radicais peroxila, a propagação da reação acontece por duas rotas, seguindo cada um dos mecanismos citados acima. Uma delas acontece quando a peroxila abstrai um hidrogênio de outra macromolécula formando um hidroperóxido e um novo radical, e assim propagando a degradação. A posterior degradação do hidroperóxido causa a quebra da macromolécula, gerando grupos carbonila terminais, água e ligações duplas (*hidroperoxide mechanism*) (Figura 9).<sup>26</sup>



**Figura 9.** Posterior degradação dos hidroperóxidos formados podendo gerar carbonilas terminais, ligações duplas e água. Adaptado de Kusina et al.<sup>26</sup>

A maior parte dos radicais peroxila formados, no entanto, participam de outra reação, onde acontece a excitação e completa decomposição dos macroradicaís, formando água e gás carbônico (*photochain mechanism*). Como a peroxila é um intermediário fotossensível, a mesma pode tanto absorver energia da radiação quanto aceitar a energia absorvida por outro grupo cromóforo. O radical então se dissocia com a quebra de ligações C-C, O-O ou C-H, essa clivagem gera radicais alquila novamente nos átomos de carbono das cadeias que restaram, continuando a degradação. Assim o mecanismo de fotoxidação das cadeias tem início com a alternância entre reações de oxidação do radical alquila ( $R\cdot$ ) e destruição do radical peroxila ( $ROO\cdot$ ) (Figura 10).<sup>26</sup>

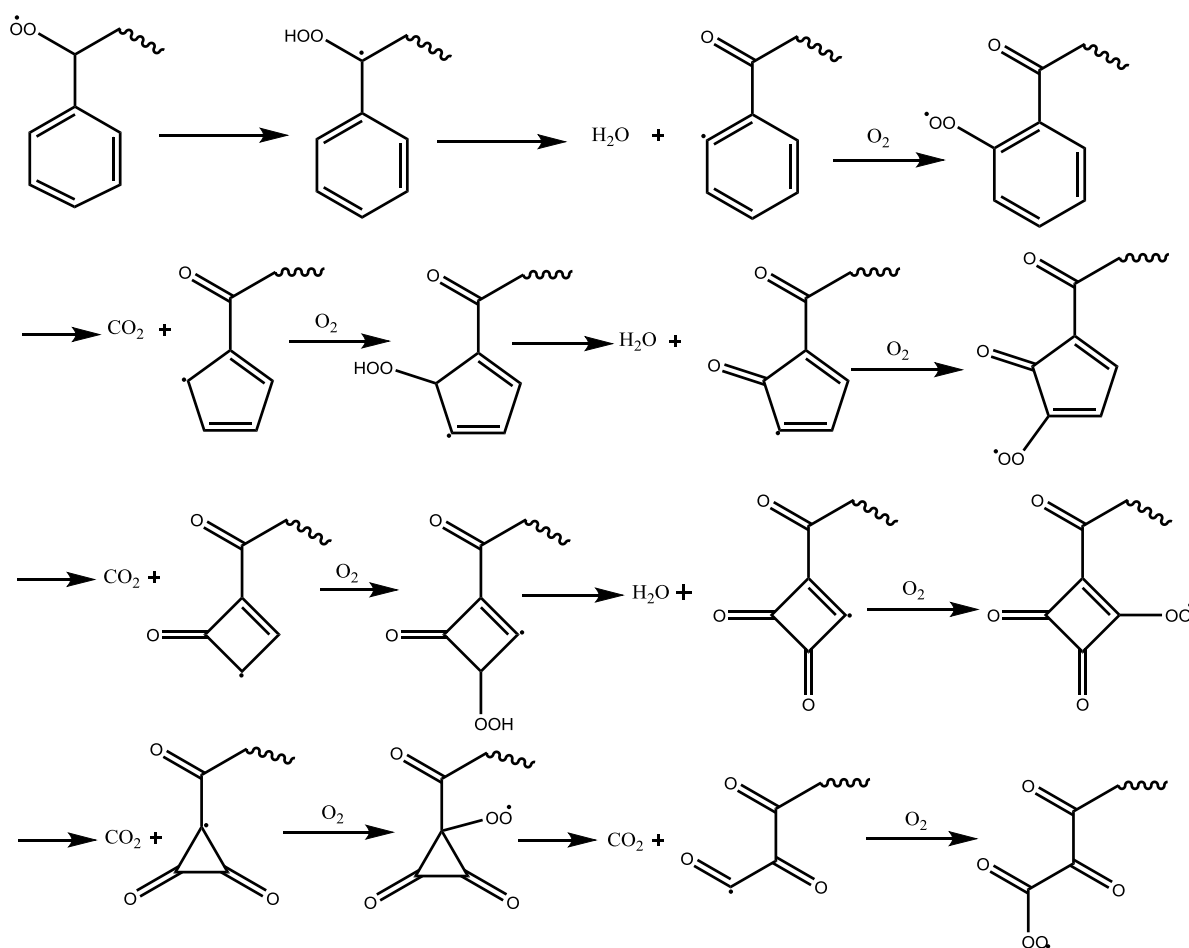


**Figura 10.** Reação de degradação do radical peroxila e formação do mesmo novamente, dando continuidade a reação de degradação. Adaptado de Kusina et al.<sup>26</sup>

Nos produtos de oxidação não há resíduos benzênicos, assim os anéis são completamente degradados. Dois processos repetitivos acontecem nessa degradação, quando o radical está ligado numa ligação simples C-H, acontece a oxidação do mesmo a hidroperóxido, que se dissocia pela ligação O-O formando um grupo carbonila terminal e

liberando água. Quando o radical está localizado em um átomo de carbono vinílico do anel benzênico C=C forma-se um radical peroxila, o qual irá sofrer um rearranjo com a clivagem da ligação C-C e formar CO<sub>2</sub> e um novo radical cíclico contendo 5 carbonos. Ao capturar uma outra molécula de O<sub>2</sub>, este radical cíclico irá passar pelos mesmos rearranjos observados para o anel benzênico, reduzindo o tamanho do anel até o seu completo desaparecimento (Figura 11).<sup>24,26</sup>

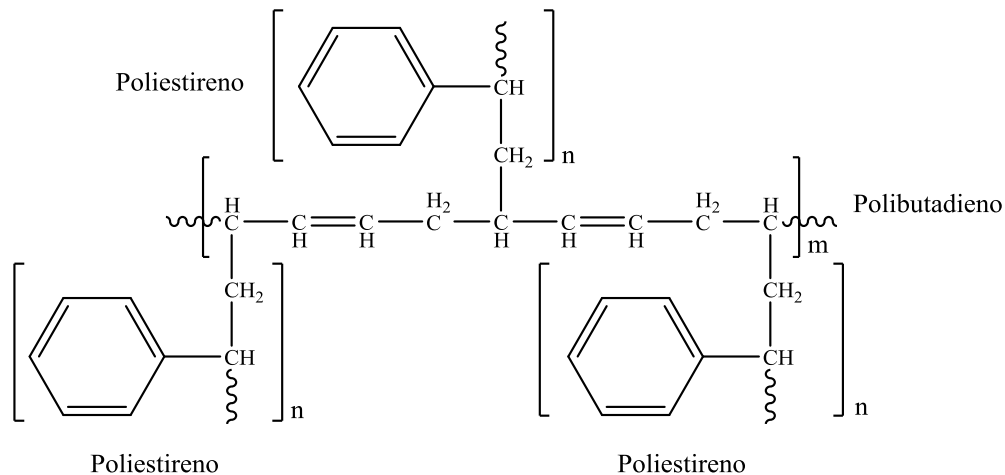
Durante a fotodegradação, produtos de baixa massa molar, como acetofenona e benzaldeído se acumulam na amostra de polímero. Juntamente com a conjugação gerada nas cadeias poliméricas esses resíduos dão origem a cor amarelada que aparece na matriz.<sup>24</sup>



**Figura 11.** Mecanismo de degradação dos anéis aromáticos contidos no poliestireno. Reproduzido de Kusina et al.<sup>24,26</sup>

## 2.2.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Devido à baixa resistência ao impacto do poliestireno, desenvolveu-se o poliestireno de alto impacto (HIPS), o qual consiste em uma blenda de estireno e do copolímero estireno-butadieno (Figura 12). Deste modo, é possível obter um material com um bom equilíbrio entre rigidez e elasticidade, o que não é encontrado no PS não modificado.<sup>16,27</sup>



**Figura 12.** Estrutura do copolímero HIPS que consiste em cadeias de polienobutadieno grafíticas com poliestireno. Da autora.

O HIPS tem muitas vantagens em relação a outras resinas termoplásticas como flexibilidade, resistência a impactos, fácil processamento e baixo custo. Pode ser usado para muitas aplicações como embalagens, brinquedos, garrafas, aplicações eletrônicas e também é aprovado pela *FDA* para embalagens que ficam em contato com alimentos. Processos eficientes de reciclagem e reutilização do HIPS também tem sido desenvolvidos.<sup>28</sup>

O HIPS é sintetizado por polimerização radicalar do monômero de estireno em presença do polibutadieno. É realizada uma polimerização em massa de uma solução de polibutadieno em estireno e o estireno grafítiza quimicamente o polibutadieno, melhorando assim a adesão entre a matriz de poliestireno e a fase borracha. A fase borracha contida no polímero é de no máximo 12 % da massa da matriz, pois acima desse percentual a viscosidade da solução se torna muito alta, e, portanto, de difícil agitação e homogeneização.<sup>27,28</sup>

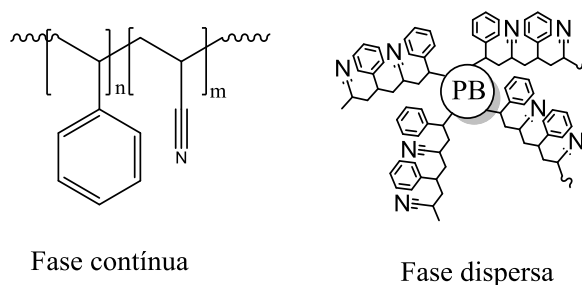
O polímero HIPS é uma das mais susceptíveis à degradação pela incidência da radiação ultravioleta, pois as ligações duplas presentes no butadieno são particularmente sensíveis a este tipo de radiação. A fase borracha contida na matriz é seletivamente atacada

nas etapas iniciais do processo degradativo, sendo que o mecanismo que dá início a esse processo passa pela formação de hidroperóxido.<sup>29,30</sup> Inicialmente acontece o consumo das cadeias insaturadas da fase borracha levando à formação de diferentes produtos de oxidação. Com a exposição prolongada à radiação acontecem diversas reações de *cross-linking* entre os produtos de oxidação levando a diferentes estruturas de gel (cadeias reticuladas). Quando a degradação se torna mais severa, inicia a clivagem das cadeias, fragmentando a grafitização entre a fase borracha e a fase estirênica.<sup>30</sup>

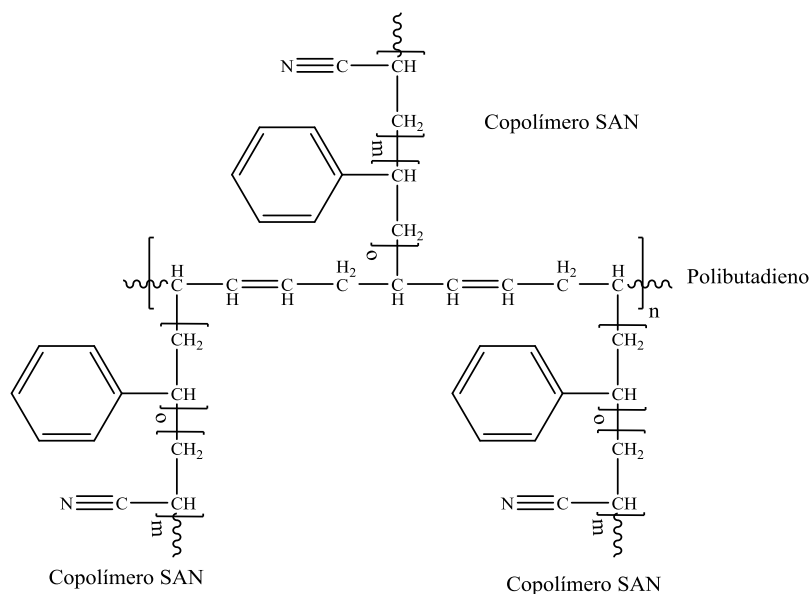
No estudo realizado por Parres e colaboradores, foi observado que as propriedades mecânicas do HIPS decaem nas primeiras horas de irradiação, sendo que a tensão máxima tem um grande decaimento constante até 750 h de exposição. A ductilidade do material também sofre uma grande diminuição, visto que após ser irradiado é comum a superfície apresentar rachaduras e micro rachaduras que agem como concentração de tensão na matriz, fazendo com que se rompa mais facilmente. A topografia da superfície também foi analisada e conforme o aumento do tempo de degradação foi observado maior a rugosidade das amostras gerando o aparecimento de microrachaduras após longos períodos de exposição.<sup>29</sup>

### 2.2.3 Poli(butadieno-g-acrilonitrila-co-estireno) (ABS)

O copolímero termoplástico ABS é formado por duas fases, uma fase amorfa contínua e uma fase dispersa de borracha (Figura 13). O copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) forma a fase contínua. A fase borracha é constituída de partículas de polibutadieno disperso, as quais apresentam uma camada de SAN grafitzado em suas superfícies tornando as duas fases compatíveis. As características do material dependerão da composição, das características das fases borracha e termoplástica, e da interação entre as duas (Figura 14).<sup>31,32</sup>



**Figura 13.** Estrutura do copolímero ABS que consiste em uma fase contínua de SAN e uma fase dispersa de microesferas de polibutadieno (PB) grafitizadas com SAN. Da autora.



**Figura 14.** Estrutura presente na superfície das partículas de polibutadieno que compõe a fase dispersa da matriz de ABS. Da autora.

O ABS possui aplicações em várias áreas como utensílios, automotiva, máquinas empresariais, embalagens, canos e acessórios, e muitas outras, sendo a automotiva e de utensílios os mercados dominantes do ABS.<sup>33</sup>

O ABS é susceptível à degradação pela luz ultravioleta devido ao hidrogênio  $\alpha$  à ligação dupla C-C presente no polibutadieno que pode ser facilmente abstraído, dando origem a radicais que posteriormente geram hidroperóxidos. Assim modificações químicas acontecerão no ABS causando modificações em sua massa molar e em suas propriedades mecânicas. Alguns trabalhos sugerem que as modificações encontradas na estrutura do ABS dependem do comprimento de onda com o qual o mesmo é irradiado.<sup>34,35</sup>

Assim como observado para o HIPS, a porção de polibutadieno é responsável pelo início da rápida fotodegradação do ABS, devido à presença das ligações duplas. A incidência da radiação UV leva a reações de *cross-linking* que torna a fase borracha reticulada, destruindo assim, as características de elastômero do polibutadieno. O mecanismo de fotodegradação do ABS acontece basicamente como no HIPS, começando com a formação de hidroperóxidos nos carbonos  $\alpha$  a ligação dupla C=C, e a partir dessa oxidação, formam-se vários produtos com grupos carbonilas, as quais passam por processos de reticulação. A oxidação do polibutadieno induz também a oxidação do poliestireno contido do polímero.



Causando tanto o decaimento das propriedades mecânicas, quando a descoloração do material.<sup>36,37</sup>

## 2.3 ADITIVOS

Para diminuir ou barrar o efeito da degradação foto-oxidativa na matriz do polímero adicionam-se produtos conhecidos como aditivos. Esses aditivos devem ser ajustados à natureza do polímero e a utilização do produto final, para que assim sejam eficazes para a matriz de interesse. O processo de fotoestabilização de um polímero envolve a retardação ou a eliminação do processo fotoquímico que ocorre durante a irradiação do material plástico. Há diferentes formas de combater a foto-oxidação, mas a mais utilizada tem sido a adição de fotoestabilizantes. Esta é a forma mais efetiva, visto que essa adição não alterará significativamente as condições de processamento e existem diversos tipos de estabilizantes.<sup>3,38</sup>

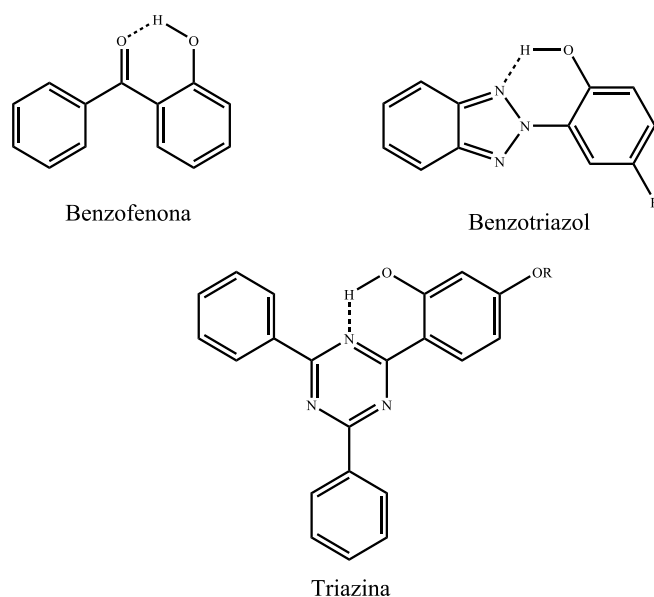
Para que um aditivo fotoestabilizante seja considerado ideal este deve possuir algumas propriedades, tais como apresentar absorção de radiação ultravioleta entre 290 nm e 400 nm; possuir transparência na faixa do visível e apresentar estabilidade durante um longo tempo de exposição à luz. Além destas características, o aditivo deve ainda ser compatível com a matriz polimérica, ser resistente à extração por água ou outros solventes orgânicos, estar distribuído uniformemente no polímero e ser quimicamente inativo ao meio ambiente.<sup>39,40</sup>

Entre os tipos de fotoestabilizantes existentes estão absorvedores de luz UV, filtros, supressores de estados excitados e as aminas estericamente impedidas (HALS, *Hindered Amines Light Stabilizers*).<sup>10,41</sup>

### 2.3.1 Absorvedores de ultravioleta - (UVA- *Ultraviolet absorbers*)

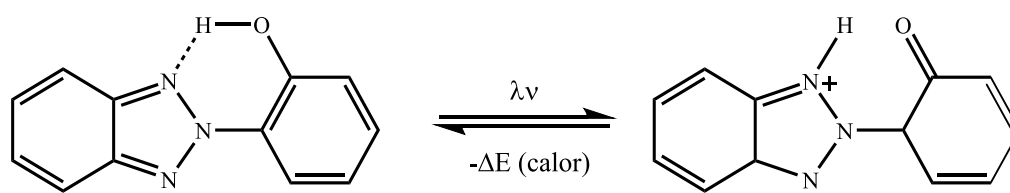
Essa classe de aditivos atua absorvendo a radiação da faixa do ultravioleta, impedindo que o polímero ou as impurezas contidas no mesmo o façam. Como cada polímero possui sensibilidade maior a um determinado comprimento de onda, o aditivo deve ser escolhido para ter maior absorção na faixa considerada prejudicial ao polímero. A Figura 15 contém algumas das principais moléculas dessa classe de aditivos, como as hidróxi-benzofenonas (1), os benzotriazóis (2) e as hidróxi-feniltiazinas (3). Uma vez presentes na matriz do polímero,

essas moléculas absorvem a radiação UV incidida e liberam energia em um equilíbrio contínuo, pois não são consumidas durante a exposição à radiação.<sup>7,41</sup>



**Figura 15.** Exemplos de compostos que compõe e classe de aditivos do tipo UVA. Adaptado de Bottino et al.<sup>7</sup>

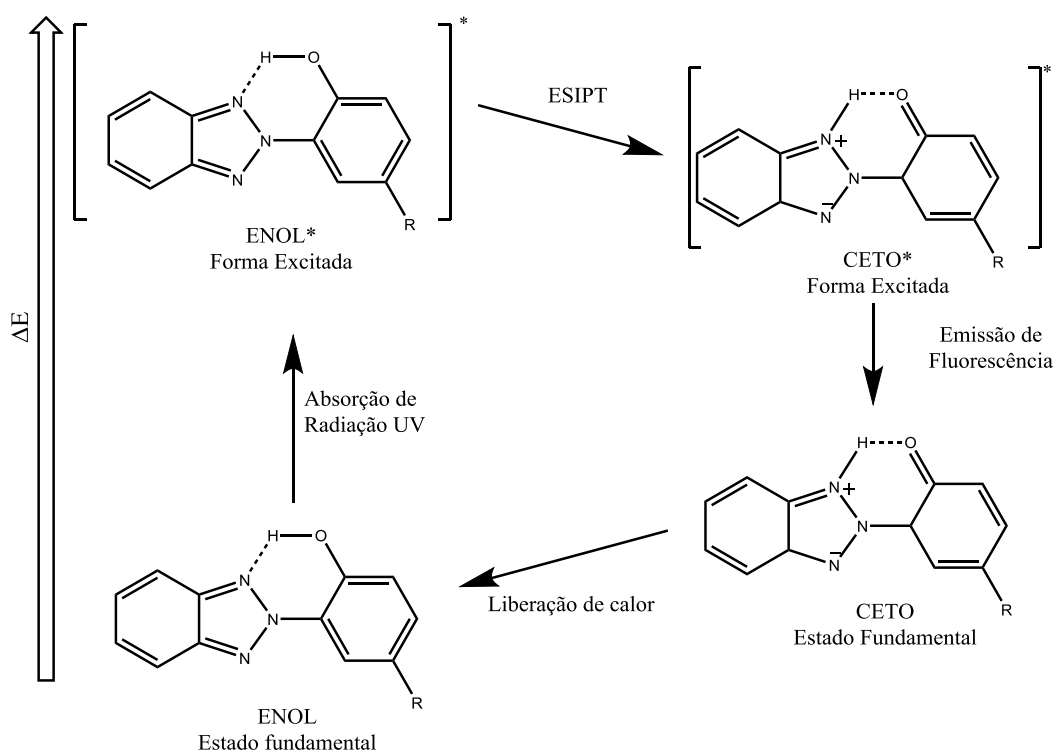
Entre os aditivos fotoestabilizantes do tipo UVA o benzotriazol foi o utilizado nesse trabalho. Essas moléculas estabilizam a matriz polimérica através de um equilíbrio ceto-enólico. No estado excitado acontece a transferência intramolecular do próton pelo mecanismo ESIPT e quando a molécula volta ao seu estado fundamental ocorre a dissipação dessa energia na forma de calor pela rede polimérica (Figura 16).<sup>42</sup>



**Figura 16.** Mecanismo de ação do estabilizante do tipo benzotriazol, o qual absorve a radiação ultravioleta e depois dissipa na rede polimérica na forma de calor. Adaptado de Jia et al.<sup>42</sup>

O mecanismo de ação dos aditivos do tipo UVA (Figura 17) começa com a absorção de radiação UV pela molécula que está em seu estado fundamental na forma enol, resultando em um enol excitado no estado singleto. A forma enol excitada passa para a forma ceto

excitada no estado tripleto pela transferência de hidrogênio intramolecular (mecanismo ESIPT). Esta forma ceto excitada, então, decai de energia para seu estado fundamental, emitindo fluorescência. Como a forma enol do composto em seu estado fundamental é mais estável que a forma ceto, a molécula volta a seu estado inicial por um novo tautomerismo sem que acontecem mudanças químicas ou físicas.<sup>43,44</sup>

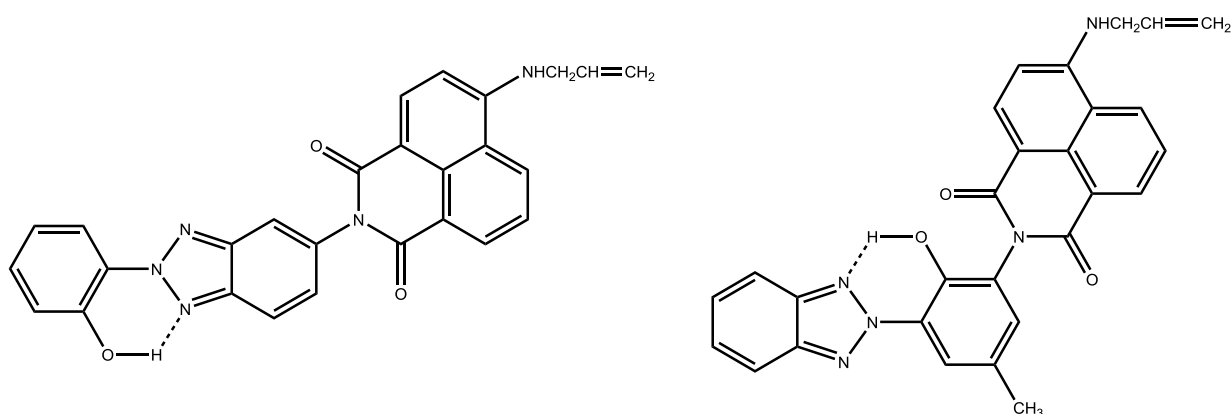


**Figura 17.** Mecanismo de ação dos compostos de tipo UVA. Adaptado de Catalàn et al e Jia et al.<sup>42,45</sup>

A estabilização dos benzotriazóis não é feita somente pelo mecanismo apresentado. A dissipação de energia pode ser também facilitada por movimentos torcionais, onde durante a transferência de hidrogênio ocorre simultaneamente a uma distorção fora do plano do anel aromático. O grupo fenólico, no estado excitado, pode girar pela ligação N-C que conecta os dois ciclos da molécula. Essa distorção explica porque essa transição acontece de forma extremamente rápida para esses compostos. Esse ciclo é então completo em uma escala de tempo ultrarrápida, pois não há barreiras energéticas ao longo do mecanismo.<sup>46,47</sup>

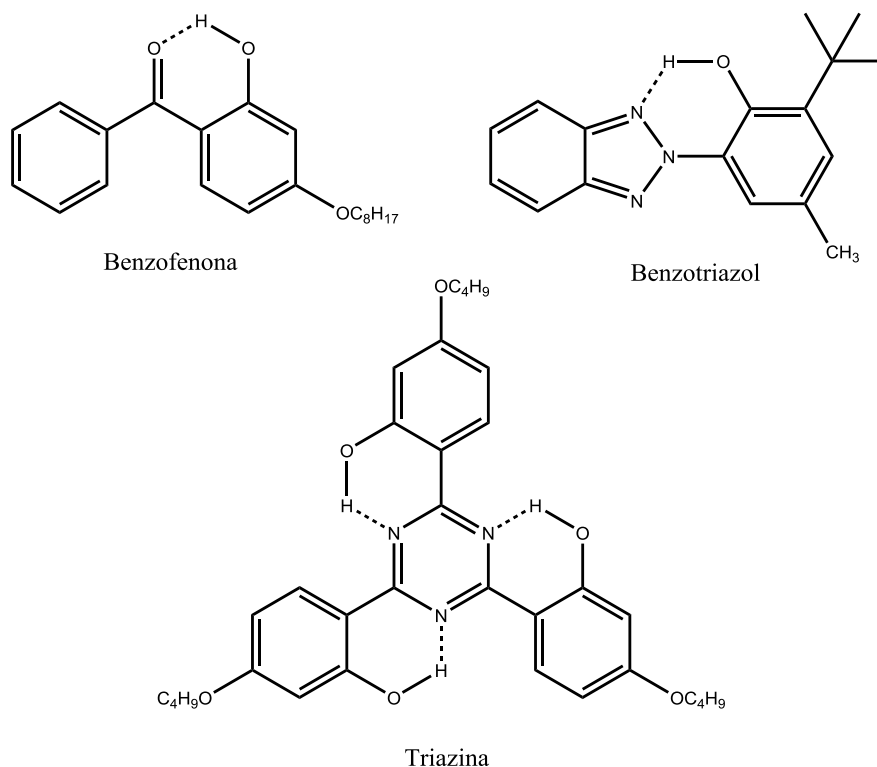
Bojinov e colaboradores sintetizaram moléculas de UVA do tipo benzotriazol ligadas covalentemente com moléculas do tipo benzo[*de*]isoquinolinas-1,3-dionas, que são consideradas ótimas tintas para a coloração de polímeros, devido à sua boa fotoestabilidade e

a intensa fluorescência dessas moléculas. A partir de uma modificação para colocação de um grupamento polimerizável essas moléculas foram copolimerizadas com MMA, com o objetivo de sintetizar um polímero que seja simultaneamente colorido e fotoestável. Foram comparadas moléculas contendo somente um dos compostos ativos (fotoestabilizante ou tinta) e moléculas contendo os dois compostos ligados (Figura 18). Além de apresentarem uma fotoestabilidade para o polímero próxima àquela apresentada pelos benzotriazóis puros, ainda conseguiram colorir a matriz, mesmo que sua quantidade no copolímero seja baixa. A fotoestabilidade de todas as amostras foram comparadas e apresentaram resultados parecidos, o que indica que mesmo com modificações as moléculas de benzotriazol não perdem sua capacidade fotoestabilizante.<sup>48</sup>



**Figura 18.** Moléculas que apresentaram melhor desempenho para coloração e fotoestabilização quando copolimerizadas com o MMA. Adaptado de Bojinov et al.<sup>48</sup>

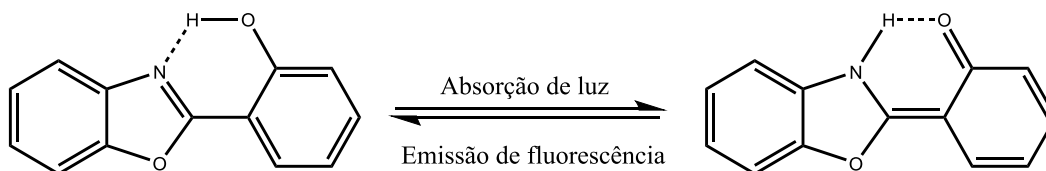
Zhang e colaboradores testaram a influência das três classes de UVA na degradação do PVC. Foram utilizados uma triazina, um benzotriazol e uma benzofenona (Figura 19). Foi observado que a presença dos UVAs não modifica o mecanismo de degradação do PVC. A degradação do polímero começa com formação de ligações duplas nas cadeias poliméricas, que posteriormente são oxidadas a produtos com grupamentos carbonilas. A adição dos UVAs retarda a formação das ligações duplas principalmente nos primeiros dias de degradação, sendo o aditivo que contém o grupamento triazina o que apresentou o melhor desempenho. Os aditivos contendo a triazina e o benzotriazol tiveram um bom desempenho em barrar a oxidação das cadeias poliênicas. A eficiência de proteção dos aditivos segue a ordem: triazina > benzotriazol > benzofenona.<sup>49</sup>



**Figura 19.** Aditivos das três diferentes classes de UVA utilizados para estabilizar o PVC. Reproduzido de Zhang et al.<sup>49</sup>

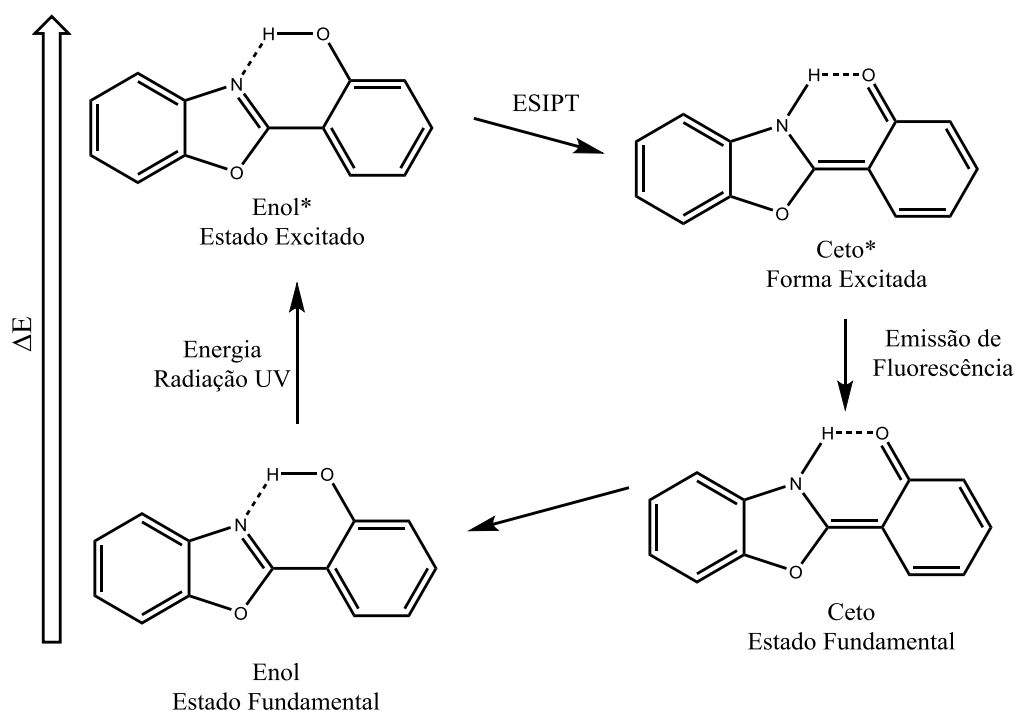
### 2.3.2 Núcleo Benzoxazol

Outro núcleo de interesse é o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol e seu derivados, pois são núcleos fluorescentes que absorvem e liberam energia pelo mesmo mecanismo dos aditivos UVA (Figura 20). Além disso apresentam uma ótima estabilidade térmica e fotofísica. Essas moléculas têm sido estudadas em diversas aplicações como corantes, fungicidas<sup>50</sup> e aditivos fotoestabilizantes para polímeros, sendo ainda pouco estudadas para essa utilização.<sup>51</sup>



**Figura 20.** Núcleo benzoxazol e seu mecanismo de absorção e liberação de energia. Reproduzido de Holler et al.<sup>51</sup>

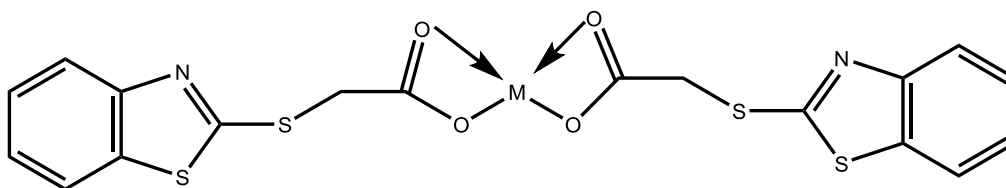
O processo de absorção e dissipação de energia se dá pelo mecanismo de ESIPT (Figura 21). Quando a molécula está no tautômero enol sua estrutura mais estável apresenta uma forte ligação intramolecular entre o próton fenólico e o nitrogênio azólico. A absorção de radiação leva a forma enol excitada da molécula, que elimina sua sobrecarga de energia ao se converter no tautômero ceto excitado, por uma transferência de próton intramolecular. A forma ceto excitada decai para seu estado fundamental emitindo fluorescência, e então torna-se novamente a forma enol sem mudanças na molécula.<sup>52</sup>



**Figura 21.** Absorção de energia e emissão de fluorescência através do desenvolvimento do tautomerismo ceto-enólico pelo mecanismo ESIPT. Adaptado de Becker et al.<sup>52</sup>

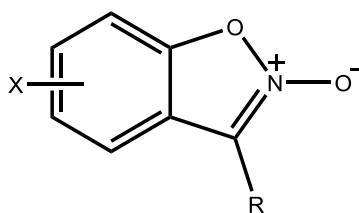
Yousif e colaboradores testaram compostos com o núcleo benzotiazol (derivado do núcleo benzoxazol) como quelantes para estabilização de poliestireno tanto como aditivos UVA como *quencher*s de estado excitado (Figura 22). Os metais Sn(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) e Cu(II) foram complexados e realizou-se o estudo da fotoestabilização de filmes de poliestireno com os aditivos. Os compostos se mostraram efetivos na estabilização do PS. A seguinte ordem de estabilização foi estabelecida, conforme a diminuição gerada nos índices de carbonila e hidroxila do PS durante o processo de degradação: Ni(L)<sub>2</sub> > Cu(L)<sub>2</sub> > Zn(L)<sub>2</sub> > Cd(L)<sub>2</sub> > Sn(L)<sub>2</sub>. Devido a sua estrutura esses compostos estabilizam o poliestireno pelos

mecanismos de absorção e filtração de radiação UV, decomposição de peróxidos e supressão de radicais.<sup>53</sup>



**Figura 22.** Composto quelato com ligantes contendo o núcleo benzotiazol utilizados como aditivos fotoestabilizantes para o poliestireno. Reproduzido de Yousif et al.<sup>53</sup>

Em outro exemplo, Kociolek e colaboradores sintetizaram um derivado do núcleo benzoxazol, chamado de benzisoxazol, a partir de uma benzofenona (Figura 23). Esses compostos foram então usados como fotoestabilizantes para o poliestireno. Os resultados mostraram que esses compostos podem se apresentar como uma nova classe de aditivos, e podem se apresentam como absorvedores UV quando combinados a outros núcleos. A fotoestabilização desses compostos foi medida para filmes de poliestireno e não apresentou resultados tão significativos quanto para aditivos que já são utilizados comercialmente. Apesar disso, o composto se mostrou absorvedor de radiação e pode ser mais profundamente investigado para combinação com outros núcleos de aditivos, ou modificações em sua estrutura que melhorem suas características.<sup>54</sup>



**Figura 23.** Composto sintetizado a partir de uma benzofenona, onde foi variado o X, como proposta de um novo núcleo de aditivos fotoestabilizantes. Reproduzido de Kociolek et al.<sup>54</sup>

## 2.4 ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

Os aditivos são incorporados nos polímeros de diferentes formas, como durante a polimerização, onde podem ficar ligados quimicamente à matriz ou somente dispersos entre as cadeias que estão sendo formadas. Ou ainda, podem ser adicionados diretamente na etapa

de processamento do produto, que é o procedimento mais comum. Quando são adicionados durante o processamento, são utilizados os chamados concentrados (*masterbatches*). Esse concentrado é um produto sólido no qual está disperso os aditivos, que serão adicionados ao polímero, em alta concentração em um material carreador que deve ser compatível com o material que está sendo processado. Esses concentrados são distribuídos em forma de pastilhas (*pellets*), o que torna mais fácil a mistura durante o processamento. Os aditivos podem ainda ser adicionados diretamente como pó aos polímeros durante o processamento, mas dessa forma a homogeneização é dificultada.<sup>41,55</sup>

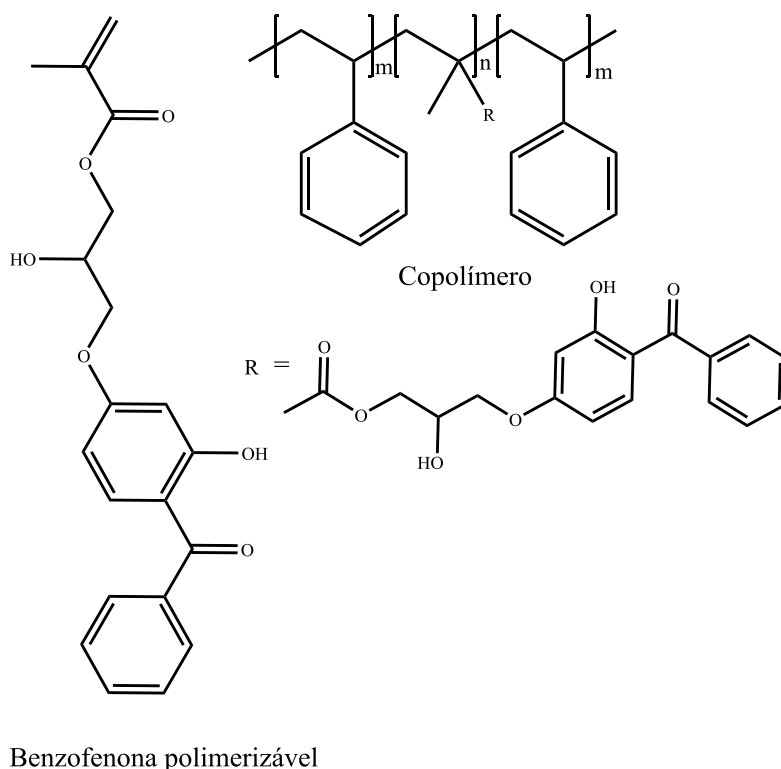
Durante o processamento, o polímero está sujeito ao aquecimento, pressão e cisalhamento, o que pode dar início aos processos de degradação. O grau de degradação que o polímero sofrerá depende do tempo e condições de processamento, assim como, da disponibilidade de oxigênio durante o processo.<sup>10</sup> Além disso, as altas temperaturas e o alto cisalhamento durante o processamento, podem causar a volatilização ou até mesmo a degradação dos aditivos de baixa massa molar, diminuindo significativamente a sua concentração.<sup>39</sup>

Após a finalização do produto, ainda podem haver problemas como a migração desses aditivos através da matriz, devido ao fato das moléculas de aditivos serem muito pequenas em relação às cadeias poliméricas. Quando esses aditivos migram para a superfície, eles podem ser lixiviados pela ação de solventes, como a água, reduzindo a disponibilidade de aditivo. Deste modo, o simples ato de limpar um eletrodoméstico ou outro produto contendo material polimérico pode levar a uma diminuição da eficiência do aditivo.<sup>56</sup> Outro problema associado à lixiviação dos aditivos da matriz de polímeros está relacionado aos materiais descartados indevidamente no meio ambiente, pois estes aditivos podem ficar dissolvidos na água, uma vez que não são completamente removidos durante o processo de purificação. Já foram reportados a presença de aditivos do tipo benzotriazóis e benzofenonas em amostras de sedimento e lama na China e nos Estados Unidos, podendo ser perigosos tanto para os animais quanto para a saúde dos seres humanos.<sup>57,58</sup>

Uma estratégia para diminuir ou até mesmo solucionar esses problemas seria a utilização de aditivos com alta massa molar ou, ainda, aditivos polimerizáveis. Esses aditivos podem ficar permanentemente incorporados à resina polimérica, mesmo em filmes finos, sendo compatíveis com o polímero, não tóxicos para o meio ambiente e para os seres humanos, podendo ser usados também na indústria alimentícia.<sup>8,40,59</sup>



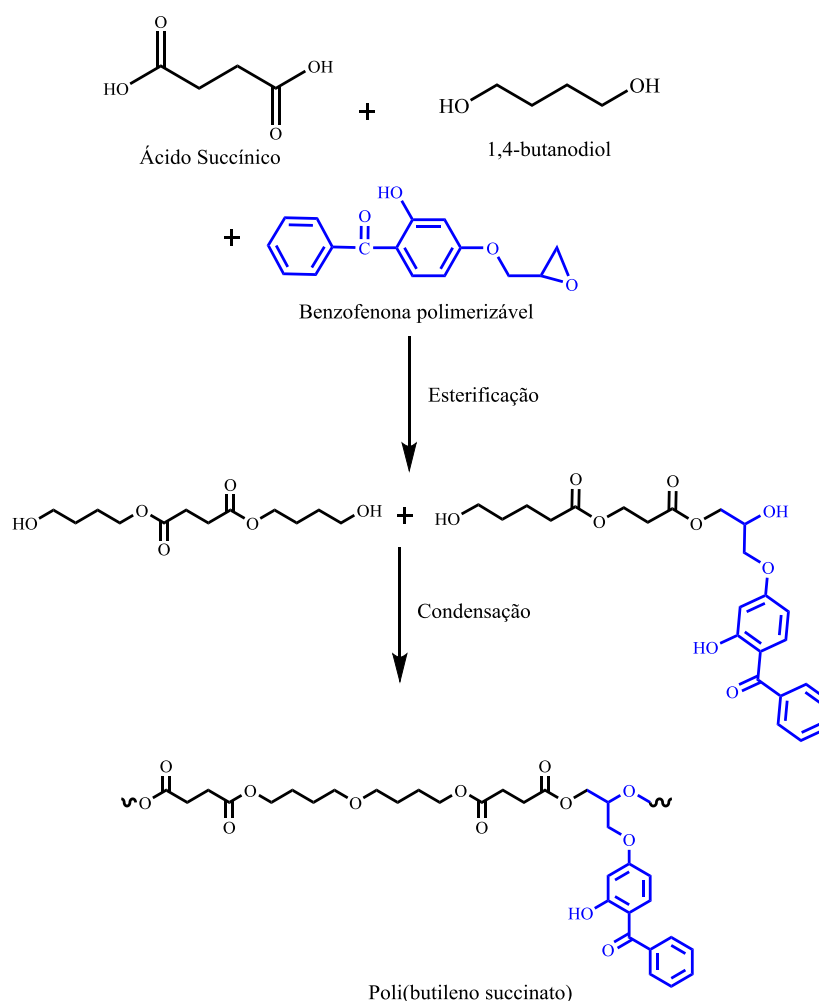
Os aditivos polimerizáveis são estudados desde a década de 60 e muitos trabalhos tem sido publicados nessa área.<sup>60</sup> Como exemplo, Zhao e colaboradores apresentaram uma benzofenona polimerizável aplicada a um polímero de estireno. A benzofenona polimerizável foi sintetizada e caracterizada e, então copolimerizada com estireno (Figura 24). O copolímero mostrou uma maior fotoestabilidade que as misturas física de estireno/estabilizantes, além do fato de que o aditivo ligado covalentemente permaneceu por mais tempo na cadeia que o misturado fisicamente.<sup>60</sup>



**Figura 24.** Estruturas da benzofenona polimerizável e do copolímero de estireno com a benzofenona. Adaptado de Zhao, Y. et al.<sup>60</sup>

Esses aditivos polimerizáveis podem ser aplicados para outros polímeros além dos estirênicos. Por exemplo, Zhang e colaboradores mostraram a síntese de um poli(butileno succinato) (PBS) funcionalizado com uma benzofenona e a fotoestabilidade do polímero puro foi comparada a do polímero funcionalizado (Figura 25). Foi observado que com o fotoestabilizante na cadeia polimérica a taxa de fotodegradação em relação ao polímero puro foi menor, assim como a extração do aditivo covalentemente ligado foi de 5 % enquanto a do aditivo misturado fisicamente a matriz foi de 80 %. Os autores mostraram que tanto as

características do polímero quanto as características do aditivo continuam as mesmas após a reação.<sup>61</sup>



**Figura 25.** Síntese do PBS funcionalizado com uma benzofenona sintetizada por Zhang e colaboradores. Reproduzido de Zhang, Y. et al.<sup>61</sup>

Copolímeros entre poliestireno e aditivos fotoestabilizantes não são grandemente explorados na literatura. Schovanec e colaboradores sintetizaram o copolímero entre o estireno e o aditivo metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazolil)-4-hidroxifenil] etila. O resultado obtido pelo grupo foi o de reatividade entre os dois monômeros. Onde foram encontrados os valores de  $r = 0,476$  para o estireno e  $r = 0,462$  para o MBHE, essa reatividade próxima indica que a introdução do monômero de aditivo não tem influência na conversão do estireno.<sup>62</sup> Apesar de sintetizar esse copolímero, os autores não verificaram a aplicação dele como fotoestabilizante para matrizes poliméricas, estudo que foi realizado no presente trabalho.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

Este trabalho apresenta como objetivo principal a síntese de poliestirenos contendo aditivos fotoestabilizantes ligados covalentemente a sua cadeia.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para alcançar o objetivo principal desse trabalho, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Síntese de copolímeros de estireno e o aditivo comercial metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (MBHE) (PS-MBHE);
- Síntese de copolímeros de estireno e o aditivo contendo o núcleo benzoxazol (PS-Benzox); Utilização dos copolímeros sintetizados com baixa massa molar como macroaditivos em filmes de polímeros comerciais, como PS, HIPS e ABS;
- Avaliação dos filmes contendo os macroaditivos sintetizados em relação as suas propriedades térmicas, mecânicas e capacidade de fotoestabilização dos macroaditivos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAIS**

Os reagentes metacrilato de 2-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil]etila e os iniciadores peróxido de benzoíla e AIBN foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O aditivo comercial 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-benzotriazol (Tinuvin P) foi adquirido da TCI America. Os aditivos 4-amino-2(benzo[*d*]oxazol-2-il)fenol e metacrilado de *N*-[2-(3-(benzo[*d*]oxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tioureia]etila foram sintetizado pelo grupo de pesquisa e síntese orgânica da UFRGS coordenado pelo Prof. Dr. Marco Antonio Ceschi. Os solventes tetraidrofurano (THF) P.A., etanol P.A. tolueno foram utilizados das marcas Labsynth e/ou Nuclear. O monômero estireno bem como as resinas comerciais de PS, HIPS e ABS foram gentilmente doados pela empresa Videolar-Innova.

### **4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **4.2.1 Síntese dos copolímeros**

##### **4.2.1.1 Síntese do copolímero de baixa massa molar poli[estireno-*co*-metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazoil)-4-hidroxifenil] etila] (PS-MBHE)**

As reações de copolimerização entre o monômero de estireno e o aditivo MBHE foram feitas em massa, uma vez que este aditivo apresenta completamente solubilidade no estireno.

Em um balão de fundo redondo de 10 mL pesou-se 1 g (9,6 mmol) de estireno, 155 mg (0,48 mmol, 5 % em mol) do aditivo 2-[3-(2H-2-benzotriazoil)-4-hidroxifenil] etila (MBHE) e 100 mg do iniciador peróxido de benzoíla. Essa mistura foi borbulhada com nitrogênio gasoso por cerca 15 minutos e, em seguida, o balão foi colocado em banho de óleo à 90 °C com agitação magnética, permanecendo nestas condições por 3 horas. Após o término da reação, o polímero resultante foi dissolvido em THF e precipitado em etanol comercial. Após ser lavado com etanol P.A. o polímero foi seco em estufa à 50 °C por aproximadamente 18 horas. A massa molar do produto foi determina por cromatografia por exclusão de tamanho, sendo a presença do aditivo observada por detector de ultravioleta.

**RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  11,2 (s, 1H); 8,2 – 8,0 (m, 1H); 8,0 – 7,7 (s, 2H); 7,5 – 7,2 (m, 2H); 7,2 – 6,7 (m, 3H); 6,7 – 6,0 (m, 2H); 4,2 (m, 1H); 3,6 (m, 1H); 2,2 – 2,5 (m, 2H); 2,0 (s, 3H); 2,0 – 1,5 (m, 1H); 1,5 – 1,0 (m, 2H).

**RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  148; 145; 145,5; 146; 142; 133; 131; 131,5; 130; 129,5; 128,5 – 126,5; 126,5 – 125; 121; 118 - 119; 117,5; 65; 46; 44; 42; 40; 39; 31; 26; 24.

#### **4.2.1.2 Síntese do copolímero de alta massa molar poli[estireno-*co*-metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila] (PS-MBHE)**

O procedimento para a síntese dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar foi o mesmo utilizado para a síntese do copolímero de baixa massa molar. Contudo, foram investigadas as sínteses de copolímeros com diferentes percentuais de aditivo adicionado à reação: 0,1; 0,25 e 0,5 % em relação molar ao estireno. Além disso, para a obtenção do copolímero com maior massa molar, foi necessária a redução da quantidade de iniciador empregada.

Portanto, em um balão de fundo redondo de 25 mL pesou-se 5 g (48 mmol) de estireno, o aditivo 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (MBHE) (0,048 mmol, 0,12 mmol e 0,24 mmol) e 40 mg do iniciador peróxido de benzofila. A mistura foi borbulhada com gás inerte por cerca 15 minutos e, em seguida, o balão foi colocado em banho de óleo à 90 °C com agitação magnética, permanecendo nestas condições por 3 horas. Após o término da reação, o polímero resultante foi dissolvido em THF e precipitado em etanol comercial. Após ser lavado com etanol P.A. o polímero foi seco em estufa à 50 °C por aproximadamente 18 horas. A massa molar do produto foi determinada por cromatografia por exclusão de tamanho, sendo a presença do aditivo observada por detector de ultravioleta.

#### **4.2.1.3 Síntese do copolímero poli[estireno-*co*-metacrilato de *N*-[2-(3-(benzo[*d*]oxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tiourea]etila] (PS-Benzox) de baixa massa molar**

Em virtude de insolubilidade do benzoxazol no estireno, estas reações foram realizadas em solução de tetraidrofurano (THF). Sendo assim, em um balão de fundo redondo de 25 mL adicionou-se 10 mL de THF, 1 g (9,6 mmol) de estireno, 19 mg (0,047 mmol, 0,5

% em mol) do aditivo benzoxazol, e 4 mg do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN). Esta mistura foi borbulhada com nitrogênio gasoso por 15 minutos para remover o oxigênio presente. Em seguida, o balão foi colocado em banho de óleo a 65 °C com agitação magnética por 24 ou 48 horas em banho de óleo de silicone. Após o tempo estabelecido o polímero foi precipitado em etanol comercial. Após ser filtrado e lavado com etanol P.A. o produto foi seco em estufa a 50 °C por aproximadamente 18 horas. A massa molar do produto foi determinada por cromatografia por exclusão de tamanho, sendo a presença do aditivo observada por detector de ultravioleta.

**RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 7,7 (s, 1H); 7,5 – 7,2 (m, 2H); 7,2 – 6,7 (m, 7H); 6,7 – 6,1 (m, 4H); 3,6 (m, 2H); 2,0 (s, 1H); 1,8 – 1,5 (m, 1H); 1,5 – 1,0 (m, 2H).

**RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 145; 127 – 128; 125; 46; 44; 42; 41,5.

## **4.2.2 Preparação das misturas entre os copolímeros de baixa massa molar sintetizados e os polímeros comerciais**

### **4.2.2.1 Preparação de filmes por evaporação contendo o copolímero PS-MBHE**

Para a preparação das misturas contendo o copolímero PS-MBHE de baixa massa molar, o qual contém cerca de 5 % em mol do aditivo, foi estabelecido uma proporção de 90:10 (m/m) entre o polímero comercial e o copolímero sintetizado. Assim, cerca de 0,5 % do aditivo fotoestabilizante está presente na amostra, o que corresponde a uma quantidade equivalente com o adicionado em indústrias de transformação. Este copolímero foi incorporado em matrizes de PS, HIPS e de ABS. Para comparação, também foram feitas misturas físicas destes polímeros comerciais com o aditivo Tinuvin P, o qual foi adicionado na percentagem de 0,5 % (m/m).

O procedimento para a preparação destas misturas consistiu na adição de cerca de 2 g da mistura dos polímeros na proporção de 90:10 a um erlenmeyer, solubilizando-os em cerca de 10 mL de solvente. Para a mistura PS/PS-MBHE utilizou-se THF como solvente, enquanto que para a mistura ABS/PS-MBHE o solvente mais adequado foi diclorometano. Para a mistura HIPS/PS-MBHE, entretanto, foi necessário a utilização de uma mistura de solventes de tolueno e diclorometano (1:1), (v/v), uma vez que a resina HIPS consiste em polibutadieno dispersa em uma matriz de poliestireno. Para uma melhor homogeneização utilizou-se o

dispersador de alto cisalhamento Ultra-Turrax (modelo IKA T25) por 5 minutos, com rotação de aproximadamente 7.000 rpm. Após a completa solubilização/dispersão do copolímero nas respectivos polímeros as soluções foram vertidas para placas de Petri, permitindo a evaporação dos solventes até a formação dos pré filmes para posterior prensagem.

#### **4.2.2.2 Preparação de filmes por evaporação contendo o copolímero PS-Benzox**

Para o macroaditivo PS-Benzox foram feitas apenas misturas com poliestireno comercial, utilizando a mesma proporção de 90:10. Como esse macroaditivo foi sintetizado com 0,5 % de Benzox na cadeia, cada mistura possui 0,05 % de aditivo no material. O procedimento para a preparação desta blenda consistiu na adição de cerca de 1 g da mistura dos polímeros na proporção de 90:10 a um erlenmeyer, solubilizando-os em cerca de 5 mL de THF. A fim de realizar comparações, também foram feitas duas misturas com o composto 4-amino-2(benzo[*d*]oxazol-2-il)fenol, uma contendo 0,5 % e outra 0,05 % (m/m) com o PS comercial. Após a completa dissolução dos polímeros as soluções foram dispersadas no Ultra-Turrax por 5 minutos, com rotação de aproximadamente 7.000 rpm. Em seguida, as soluções foram vertidas para placas de Petri, permitindo a evaporação dos solventes até a formação dos pré filmes para posterior prensagem.

#### **4.2.2.3 Prensagem dos filmes**

A fim de evitar problemas associados a evaporação dos solventes na preparação dos filmes, as amostras foram prensadas em prensa hidráulica modelo *Carver (Monarch)*, a uma temperatura de trabalho de 150 °C e pressão de 5 MPa. Os filmes foram deixados por 3 minutos com os pratos encostados sem pressão a fim de que o solvente ainda contido nos filmes evaporasse e o polímero pudesse escoar. A seguir foi adicionado pressão ao sistema por 3 minutos para a formação do filme fino. Quando o filme apresentava bolhas, o mesmo era reprensado até que não houvesse mais a presença das mesmas. Os filmes preparados apresentaram espessura entre 0,1 e 0,2 µm. Para o PS-MBHE de alta massa molar, não houve a formação de filmes por evaporação e o polímero em pó foi colocado diretamente na prensa. O procedimento utilizado para preparar os filmes foi o mesmo descrito anteriormente.

Para posterior análises mecânicas, como os filmes de PS-MBHE de alta massa molar se mostraram bastante quebradiços, foram moldadas nas mesmas condições de temperatura e pressão que os filmes corpos de prova em formato retangular com dimensões de 35 x 6 x 1,1 (comprimento x largura x espessura, em milímetros). Essas barras foram moldadas a partir dos filmes prensados, onde pedaços foram depositados sobre o molde e a prensa foi mantida por 3 minutos com os pratos encostados sem pressão a fim de que o polímero escoasse e preenchesse o molde. A seguir adicionou-se pressão ao sistema por mais 3 minutos e então retirou-se os corpos de prova do molde. Corpos de prova com falhas ou rachaduras foram reprensados até que apresentassem uma aparência homogênea.

### **4.2.3 Testes de eficiência do aditivo**

#### **4.2.3.1 Testes de extração**

Os testes de extrações foram realizados com os filmes de PS comercial puro, PS comercial misturado fisicamente com o Tinuvin P na proporção de 0,5 %, e para o filme da mistura PS/PS-MBHE (10 %). Para o PS-MBHE de alta massa molar utilizou-se o filme de copolímero contendo 0,5 % de aditivo e o filme de PS sintetizado com 0,5 % de Tinuvin P. Para o teste foram utilizadas amostras de 2 x 2 de cada um dos filmes citados anteriormente. Esses filmes foram submetidos ao aquecimento em água deionizada a 90 °C e foram removidas alíquotas dessa água em 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de aquecimento.<sup>8</sup> Para isso, foram utilizados cinco conjuntos de balões bitubulados de 100 mL ou 50 mL com os seus respectivos condensadores, de modo a evitar contaminações entre as amostras. Adicionou-se 10 mL de água ao balão e o mesmo foi colocado em banho de óleo a 90 °C e após a temperatura ser estabilizada, adicionou-se a amostra de filme. Ao atingir os tempos estabelecidos, uma alíquota de 5 mL foi removida do balão com a ajuda de uma seringa descartável. Após cada alíquota de água ser recolhida a amostra foi retirada do balão e transferida para um outro conjunto limpo de balão e condensador. Neste novo conjunto foram adicionados mais 10 mL de água e a amostra foi novamente aquecida a 90 °C até que o tempo de retirada da próxima alíquota, somando-se com o tempo de aquecimento no(s) balão(ões) anterior(es). Assim, o valor da absorbância obtida para cada análise é o valor referente à extração durante o tempo de aquecimento individual em cada balão, mas o tempo das



alíquotas são referentes ao somatório de todo o tempo em que a amostra permanece sob aquecimento.

Este mesmo procedimento foi utilizado para a realização dos ensaios de migração para as amostras contendo o aditivo benzoxazol. Para isso, foram usados os filmes de PS comercial misturados fisicamente ao aditivo benzoxazol não polimerizável nas proporções de 0,5 e 0,05 % (m/m), além do filme proveniente da blenda PS/PS-Benzox.

#### **4.2.3.2 Degradação dos filmes expostos ao sol**

As amostras dos filmes de PS-MBHE de baixa massa molar foram expostas ao sol e à intempéries em ambiente aberto por 3 meses de Julho a Setembro de 2017. Os filmes foram virados a cada 7 dias para exposição das duas faces, e amostras foram coletadas a cada 15 dias. A degradação dos filmes foi evidenciada por espectroscopia no infravermelho, através do surgimento e quantificação do aumento da banda de carbonila nas cadeias dos polímeros contidos nesses filmes.

#### **4.2.3.3 Degradação acelerada dos filmes**

A degradação acelerada dos filmes foi realizada no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) – Campus Farroupilha, em um sistema de envelhecimento acelerado de ultravioleta e condensação da marca *Comexim*, modelo C-UV, de acordo com a norma ASTM G 154. O ensaio consistiu na realização de ciclos mimetizando períodos diurnos e noturnos, onde neste último há vapor d'água presente. O tempo de cada um destes ciclos foi de 8 horas e equivale a aproximadamente 2 meses de degradação ao sol. Foram realizados três ciclos de 8 horas e seis ciclos de 16 horas, equivalendo ao total de aproximadamente dois anos de degradação. Ao final de cada ciclo foram feitas análises de IV-ATR para acompanhamento da degradação pela banda da carbonila.



**Figura 26.** Fotos dos filmes dispostos no equipamento de degradação acelerada.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Para determinar a massa molar dos polímeros sintetizados foi utilizada a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho, localizado na central analítica do Instituto de Química. As análises foram feitas no aparelho GPCmax VE2001 (*Viscotek*) sendo utilizados os detectores de índice de refração e de ultravioleta. A massa molecular média ( $M_n$ ) e a distribuição das massas molares ( $M_w/M_n$ ) foram determinadas através de comparativo com uma curva-padrão de poliestireno. As amostras foram solubilizadas em THF e filtradas em filtros de PVDF com 0,45  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro e analisadas a 45  $^{\circ}\text{C}$ , utilizando-se THF com vazão de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos no espectrômetro *Varian VNMRs* modelo *INOVA* de 300 MHz e 75 MHz, respectivamente, e no espectrômetro *Bruker BioSpin* de 400 MHz e 100 MHz, respectivamente (Instituto de Química – UFRGS). As análises foram realizadas em tubos de 5 mm de diâmetro interno utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente, contendo tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são fornecidos

em parte por milhão (ppm) a partir do sinal do TMS ( $\delta = 0,0$  ppm) para o RMN de  $^1\text{H}$  ou a partir do sinal do solvente  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77,0$  ppm) para a análise RMN de  $^{13}\text{C}$ .

#### 4.3.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial dos filmes foram realizadas no equipamento de DSC modelo Q20 (*TA Instruments*), no anexo do prédio K localizado no Instituto de Química da UFRGS. Foram usadas entre 5 e 7 mg de amostra por análise, dentro de porta-amostras de alumínio do tipo *standard*. Essas amostras foram aquecidas de 20 °C a 180 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. O posterior resfriamento foi feito até 20 °C também na taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>, então um novo aquecimento até 180 °C na mesma taxa de aquecimento.

As análises de DSC foram realizadas para os filmes contidos na Tabela I:

**Tabela I.** Amostras dos filmes analisadas por calorimetria exploratória diferencial.

Baixa massa molar	Alta massa molar
ABS comercial	PS sintetizado
ABS comercial + 0,5 % de Tinuvin P	Copolímero com 0,1 % de MBHE
ABS comercial + 10 % de PS-MBHE de baixa massa molar com 5 % de aditivo	Copolímero com 0,25 % de MBHE
HIPS comercial	Copolímero com 0,5 % de MBHE
HIPS comercial + 0,5 % de Tinuvin P	Poliestireno de alta massa molar com 0,1 % de Tinuvin P
HIPS comercial + 10 % de PS-MBHE de baixa massa molar com 5 % de aditivo	Poliestireno de alta massa molar com 0,25 % de Tinuvin P
PS comercial	Poliestireno de alta massa molar com 0,5 % de Tinuvin P
PS comercial + 0,5 % de Tinuvin P	Poliestireno de alta massa molar com 0,1 % de Tinuvin P

PS comercial + 10 % de PS-MBHE de baixa massa molar com 5 % de	Poliestireno de alta massa molar com 0,25 % de Tinuvin P
PS comercial + 10 % de PS-Benzox de baixa massa molar	Poliestireno de alta massa molar com 0,5 % de Tinuvin P
PS comercial + 0,05 % de benzoxazol puro	
PS comercial + 0,5 % de benzoxazol puro	

#### 4.3.4 Ensaios mecânicos de tensão *versus* deformação

Os ensaios foram realizados em máquina de ensaios universal EMIC. Para o PS e HIPS comercial foram usadas amostras de 6 mm de largura, 25 mm de altura e aproximadamente 0,1 a 0,2 mm de espessura, sendo 15 mm a área utilizada para o ensaio e 1 mm de área utilizada para prender a amostra. A forma de tensão utilizada foi a tração com célula de carga de 20 N, e velocidade de 1 mm.min<sup>-1</sup>.

Para as amostras de PS-MBHE de alta massa foram usados corpos de prova com 6 mm de largura por 30 mm de altura e aproximadamente 1 mm de espessura. Essas barras foram feitas diretamente na prensa através de um molde com espessura de 1 mm. O ensaio usado para essas amostras foi a flexão de três pontos, também com célula de carga de 20 N e velocidade de 1 mm.min<sup>-1</sup>.

Para os filmes de ABS comercial foram utilizadas amostras de 6 mm de largura por 7 cm de comprimento, com 4 cm de área utilizada para o teste e 3 cm para prender a amostra. Os ensaios foram realizados com tração utilizando-se célula de carga de 50 N e velocidade de 50 mm.min<sup>-1</sup>. Todas as análises foram realizadas sem aquecimento.

#### 4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram registrados por refletância atenuada (ATR) a partir dos filmes, na faixa de comprimentos de onda de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, em 4 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Foi utilizado o aparelho da *Perkin Elmer* modelo *Frontier* localizado no Instituto Federal de Farroupilha.

A partir dos espectros de infravermelho foi calculado o índice de carbonila (IC) das amostras pela fórmula:

$$IC = A_{C=O}/A_{1500}$$

onde  $A_{C=O}$  é a área da banda de carbonila que surge no polímero durante a degradação, entre os comprimentos de onda 1630 e 1850  $\text{cm}^{-1}$ . E  $A_{1500}$  é a área da banda em 1500  $\text{cm}^{-1}$  referente a vibração da ligação C=C do anel benzênico do estireno.

#### **4.3.6 Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível**

As análises das alíquotas do teste de extração foram feitas em cubetas de quartzo com alíquotas de 3 mL em aparelho da *Shimadzu*, modelo UV1601PC, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química de UFRGS. As varreduras foram feitas de 200 nm a 600 nm utilizando água deionizada como branco.

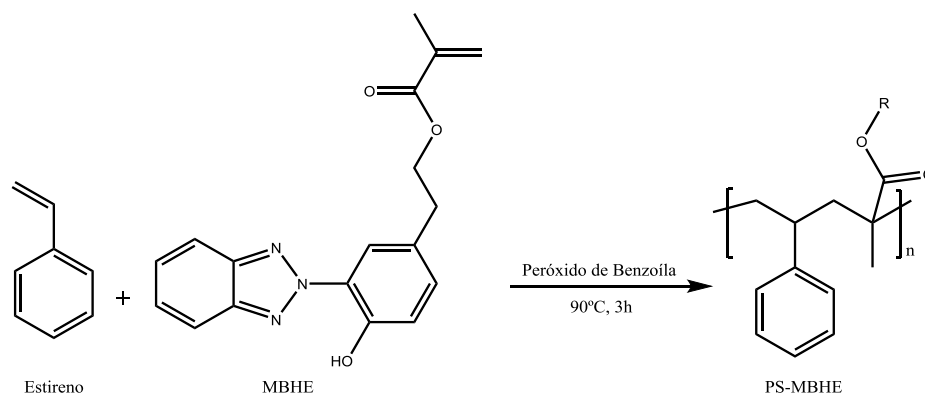
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho foi iniciado pela síntese de copolímeros entre o estireno e o monômero comercial metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (MBHE) para formação de dois tipos de copolímeros PS-MBHE, de baixa e de alta massa molar. Considerou-se como copolímero de baixa massa molar um polímero com cerca de 10.000 g.mol<sup>-1</sup>, o qual também foi denominado como macroaditivo. Este copolímero foi utilizado para a preparação de misturas com os polímeros comerciais PS, HIPS e ABS. Também foi sintetizado um copolímero de baixa massa molar entre o estireno e o monômero do tipo benzoxazol *N*-[2-(3-(benzo[*d*]oxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tioureia]etila. Este copolímero foi utilizado como um macroaditivo para a preparação de misturas com poliestireno comercial. Ao contrário do aditivo MBHE, não foi realizada a síntese de um copolímero de alta massa molar com o monômero do tipo benzoxazol em razão da baixa disponibilidade desse monômero.

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

#### 5.1.1 Síntese do copolímero de baixa massa molar de estireno e metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazol)-4-hidroxifenil] etila (MBHE)

Devido a solubilidade do aditivo MBHE (Figura 27) ser total em estireno, as reações puderam ser conduzidas em massa por polimerização radicalar. A quantidade necessária do iniciador peróxido de benzóila a ser utilizado foi determinada experimentalmente, bem como o tempo de reação. As melhores condições foram reproduzidas para os copolímeros com diferentes quantidades de MBHE.



**Figura 27.** Esquema de reação para a polimerização em massa dos copolímeros PS-MBHE.

Na Tabela II são apresentados os resultados atingidos para as reações e as melhores condições escolhidas para serem reproduzidas posteriormente.

**Tabela II.** Dados das reações realizadas com estireno e 0,1 % de MBHE. Otimização da quantidade de iniciador e do tempo de reação afim de atingir a massa molar desejada para os polímeros.

Entrada	Estireno (g)	MBHE (mg)	Tempo (h)	Massa de iniciador (mg)	$M_n$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D^*$
1	1	3,10	9	1,2	146.000	3,0
2	1	-----	9	12,1	81.000	2,2
3	1	-----	3	24,2	22.000	2,1
4	1	3,10	3	50,0	11.500	2,0

\*Dispersidade

Na entrada 1 observa-se que a massa molar ficou muito acima daquela esperada, assim as reações das estradas 2 e 3 foram realizadas sem o aditivo para ajuste da massa molar e então voltar a copolimerização com o aditivo.

De acordo com o objetivo do trabalho, as condições usadas na entrada 4 apresentou o resultado mais satisfatório, a massa molar atingida foi bem próximo a  $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , necessária para a aplicação como macroaditivo. Portanto, esta condição foi escolhida para ser reproduzida nas reações de copolimerização com o monômero MBHE.

A quantidade de MBHE foi variada na composição dos copolímeros. Estas reações foram realizadas com 0,1; 0,25; 0,5 e 5 % em mol de aditivo em relação ao monômero de estireno usado em cada reação (Tabela III).

**Tabela III.** Resultados obtidos para a síntese dos copolímeros PS-MBHE de baixa massa molar, utilizando-se 1 g de estireno e 3 horas de reação.

Entrada	MBHE (% mol)	Rendimento (%)	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$\mathcal{D}$ <sup>c</sup>
1	PS puro	89	11.500	2,0
2	0,1	82	16.000	2,2
3	0,25	84	17.000	2,1
4	0,5	83	16.300	2,1
5 <sup>a</sup>	5	92	12.000	2,6

<sup>a</sup> Para essa reação foram utilizados 100 mg de iniciador.

<sup>b</sup> Obtida por SEC.

<sup>c</sup> Dispersidade

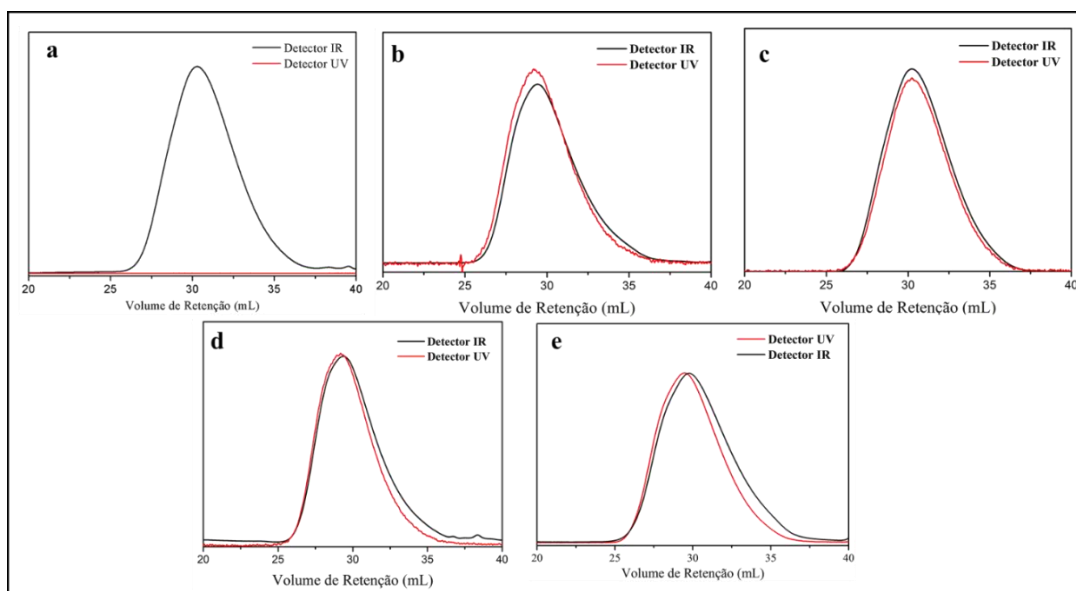
Os resultados apresentados para a síntese dos copolímeros PS-MBHE de baixa massa molar foram bastante satisfatórios. Para todos os percentuais de aditivo adicionados à reação foram obtidos copolímeros com rendimentos gravimétricos, entre 80 e 92 %, considerados bons rendimentos para a polimerização radicalar em massa do estireno. Além disso, as análises de cromatografia por exclusão de tamanho mostraram que as massas molares permaneceram na faixa entre 11 e 17.000 g.mol<sup>-1</sup>, sendo consideradas adequadas para a posterior utilização como um macroaditivo. Pode-se observar ainda, que a introdução de um comonômero não afetou expressivamente as características dos copolímeros obtidos. Isto pode estar associado aos parâmetros de reatividade semelhantes entre o estireno ( $r = 0,476$ ) e o MBHE ( $r = 0,462$ ), os quais foram determinados experimentalmente por Schovanec e colaboradores.<sup>63</sup> Embora os autores tenham sintetizado o mesmo copolímero estudado neste trabalho, não foram realizados ensaios para verificar a influência do aditivo MBHE sobre a degradação desse copolímero e/ou sua utilização como um macroaditivo.

A análise de SEC, além de ser utilizada para a determinação da massa molar dos copolímeros através do índice de refração (IR), foi essencial para confirmar a presença do aditivo ligado à cadeia do polímero. Para isso foi utilizado um detector de ultravioleta (UV)



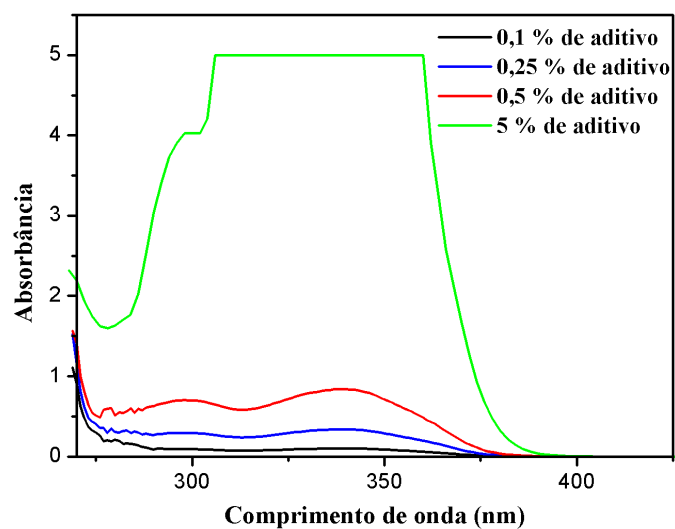
acoplado ao equipamento e ajustado no comprimento de onda de 350 nm, correspondente ao valor de absorção máxima do MBHE. Ao ser analisada com o detector de UV, a amostra deve apresentar um tempo de retenção idêntico ao observado para o tempo de retenção obtido por IR. Assim, a sobreposição destas curvas indica que o aditivo está ligado quimicamente ao polímero.

Como pode ser observado nas curvas dos copolímeros sintetizados mostradas na Figura 28, tanto a curva da análise utilizando o detector de índice de refração (em preto) quanto a curva da análise obtida pelo detector de ultravioleta (em vermelho) se sobrepõem, indicando a incorporação do aditivo na cadeia de poliestireno. Para a amostra de poliestireno sem a adição do aditivo, não se observa nenhuma absorção para o detector de ultravioleta (Figura 28a), uma vez que o poliestireno não apresenta absorção nesse comprimento de onda.



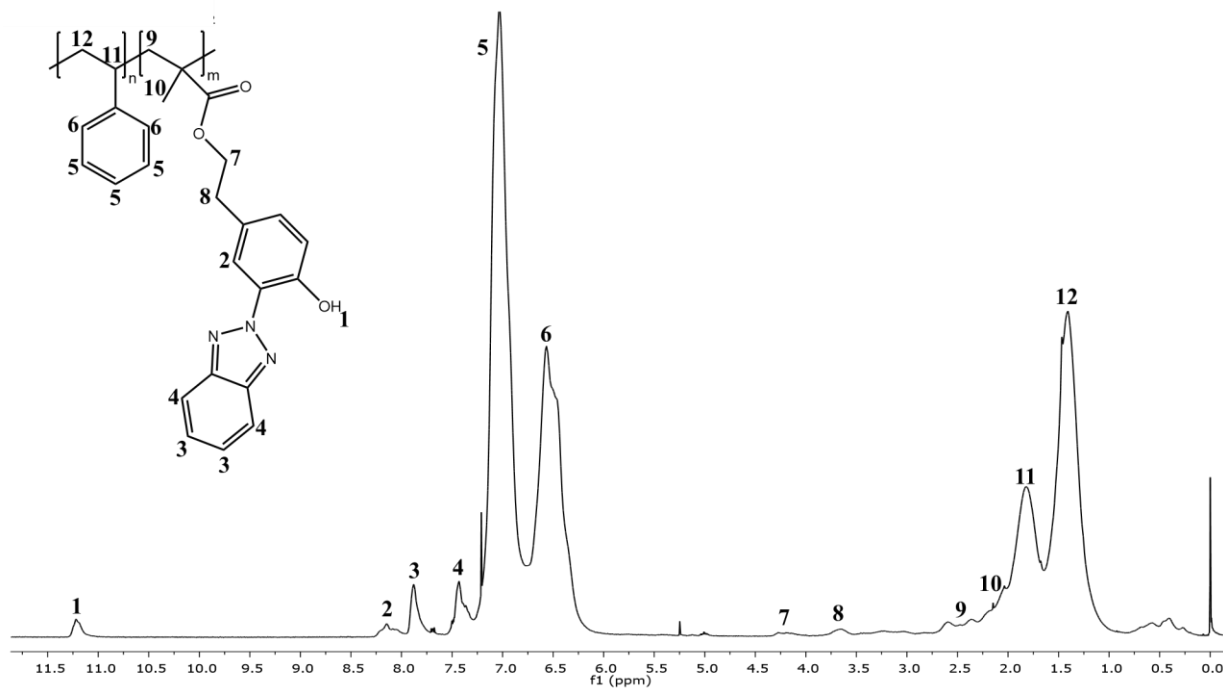
**Figura 28.** Curvas de análise de SEC dos macroaditivos sintetizados. a, b, c, d e e) copolímero sintetizado com 0; 0,1; 0,25; 0,5 e 5 mol % de aditivo na cadeia respectivamente.

A presença do aditivo no copolímero também foi verificada através de análises de espectroscopia no ultravioleta de soluções feitas com cada um dos copolímeros em tetrahydrofurano (THF). A partir desta análise foi possível observar o aumento da incorporação de aditivo no poliestireno, pois conforme aumentou-se a concentração no copolímero, maior foi a absorbância da curva. Para o copolímero contendo 5 % de aditivo (em verde na Figura 29) a concentração do composto cromóforo não segue o mesmo perfil das outras, pois excede o limite de saturação da análise.



**Figura 29.** Análise de UV-Vis das soluções dos copolímeros PS-MBHE de baixa massa molar.

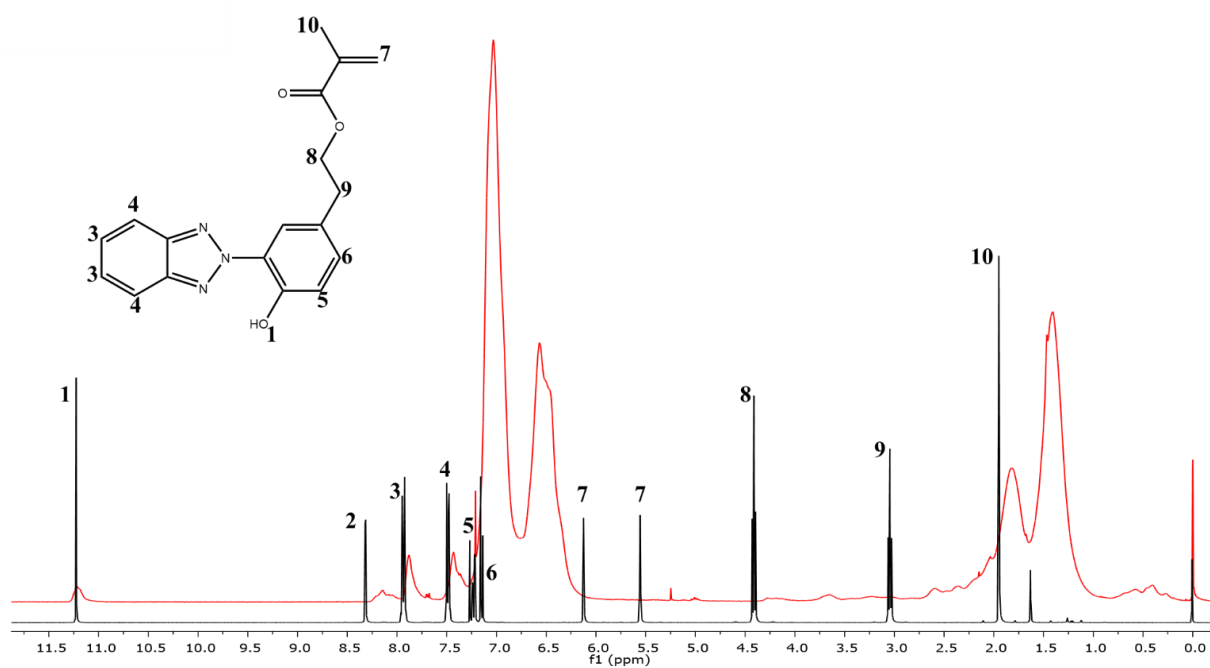
Os copolímeros também foram caracterizados por análise de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Como a quantidade de aditivo em relação ao poliestireno é muito baixa, o espectro de RMN que apresenta os picos do composto mais nitidamente é o do copolímero com 5 % de MBHE na cadeia (Figura 30).



**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o copolímero de estireno e MBHE (na concentração de 5 %) obtido através da copolimerização em massa. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o copolímero é observado para a porção referente ao MBHE um sinal em aproximadamente  $\delta$  11 ppm (1), representando o hidrogênio da hidroxila, três sinais em  $\delta$  8, 7,75 e 7,25 ppm (2, 3 e 4 respectivamente) representando os hidrogênios aromáticos, dois sinais em  $\delta$  4,0 e 3,5 ppm (7 e 8) representado os hidrogênios dos carbonos metilênicos, em aproximadamente  $\delta$  2,0 ppm (10) um sinal referente à metila e em  $\delta$  2,5 ppm (9) um sinal referente ao hidrogênio do  $\text{CH}_2$  da cadeia principal. Para a parte estirênica da cadeia observa-se em  $\delta$  7,0 e 6,5 ppm dois sinais (5 e 6) referentes aos hidrogênios aromáticos, de  $\delta$  2,0 a 1,0 ppm (11 e 12) dois sinais referentes aos hidrogênios do CH e do  $\text{CH}_2$  da cadeia principal do poliestireno.

A partir da sobreposição do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto puro e do copolímero (Figura 31), verifica-se que o espectro do composto puro apresenta em aproximadamente  $\delta$  6,0 e 5,5 ppm os sinais referentes aos hidrogênios da ligação dupla polimerizável do composto (7). O espectro do copolímero não apresenta esses sinais, e ainda apresenta um deslocamento para campos mais desblindados dos sinais em  $\delta$  3,0 e 4,5 ppm (8 e 9) referentes a cadeia alifática do composto, comprovando a ligação química entre o estireno e o aditivo.

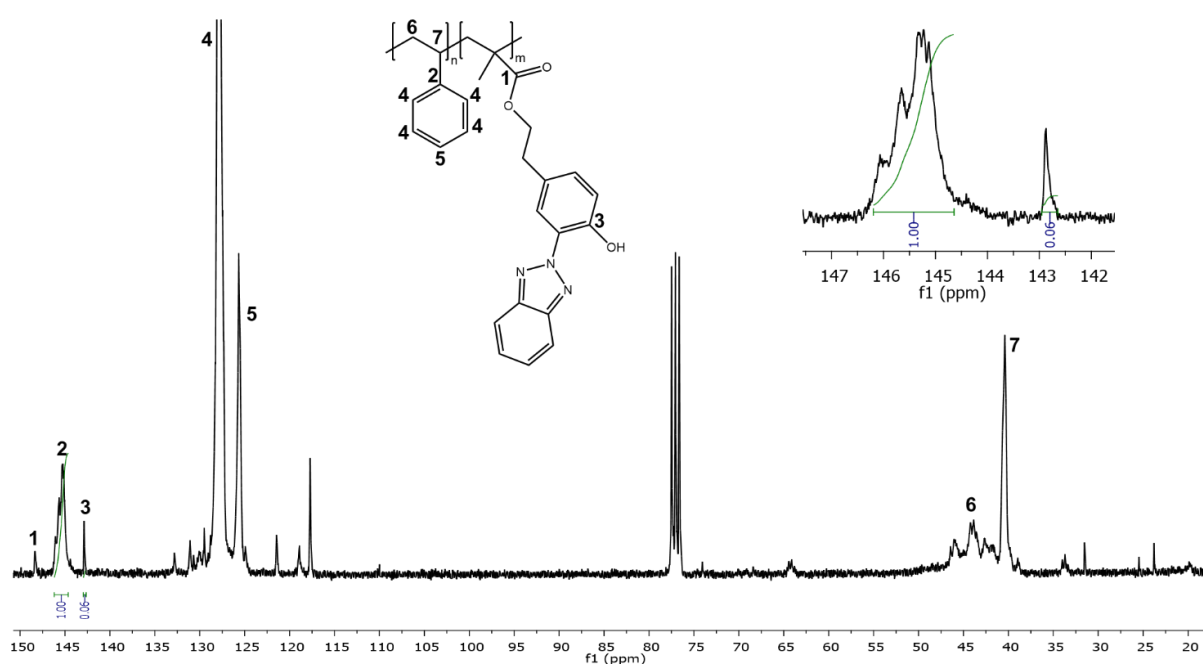


**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto MBHE puro (preto) sobreposto ao do copolímero (vermelho). (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

O RMN de  $^{13}\text{C}$  que também apresenta os sinais do aditivo mais nitidamente é aquele do copolímero com 5 % de MBHE incorporado, assim, este é apresentado na Figura 32. Pode-se quantificar, aproximadamente, o quanto de aditivo foi efetivamente incorporado nas cadeias poliméricas.

Como pode ser observado integrando-se o pico referente ao carbono quaternário do estireno, em  $\delta$  145 ppm (sinal 2) e o pico em  $\delta$  142,5 ppm referente ao carbono ligado a hidroxila no composto MBHE (sinal 3), obtém-se a relação direta de 6 % de incorporação de aditivo. A pequena diferença entre o que foi adicionado a reação e ao que foi realmente incorporado deve-se, possivelmente, à conversão incompleta do monômero de estireno durante a reação, o que pode diminuir a sua proporção em relação ao MBHE e aumentando assim a proporção incorporada.

Como a integração para esse copolímero apresentou uma incorporação aproximada da teórica, podemos inferir que para as outras proporções a incorporação também segue esse padrão, pois não foi possível a quantificação em razão da baixa intensidade dos sinais.



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do copolímero sintetizado com 5 % de MBHE. (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

### 5.1.2 Síntese do copolímero de alta massa molar de estireno e metacrilato de 2-[3-(2H-2-benzotriazolil)-4-hidroxifenil] etila (PS-MBHE)

Como base para a massa molar necessária para os copolímeros serem utilizados diretamente como material final, utilizou-se a análise de SEC do poliestireno comercial puro, que apresentou massa molar de  $57.065 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e dispersidade de 3.

Assim, fez-se um novo estudo com reações somente de estireno para determinar a quantidade de iniciador a ser utilizado, a partir dos resultados do estudo para os copolímeros de baixa massa. Estes resultados estão apresentados na Tabela IV.

**Tabela IV.** Otimização da quantidade de iniciador e de tempo necessário para sintetizar o poliestireno com massa molar próximo à  $60.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Entrada	Estireno (g)	Tempo	Massa de iniciador (mg)	$M_n^a$ (g/mol)	$D^b$
1	1	7 h 20 min	2	100.600	2,0
2	1	5 h 20 min	4	68.200	2,0
3	1	3 h	8	41.300	2,4

<sup>a</sup> Obtida por SEC.

<sup>b</sup> Dispersidade

De acordo com os resultados obtidos, optou-se por estabelecer as condições da entrada 3 como ideais para a obtenção dos copolímeros de PS-MBHE de alta massa molar, apesar da massa molar ser mais baixa que  $60.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  era esperado que com a inserção de outro monômero aumentasse a massa molar dos copolímeros. Sendo assim, foram realizadas reações com 5 g de estireno e, proporcionalmente, 40 mg de iniciador, em um tempo de 3 horas de reação. Os copolímeros foram sintetizados nas proporções de 0,1; 0,25 e 0,5 em mol de aditivo, além de um poliestireno sem aditivo, foi sintetizado nas mesmas condições experimentais que os copolímeros (Tabela V).

Os rendimentos das reações se mostraram menores que para os copolímeros de baixa massa molar visto que no meio reacional ocorre a formação de cadeias de alta massa molar, tornando-o mais viscoso e dificultando a polimerização total dos monômeros. As massas molares ficaram próximas a massa molar do poliestireno comercial.

**Tabela V.** Dados de rendimento gravimétrico, massa molar e dispersidade dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar, sintetizados com 5 g de estireno.

<b>Entrada</b>	<b>MBHE (% mol)</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b><math>M_n</math> (g/mol)<sup>a</sup></b>	<b><math>\mathcal{D}^b</math></b>
<b>1</b>	PS puro	50	56.000	2,1
<b>2</b>	0,1	83	55.000	2,5
<b>3</b>	0,25	56	73.000	2,0
<b>4</b>	0,5	61	64.300	2,1

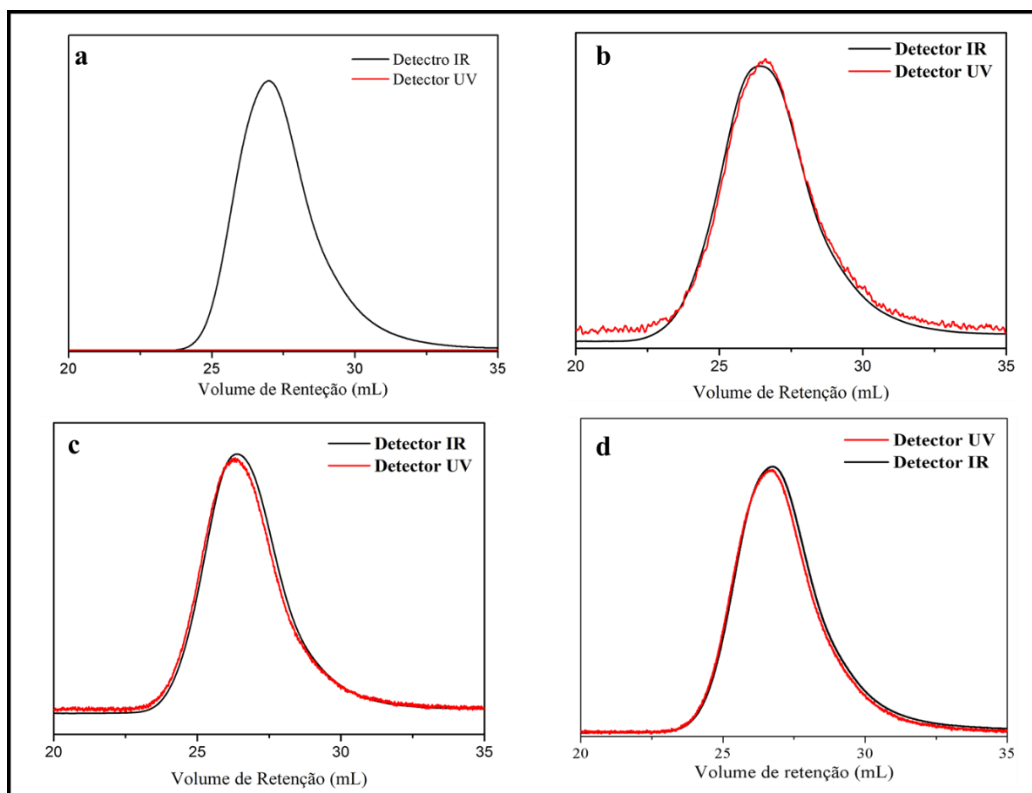
<sup>a</sup> Obtida por SEC

<sup>b</sup> Dispersidade

Foi sintetizado também um poliestireno sem o aditivo polimerizável como o objetivo de misturá-lo com o aditivo puro para comparação com os copolímeros. Ao total foram realizadas 4 reações com 5 gramas de monômero cada e os polímeros resultantes foram unidos em uma única amostra, resultando em um poliestireno com massa molar de 52.000 g.mol<sup>-1</sup>, dispersidade de 2,7 e um rendimento gravimétrico total de 74 %.

Assim como evidenciado para os copolímeros de baixa massa molar, foi observado a sobreposição das curvas das análises de SEC quando foram utilizados os detectores de índice de refração e de ultravioleta (360 nm) (Figura 33). Como explicado anteriormente, esta sobreposição das curvas confirma que o aditivo está ligado quimicamente ao poliestireno.

Os copolímeros de alta massa molar também foram caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C. Devido a proporção de aditivo ser muito pequena em relação a quantidade de estireno nas cadeias, os sinais referentes ao composto MBHE são pouco perceptíveis. No espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Figura 71, anexo) podemos observar a mesma atribuição de sinais observadas para os copolímeros de baixa massa molar. O espectro de <sup>13</sup>C do copolímero PS-MBHE de alta massa molar é apresentado na Figura 72 do anexo.

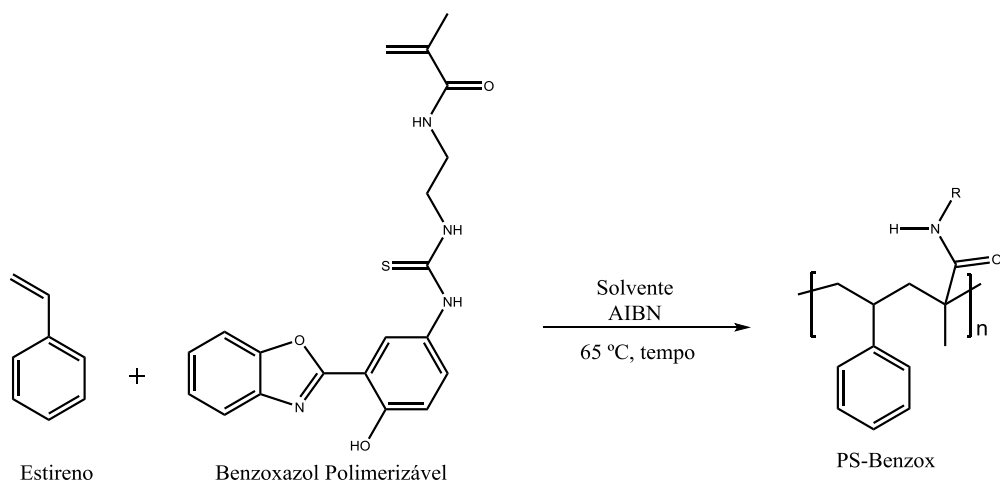


**Figura 33.** Curvas de análise de SEC dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar: a) poliestireno puro; b) copolímero contendo 0,1 % de MBHE; c) copolímero contendo 0,25 % de MBHE; d) copolímero contendo 0,5 % de MBHE.

### 5.1.3 Síntese do copolímero de baixa massa molar de estireno e benzoxazol polimerizável (PS-Benzox)

Como proposta de uma nova molécula para ser usada como aditivo fotoestabilizante, utilizou-se uma molécula polimerizável contendo um núcleo benzoxazol (Figura 34). Esta molécula foi sintetizada e gentilmente cedida pelo grupo de pesquisa em síntese orgânica coordenado pelo Prof. Dr. Marco Antônio Ceschi.

Para comparar o possível efeito de fotoestabilização em polímeros, essa molécula também foi copolimerizada com o monômero de estireno. Contudo, ao contrário do aditivo comercial MBHE, a solubilidade dessa molécula em estireno se mostrou muito baixa, a síntese foi, então, realizada em solvente. Para essas reações o iniciador escolhido foi o  $\alpha,\alpha'$ -azoisobutironitrila (AIBN), porque sua temperatura de dissociação, em 65 °C, é mais baixa que a do peróxido de benzoíla (90 °C), podendo assim ser utilizado com solvente sem que o mesmo entre em ebulição.



**Figura 34.** Esquema de reação entre o estireno e a molécula de benzoxazol utilizando-se como iniciador AIBN.

A partir destas considerações, realizou-se um estudo de tempo, solvente e quantidade de iniciador necessária para a polimerização e obtenção do copolímero PS-Benzox de baixa massa molar (Tabela VI). A quantidade do monômero Benzox adicionado ao meio reacional foi de 0,5 mol % em relação ao estireno.

**Tabela VI.** Estudo para otimização de tempo, solvente e quantidade de iniciador para as reações entre estireno e benzoxazol.

Entrada	Solvente	Iniciador (mg)	Tempo (h)	R (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}$
1	THF	4	24	10	13.200	2,0
2	THF	4	48	17	10.000	2,6
3 <sup>a</sup>	THF	4	24	11	8.000	2,5
4	Acetona	4	24	17	11.000	2,0
5	Acetona	4	48	16	10.600	2,6
6	THF	20	24	26	8.000	1,7
7	THF	20	48	47	11.500	2,0
8	THF	40	48	44	5.000	1,4

<sup>a</sup> A reação foi realizada na temperatura de 75 °C.

<sup>b</sup> Rendimento gravimétrico.

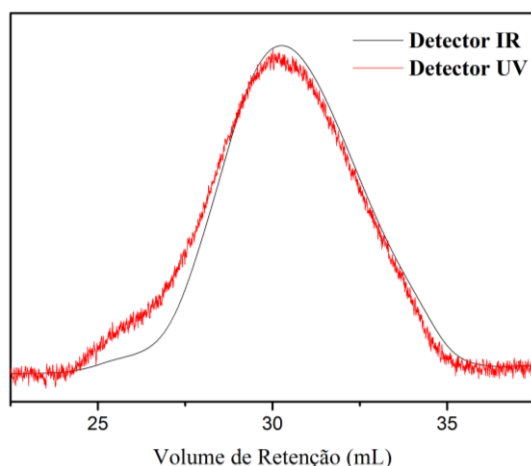


O objetivo inicial para a síntese deste copolímero foi a obtenção do mesmo com uma alta massa molar e, portanto, uma baixa massa de iniciador foi utilizada nas reações iniciais (Tabela VI, entradas 1 a 5). Entretanto, em nenhuma das reações realizadas houve mudança nos resultados obtidos, tanto para o rendimento como para as massas molares dos copolímeros, em ambos os tempos investigados. O aumento da temperatura (entrada 3) e a mudança de solvente (entradas 4 e 5) não resultou em alterações das massas molares dos copolímeros, nem dos rendimentos. Uma vez que os resultados apresentados nas entradas de 1 a 5 (Tabela VI) não foram satisfatórios a quantidade de iniciador foi aumentada em 5 vezes (entradas 6 e 7). Os resultados de SEC mostram que não houve uma expressiva mudança na massa molar dos copolímeros nos tempos de reação estudados, mas um aumento considerável do rendimento foi observado. Assim, aumentou-se ainda mais a quantidade de iniciador no intuito de aumentar o rendimento da reação (entrada 8). O efeito deste aumento foi um rendimento próximo ao máximo obtido, porém uma grande diminuição na massa molar do copolímero, o que indica limitação na quantidade de iniciador utilizada. A partir dos resultados obtidos, decidiu-se então que o copolímero PS-Benzox seria utilizado como um macroaditivo em razão da limitação de sua massa molar.

Os baixos rendimentos encontrados podem indicar problemas durante a reação devido a presença do grupo tiocarbonila na molécula de benzoxazol (Figura 34). Esse grupo possui uma ligação dupla ( $\pi$ ) com enxofre, a qual é bastante lábil e pode ser facilmente clivada na presença de espécies radiculares e assim capturar o radical que daria continuidade à polimerização. A espécie radicalar formada poderia então reagir com monômeros ou, no pior cenário, estar reagindo com outros radicais do meio reacional. Esta suposição pode ser comprovada pelo aumento do rendimento quando se aumenta a quantidade de iniciador na reação (entradas 6 e 7). Uma vez que os rendimentos das copolimerizações para a obtenção do PS-Benzox não foram apreciáveis, se optou por solubilizar todas as amostras (exceto a amostra da entrada 8) em THF reprecipitá-los para a obtenção de uma maior quantidade de copolímero. A partir desta estratégia seria obtida uma alíquota de macroaditivo com uma distribuição de massa molar única. Após a solubilização e reprecipitação o copolímero apresentou massa molar de  $11.600 \text{ g.mol}^{-1}$  com dispersidade de 2,01.

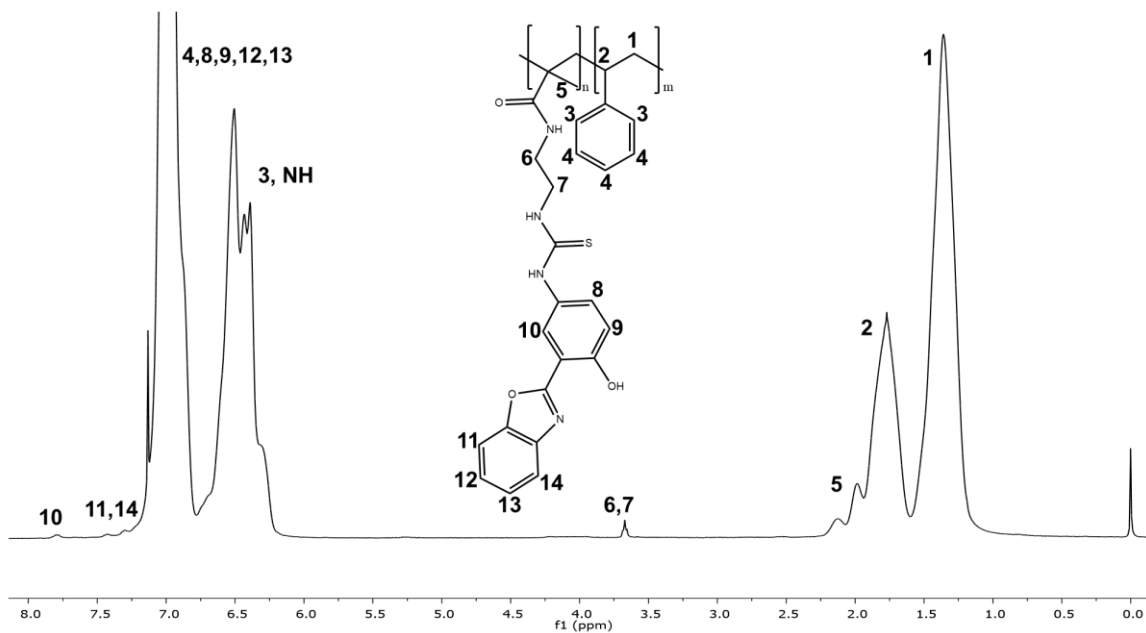
A análise de SEC foi novamente utilizada para a confirmação da incorporação do aditivo na cadeia polimérica. Foram realizadas duas análises, uma com o detector de índice de refração e outra com o detector de ultravioleta, esse no comprimento de absorção máximo do

composto de 360 nm. A confirmação da presença do aditivo ligado quimicamente à cadeia do polímero ocorreu pela sobreposição das duas curvas (Figura 35).



**Figura 35.** Análise de SEC do macroaditivo de estireno contendo o núcleo benzoxazol

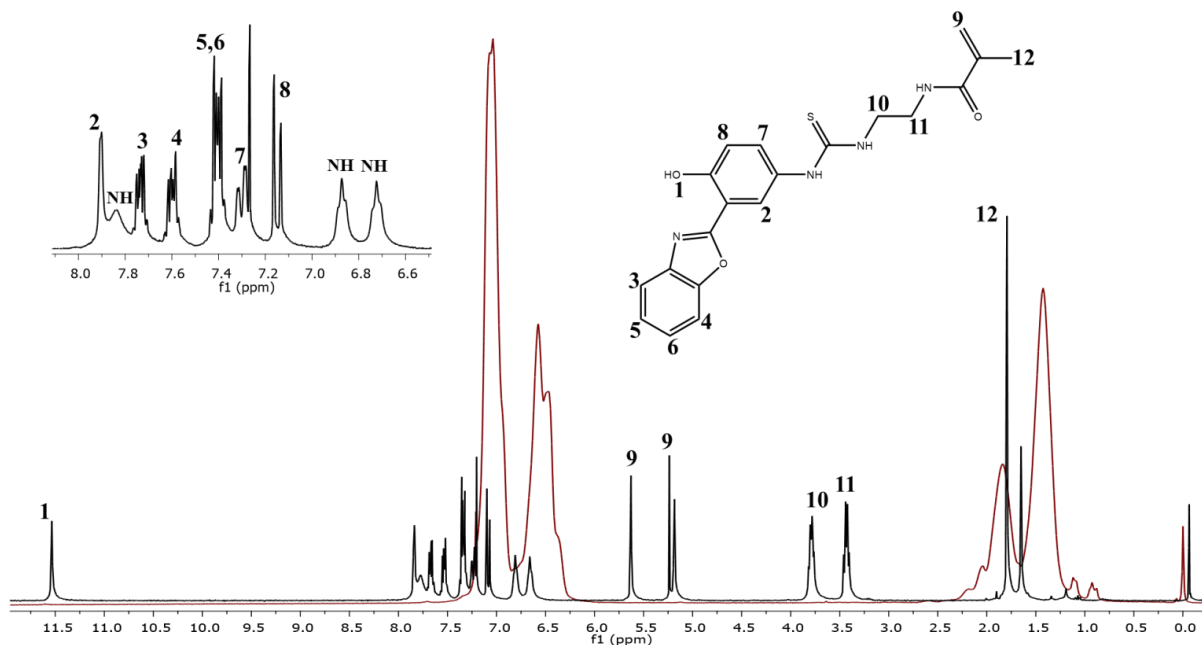
O copolímero obtido também foi analisado por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ . Na Figura 36 pode ser observado o RMN de hidrogênio do copolímero com suas devidas atribuições feitas a partir do RMN de  $^1\text{H}$  do composto puro. Para a porção referente ao aditivo da molécula, observamos o pico em aproximadamente  $\delta$  2,25 ppm representando os hidrogênios da metila (sinal 5). Entre  $\delta$  3,5 ppm e  $\delta$  3,75 ppm observamos o multiplete referente aos hidrogênios dos dois carbonos metilênicos da cadeia alifática (sinais 6 e 7). Entre  $\delta$  6,25 ppm e  $\delta$  6,75 ppm podem estar sobrepostos a um dos sinais do poliestireno um ou mais sinais dos hidrogênios ligados aos nitrogênios do monômero Benzox. Entre  $\delta$  6,75 ppm e  $\delta$  7,25 ppm também sobrepostos a outro sinal do poliestireno estão os sinais referentes a alguns dos hidrogênios aromáticos do composto (sinais 8, 9, 12 e 13). Em aproximadamente  $\delta$  7,25 ppm;  $\delta$  7,5 ppm e  $\delta$  7,75 ppm observa-se os picos referentes aos hidrogênios aromáticos restantes (sinais 10, 11 e 14). Para a porção estirênica da molécula observamos os sinais característicos já identificados anteriormente. Em aproximadamente  $\delta$  1,25 ppm e  $\delta$  1,75 ppm os picos referentes aos hidrogênios da cadeia alifática,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  (sinais 1 e 2, respectivamente), e entre  $\delta$  6,25 e  $\delta$  6,75 ppm e entre  $\delta$  6,75 e  $\delta$  7,25 ppm os multipletos referentes aos hidrogênios aromáticos (sinais 3 e 4).



**Figura 36.** RMN de <sup>1</sup>H do copolímero de estireno e benzoxazol sintetizado por polimerização radicalar em solução. (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Uma comparação entre o RMN de <sup>1</sup>H do copolímero com o RMN de <sup>1</sup>H do monômero benzoxazol puro pode ser verificado na Figura 37. A partir da sobreposição dos dois espectros pode-se observar que os sinais 2, 3 e 4 da ampliação e pertencentes ao monômero Benzox, coincidem com os identificados no espectro do copolímero. Se observa também que outros sinais de hidrogênios aromáticos deste monômero possuem um deslocamento que pode estar se sobrepondo aos sinais do estireno, não sendo possível diferenciá-los. Também é possível concluir que não há monômeros livres na amostra, uma vez que não são observados os sinais da ligação dupla entre 5,0 e 6,0 ppm.

Pelo RMN de carbono do copolímero (Figura 73, anexo) não se observa os sinais do composto aditivo, somente os sinais referentes as cadeias de poliestireno. Assim, não foi possível quantificar a incorporação do monômero à cadeia do copolímero.



**Figura 37.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do composto benzoxazol puro sobreposto ao espectro do copolímero PS-Benzox. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 5.2.1 Calorimetria exploratória diferencial dos filmes

As análises de DSC dos filmes contendo os aditivos e macroaditivos foram realizadas a fim de verificar se a presença destes aditivos poderia influenciar na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos mesmos. Esta verificação é importante, pois se uma grande diminuição nesta temperatura for observada para estes filmes, principalmente contendo os macroaditivos, a aplicabilidade do material pode ser afetada.

#### 5.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial dos filmes contendo aditivo MBHE

##### 5.2.1.1.1 Filmes de PS-MBHE de alta massa molar

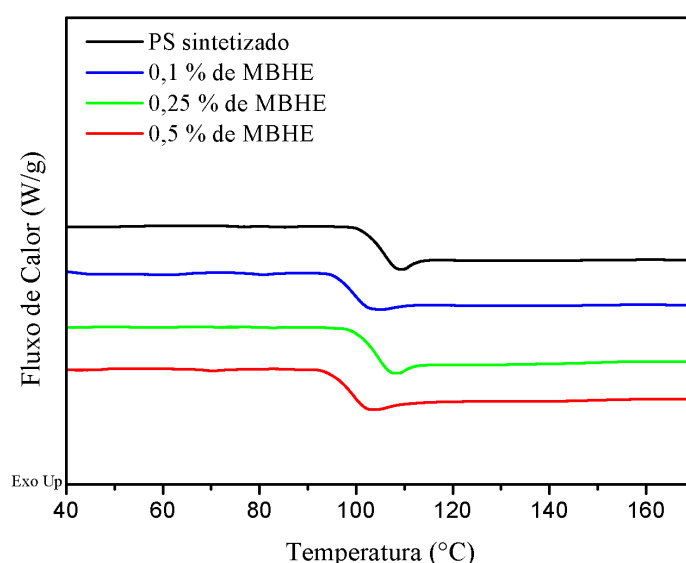
As propriedades térmicas dos PS-MBHE sintetizados com alta massa molar foram comparados com o poliestireno sintetizado em laboratório misturado fisicamente ao Tinuvin P. De acordo com os resultados contidos na Tabela VII entre os copolímeros o valor da  $T_g$

apresentou pequenas diferenças, sendo os valores do PS puro bem próximos ao do copolímero com 0,25 % em mol de MBHE. Esse é o copolímero que apresenta a massa molar mais alta, assim maior a energia necessária para que o mesmo ganhe mobilidade. O PS puro ter o valor de  $T_g$  próximo ao copolímero de massa mais alta deve-se ao fato de que esse polímero só tem unidades de estireno em suas cadeias, o que aumenta a interação entre elas. Assim maior a energia necessária para que essas cadeias ganhem mobilidade.

Os valores dos copolímeros com 0,1 e 0,5 % em mol de MBHE são bem próximos. Como as massas molares e as dispersidades desses compostos são, também, próximas, a diminuição no valor de  $T_g$  em relação as duas outras amostras se deve tanto a diminuição de massa molar quanto a presença de outro monômero na cadeia que quebra as interações entre as moléculas de estireno.

**Tabela VII.** Valores de  $T_g$  para os copolímeros PS-MBHE de alta massa molar sintetizados.

Entrada	Amostra	$T_g$ (°C)	$M_n$ (g/mol)
1	PS puro	105,9	56.000
2	0,1 % de MBHE	99,8	55.000
3	0,25 % de MBHE	104,7	73.000
4	0,5 % de MBHE	99,3	64.300



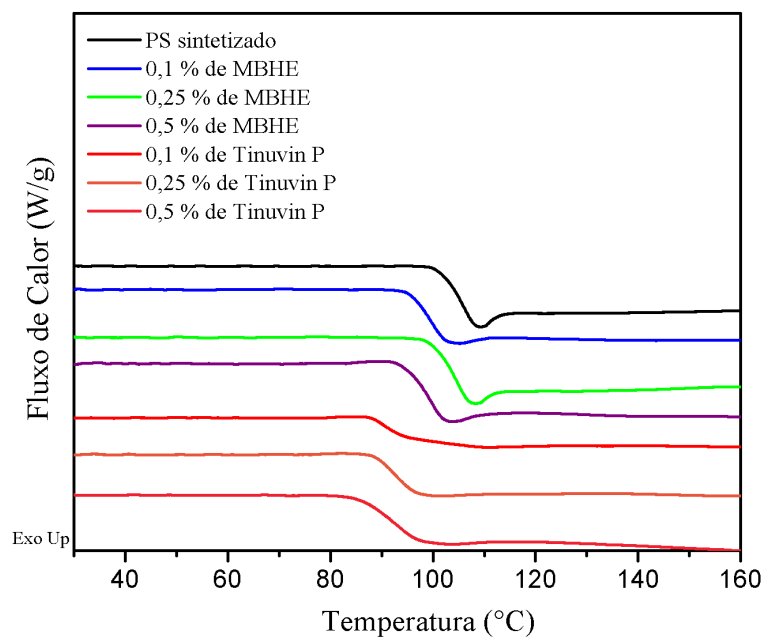
**Figura 38.** Termograma dos filmes de copolímeros de PS-MBHE de alta massa molar sintetizados com 0; 0,1; 0,25 e 0,5 % de MBHE na cadeia.

O poliestireno puro, sintetizado nas mesmas condições experimentais que os copolímeros, misturado fisicamente ao Tinuvin P apresenta valores de  $T_g$  (Tabela VIII) abaixo do filme de PS puro. Assim o aditivo quando misturado fisicamente se comporta como um plastificante para essa matriz, diferentemente do comportamento apresentado pelos copolímeros. Como podemos observar conforme aumenta a quantidade de aditivo adicionada menor é a  $T_g$  apresentada pelo poliestireno, aumentando assim o efeito plastificante.

**Tabela VIII.** Valores da transição vítrea para o poliestireno puro sintetizado misturado fisicamente ao aditivo Tinuvin P.

<b>Entrada</b>	<b>Amostra – PS de alta massa molar sintetizado</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>1</b>	PS branco	105,9
<b>2</b>	0,1 % de Tinuvin P	92,9
<b>3</b>	0,25 % de Tinuvin P	92,1
<b>4</b>	0,5 % de Tinuvin P	87,6

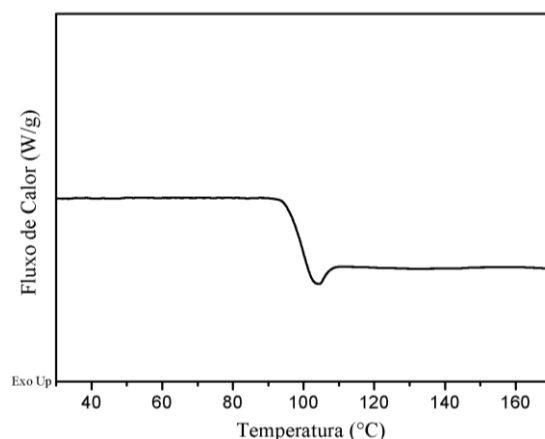
Comparando-se os valores das transições vítreas dos copolímeros PS-MBHE com os do poliestireno misturado ao Tinuvin P (Figura 39), podemos observar que as temperaturas são mais altas para os copolímeros. Assim, quando o aditivo está ligado quimicamente na cadeia do poliestireno as cadeias precisam de uma maior energia para ganhar mobilidade, indicando que há um aumento da interação entre as cadeias quando esse monômero está presente. Já quando o Tinuvin P está disperso na matriz, há o efeito plastificante do aditivo sendo este mais acentuado quando a mistura é de 0,5 % de Tinuvin P, separando as cadeias e consequentemente diminuindo a  $T_g$ .



**Figura 39.** Termograma dos filmes de copolímero PS-MBHE de alta massa molar comparados aos filmes de poliestireno sintetizado misturado fisicamente ao Tinuvin P.

#### 5.2.1.1.2 Filmes de poliestireno comercial

A análise de DSC do macroaditivo PS-MBHE de baixa massa molar puro foi realizada a fim de determinar a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Conforme visto no termograma da Figura 40, a  $T_g$  do macroaditivo puro pode ser observada em 99,82 °C. Este valor está muito próximo ao esperado para o poliestireno, o que leva a conclusão que a introdução do aditivo na cadeia do copolímero não alterou expressivamente a sua  $T_g$  em relação ao poliestireno puro.<sup>64,65</sup>

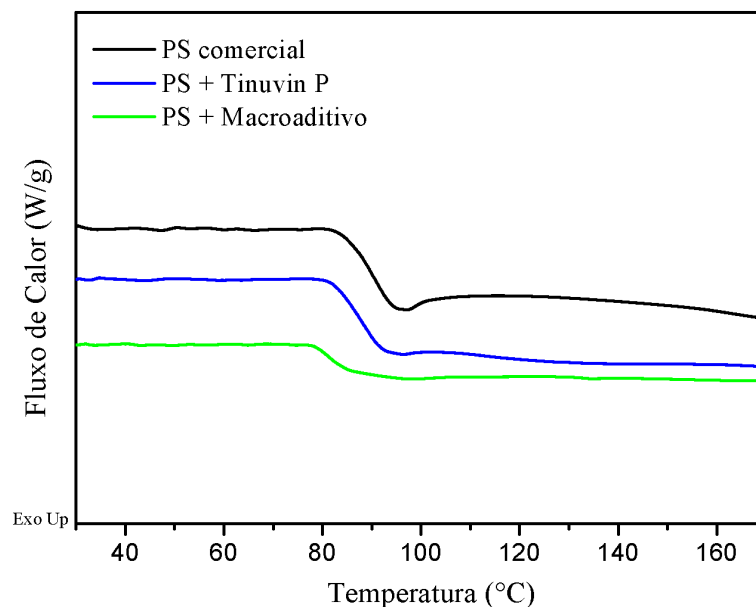


**Figura 40.** Termograma de DSC do macroaditivo PS-MBHE puro.

A amostra de poliestireno comercial puro apresenta  $T_g$  de 91,1 °C menor que os valores apresentados pelo poliestireno sintetizado em laboratório, tanto puro como na forma de PS-MBHE de alta massa molar. Como as massas molares são bem próximas, esse resultado pode estar relacionado à diferença de distribuição da massa molar. Enquanto as dispersidades dos polímeros sintetizados ficaram em aproximadamente 2 a do poliestireno comercial é de 3. Assim, a presença de cadeias menores na amostra de PS comercial tem um efeito plastificante sobre esta matriz, resultando em menores temperaturas de transição vítrea.

Quando há a mistura entre o polímero e o macroaditivo, espera-se que a temperatura de transição vítrea tenha uma diminuição devido ao macroaditivo, com cadeias menores, agir como um plastificante. A presença do macroaditivo pode resultar na diminuição das interações entre as cadeias dos polímeros, as quais irão adquirir mobilidade em temperaturas mais baixas em relação à do polímero puro.

A adição do Tinuvin P e do macroaditivo PS-MBHE ao poliestireno comercial segue o comportamento esperado, onde há uma diminuição visível da  $T_g$  quando o macroaditivo está presente (Figura 41, Tabela IX). Assim, podemos concluir que o macroaditivo atua como plastificante na matriz de poliestireno, bem como a adição do Tinuvin P, embora o efeito observado seja menor.



**Figura 41.** Termograma dos filmes de PS comercial e suas misturas com os aditivos Tinuvin P e o PS-MBHE.

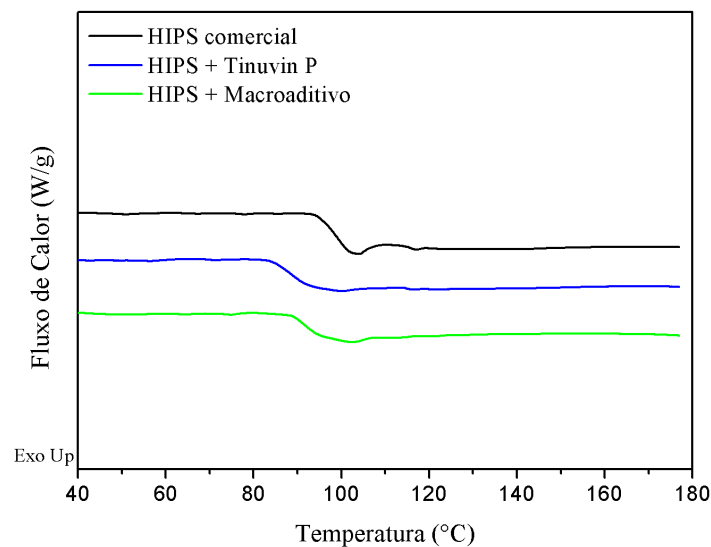


**Tabela IX.** Valores de  $T_g$  no segundo aquecimento para o polímero comercial PS e suas misturas com o Tinuvin P e o PS-MBHE.

Entrada	Amostra – PS	$T_g$ (°C)
1	PS comercial	91,1
2	PS + Tinuvin P (0,5 %)	87,8
3	PS + PS-MBHE (10 %)	81,1

### 5.2.1.1.3 Filmes de HIPS comercial

O polímero comercial HIPS apresentou um comportamento térmico diferente daquele apresentado pelo PS (Figura 42, Tabela X). Foi observado que tanto o Tinuvin P quanto o macroaditivo PS-MBHE quando misturados a matriz diminuem a  $T_g$  da mesma, sendo que o efeito na presença do macroaditivo é menos intensa. Uma proposta para explicar este comportamento seria de que a presença do aditivo puro esteja interferindo diretamente na interação entre as cadeias do HIPS, enquanto o macroaditivo permite que parte destas interações ainda ocorram pela semelhança estrutural de sua cadeia em comparação com a estrutura do HIPS.



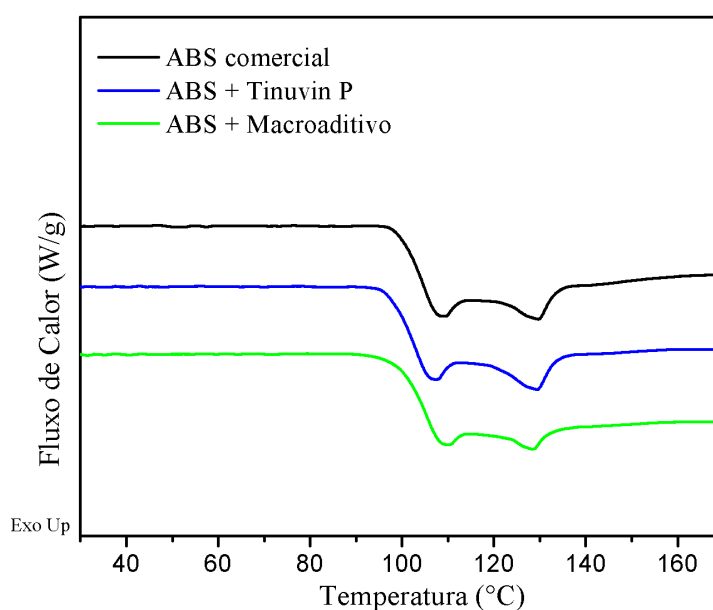
**Figura 42.** Termogramas dos filmes de HIPS comercial e suas misturas com os aditivos Tinuvin P (0,5 %) e PS-MBHE (10 %).

**Tabela X.** Valores de  $T_g$  no segundo ciclo de aquecimento para o polímero comercial HIPS e suas misturas com o Tinuvin P e PS-MBHE.

Entrada	Amostra - HIPS	$T_g$ (°C)
1	HIPS comercial	98,5
2	HIPS + Tinuvin P (0,5 %)	88,4
3	HIPS + PS-MBHE (10 %)	91,3

#### 5.2.1.1.4 Filmes de ABS comercial

Para as amostras de ABS comercial, a adição do macroaditivo não resultou em grandes variações da  $T_g$ , mantendo seus valores bem próximos ao polímero puro (Tabela XI). Assim, é possível que o macroaditivo não esteja atuando como um plastificante na matriz, devido à complexidade do sistema pelo qual ela é formada, sendo este um resultado interessante para possíveis aplicações. A adição do Tinuvin P apresentou também pouca influência sobre a  $T_g$  do ABS. Assim, tanto as moléculas de macroaditivo quanto de Tinuvin P não conseguiram afastar as cadeias do polímero o suficiente para diminuir a interação entre elas.



**Figura 43.** Termograma dos filmes de ABS comercial e suas misturas com o Tinuvin P (0,5 %) e PS-MBHE (10 %).

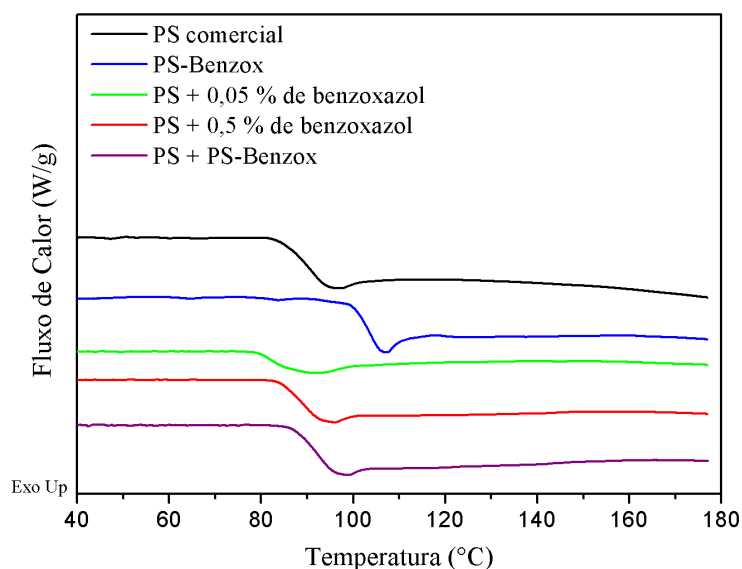
**Tabela XI.** Valores de  $T_g$  no segundo ciclo de aquecimento para o polímero comercial ABS e suas misturas com o Tinuvin P e PS-MBHE.

<b>Entrada</b>	<b>Amostra - ABS</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>1</b>	ABS comercial	104,9	130,8
<b>2</b>	ABS + Tinuvin P (0,5 %)	102,6	130,7
<b>3</b>	ABS + PS-MBHE (10 %)	105,8	128,5

Observa-se ainda no termograma da Figura 43 uma segunda transição vítrea em um valor de temperatura mais elevado. Essa transição pode ser atribuída aos domínios da acrilonitrila da porção do copolímero SAN que constitui o ABS. Esta porção possui uma  $T_g$  mais elevada em virtude das forças intermoleculares do grupo nitrila. Como pode ser observado pela Tabela X esse segundo pico de  $T_g$  também não é afetado pela introdução dos aditivos na matriz.

### **5.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial dos filmes contendo o macroaditivo PS-Benzox**

As propriedades térmicas da amostra de PS comercial contendo o macroaditivo PS-Benzox também foi avaliada e comparada com amostras de PS comercial contendo o aditivo puro (Figura 44). Como pode ser observado na Tabela XII, o macroaditivo PS-Benzox puro apresenta uma  $T_g$  em torno de 104 °C, valor bem acima do poliestireno comercial puro. Entretanto, quando o macroaditivo foi misturado ao PS comercial a  $T_g$  manteve-se idêntica àquela do ABS puro, ou seja, o macroaditivo não modificou a propriedade térmica do produto (Entrada 3). A adição do aditivo benzoxazol puro, por sua vez, apresentou uma diminuição do valor da  $T_g$  do polímero comercial, especialmente quando se utilizou 0,05 % deste aditivo (Entrada 4). Esse resultado indica que uma maior quantidade de aditivo misturado à matriz não fica homogeneamente distribuído e não consegue diminuir as interações intermoleculares do polímero comercial. Já na quantidade de 0,05 % o aditivo fica melhor disperso dando maior mobilidade as cadeias.



**Figura 44.** Termograma do PS comercial puro, do macroaditivo PS-Benzox puro, e das misturas de PS comercial com o aditivo benzoxazol puro (0,05 e 0,5 %) e com o PS-Benzox (10 %).

**Tabela XII.** Valores de Tg do PS comercial puro, do macroaditivo PS-Benzox puro, e das misturas de PS comercial com o aditivo benzoxazol puro (0,05 e 0,5 %) e com o PS-Benzox (10 %).

Entrada	Amostra	$T_g$ (°C)
1	PS comercial	91,1
2	PS-Benzox (macroaditivo)	103,8
3	PS + PS-Benzox	91,9
4	PS + 0,05 % de benzoxazol	82,1
5	PS + 0,5 % de benzoxazol	89,1

## 5.3 TESTES DE EFICIÊNCIA DOS ADITIVOS

### 5.3.1 Testes de extração

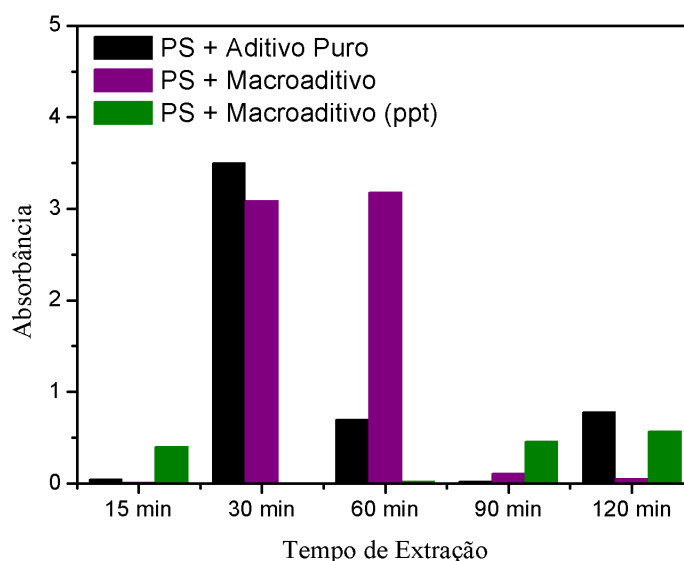
O teste de extração consiste em manter uma amostra de filme em água a 90 °C por um determinado período de tempo, e retirar alíquotas dessa água para posterior análise de UV-Vis. Quanto maior a absorbância fornecida pela alíquota de água, maior a extração do produto

a partir da matriz polimérica.<sup>8</sup> As alíquotas foram retiradas em 15, 30, 60, 90 e 120 minutos de extração.

### 5.3.1.1 Teste de extração com macroaditivo PS-MBHE

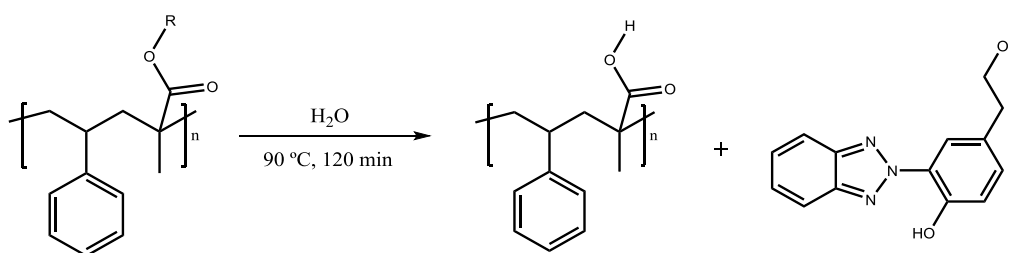
O teste de extração foi realizado com as amostras dos filmes de poliestireno comercial contendo o aditivo Tinuvin P misturado fisicamente na proporção de 0,5 % (m/m). Para o macroaditivo PS-MBHE foram avaliados dois filmes: um contendo o poliestireno comercial misturado ao macroaditivo obtido pelo método de evaporação e posterior prensagem; e outro pelo método de precipitação após a solubilização e mistura dos componentes. O teste foi realizado nas mesmas condições com o filme de poliestireno comercial puro, para que a absorvância referente a interferência de outros aditivos ou impurezas contidas nesses materiais fosse removida das análises dos demais filmes, e assim o valor de absorvância considerado seria somente o do aditivo MBHE contido nas amostras.

Como pode ser observado na Figura 45, em preto, o filme que contém o aditivo puro tem uma alta extração em 30 min de experimento e continua apresentando uma baixa extração nas demais alíquotas. Esse resultado já era esperado, pois em razão do tamanho da molécula do aditivo esta pode migrar facilmente para a superfície e ser posteriormente lixiviada do material.



**Figura 45.** Gráfico do decaimento da extração com o tempo teste para os filmes de poliestireno comercial misturado fisicamente ao Tinuvin P (0,5 %) e ao macroaditivo sintetizado PS-MBHE (10 %).

O filme de poliestireno comercial contendo o macroaditivo PS-MBHE obtido pelo método de evaporação também apresentou uma alta extração nas alíquotas de 30 e 60 minutos (Figura 45, em roxo). Isto pode indicar que durante o método de evaporação de solvente pode acontecer a separação de fases deixando a fase com menor massa molar na superfície do filme. Uma vez que o aditivo está ligado à cadeia do polímero através de uma ligação éster, pode estar ocorrendo a hidrólise desta ligação nas condições do experimento e, com isso, o aditivo foi liberado para as alíquotas (Figura 46). Cabe salientar que o fato do valor de absorvância não aumentar em relação ao tempo deve-se ao método utilizado neste experimento. Cada um dos tempos analisados corresponde a uma troca do meio de extração para a mesma amostra. Por exemplo, após a remoção da alíquota de 15 minutos o filme foi retirado do meio de extração e colocado em um outro sistema limpo, incluindo o solvente da extração, para continuar o processo até 30 minutos, onde uma nova alíquota foi removida e assim sucessivamente com as demais alíquotas. Esta metodologia nos permitiu avaliar os intervalos de tempo em que ocorria a lixiviação do aditivo presente nos filmes. Além disso, não foi possível realizar a quantificação do aditivo extraído dos filmes e, portanto, não podemos afirmar se esta extração dos filmes contendo o copolímero PS-MBHE foi maior do que para o aditivo puro. Uma outra possibilidade seria o “desprendimento” de cadeias do macroaditivo próximas à superfície do filme para o meio de extração. Mesmo que sejam cadeias de massa molar considerável, as condições do procedimento de extração, com temperatura próximas à  $T_g$  dos filmes, poderia contribuir para esta migração.



**Figura 46.** Esquema da reação de degradação que acontece com a molécula contendo o benzotriazol no copolímero.

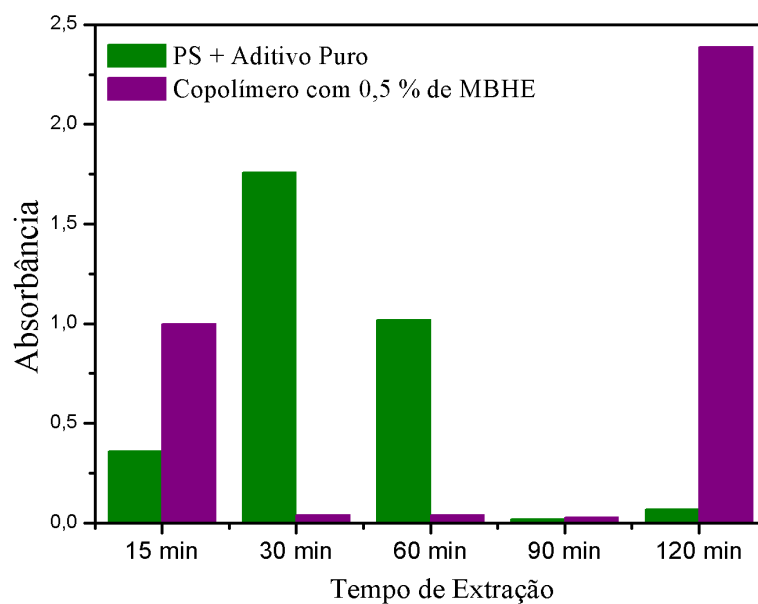
A fim de verificar se o método de preparação do filme poderia interferir na extração do aditivo, foi realizado o teste de migração para o filme de PS comercial misturado ao macroaditivo, obtido pelo método de precipitação após a dissolução dos polímeros. Como

pode ser observado na Figura 45 (em verde), esta amostra apresentou o melhor resultado em relação à extração do aditivo. Ao longo de todo o tempo do ensaio a quantidade de aditivo extraída foi consideravelmente menor quando comparada aos resultados dos outros filmes. A baixa absorvância para esta amostra indica que essa extração ao longo do tempo ainda ocorre, mas em uma quantidade muito mais baixa. Assim o macroaditivo sintetizado se mostra eficiente frente ao teste, resistindo a lixiviação pela água.

### **5.3.1.2 Teste de extração com PS-MBHE de alta massa molar**

Para o PS-MBHE de alta massa molar, foi utilizado o filme de copolímero sintetizado com 0,5 % em mol de MBHE e um filme de poliestireno de alta massa sintetizado e misturado ao Tinuvin P na proporção de 0,5 % (m/m). Na Figura 47 (em verde) observamos o comportamento do filme com aditivo puro, onde a extração do mesmo começa em 15 minutos, seguido de um aumento em 30 e 60 minutos do experimento, e parando de ser extraído após esse tempo. Este resultado indica novamente a facilidade de migração quando a molécula esta pura dispersa dentro da matriz.

Para o filme de copolímero sintetizado com 0,5 % em mol de MBHE observa-se uma expressiva extração em 15 minutos, a qual pode estar associada à hidrólise das moléculas de aditivo que se encontram na superfície do copolímero e assim são facilmente extraídas nos primeiros momentos do experimento. Em 120 minutos se observa um grande aumento da extração do aditivo, a qual também pode ser decorrente da hidrólise dessa molécula, uma vez que ocorre a migração de moléculas de água para o interior da matriz. Apesar deste aumento de extração na alíquota final do experimento, podemos afirmar que a permanência do aditivo no copolímero de alta massa molar foi mais eficiente em comparação com o filme proveniente da mistura de PS + aditivo puro.



**Figura 47.** Decaimento da extração com o tempo de teste para o PS-MBHE de alta massa molar com 0,5 % de MBHE e PS misturado ao Tinuvin P (0,5 %).

### 5.3.1.3 Teste de migração com o PS-Benzox

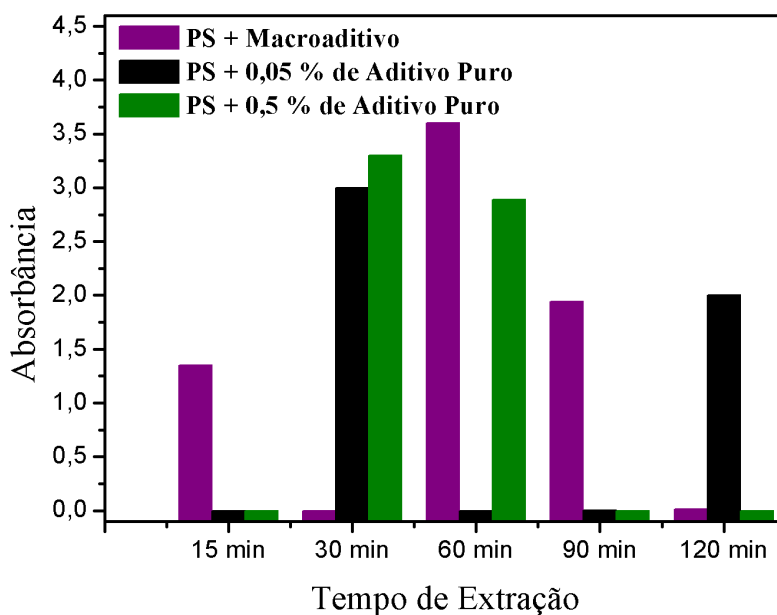
O teste de extração com a molécula de benzoxazol foi realizado utilizando amostras dos filmes de poliestireno comercial misturado ao benzoxazol puro nas proporções de 0,5 e 0,05 % em massa e o filme de poliestireno comercial misturado ao macroaditivo PS-Benzox (10 %). Para esse experimento também foi realizado o teste nas mesmas condições para um filme de poliestireno comercial para ser utilizado como linha de base em função da possibilidade de presença de outros interferentes contidas nesse polímero.

As análises das alíquotas do filme de poliestireno contendo o macroaditivo PS-Benzox apresentaram absorção em diferentes tempos de extração (Figura 48, em roxo). Este resultado, de certo modo, não era esperado, pois realizando uma comparação com a estrutura do macroaditivo PS-MBHE, a qual contém uma ligação éster susceptível à hidrólise em água, esperar-se-ia que a presença de uma ligação amida tornasse o copolímero mais resistente à hidrólise. Contudo, se observa que mesmo após 90 minutos uma quantidade apreciável de aditivo está sendo removida do filme. Outra possibilidade, ainda, é de que pudesse estar ocorrendo a migração de moléculas do macroaditivo localizadas na superfície do filme para a água, assim como para os filmes contendo o macroaditivo PS-MBHE.

Para o filme contendo 0,5% de aditivo misturado fisicamente ao polímero comercial se observa que ocorrem extrações em 30 e 60 minutos de experimento, com absorbâncias



semelhantes, seguido da diminuição desta intensidade nos tempos subsequentes (Figura 48, em verde). Para o filme contendo 0,05% de aditivo, contudo, se observa uma alta extração na alíquota de 30 minutos, seguido do decaimento da absorbância e uma nova ocorrência em 120 minutos. Esta diferença indica que uma menor quantidade de aditivo pode demorar mais a ser extraída por esta estar melhor dispersa na matriz e assim ter maior dificuldade para migrar para sua superfície.



**Figura 48.** Decaimento da extração com o tempo de teste realizado com os filmes de misturas de PS comercial contendo o macroaditivo PS-Benzox (10 %) e o aditivo Benzox puro (0,05 e 0,5 %).

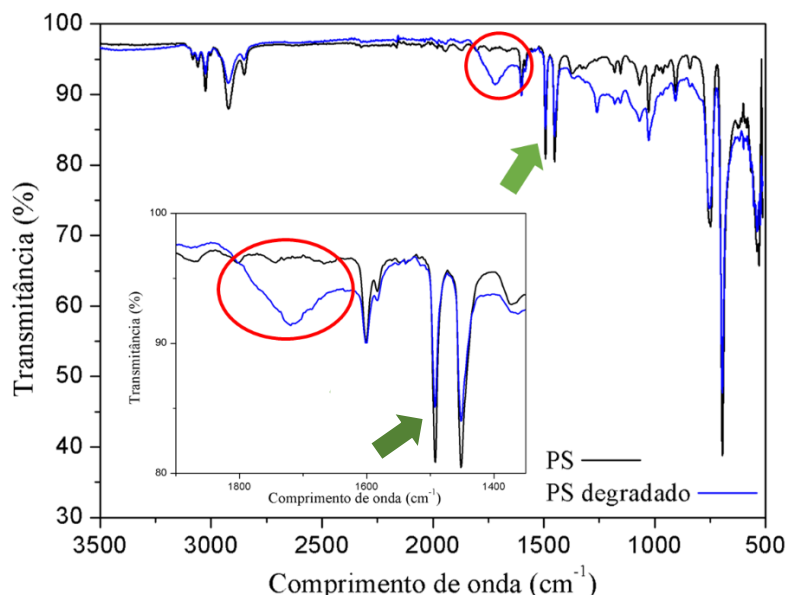
### 5.3.2 Degradação Acelerada

Os produtos dos ensaios de degradação acelerada dos filmes obtidos neste trabalho foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier em Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) ao final de cada ciclo, totalizando aproximadamente 26 meses de degradação. A partir dos espectros de infravermelho foi determinado o índice de carbonila (IC) dessas amostras. Durante a degradação dos compostos, a exposição à luz UV, água, calor e ar pode promover a clivagem de algumas ligações contidas na cadeia de um polímero e gerando outras funcionalidades na molécula. Uma dessas funcionalidades é a carbonila, a qual pode ser facilmente identificada por infravermelho e, assim, pode-se acompanhar o aumento dessa banda ao longo do tempo do experimento.

Para calcular o índice de carbonila, utiliza-se a razão entre a banda de carbonila e uma banda que se mantém inalterada ao longo do tempo de experimento. Na Figura 49, podemos observar um exemplo de espectro de IV do PS comercial antes e após um período de degradação acelerada. O círculo em vermelho destaca a banda de carbonila que surge durante o processo de degradação, aproximadamente entre 1630 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ . A seta em verde corresponde a uma banda que se mantém inalterada, em aproximadamente 1500  $\text{cm}^{-1}$ , a qual se refere a vibração das ligações duplas entre os carbonos dos anéis aromáticos do estireno. Deste modo, é possível calcular o índice de carbonila a partir das intensidades destas duas bandas de acordo com a equação

$$\text{IC} = A_{\text{C=O}}/A_{1500}$$

Os filmes degradados foram gerados por prensa hidráulica com aquecimento e esse processo pode gerar degradação térmica prévia nos polímeros. O primeiro espectro de infravermelho adquirido para todos os filmes de que foram calculados o índice de carbonila, foi da amostra antes da degradação acelerada. Para que assim qualquer degradação prévia pudesse ser subtraída do resultado do experimento.

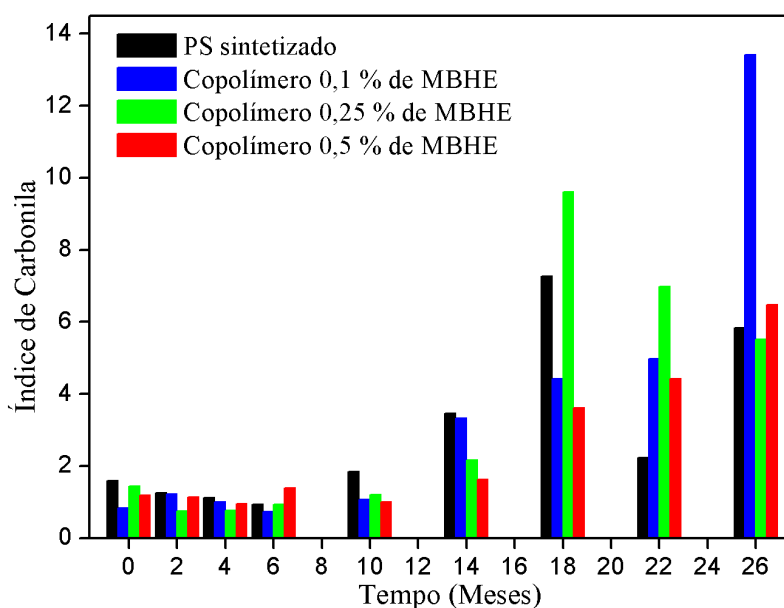


**Figura 49.** Espectro de infravermelho do filme de PS puro utilizado para o cálculo do índice de carbonila. O espectro em preto corresponde ao filme antes da degradação e, em azul, após a degradação acelerada. Em destaque a ampliação da região das bandas utilizadas, onde dentro do círculo vermelho está a banda de carbonila e a banda de referência, indicada pela flecha verde.

### 5.3.2.1 Avaliação da degradação acelerada dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar

Os copolímeros PS-MBHE com alta massa molar e contendo diferentes proporções do aditivo MBHE foram comparados com um PS de alta massa sintetizado em laboratório e também com os filmes deste PS contendo o aditivo Tinuvin P. Como pode ser observado na Figura 50, o copolímero que possui 0,5 % de aditivo na cadeia apresentou o melhor desempenho quando comparado aos outros copolímeros. Para o copolímero contendo 0,25 % de MBHE a fotoestabilidade permanece em índices muito baixos até o 14º mês de degradação simulada, a partir do qual um expressivo aumento dos valores de IC são observados. Para o copolímero contendo 0,1 % de aditivo os valores de índice de carbonila são próximos ao do copolímero contendo 0,5 %, com exceção do 26º mês, em que o índice aumenta bruscamente.

Portanto, fica evidente a partir do gráfico da Figura 50 que um percentual mínimo de cerca de 0,5 % do aditivo incorporado à cadeia do polímero seria o mais indicado para a fotoestabilidade da cadeia de poliestireno.

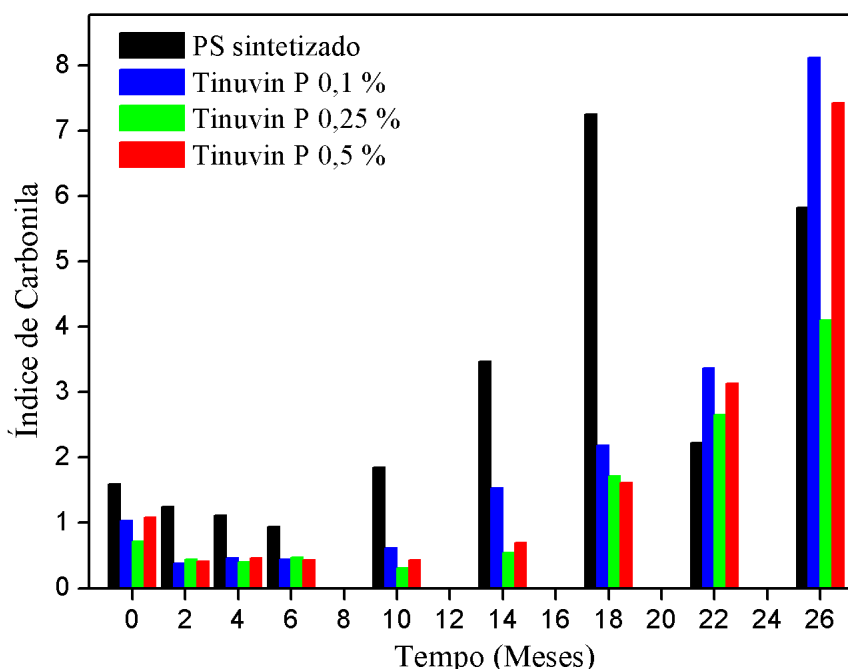


**Figura 50.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS-MBHE em 26 de degradação acelerada.

Os filmes de poliestireno sintetizado contendo o aditivo Tinuvin P misturado fisicamente nas proporções de 0,1; 0,25 e 0,5 % em massa também foram avaliados em

relação a sua fotoestabilidade, cujo gráfico de índice de carbonila está apresentado na Figura 51. Se observa que até o 10º mês de degradação acelerada todos os filmes contendo o aditivo apresentam fotoestabilidade idêntica. Após esse tempo o filme contendo 0,1 % de aditivo começa a aumentar seu valor de IC acima dos demais, assim como foi observado para o copolímero contendo 0,1 % do aditivo (Figura 50). Portanto, a quantidade de 0,1 % deste aditivo em uma matriz de PS não seria recomendada, é muito baixa para manter o material estável por um longo período de tempo.

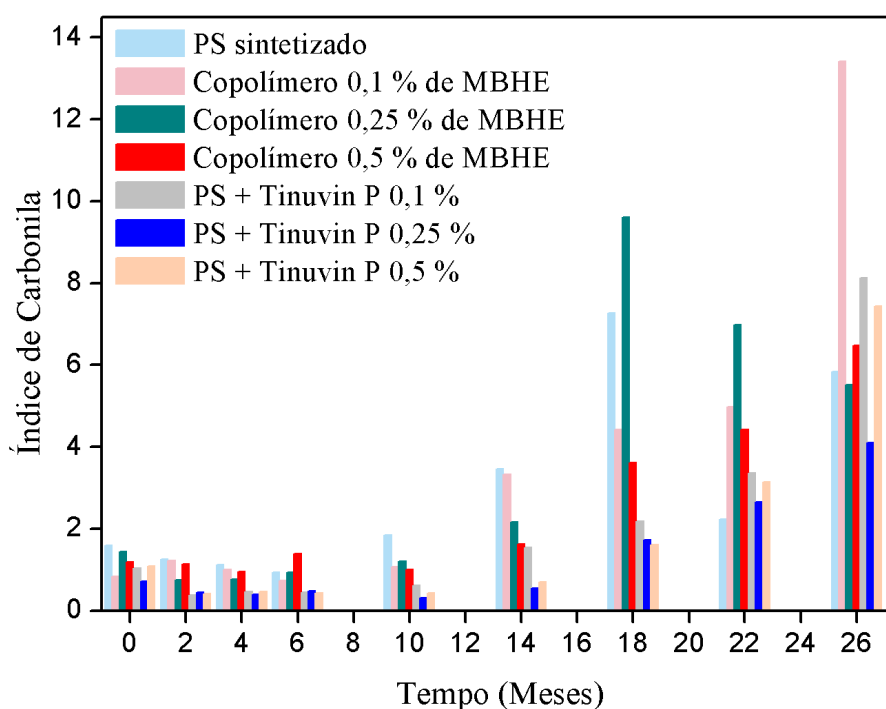
Para os filmes com 0,25 e 0,5 % de aditivo se observa que a degradação do filme de PS é menor até o 14º mês simulado do experimento, mas após este período os valores de IC aproximam-se muito daqueles encontrados para o filme contendo 0,1 % do aditivo. A exceção está no último ponto da análise, onde o filme contendo 0,25 % foi o que teve a menor degradação. Uma vez que não foram realizadas análises estatísticas sobre os valores de degradação destas amostras, não é possível afirmar qual apresentou a maior fotoestabilidade em relação à degradação por UV. Se considerarmos apenas a evolução do índice de carbonila para os filmes, o melhor desempenho foi apresentado pelo filme contendo 0,25 % de Tinuvin P, o que pode indicar que nessa quantidade o aditivo fica melhor distribuído na matriz mantendo o mesmo estável por mais tempo.



**Figura 51.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS de alta massa molar misturado a diferentes proporções de Tinuvin P em 26 meses de degradação acelerada.

Ao realizar uma comparação dos filmes dos copolímeros PS-MBHE de alta massa molar com os filmes de PS sintetizado contendo o Tinuvin P em diferentes quantidades, observa-se que a maior estabilidade foi alcançada quando utilizou-se o aditivo puro adicionado ao polímero em uma quantidade de 0,25 % (Figura 52). Dentre os copolímeros o melhor desempenho foi para aquele contendo 0,5 %.

Ao analisarmos de modo crítico os dados obtidos para este grupo de amostras, podemos concluir que a síntese de um copolímero de poliestireno contendo o aditivo polímerizável derivado do Tinuvin P não apresenta vantagem em relação à adição do aditivo puro em termos de estabilidade do polímero. Uma possível vantagem, entretanto, seria o fato de que ao estar ligado à cadeia do polímero a liberação da molécula do aditivo seria mais dificultada, conforme demonstraram os testes de migração para o copolímero (Figura 47). Assim, esta seria uma vantagem ambiental que os copolímeros poderiam proporcionar em detrimento do uso do aditivo puro.

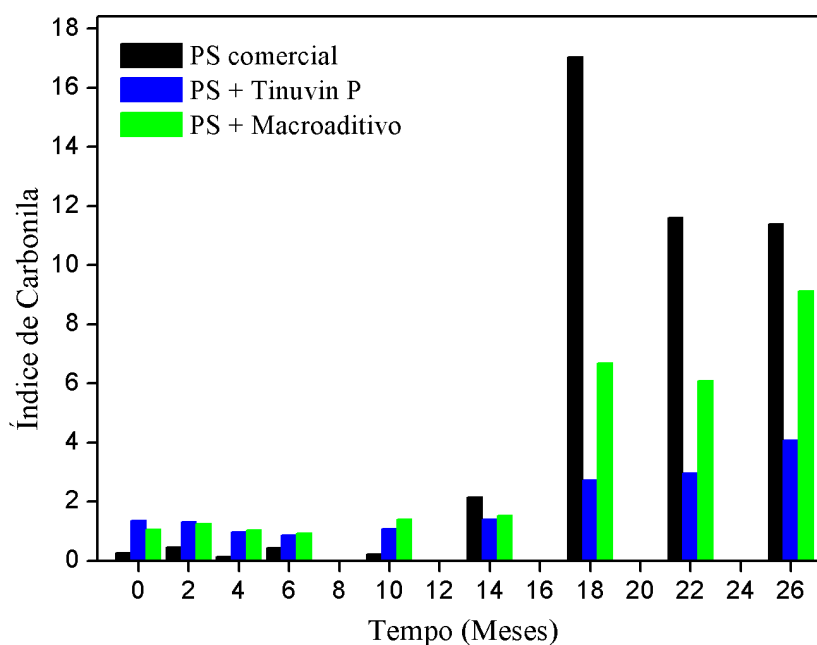


**Figura 52.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar em comparação com os filmes de PS misturado ao Tinuvin P em 26 meses de degradação.

### 5.3.2.2 Degradação acelerada dos filmes contendo o macroaditivo PS-MBHE

Para as amostras de filmes preparadas a partir do poliestireno comercial (Figura 53) até o 14º mês de degradação acelerada os valores de índice de carbonila para todos os filmes se mantiveram aproximadamente idênticos e constantes. Após esse tempo a amostra de PS comercial apresentou um elevado aumento no valor de IC, indicando uma severa degradação do poliestireno.

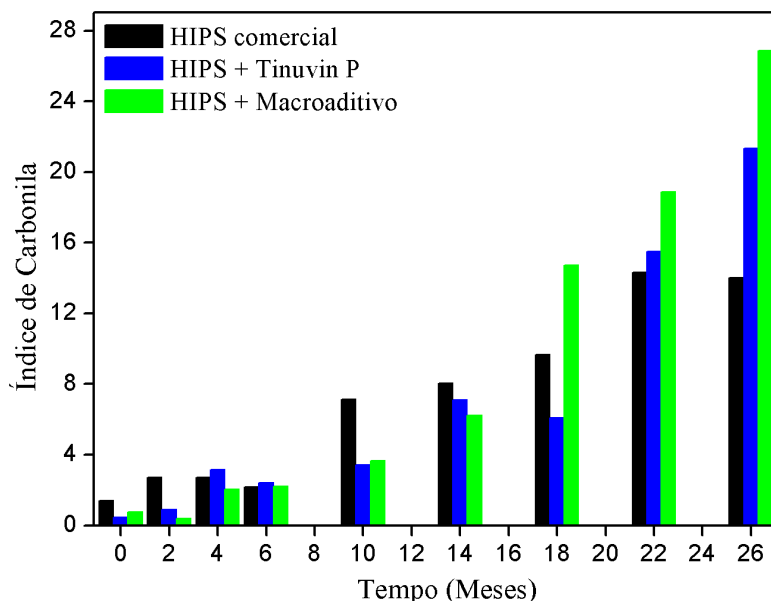
Quando se compara a amostra de PS comercial com o filme contendo o Tinuvin P, nota-se que esta amostra exibe os valores de IC mais baixos, indicando que o Tinuvin P é um ótimo fotoestabilizante contra a degradação do PS promovida pelo ultravioleta. Contudo, ao comparar o filme contendo o aditivo puro com aquele onde se adicionou o macroaditivo PS-MBHE, se observa que o macroaditivo não foi tão efetivo quanto o aditivo puro. Uma das possibilidades para este comportamento seria de que em razão do menor tamanho de cadeia do macroaditivo, este pode estar sendo degradado mais rapidamente e acelerando também a degradação das cadeias do PS comercial. Mesmo com uma maior degradação comparada ao filme com Tinuvin P, a adição do macroaditivo aumentou a sua estabilidade diante da radiação UV.



**Figura 53.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS comercial, e suas misturas com o aditivo Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.

Ao analisar os índices de carbonila apresentados para o poliestireno (Figura 53) o leitor tem a sensação de que os dados apresentados parecem ser inconsistentes, pois estes valores aumentam e diminuem com o passar do tempo. Contudo, é preciso ressaltar que durante o procedimento experimental ocorrem ciclos em que há vapor d'água presente. Uma vez que a degradação da amostra se inicia pela sua superfície, parte do material é removido, fazendo com que ocorra uma diminuição do IC. Além disso, o polímero ABS é bastante mais suscetível à degradação pela luz, o que pode resultar em diferentes índices de carbonila ao longo do experimento.

Com o polímero HIPS, a degradação apresenta valores de índices de carbonila que aumentam gradualmente com o decorrer do experimento em todos os filmes (**Error! Reference source not found.**). Entretanto, os valores de IC foram consideravelmente maiores daqueles observados para os filmes dos outros polímeros comerciais, indicando que os aditivos utilizados não são tão efetivos para a proteção do HIPS contra a radiação UV, devido à presença do polibutadieno.



**Figura 54.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de HIPS comercial e suas misturas com o aditivo Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.

Podemos observar que os valores de IC para o filme de polímero puro aumentam gradualmente até praticamente o final do experimento. Já para os filmes contendo o aditivo Tinuvin P puro os valores de IC se mantêm abaixo dos valores do HIPS comercial até 18 meses de degradação, aumentando bruscamente após esse tempo. Esse comportamento pode

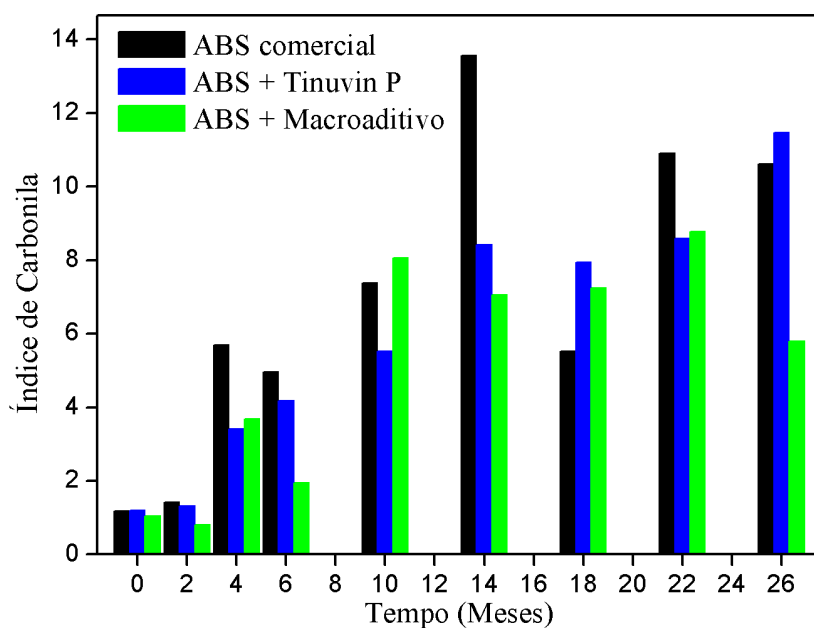
indicar uma alta lixiviação do aditivo após os 18 meses, assim esse aditivo é efetivo para essa matriz em curtos períodos de tempo.

Para os filmes de HIPS contendo o macroaditivo PS-MBHE de baixa massa molar a extensão da degradação mantém-se abaixo do HIPS puro e muito próxima àquela observada para o filme HIPS + aditivo até 14 meses de degradação. A partir deste tempo se observa uma alta elevação dos índices de carbonila nos meses subsequentes, inclusive sendo maiores do que aqueles determinados para os filmes contendo o Tinuvin P. A resina polimérica HIPS é bastante suscetível à degradação por UV em razão da presença das ligações duplas da porção de polibutadieno, as quais geram hidroperóxidos. Contudo, não foi possível determinar a razão pela qual a degradação foi mais expressiva nos filmes contendo os aditivos, principalmente o macroaditivo PS-MBHE. Uma possibilidade seria a de que em razão do menor tamanho de cadeia do macroaditivo, este pode estar sendo degradado mais rapidamente, acelerando a decomposição do HIPS. Contudo, podemos afirmar apenas que o Tinuvin P, independentemente de estar ligado ou não à cadeia de um polímero, não é um bom fotoestabilizante para o HIPS.

De acordo com os resultados apresentados pelo gráfico da Figura 55, podemos inferir que os filmes de ABS comercial possuem a maior tendência à degradação pela ação da radiação UV, pois não contém aditivos que previnam este processo. Para a amostra contendo o aditivo Tinuvin P se observa que esta degradação ocorre de forma um pouco mais branda, porém com um aumento quase constante ao longo do experimento. Este aumento está relacionado ao fato de que a molécula de aditivo pode estar sendo constantemente lixiviada do filme, diminuindo a proteção contra a decomposição. Esse perfil pode indicar que o aditivo é efetivo para a matriz, mas não em longos períodos de tempo.

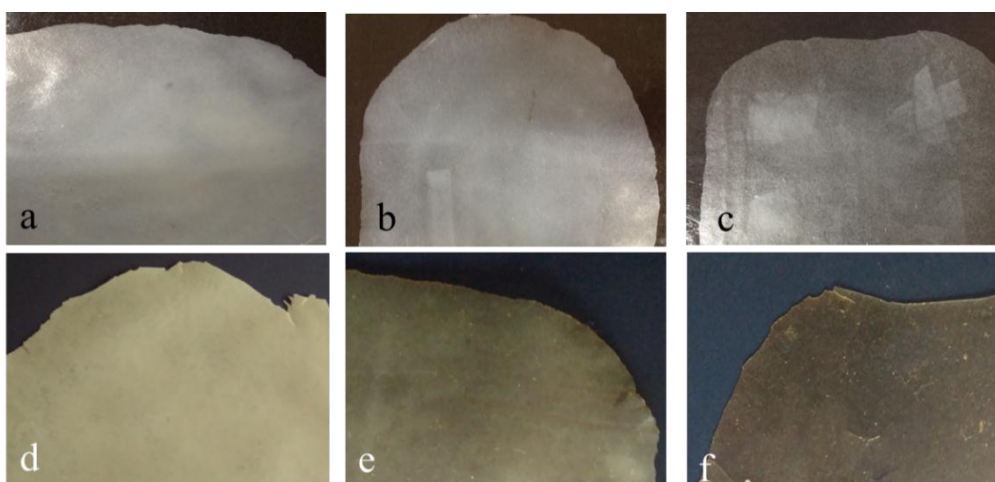
Para a mistura de ABS com o macroaditivo (em verde) o perfil de valores de IC se mantém, em sua maioria, abaixo daqueles encontrados para o ABS comercial. Além disso, se observa que o IC possui um valor maior do que a amostra contendo o aditivo puro no 10<sup>o</sup> mês, mas este permanece praticamente constante até o final do experimento. Se for levado em consideração o fato de que para a amostra contendo o aditivo puro o aumento no valor de IC é constante, o filme contendo o macroaditivo PS-MBHE de baixa massa molar pode ser mais eficiente em relação à proteção contra a radiação UV a longo prazo. Apesar das considerações apresentadas, não podemos afirmar que esta tendência é significativa, pois não foi realizada análise estatística dos resultados obtidos.





**Figura 55.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de ABS comercial e suas misturas com o aditivo puro Tinuvin P e o macroaditivo PS-MBHE em 26 meses de degradação acelerada.

A degradação das amostras de polímeros comerciais pode também ser evidenciada pela aparência dos filmes nos quais ocorre um intenso amarelamento após o processo como pode ser observado na Figura 56.

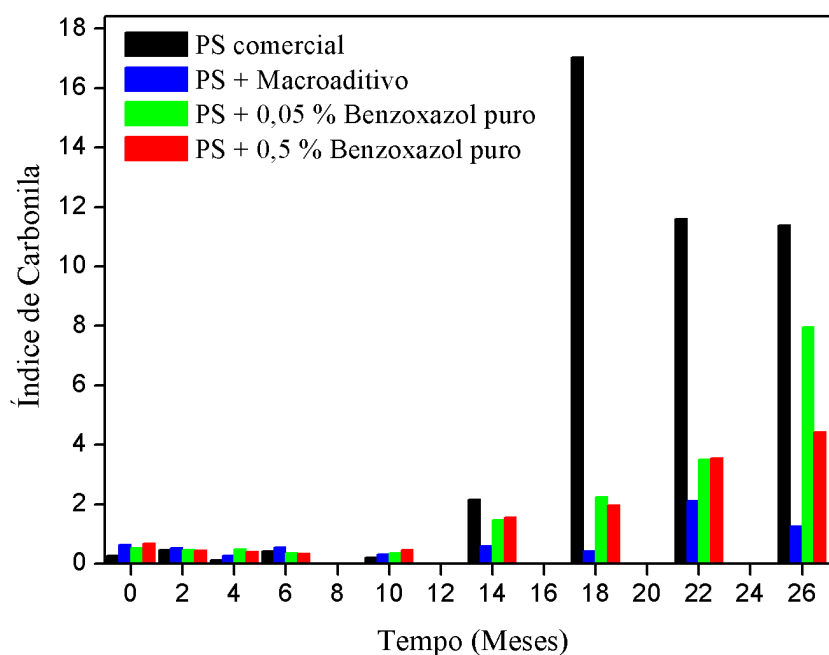


**Figura 56.** Fotos dos filmes antes (a, b, c) e após (d, e, f) a degradação acelerada por UV. Em **a** e **d** são apresentados os filmes de ABS comercial, em **b** e **e** os filmes de HIPS comercial e em **c** e **f** os filmes de PS comercial.

### 5.3.2.3 Avaliação da degradação acelerada dos filmes contendo PS-Benzox

A capacidade da molécula contendo o núcleo benzoxazol em atuar como um aditivo fotoestabilizante em filmes de PS comercial também foi investigada. Neste estudo, filmes contendo esta molécula em duas proporções diferentes, além do macroaditivo PS-Benzox foram submetidos ao processo de degradação acelerada mediante a uma fonte de radiação UV. Os dados obtidos a partir deste ensaio estão mostrados no gráfico do índice de carbonila da **Error! Reference source not found.**

A molécula contendo o núcleo benzoxazol apresentou um bom desempenho frente a degradação acelerada, tanto para a blenda PS + aditivo puro quanto para o filme contendo o macroaditivo PS-Benzox. Em uma observação geral do gráfico da **Error! Reference source not found.** se observa que ambos os filmes contendo esta molécula apresentaram valores de índice de carbonila bem abaixo daqueles obtidos para o PS comercial sem os aditivos.



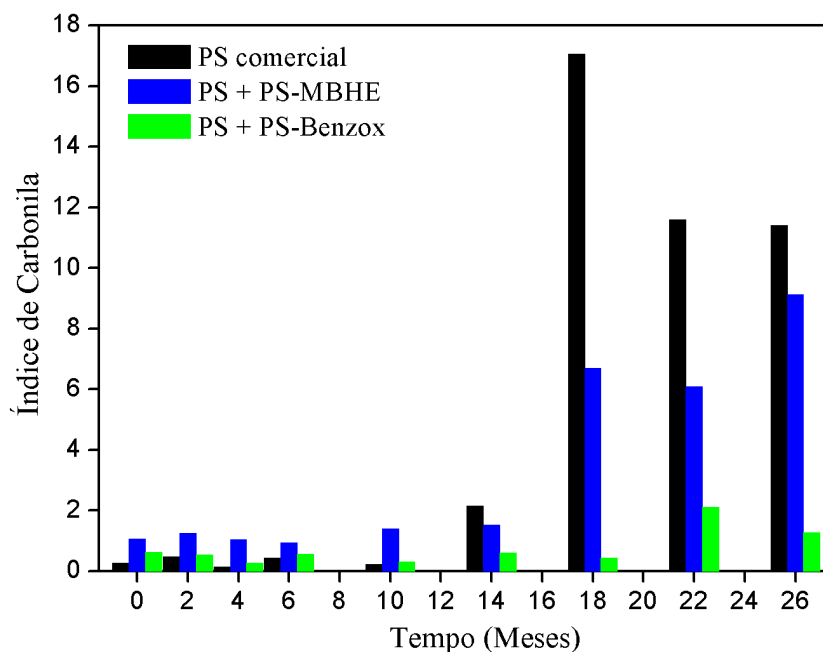
**Figura 57.** Gráfico de índice de carbonila dos filmes de PS com benzoxazol em 26 meses de degradação acelerada.

Os filmes contendo a molécula com núcleo benzoxazol não polimerizável apresentaram um comportamento semelhante até os 22 meses de degradação. Apenas ao final do experimento, no 26º mês, o filme com 0,05 % de aditivo apresentou IC ligeiramente superior ao filme contendo 0,5 %. Apesar deste aumento ao final do ensaio, é importante

ressaltar que com uma quantidade 10 vezes menor desta molécula foi possível obter uma excelente fotoestabilidade para o poliestireno comercial.

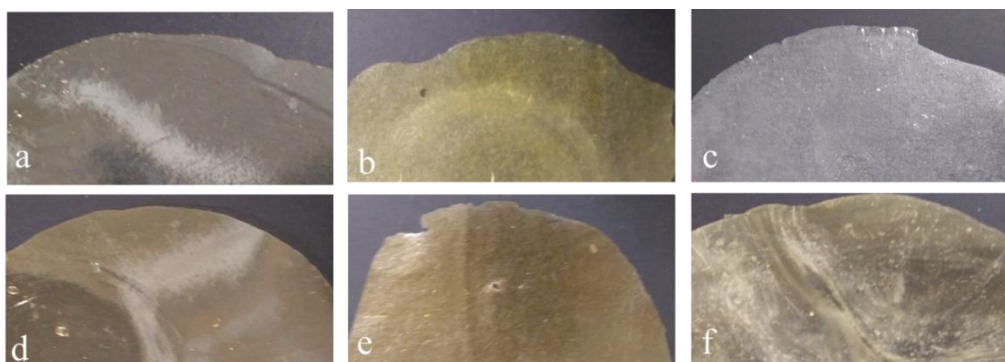
Para o filme contendo o macroaditivo, por sua vez, os resultados obtidos foram ainda mais animadores. Os valores de IC apresentados foram ainda mais baixos quando comparado ao aditivo puro. Esse resultado pode ser um indício de que essa molécula é mais efetiva que o Tinuvin P e seu derivado macroaditivo para a matriz de poliestireno, podendo ser mais efetiva em absorver a radiação, impedindo a formação de radicais. Esse melhor resultado pode estar relacionado ao fato do núcleo benzoxazol ter uma ótima estabilidade térmica e fotofísica e assim conseguir manter a estabilização da matriz por maior tempo.<sup>51,52</sup>

Comparando-se o desempenho dos filmes de PS comercial, e suas blendas com os macroaditivos PS-MBHE e PS-Benzox (Figura 58) observa-se que o filme contendo o PS-Benzox apresenta um melhor desempenho durante todo o processo de degradação. Enquanto o filme contendo PS-MBHE chega a apresentar um IC de 10, o filme com PS-Benzox não alcança o IC de 4. Assim, a molécula apresentada como um possível novo aditivo anti-UV se mostra melhor frente a matriz de PS comercial que a molécula de benzotriazol já utilizada comercialmente.



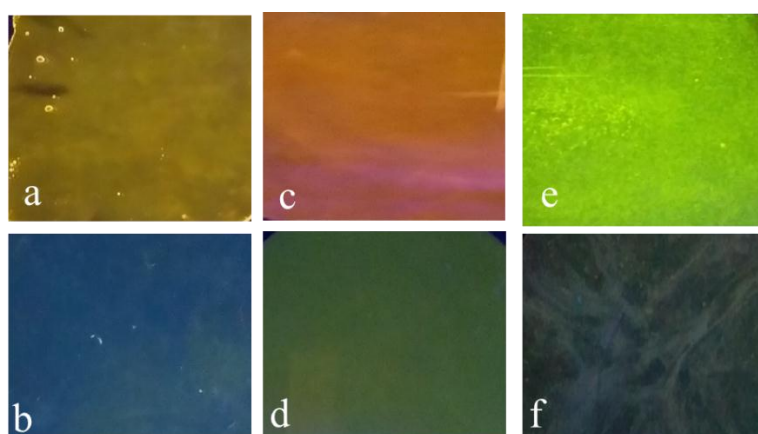
**Figura 58.** Comparativo entre os perfis de degradação do aditivo benzoxazol (esquerda, em azul) e benzotriazol (direita, em verde).

Pela Figura 59 pode-se observar o intenso amarelamento dos filmes após a degradação. Esse efeito é visualmente mais intenso no filme de PS comercial contendo PS-Benzox, porque o macroaditivo não muda a cor do filme, enquanto o aditivo puro deixa o polímero com coloração amarela.



**Figura 59.** Fotos dos filmes de PS comercial misturado ao benzoxazol puro e ao macroaditivo PS-Benzox antes (a, b, c) e após (d, e, f) a degradação acelerada por UV. Nas fotos a e d, b e e são apresentados os filmes de PS comercial misturados fisicamente ao benzoxazol puro na proporção de 0,05 e 0,5 %, respectivamente. Nas fotos em c e f é apresentado o filme de PS comercial misturado ao macroaditivo PS-Benzox.

Ao observar as fotos dos filmes de PS comercial contendo os aditivos com núcleo benzoxazol sendo irradiadas por lâmpada UV (Figura 60), podemos perceber que grande parte da fluorescência das amostras se perde após a degradação, mas ainda assim a molécula é efetiva como fotoestabilizante.



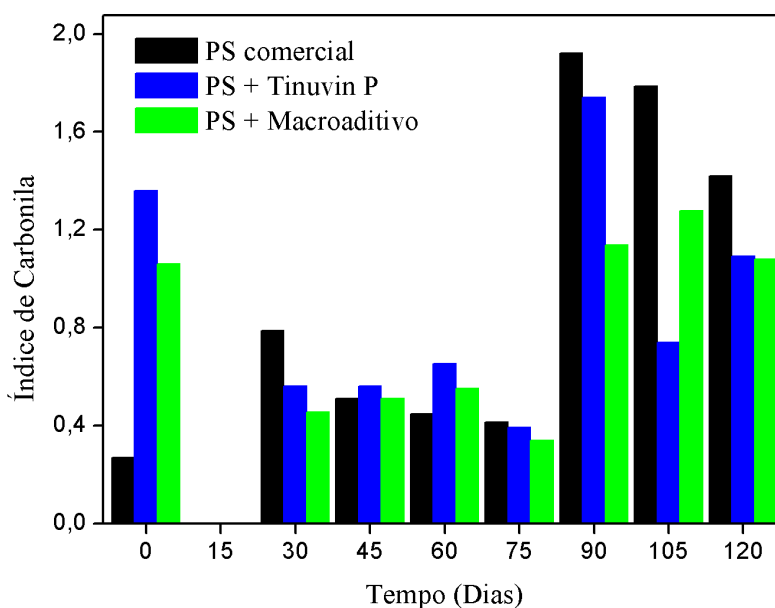
**Figura 60.** Fotos dos filmes, em câmara de UV, de PS comercial misturado ao benzoxazol puro antes (a e c) e após (b e d) a degradação acelerada e o filme de PS comercial misturado ao macroaditivo PS-Benzox antes (e) e após (f) a degradação.

### 5.3.3 Degradação ao sol dos filmes contendo o macroaditivo PS-MBHE

As mesmas amostras de polímeros comerciais utilizadas para o experimento de degradação acelerada, foram também submetidas à degradação ao sol. Os filmes contendo os polímeros comerciais PS, HIPS e ABS foram degradados por 120 dias.

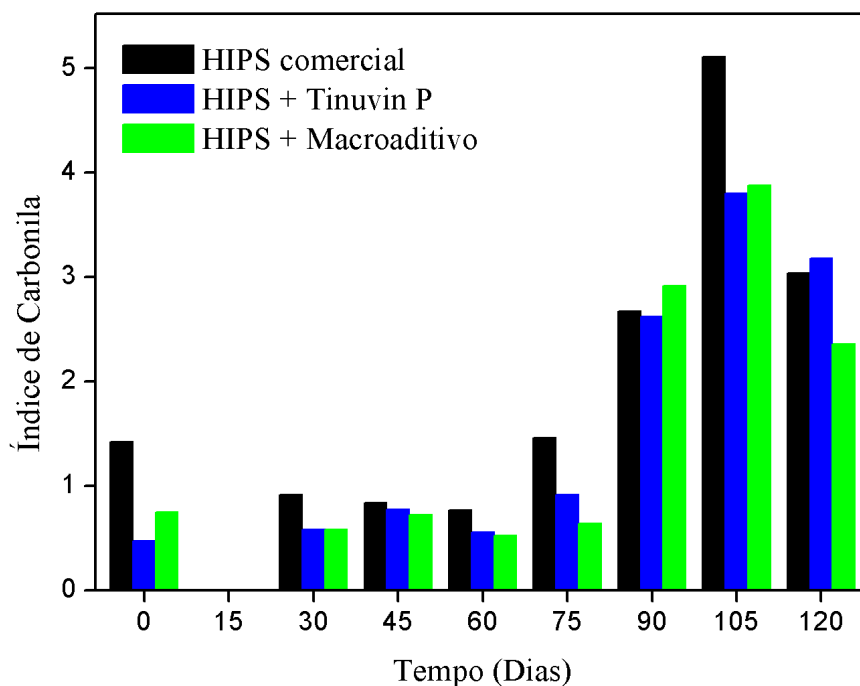
Como as amostras que ficam expostas ao sol para degradação ficam também expostas a chuvas e poluição, aparecem outras bandas no infravermelho conforme acontece a degradação, não somente a de carbonila. Essas bandas não são de fácil definição, pois não há como saber que tipo de composto está dando origem as mesmas. Portanto, as bandas utilizadas para o cálculo do índice de carbonila para cada amostra, e em cada tempo, foram as mesmas utilizadas anteriormente.

Para as amostras de poliestireno comercial o gráfico de índice de carbonila mostrado na Figura 61 não apresenta diferenças expressivas ao longo do experimento. Até 75 dias de degradação não foram observadas mudanças nos valores de IC das amostras. A partir desse tempo o valor de IC começa a aumentar consideravelmente para todas as amostras, de modo quase proporcional. O perfil de IC do filme contendo o macroaditivo PS-MBHE de baixa massa molar sugere uma maior fotoestabilidade entre 90 e 120 dias de degradação. Porém, a ausência de uma análise estatística impede concluir que este macroaditivo foi mais eficiente para a estabilidade deste filme.



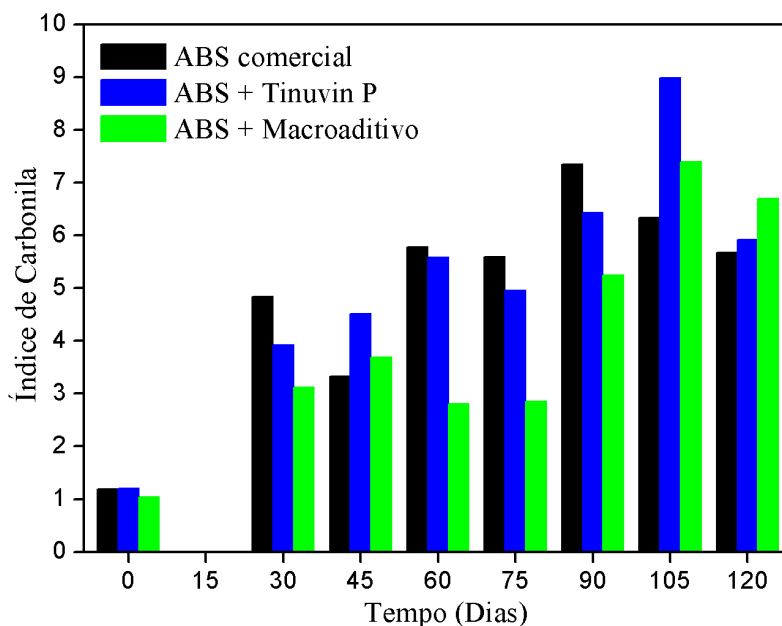
**Figura 61.** Gráfico do índice de carbonila das amostras de PS comercial degradadas ao sol por 120 horas.

Para as amostras de HIPS (Figura 62), a degradação apresentou um perfil crescente, assim como na degradação acelerada. Podemos observar que até 75 dias os valores de IC ficam aproximados. A amostra de polímero puro começa a aumentar seu valor de IC em 75 dias de degradação, enquanto as amostras aditivadas aumentam esse valor em 90 dias e mantém valores próximos em todo o experimento. Esse perfil mostra que tanto o Tinuvin P quanto o macroaditivo não apresentam um efeito expressivo na estabilidade dos filmes preparados com a resina HIPS.



**Figura 62.** Gráfico do índice de carbonila das amostras de HIPS degradadas ao sol por 120 dias.

Na Figura 63 observamos que para o ABS comercial puro o perfil de degradação se mantém praticamente constante a partir de 30 dias, havendo variações dos valores de IC em razão da possível remoção das camadas superiores do filme. Esta mesma tendência também é observada para a amostra contendo o Tinuvin P. Para o filme onde foi adicionado o macroaditivo, se observa que há uma menor tendência de degradação da amostra até 75 dias, indicando uma maior estabilidade do filme. Contudo, após este período os valores de IC aumentam ao mesmo nível dos outros filmes.



**Figura 63.** Gráfico do índice de carbonila das amostras de ABS degradadas ao sol por 120 dias.

### 5.3.4 Ensaios mecânicos de tensão *versus* deformação com os filmes

#### 5.3.4.1 Filmes compostos de PS-MBHE de alta massa molar

Os ensaios mecânicos de tensão *versus* deformação das amostras preparados a partir dos PS-MBHE de alta massa molar e PS puro sintetizado foram realizados em máquina de ensaios universal (EMIC). Os ensaios procederam em corpos de prova retangulares e foram realizados em modo de flexão. A partir dos gráficos obtidos, foram extraídos os valores de tensão na ruptura, deformação máxima, e o valor de módulo de Young a partir da inclinação das curvas. Os ensaios foram realizados em triplicatas, antes e após a degradação acelerada dos filmes.

Para os copolímeros PS-MBHE de alta massa molar os resultados obtidos de tensão máxima na ruptura, deformação máxima e módulo de Young são apresentados na Tabela XIII.

Para os copolímeros de PS-MBHE foram observados valores semelhantes de tensão máxima na ruptura, deformação máxima e módulo de Young antes a degradação acelerada por UV. Assim mesmo a cadeia contendo um comonômero, o mesmo não afeta o comportamento mecânico do poliestireno, não sendo então, um limitante para a aplicação.

**Tabela XIII.** Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de PS-MBHE de alta massa molar antes e após a degradação acelerada.

Amostra	Antes da degradação			Após a degradação (26 meses)		
	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)
<b>PS puro</b>	26,7 ± 3,3	1,3 ± 0,1	20,2 ± 0,9	2,9 ± 0,2	3,8 ± 0,5	17,2 ± 7,0
<b>0,1 % MBHE</b>	22,6 ± 3,1	1,2 ± 0,1	19,7 ± 1,6	2,9 ± 0,02	4,0 ± 0,3	16,6 ± 6,9
<b>0,25 % MBHE</b>	27,0 ± 5,5	1,0 ± 0,04	25,5 ± 0,1	3,3 ± 0,2	5,0 ± 0,8	16,4 ± 5,4
<b>0,5 % MBHE</b>	21,8 ± 2,3	1,0 ± 0,2	21,5 ± 1,0	3,1 ± 0,2	4,9 ± 0,8	19,5 ± 2,6

<sup>a</sup> Tensão de ruptura.

<sup>b</sup> Deformação máxima.

<sup>c</sup> Módulo de Young.

Os valores de tensão na ruptura das amostras apresentam diminuição do valor, o que indica que as amostras se tornam mais quebradiças, rompendo-se mais facilmente.

Observa-se um aumento dos valores de deformação máxima após a degradação acelerada, indicando que as amostras se tornam menos rígidas após a degradação. Esse efeito pode ocorrer pela quebra das cadeias poliméricas que ocorrem durante a degradação, assim as interações intermoleculares diminuem e a amostra se torna mais maleável. Os valores de módulo de Young corroboram esse resultado, diminuindo após a degradação acelerada. Os gráficos para comparação das curvas de antes e após a degradação para esses copolímeros estão apresentados no apêndice desse trabalho (Figura 67, página 94).

Os ensaios mecânicos de tensão *versus* deformação das amostras preparadas a partir do PS sintetizado em alta massa foram realizados em máquina de ensaios universal (EMIC). Os ensaios procederam também em corpos de prova na forma de barras retangulares de PS puro misturado fisicamente a diferentes proporções de Tinuvin P (m/m), na forma de flexão. A partir dos gráficos obtidos, foram extraídos os valores de tensão de ruptura, deformação máxima, e o valor de módulo de Young a partir da inclinação das curvas. Os ensaios foram realizados em triplicatas, antes e após a degradação acelerada dos filmes e os resultados estão



mostrados na Tabela XIV. Para as amostras de PS puro sintetizado em alta massa molar os valores apresentados de tensão, deformação máxima e módulo de Young antes da degradação são próximos, o que indica que o Tinuvin P não afeta o comportamento mecânico desse polímero.

Comparando-se antes e após a degradação os valores de tensão máxima se mantêm próximos para as amostras contendo o aditivo, indicando que em qualquer quantidade o o composto é capaz de manter a matriz mais estável. As diferenças nos valores da amostra de PS puro já foram explicadas juntamente aos copolímeros de alta massa molar. Para os valores de deformação máxima observamos o mesmo comportamento, em que os valores se mantêm estáveis após a degradação acelerada. Os valores de módulo de Young, no entanto, para as amostras com 0,25 e 0,5 % de MBHE apresentam aumento após a degradação, indicando maior rigidez para esses corpos de prova. Já a amostra contendo menos Tinuvin P (0,1 %) apresenta valores de módulo de Young bastante constante após a degradação. Os gráficos dos ensaios mecânicos dessas amostras se encontram no anexo desse trabalho (Figura 68, página 95)

**Tabela XIV.** Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras do PS misturado ao Tinuvin P antes e após a degradação acelerada por UV.

Amostra	Antes da degradação			Após a degradação (26 meses)		
	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)
<b>PS puro</b>	26,7 ± 3,3	1,6 ± 0,2	20,2 ± 0,9	13,6 ± 7,4	5,3 ± 1,4	44,1 ± 24,8
<b>Tinuvin P (0,1 %)</b>	3,0 ± 0,2	4,5 ± 0,9	19,3 ± 5,0	2,8 ± 0,4	4,3 ± 0,5	19,9 ± 9,3
<b>Tinuvin P (0,25 %)</b>	3,0 ± 0,2	4,1 ± 0,3	22,1 ± 7,0	2,1 ± 0,3	3,8 ± 0,1	25,9 ± 13,9
<b>Tinuvin P (0,5 %)</b>	3,0 ± 0,1	4,1 ± 0,9	23,0 ± 15,3	2,9 ± 0,2	4,0 ± 0,5	27,9 ± 24,8

<sup>a</sup> Tensão de ruptura.

<sup>b</sup> Deformação máxima.

<sup>c</sup> Módulo de Young.

### 5.3.4.2 Filmes dos polímeros comerciais contendo o macroaditivo PS-MBHE

Os ensaios mecânicos de tensão *versus* deformação dos filmes preparados a partir dos polímeros PS, HIPS e ABS comerciais foram realizados em máquina de ensaios universal (EMIC). Os ensaios procederam em filmes contendo tanto o aditivo puro (Tinuvin P), quanto o macroaditivo PS-MBHE. A partir dos gráficos obtidos, foram extraídos os valores de tensão de ruptura, deformação máxima, e o valor de módulo de Young a partir da inclinação das curvas.

Na Tabela XV são apresentados os resultados obtidos para as amostras de poliestireno comercial.

Para os filmes de PS comercial antes da degradação pode ser observado que o fator que mais se modifica com a inserção dos aditivos é o módulo de Young. Os valores apresentados indicam que a presença desses compostos diminui a rigidez da matriz agindo como plastificante.

**Tabela XV.** Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de PS comercial antes e após a a degradação.

Amostra	Antes da degradação			Após a degradação (26 meses)		
	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)
<b>PS puro</b>	13,5 ± 1,9	2,3 ± 0,6	6,2 ± 0,7	3,1 ± 0,5	2,9 ± 2,7	80,7 ± 7,1
<b>Tinuvin P</b> <b>(0,5 %)</b>	12,9 ± 3,1	2,6 ± 0,9	5,0 ± 1,4	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,4	72,3 ± 15,6
<b>PS-MBHE</b> <b>(10 %)</b>	13,9 ± 3,9	2,4 ± 0,8	4,8 ± 1,9	3,2 ± 0,2	2,5 ± 1,4	88,7 ± 48,8

<sup>a</sup> Tensão de ruptura.

<sup>b</sup> Deformação máxima.

<sup>c</sup> Módulo de Young.

Já os valores de tensão na ruptura e deformação máxima ficam próximos para todos os filmes essas características não são afetadas pela inserção dos aditivos seja na forma pura ou na forma de macroaditivo.

Após a degradação o valor de módulo de Young aumenta consideravelmente, indicando aumento da rigidez dos filmes. A tensão na ruptura diminui também consideravelmente, corroborando a ideia do aumento de rigidez a fragilidade dessas amostras após o processo de degradação. Esse resultado já era esperado visto que o processo de degradação acelerada enfraquece o polímero. Os valores de deformação máxima após a degradação continuam próximos àqueles antes da degradação da amostra. Os gráficos de tensão  $\times$  deformação para os filmes de PS antes e após a exposição à radiação UV encontram-se na seção anexo deste trabalho (Figura 69, página 96).

Os resultados encontrados para o polímero HIPS são expostos na Tabela XVI.

**Tabela XVI.** Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de HIPS antes e após a degradação acelerada por UV.

Amostra	Antes da degradação			Após a degradação (26 meses)		
	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)
<b>HIPS puro</b>	14,1 $\pm$ 0,2	30,8 $\pm$ 5,3	5,5 $\pm$ 0,9	3,4 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 1,1	45,2 $\pm$ 22,5
<b>Tinuvin P (0,5 %)</b>	12,5 $\pm$ 0,9	31,3 $\pm$ 4,5	4,3 $\pm$ 0,9	3,2 $\pm$ 0,6	2,5 $\pm$ 0,8	34,3 $\pm$ 17,6
<b>PS-MBHE (10 %)</b>	13,0 $\pm$ 1,2	22,5 $\pm$ 6,3	5,2 $\pm$ 0,7	3,5 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,2	127,4 $\pm$ 72,0

<sup>a</sup> Tensão de ruptura.

<sup>b</sup> Deformação máxima.

<sup>c</sup> Módulo de Young.

Observa-se que antes da degradação os valores de módulo de Young, tensão na ruptura e deformação máxima das amostras contendo o Tinuvin P e o macroaditivo ficam próximos aos valores para o HIPS puro. Ou seja, a adição dos aditivos não modificou as propriedades mecânicas desse polímero.

Após a degradação pode ser observado que os valores de deformação máxima dos filmes diminui em aproximadamente 10 vezes. Esse resultado representa uma grande diminuição da plasticidade da matriz após a degradação acelerada, ou seja, material torna-se mais rígido. Este aumento de rigidez pode também ser evidenciado pelos valores da tensão na

ruptura e do módulo de Young. No primeiro caso ocorre uma diminuição dos valores, ou seja, a tensão necessária para romper o material é menor, enquanto que no segundo ocorre um aumento do módulo, indicando aumento de rigidez do material e, conseqüentemente, aumento da fragilidade do filme. Os gráficos obtidos a partir dos ensaios mecânicos das amostras de HIPS tanto antes quanto após a degradação são apresentados no anexo desse trabalho (Figura 70, página 97).

Para as amostras de ABS os resultados obtidos pelos ensaios mecânicos são apresentados na Tabela XVII.

Os resultados obtidos para os filmes antes do processo de degradação mostram que o valor que mais se modifica com a inserção dos aditivos na matriz é o módulo de Young, onde pode-se perceber que há uma diminuição no valor quando o ABS é misturado ao PS-MBHE. Apesar de não apresentar efeito plastificante pelas análises de DSC, pode-se perceber esse efeito no comportamento mecânico.

As análises de tensão  $\times$  deformação para os filmes de ABS após a degradação mostram valores consideravelmente estáveis na tensão máxima de ruptura dos filmes, indicando que a presença dos aditivos não interferiu nesta propriedade. Em relação à deformação máxima, se observa que os valores são ligeiramente inferiores quando comparados com os filmes antes da degradação. Porém, como estão próximos aos desvios-padrão encontrados, podemos inferir que também não houve mudança nesta propriedade. A alteração mais perceptível foi em relação ao valor do módulo de Young, principalmente para os filmes contendo os aditivos. O aumento destes valores em relação aos filmes antes da degradação indicam que estes filmes tornaram-se mais rígidos e quebradiços. Ou seja, independente se a amostra continha o aditivo Tinuvin P ou o copolímero PS-MBHE, estes não foram eficientes em manter as propriedades mecânicas dos materiais ao final do processo.

Os gráficos de tensão  $\times$  deformação para os filmes de ABS antes e após a exposição à radiação UV encontram-se na seção anexo deste trabalho (Figura 71, página 98).

**Tabela XVII.** Valores de tensão de ruptura, deformação máxima e módulo de Young para as amostras de ABS antes e após a degradação acelerada por UV.

Amostra	Antes da degradação			Após a degradação (26 meses)		
	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)	$\sigma_{\text{máx}}^a$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}^b$ (%)	$Y^c$ (MPa)
<b>ABS puro</b>	4,0 ± 0,4	2,8 ± 0,4	19,8 ± 6,7	4,0 ± 0,2	1,5 ± 0,7	40,9 ± 29,5
<b>Tinuvin P (0,5 %)</b>	4,3 ± 0,1	2,6 ± 0,7	18,8 ± 6,12	3,8 ± 0,2	1,2 ± 0,4	41,5 ± 11,6
<b>Macroaditivo (10 %)</b>	3,6 ± 0,5	1,9 ± 0,5	11,4 ± 5,6	3,5 ± 0,3	1,3 ± 0,5	49,6 ± 14,5

<sup>a</sup> Tensão de ruptura.

<sup>b</sup> Deformação máxima.

<sup>c</sup> Módulo de Young.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados copolímeros de poliestireno contendo aditivos fotoestabilizantes. O copolímero contendo o aditivo com núcleo benzotriazol (PS-MBHE) foi sintetizado tanto com baixas massas molares, para serem usados como macroaditivos em polímeros comerciais, quanto em alta massas molares, para serem utilizados diretamente como produto final. O copolímero contendo o núcleo benzoxazol (PS-Benzox) foi sintetizado em baixa massa molar para ser utilizado também como macroaditivo. As análises de RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}$  e de SEC mostraram a formação dos copolímeros.

A mistura do macroaditivo PS-MBHE em polímeros comerciais apresentou pequenas variações nas propriedades térmicas do PS e HIPS, enquanto que para o ABS não foi observado esse efeito. O macroaditivo PS-Benzox não alterou as propriedades térmicas do poliestireno comercial. Assim, ambos os copolímeros podem ser usados como macroaditivos sem que ocorram perdas de propriedades térmicas significativas.

Os macroaditivos apresentam uma baixa resistência à extração em temperaturas elevadas. Logo, a sua utilização em polímeros comerciais deve ser feita com cautela. O comportamento observado durante os experimentos pode estar relacionado à hidrólise das ligações éster/amida que ligam os aditivos à cadeia do polímero. Contudo, quando se compara com a extração dos filmes constituídos das misturas com os aditivos puros, os macroaditivos possuem a tendência de uma maior permanência do composto na amostra.

Os ensaios de degradação acelerada para as misturas de polímeros comerciais com os macroaditivos mostraram que tanto o macroaditivo PS-MBHE quanto o macroaditivo PS-Benzox foram eficazes em retardar a degradação das amostras de poliestireno comercial. Contudo, quando estes dois macroaditivos são comparados, o PS-Benzox apresentou resultados mais interessantes para a fotoestabilização do poliestireno. Este macroaditivo foi capaz de manter um baixo índice de carbonila presente nas análises, sendo material promissor para futuras aplicações em aditivação de polímeros. Para os polímeros comerciais ABS e HIPS, contudo, o macroaditivo PS-MBHE não foi eficiente em prevenir a degradação destes polímeros por longos períodos.

Assim os macroaditivos apresentam maior resistência a extração quando comparados a moléculas de aditivos puros, atuando por mais tempo no material e retardando a fotodegradação. Os macroaditivos apresentaram bons resultados para a estabilização do poliestireno comercial. Além disso, o PS-Benzox contendo uma molécula nova apresentada

no trabalho para essa utilização, teve um ótimo efeito de fotoestabilização para o poliestireno. Mostrando-se melhor que o Tinuvin P, aditivo comercial largamente utilizado na indústria, indicando que a utilização do PS-Benzox pode ser estendida para outros polímeros estirênicos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ABIPLAST. *Assoc. Bras. da Indústria do Plástico* **2015**, 78.
- (2) Abiplast. *Indústria Bras. Transform. e Reciclagem Mater. Plástico* **2017**, No. 2016, 1–2.
- (3) Yousif, E.; Haddad, R. *Springerplus* **2013**, 2 (1), 398.
- (4) Hare, C. H. *J. Prot. Coat. Linings* **1992**, No. May, 8029–8032.
- (5) Sayre, R. M.; Dowdy, J. C.; Poh-Fitzpatrick, M. *Photochem. Photobiol.* **2004**, 80 (1), 47–51.
- (6) Liu, Z.; Chen, S.; Zhang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127 (2), 1135–1147.
- (7) Bottino, F. A.; Pasquale, G. D. I.; Pollicino, A.; Recca, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 69, 1251–1256.
- (8) Chae, K. H.; Kim, J. H. *Macromol. Res.* **2010**, 18 (2), 170–176.
- (9) Cui, Z.; Li, X.; Wang, X.; Pei, K.; Chen, W. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1054–1055, 94–99.
- (10) Paoli, M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Segunda Ed.; Chemkeys, 2008.
- (11) Andrady, A. L.; Hamid, H.; Torikai, A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10 (2), 173.
- (12) Gijsman, P.; Hennekens, J.; Tummers, D. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 39 (2), 225–233.
- (13) Beccari, M.; Ugo, R. In *Encyclopaedia of hydrocarbons - Refining and petrochemicals*; Amadei, C., Ed.; Roma, 2003; Vol. II, pp 837–862.
- (14) Niessner, N.; Wagner, D. In *Practical Guide to Structures, Properties and Applications of Styrenic Polymers*; Rapra, I., Ed.; Smithers Rapra Technology: Shrewsbury, 2013; pp 7–14.
- (15) UL. Polystyrene (PS) Plastic <https://plastics.ulprospector.com/generics/43/poly> (accessed Jan 31, 2018).
- (16) Freitas, C. A.; Fernandes, L. L.; Demarquette, N. R.; Fachine, G. J. M. In *9<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros*; 2007.
- (17) Gonz, G.; Goicochea, A. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 45365, 1–14.
- (18) Bartoli, M.; Rosi, L.; Frediani, M.; Undri, A.; Frediani, P. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, 113, 281–287.
- (19) Polymer Properties Database [http://polymerdatabase.com/polymer classes/Polys](http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polys) (accessed Jan 31, 2018).



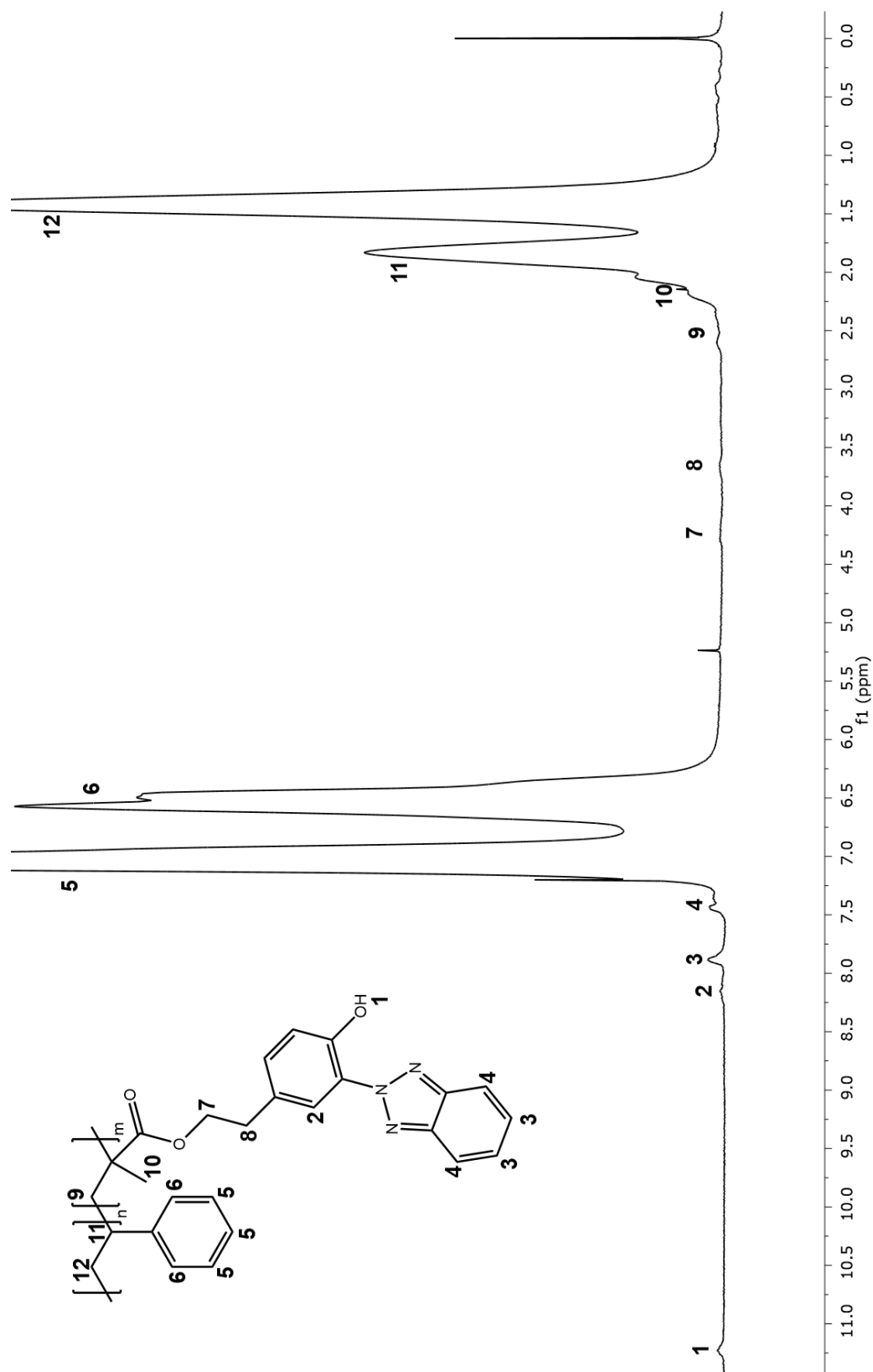
- (20) Bataille, P., Van, B. T., Pham, Q. B. *J. Polym. Sci.* **1982**, *20*, 795–810.
- (21) Mermier, N. R. J. D.; Castor, C. A.; Pinto, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (39), 27–29.
- (22) Cerna, J. R., Morales, G., Eyler, G. N.; Cañizo, A. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 1–11.
- (23) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34* (2), 291–299.
- (24) Kuzina, S. I.; Mikhailov, a. I. *High Energy Chem.* **2010**, *44* (1), 37–51.
- (25) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37* (11), 2319–2325.
- (26) Kuzina, S. I.; Mikhailov, A. I. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163* (3), 367–372.
- (27) Alfarraj, A.; Bruce Nauman, E. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45* (25), 8435–8442.
- (28) Masood, M. T.; Heredia-Guerrero, J. A.; Ceseracciu, L.; Palazon, F.; Athanassiou, A.; Bayer, I. S. *Chem. Eng. J.* **2017**, *322*, 10–21.
- (29) Parres, F.; Sánchez, L.; Balart, R.; López, J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78* (2), 250–256.
- (30) Vilaplana, F.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A.; Schade, C.; Nestle, N. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (6), 1410–1416.
- (31) Arostegui, A.; Sarrionandia, M.; Aurrekoetxea, J.; Urrutibeascoa, I. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (11), 2768–2774.
- (32) Ferreira, L. A. S.; Antonio, L.; Hage, E. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **1997**, 67–72.
- (33) Mohammed, H. S.; Elangovan, K.; Subrahmanian, V. *Indian J. Adv. Chem. Sci.* **2016**, 458–463.
- (34) Wang, J.; Li, Y.; Song, J.; He, M.; Song, J.; Xia, K. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *112*, 167–174.
- (35) Bokria, J. G.; Schlick, S. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (11), 3239–3246.
- (36) Gardette, J. L.; Mailhot, B.; Lemaire, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *48* (3), 457–470.
- (37) Jouan, X.; Gardette, J. L. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, *36* (1), 91–96.
- (38) Wayne, W. Y. L.; Jiang-Qing, P. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *60*, 459–464.
- (39) Chinelatto, M. A.; Augusto, J.; Agnelli, M.; Canevarolo, S. V. *Polímeros* **2015**, *25* (6), 575–580.
- (40) Kuila, D.; Kvakovszky, G.; Murphy, M. A.; Vicari, R.; Rood, M. H.; Fritch, K. A.; Fritch, J. R.; Wellinghoff, S. T.; Timmons, S. F. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (1), 109–116.

- (41) Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*; Artliber Editora: São Paulo, 2000.
- (42) Jia, H.; Wang, H.; Chen, W. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1179–1188.
- (43) Acuña, A. U.; Amat, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figuera, J. M.; Muñoz, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132* (6), 567–569.
- (44) Pereira de Souza, V. Síntese de dihidropirimidinonas fluorescentes via reação multicomponente de Biginelli e estudo fotofísico visando aplicação como sondas moleculares, 2017.
- (45) Catalán, J.; de Paz, J. L. G.; Torres, M. R.; Tornero, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93* (9), 1691–1696.
- (46) Paterson, M. J.; Robb, M. A.; Blancafort, L.; DeBellis, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (9), 2912–2922.
- (47) Catalán, J., Fabero, F., Claramunt, R.M., Santa Maria, M.D., Foces-Foces, M. C., Cano, H.F., Matinez-Ripoll, M., Elguero, J., Sastre, R. *Journal Am. Chem. Soc.* **1992**, 5039–5048.
- (48) Bojinov, V. B.; Grabchev, I. K. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, *172* (3), 308–315.
- (49) Zhang, X.; Pi, H.; Guo, S.; Fu, J. *Plast. Rubber Compos.* **2016**, *45* (8), 352–361.
- (50) Ballari, M. S.; Herrera Cano, N.; Lopez, A. G.; Wunderlin, D. A.; Feresín, G. E.; Santiago, A. N. *J. Agric. Food Chem.* **2017**, *65* (47), 10325–10331.
- (51) Holler, M. G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *149* (1–3), 217–225.
- (52) Becker, M. R.; Stefani, V.; Forte, M. M. C. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66* (12), 1664–1669.
- (53) Yousif, E.; Salimon, J.; Salih, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 1922–1927.
- (54) Kociolek, M. G.; Casbohm, J. S. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26* (10), 863–867.
- (55) Coperion. Masterbatch <https://www.coperion.com/en/industries/plastics/ma> (accessed Feb 6, 2018).
- (56) Gerlock, J. L.; Tang, W. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *48*, 121–130.
- (57) Kim, J.; Isobe, T.; Rajendran, B.; Chang, K.; Amano, A.; Miller, T. M.; Siringan, F. P.; Tanabe, S. *Chemosphere* **2011**, *85* (5), 751–758.
- (58) García-guerra, R. B.; Montesdeoca-esponda, S.; Sosa-ferrera, Z.; Santana-rodríguez, J.;

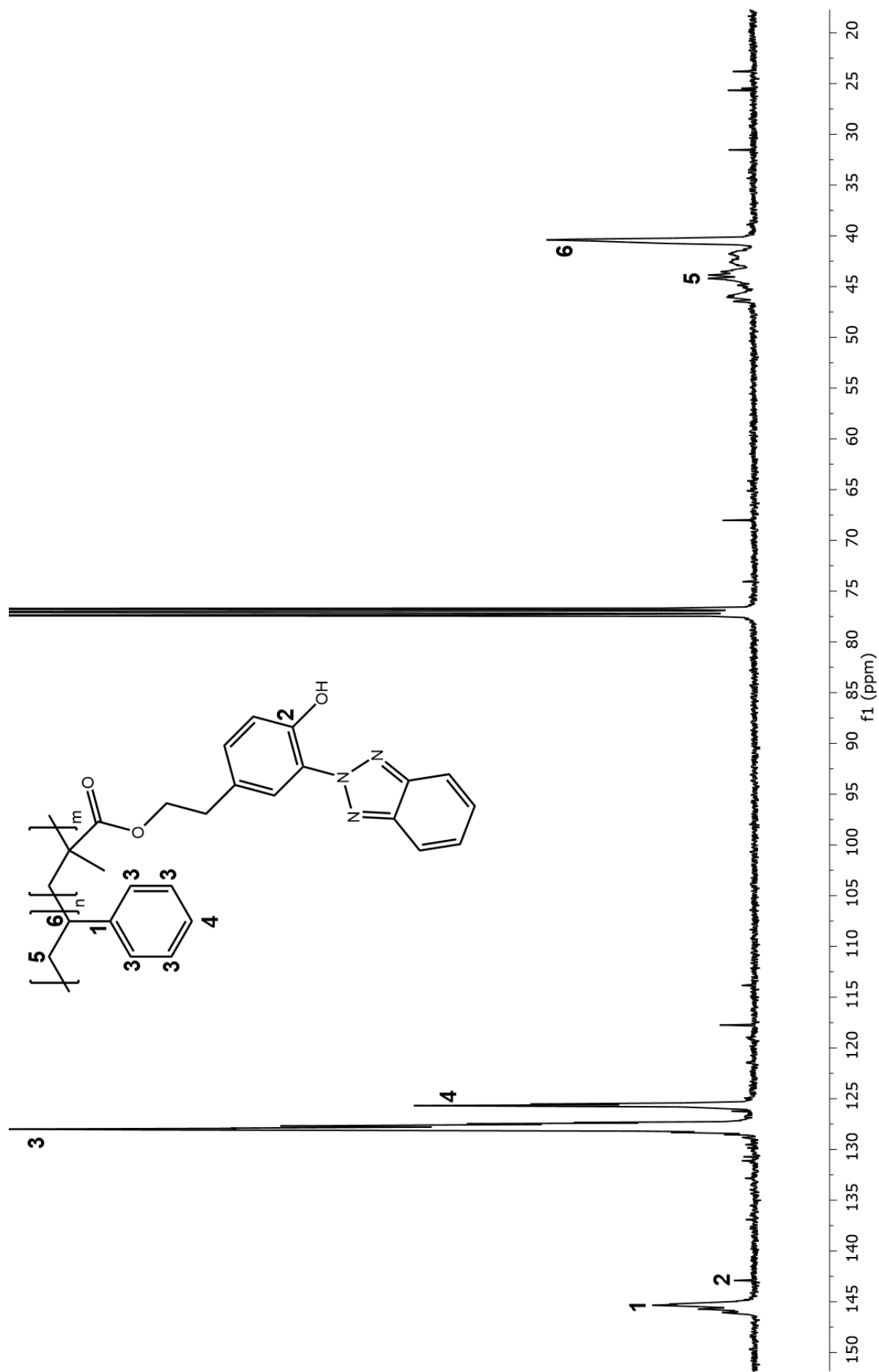
- Kabir, A.; Furton, K. G. *Chemosphere* **2016**, *164*, 201–207.
- (59) Shin, M. J.; Shin, Y. J.; Moon, Y. U.; Shin, J. S. *J. Elastomers Plast.* **2014**, *46* (6), 569–576.
- (60) Zhao, Y.; Dan, Y. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4541–4551.
- (61) Zhang, Y.; Han, J.; Wu, S.; Qi, Z.; Xu, J.; Guo, B. *Colloids Surfaces A* **2017**, *524* (February), 160–168.
- (62) Schovanec, M.; Horálek, J.; Podzimek, Š.; Šňupárek, J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2007**, *72* (9), 1244–1254.
- (63) Schovanec, M.; Horálek, J.; Podzimek, S.; Snupárek, J. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2007**, *72* (9), 1244–1254.
- (64) Toh, H.; Funt, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27* (2).
- (65) Tsukahara, Y.; Inoue, J.; Ohta, Y.; Kohjiyat, S. *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35* (26), 5785–5789.

## 8. APÊNDICE

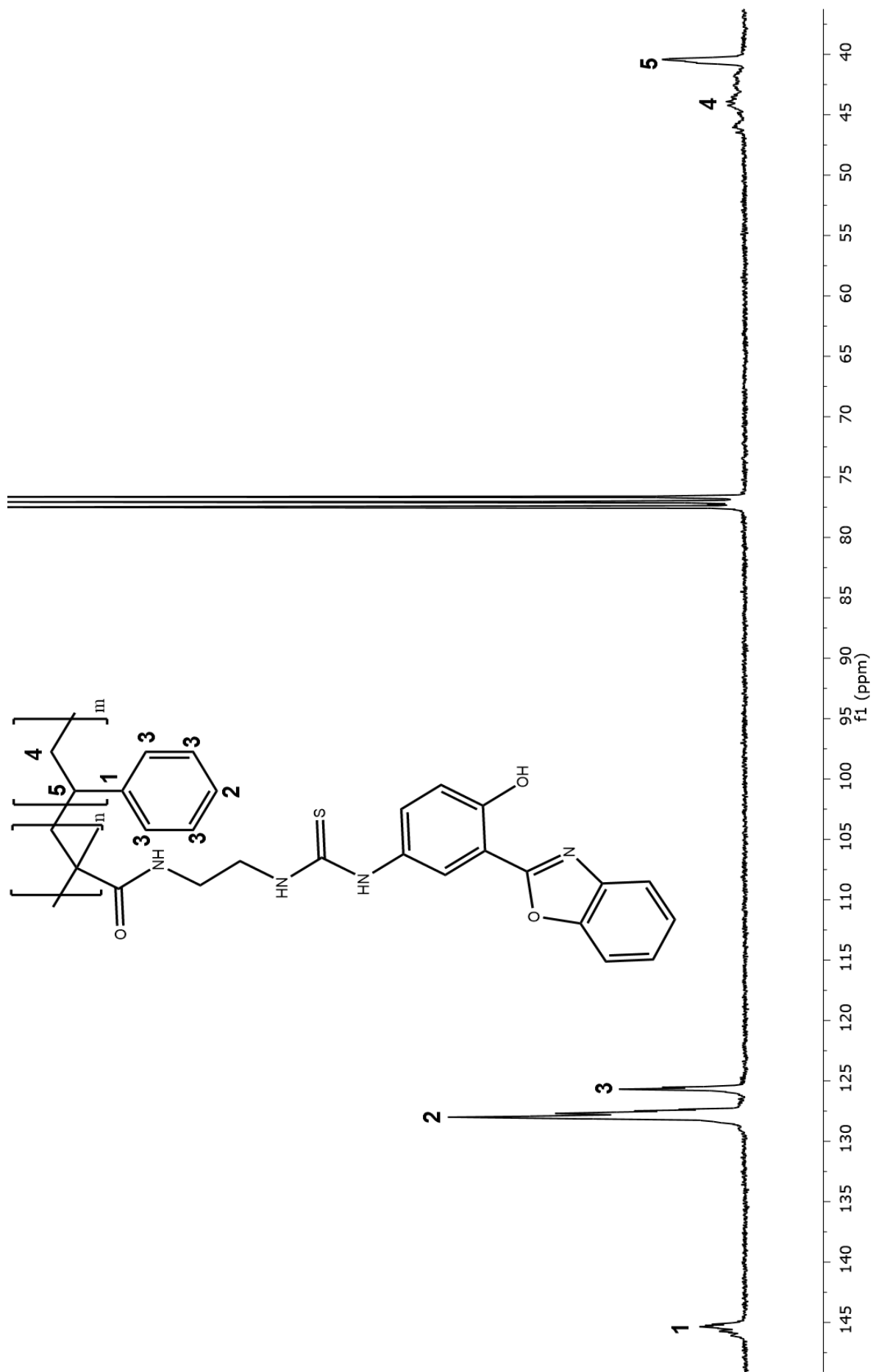
### 8.1 ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$



**Figura 64.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o copolímero de alta massa molar contendo estireno e MBHE (na concentração de 0,5 %) obtido através da copolimerização em massa. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

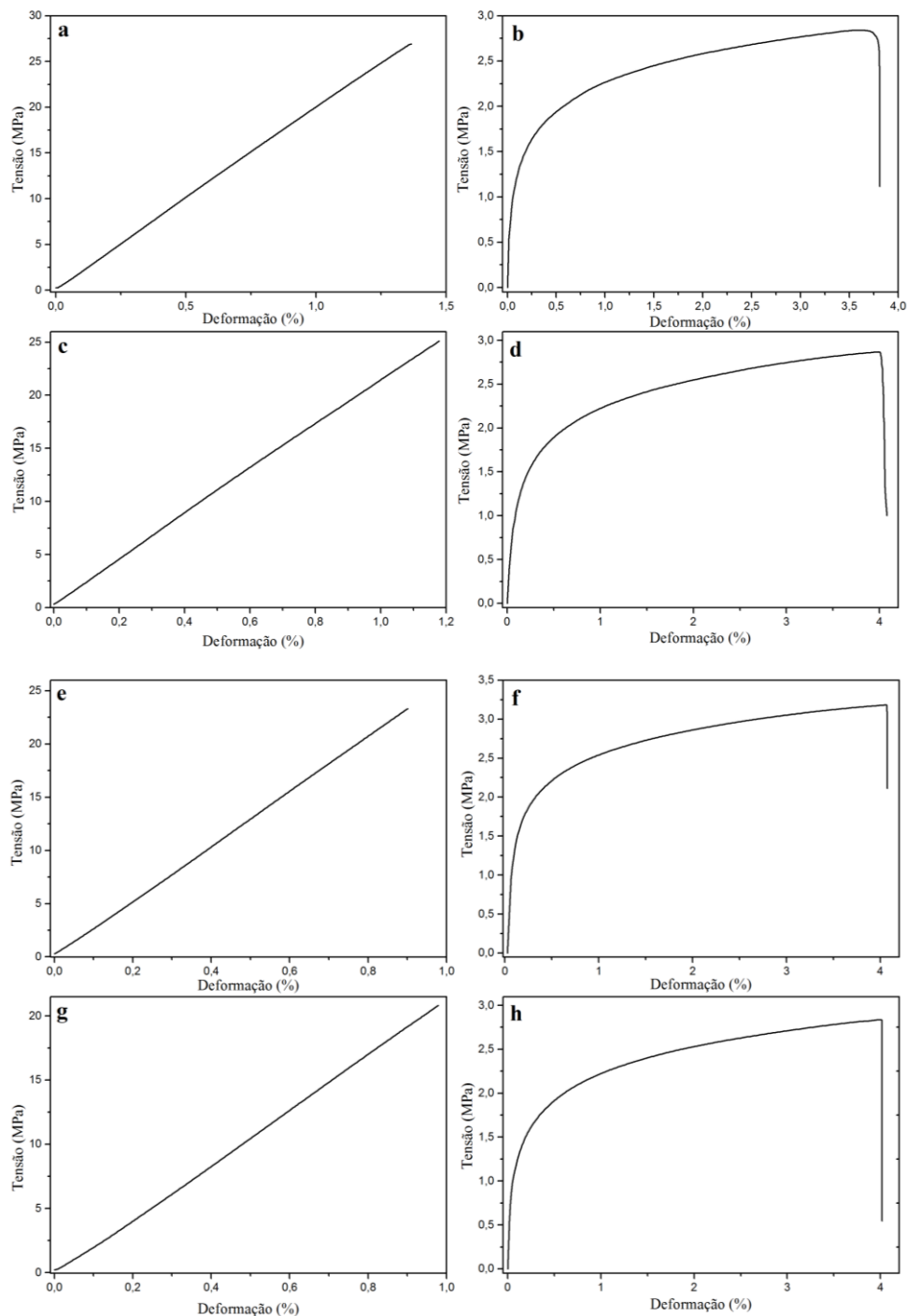


**Figura 65.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do copolímero sintetizado em alta massa molar com 0,5 % de MBHE. (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

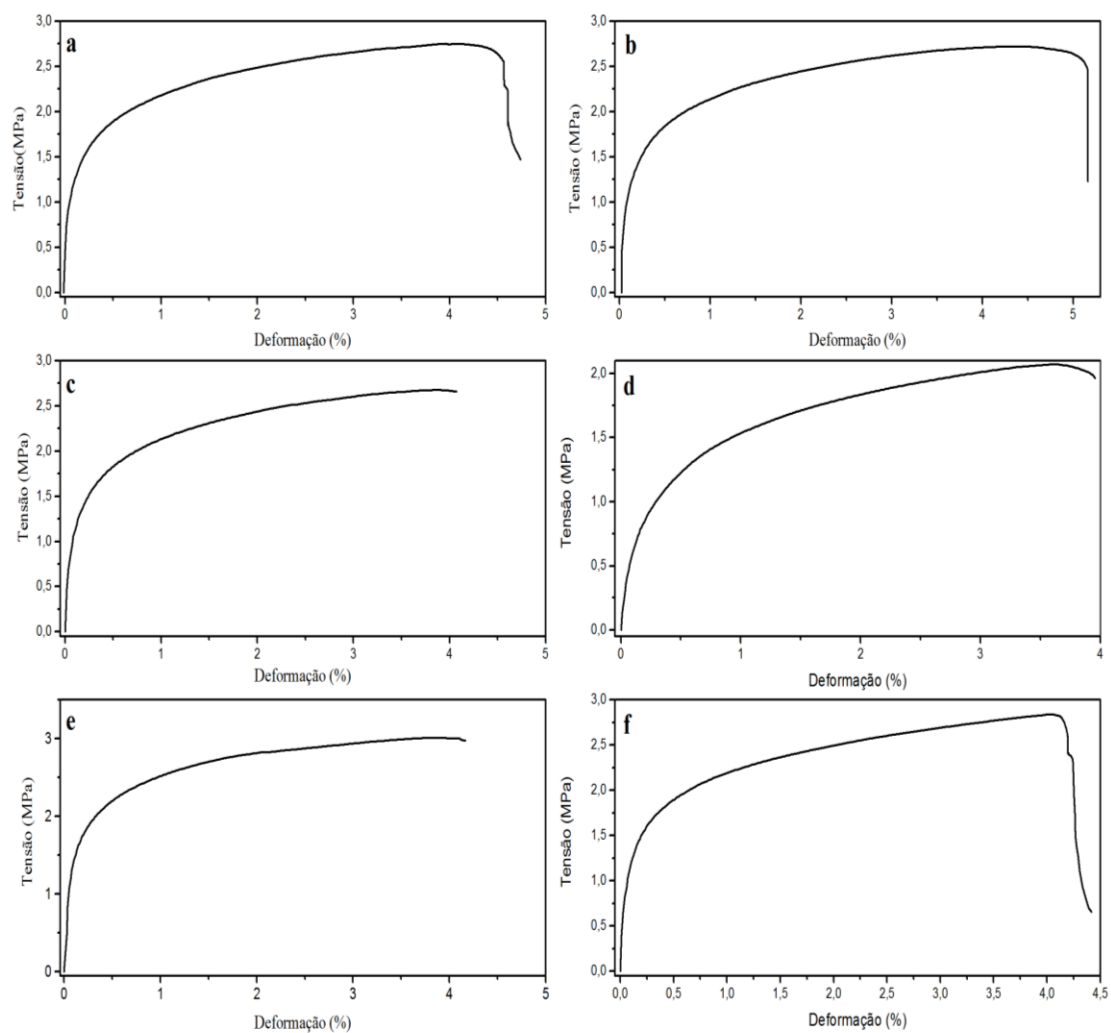


**Figura 66.** RMN de  $^{13}\text{C}$  do copolímero de estireno e benzoxazol. (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

## 8.2 GRÁFICOS DE TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO

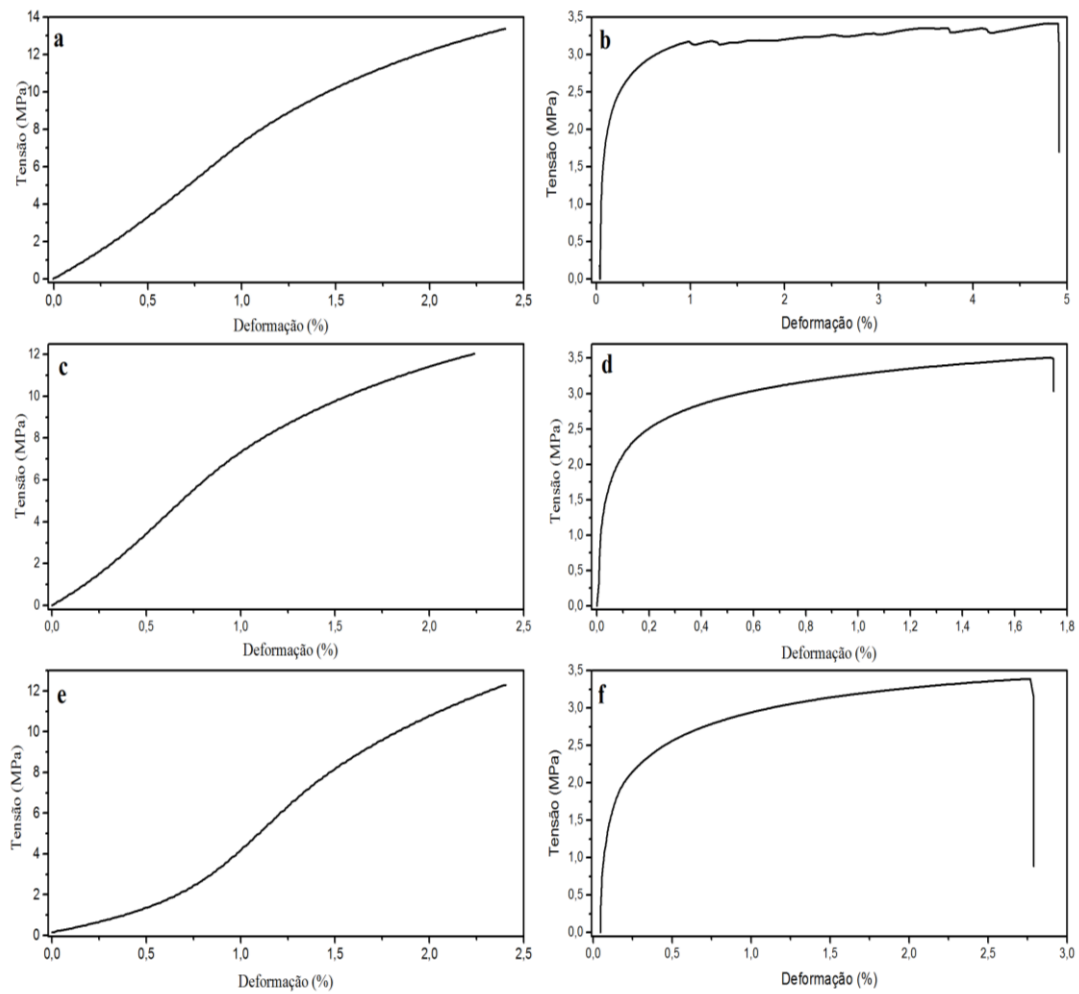


**Figura 67.** Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS-MBHE de alta massa molar antes (**a,c,e e g**) e após (**b, d, f e h**) a degradação acelerada. Em **a e b**) poliestireno puro, **c e d**) copolímero com 0,1 % de MBHE, **e e f**) copolímero com 0,25 % de MBHE, **g e h**) copolímero com 0,5 % de MBHE.

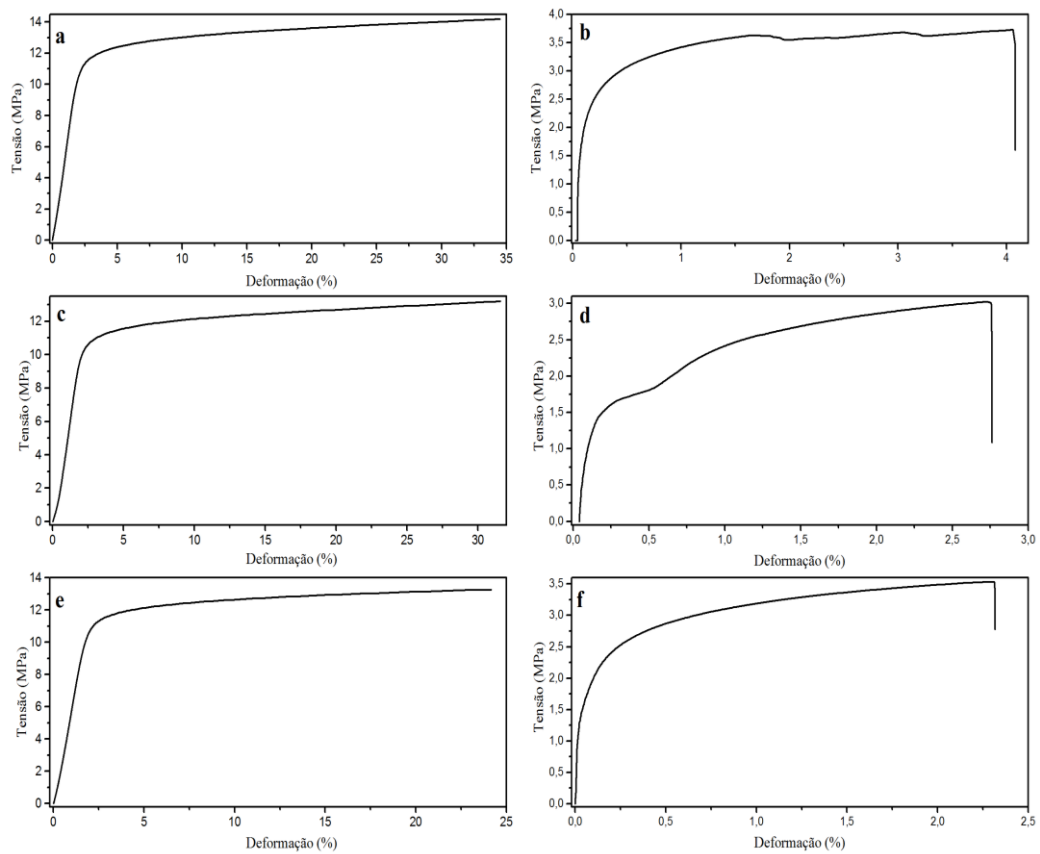


**Figura 68.** Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS sintetizado de alta massa molar antes (**a, c e e**) e após (**b, d e f**) a degradação acelerada. Em **a e b**) mistura com 0,1 % de Tinuvin P, **c e d**) mistura com 0,25 % de Tinuvin P, **e e f**) mistura com 0,5 % de Tinuvin P.

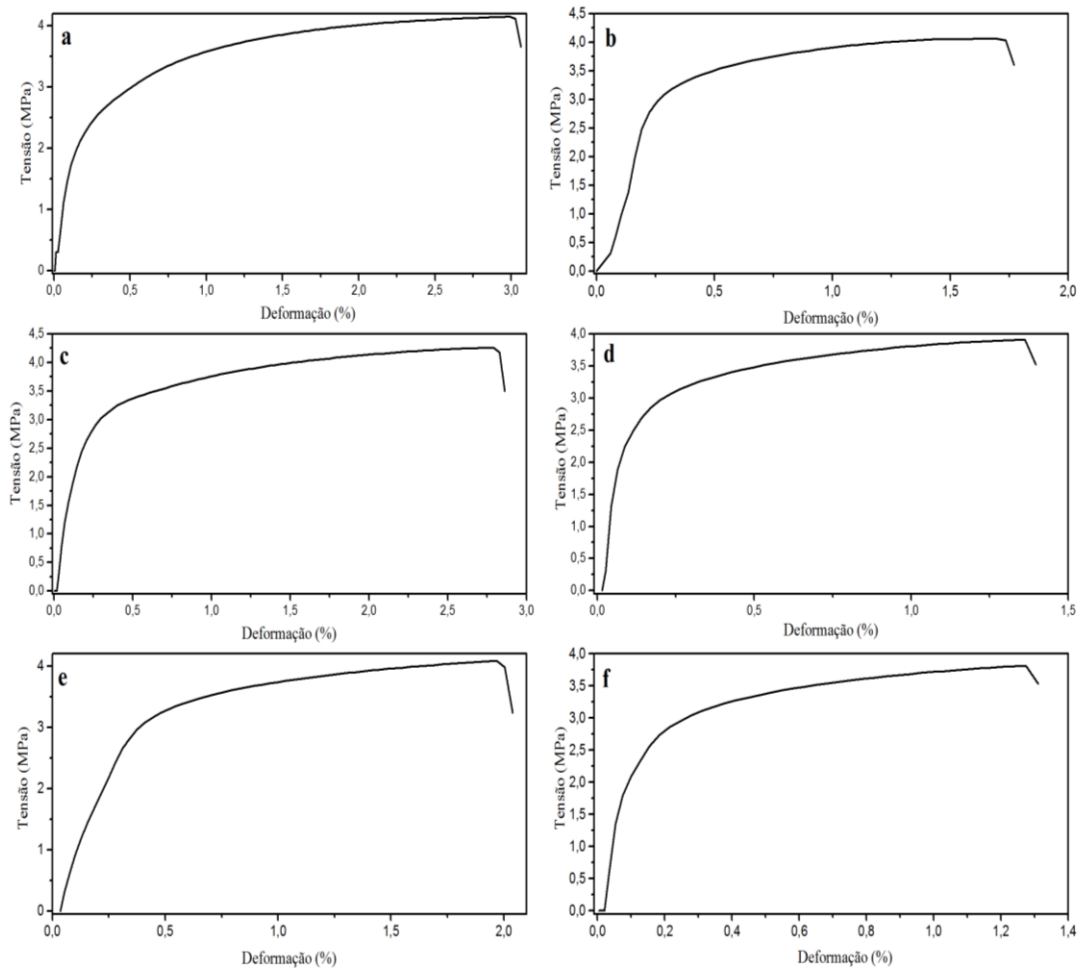




**Figura 69.** Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de PS comercial antes (**a,c e e**) e após (**b, d e f**) a degradação acelerada. Em **a e b**) PS comercial puro, **c e d**) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, **e e f**) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE.



**Figura 70.** Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de HIPS comercial antes (**a,c e e**) e após (**b, d e f**) a degradação acelerada. Em **a e b**) HIPS comercial puro, **c e d**) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, **e e f**) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE.



**Figura 71.** Gráficos de tensão versus deformação dos filmes de ABS comercial antes (**a,c e e**) e após (**b, d e f**) a degradação acelerada. Em **a e b**) ABS comercial puro, **c e d**) mistura com 0,5 % de Tinuvin P, **e e f**) mistura com 10 % de macroaditivo PS-MBHE.