

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PLLA e P(LLA-co-CL) OBTIDO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.

E. C. de Souza¹, K. W. Miranda^{1,2}, M. A. T Duarte¹ e S. H. Pezzin²

¹ Centro Universitário Tupy - UNISOCIESC, Bacharelado em Engenharia Química

² Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais

E-mail para contato: eduardacanni@gmail.com

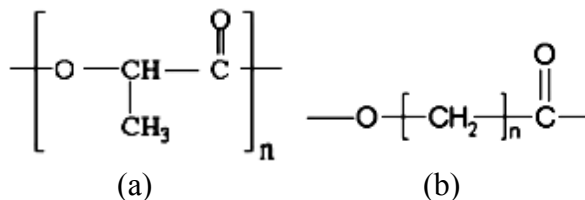
RESUMO – Os polímeros biodegradáveis são uma das principais alternativas aos polímeros derivados do petróleo, entre eles destacam-se a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli(l-ácido láctico) (PLLA). Neste estudo, foi realizada a síntese do PLLA e do P(LLA-co-CL) nas seguintes frações mássicas: 100/0, 95/5, 90/10 e 80/20, todas as amostras foram sintetizadas utilizando a técnica de polimerização em solução e os mesmos parâmetros racionais. O polímero e os copolímeros foram caracterizados por RMN- C^{13} , RMN- H^1 , DSC, e os monômeros foram caracterizados TG. Somente a amostra que contém fração igual 20% de ϵ -caprolactona (CL) formou o copolímero este fato foi evidenciado nas análises de RMN e pode ser associado com a baixa temperatura de volatilização da CL (aprox. 60°C), enquanto que a síntese é conduzida à 120°C. As curvas de DSC indicam que apesar de a CL não reagir com o l-lactídeo (LLA) em proporção menor que 20% em massa, a mesma interfere nas propriedades físicas do material.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Raquez *et al.* (2013) e Brito *et al.* (2010), os polímeros biodegradáveis são alvo de estudos nas últimas décadas, pois estes servem como uma alternativa promissora para a substituição dos polímeros provenientes de fontes fósseis. Estes materiais podem ser obtidos a partir de matérias primas renováveis e degradam pela ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, gerando biomassa, água e CO_2 .

Segundo Lian *et al.* (2013), Minata *et al.* (2013) e Leite *et al.* (2010) no mercado, existem diversos polímeros biodegradáveis, entre eles, destacam-se o poli(l-ácido láctico) e a poli(ϵ -caprolactona). Estes materiais possuem potencial para aplicações, na área farmacêutica como partículas para liberação controlada de medicamentos; na área biomédica como implantes e dispositivos médicos e em embalagens de rápida descartabilidade. O poli (l-ácido láctico) PLLA é obtido a partir do seu monômero cíclico o l-lactídeo por reações de abertura de anel e tem como características: rigidez e fragilidade, mas também biocompatibilidade e comportamento termoplástico. A poli (ϵ -caprolactona) PCL é um polímero não tóxico, semicristalino, biocompatível e possui baixo ponto de fusão e pode ser produzida através da abertura de anel do seu monômero a ϵ -caprolactona. Diferente do PLLA, a PCL é de origem sintética. A Figura 1 ilustra a estrutura química dos meros de ambos os polímeros.

Figura 1 – Estrutura química do (a) poli(l-ácido láctico) e da (b) poli(ε-caprolactona).



A obtenção de copolímeros destes monômeros pode dar origem a materiais que combinam estas propriedades. Quanto maior for a fração de CL no copolímero, maior poderá ser a flexibilidade e, além disso, o tempo de degradação irá variar conforme a fração de CL, quanto mais unidade CL, maior é o tempo requerido para a degradação. A Tabela 1 mostra algumas características para esses polímeros.

Tabela 1 – Propriedades físicas e tempo de degradação em solo para o PLLA e para a PCL.

Polímero	T _m (°C)	T _g (°C)	Módulo de elasticidade (Gpa)	Tempo de degradação (meses)
Poli(l – ácido láctico) (PLLA)	173 – 178	60 – 65	1,5 – 2,7	12 – 18
Poli(ε – caprolactona) (PCL)	58 – 63	60	0,4 – 0,6	24

O P(LLA-co-CL) tende a ser mais flexível, devido a PCL possuir baixa temperatura de transição vítrea, T_g entre –60 e –70°C, e baixa temperatura de fusão, cerca de 60°C, mostrado por Torabinejad *et al.* (2014), isso significa que estrutura a estrutura da CL pode dar origem a mais regiões amorfas que o LLA pode originar.

Tanto os polímeros quanto os copolímeros podem ser sintetizados utilizando a técnica de polimerização em solução, onde é empregado o tolueno como solvente que proporciona melhor dissipação do calor reacional diminuindo a distribuição de massa molecular do produto. Esta polimerização ocorre por abertura de anel dos monômeros, utilizando octoato de estanho II como iniciador que requer grupos hidroxila para promover a reação.

O objetivo deste trabalho é obter o copolímero P(LLA-co-CL) em diferentes proporções mássicas por meio da técnica de polimerização em solução e caracterizá-los pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-C¹³), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H¹) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os homopolímeros e copolímeros foram sintetizados de acordo com as proporções mássicas (Tabela 2). Os reagentes foram colocados em um balão de três bocas que estava acoplado a um condensador, um termômetro e a um fluxo de N₂. O sistema foi aquecido a 120°C e sob agitação constante. Foram retiradas amostras após 2:30, 5, 7 e 12 horas de

reação. A solução foi vertida em 200 mL de metanol para provocar a precipitação do polímero que foi filtrado e seco em estufa por 24 horas a 40°C e armazenado em dessecador.

Tabela 2 – Proporções mássicas para a obtenção dos homopolímeros e copolímeros.

Reagentes	100/0 (g)	95/05 (g)	90/10 (g)	80/20 (g)	70/30 (g)
l-lactídeo	50	47,5	45,0	40,0	35,0
ε-caprolactona	-	2,5	5,0	10,0	15,0
Metanol	0,0073	0,0073	0,0073	0,0073	0,0073
Sn(Oct) ₂	0,0078	0,0078	0,0078	0,0078	0,0078
Tolueno	43,3	43,3	43,3	43,3	43,3

As amostras de PLLA e dos copolímeros P(LLA-co-CL) foram submetidas à análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C) em um espectrômetro Varian Mercury Plus, operando a 500 MHz, por 1 hora. Também foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em um equipamento Bruker AC 200. Todas as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e o tetrametilsilano (TMS) foi empregado como padrão interno e as análises foram todas realizadas a 294 K.

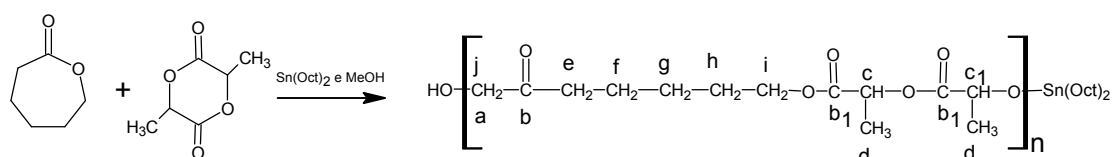
As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PLLA e dos copolímeros de PLLA-co-PCL foram realizadas em um equipamento TA Q50, onde foram armazenadas em um porta amostras de alumínio, sob atmosfera de N₂ com fluxo de 40 mL/min. As amostras foram aquecidas de -90 a 200°C, resfriadas novamente a -90 e aquecidas a 200°C, a 10°C/min.

Também foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para os monômeros l-lactídeo e para ε-caprolactona em um equipamento TA Q20, operando 20-400°C, a 10°C/min. As amostras foram condicionadas em um porta amostras de platina, sob atmosfera de N₂ com um fluxo de 40 mL/min.

3. RESULTADOS

A Figura 2 ilustra a reação química entre os monômeros de l-lactídeo e a ε-caprolactona para a obtenção do copolímero P(LA-co-CL). As letras sobre a estrutura do copolímero indicam os sinais nos espectros de RMN-¹³C, indicados na Tabela 3.

Figura 2 – Reação química para a obtenção do copolímeros P(LLA-co-CL).



A amostra de PLLA (100%) apresentou três sinais com deslocamento químico. O primeiro em 16,61 ppm referente ao carbono metílico; o segundo em 69,02 ppm referente ao carbono metilênio e o terceiro em 169,6 ppm referente ao carbono da carbonila. Os sinais estão representados na Figura 2 pelas letras b1, c e d, respectivamente. As sínteses

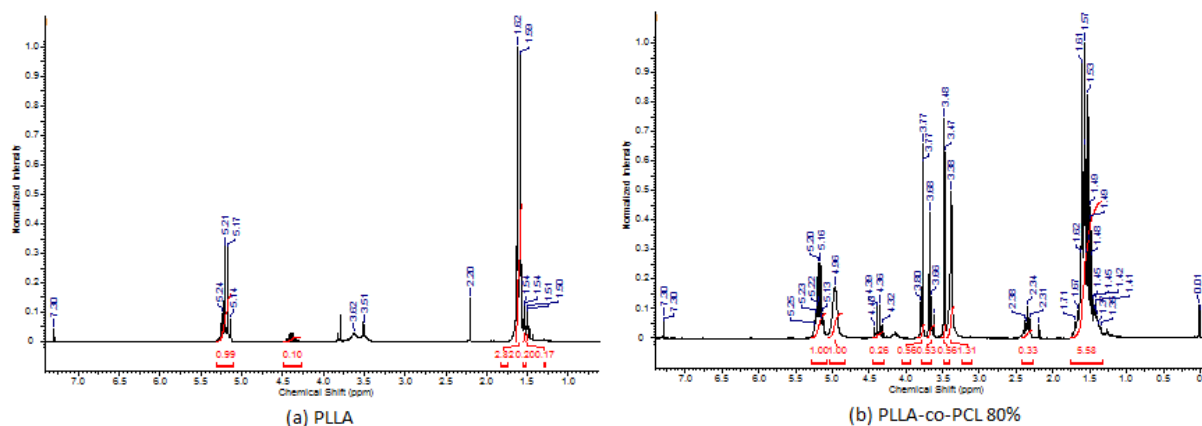
alimentadas com até 15% do monômero ϵ -caprolactona não formaram copolímero e este fato pode ser comprovado pela ausência de sinais referentes à carbonila e aos grupos metilênicos deste monômero nos espectros de RMN- C^{13} . Os sinais foram determinados conforme proposto pela literatura elucidada também na Tabela 3.

Tabela 3 – Sinais de RMN- C^{13} para o PLLA e seus copolímeros P(LLA-co-CL) obtidos experimentalmente e comparados com a literatura.

Sinal	LITERATURA			EXPERIMENTAL				
	Castro, (2006)	Roa, et al. (2010)	Chen, et al. (2006)	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
a	-	-	-					16,75
b	173,50	175	-					175,01
b1	169,60	-	169,53	169,6	169,6	169,6	169,60	169,59
c	69,06	-	68,93	69,02	68,98	68,98	68,96	69,23
c1	-	-	-					69,02
d	16	-	16,57	16,61	16,62	16,62	16,57	16,58
e	64,14	65	-					62,46
f	25	25	-					25,20
g	24	24	-					24,56
h	28	28	-					32,08
i	33	34	-					33,93
j	-	-	-					

A Figura 4 ilustra os espectros de RMN- H^1 para as amostras de PLLA e P(LLA-co-CL) 80%, colaborando com os resultados de RMN- C^{13} , mostrando que somente a partir da alimentação de 20% do monômero ϵ -caprolactona é que houve a formação de um copolímero. A Tabela 4 reúne os deslocamentos químicos (sinal) para cada segmento de cadeia dos polímeros.

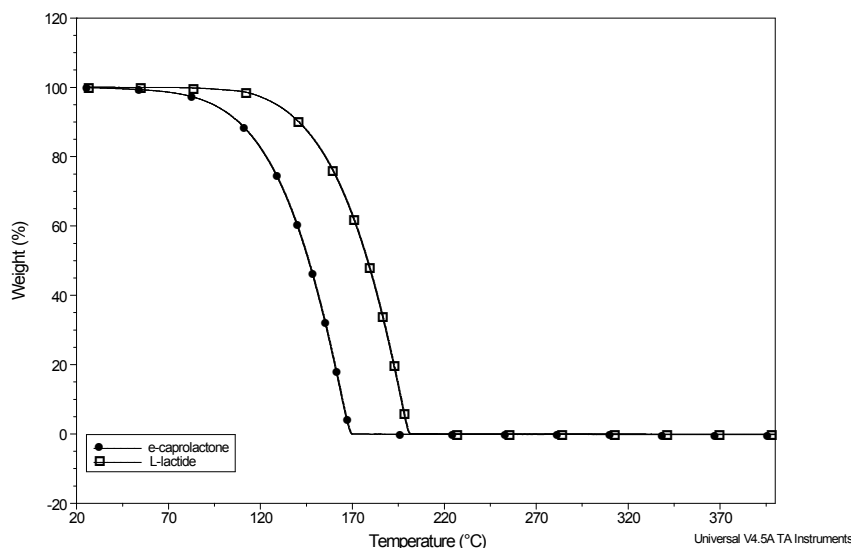
Figura 4 – Espectros de RMN- H^1 para as amostras de (a) PLLA e (b) P(LLA-co-CL)



Com a análise termogravimétrica apresentada na Figura 5, foi possível verificar que os monômeros sofrem perda de massa em 64°C para ϵ -caprolactona (CL) e 104°C para L-lactídeo (LLA). Confirmando que a temperatura utilizada na síntese (120°C) é o suficiente

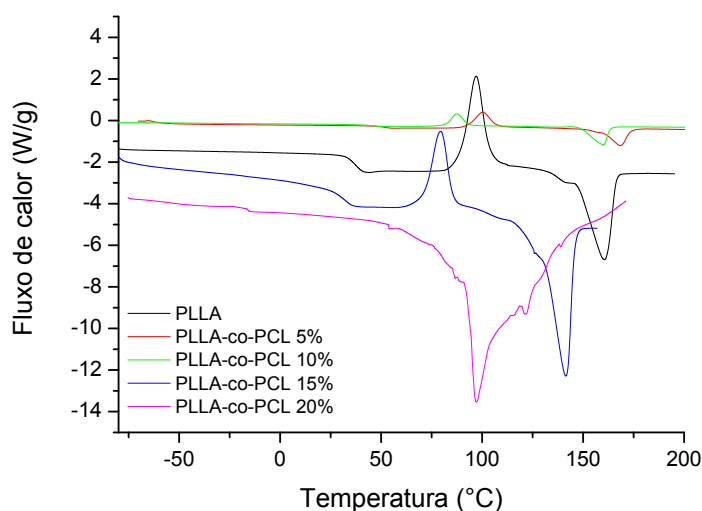
para volatilizar as moléculas de CL e LLA, o qual dificulta a reatividade dos dois monômeros na fase líquida.

Figura 5 – Curvas da TG para os monômeros CL e LLA.



A Figura 6 ilustra os gráficos obtidos pela análise de DSC.

Figura 6 – Sobreposição das curvas de DSC das amostras de PLLA e PLLA-co-PCL.



Foi observado nas análises de DSC que, apesar das amostras alimentadas com 5%, 10% e 15% de CL não serem copolímeros, houve uma diminuição na temperatura de transição vítrea comparando o PLLA com a amostra alimentada com 15% de CL. Uma diminuição também foi observada quando compara-se as duas amostras. A amostra alimentada com 20% de CL, caracterizada como copolímero apresentou temperatura de fusão

igual a 100°C e logo após a fusão degradou, como pode ser observado no perfil da curva de DSC.

4. CONCLUSÃO

A técnica de polimerização em solução, utilizando tolueno como solvente e a uma temperatura de 120°C, é eficaz para a conversão do monômero LLA em PLLA e dos monômeros LLA e CL em P(LLA-co-CL) quando a fração mássica de CL é igual ou maior que 20%. O fato de a fração alimentada de CL não ser igual a fração ligada ao LLA está relacionada com a pressão de vapor dos monômeros. Como a CL exibe maior pressão de vapor, esta volatiliza a uma temperatura mais baixa que o LLA. Assim, durante a síntese conduzida a 120°C a fase vapor é mais rica em PCL que o meio reacional, dificultando a interação entre os monômeros. Além disso, o LLA possui duas carbonilas no anel, enquanto que a CL apresenta apenas uma, justificando também as diferenças de reatividade, já que as carbonilas são os centros ativos da reação.

5. REFERÊNCIAS

- BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. *Biopolímeros e polímeros verdes. Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, América do Sul, v.6, n.5-09, p.127-139, 2011.
- LEITE, M.; FURTADO, C.; COUTO, L.; OLIVEIRA, F.; CORREIA, Thiago. *Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ε-Caprolactona)/Fibra de Coco Verde*. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.20, n.5, p.339-344, 2010.
- Liang, J.; Duan, D.; Tang, C.; Tsui, C.; Chen, D. *Tensile properties of PLLA/PCL composites filled with nanometer calcium carbonate*. *Polymer Testing*, vol.32, p. 617–621, 2013.
- MINATA, Mauricio K. et al. *Estudo da biocompatibilidade da blenda de poli(L-ácido láctico)/policaprolactona-triol*. *Polímeros*, São Carlos, v. 23, n. 2, 2013.
- Raquez, J.; Habibi, Y.; Murariu, M.; Dubois, P. *Polylactide (PLA)-based nanocomposites*. *Progress in Polymer Science*, vol.38, p.1504-1542, 2013.
- TORABINEJAD, B.; MOHAMMADI-ROVSHANDEH, J.; DAVACHI, S. M.; ZAMANIAN, A. *Synthesis and characterization of nanocomposite scaffolds based on triblock copolymer of L-lactide, ε-caprolactone and nano-hydroxyapatite for bone tissue engineering*. *Material Science and Engineering*, vol. 42, p.199-210, 2014.