

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) COM ϵ -CAPROLACTONA OLIGOMÉRICA

Fabiana M. Pereira^{1*}, Antonio J. F. de Carvalho¹, Marcelo A. Chinelatto¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP,
fabianamp@usp.com.br

Resumo: PLA e PCL são poliésteres alifáticos de bastante interesse na atualidade devido, principalmente, ao fato de serem biodegradáveis e biocompatíveis. No entanto, o PLA apresenta algumas limitações para certas aplicações que podem ser superadas através de sua modificação química, entre outras. O presente trabalho descreve a modificação química do PLA pela reação com ϵ -caprolactona oligomérica e hexametileno diisocinato (HMDI). A modificação foi realizada apenas nas extremidades da cadeia de PLA compostas por grupos hidroxila, ligando-as as cadeias de caprolactona por ligação uretânica. Análises por infravermelho, ressonância magnética nuclear e cromatografia de exclusão por tamanho evidenciaram a formação do produto desejado.

Palavras-chave: PLA, PCL, modificação.

Chemical modification of Poly(lactic acid) (PLA) with Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)

Abstract: PLA and PCL are aliphatic polyesters that have drawn attention mainly because of their biodegradability and biocompatibility. However, PLA has some drawbacks for some applications that can be overcome by a chemical modification of their chains. This manuscript describes the chemical modification of PLA performed by a reaction with an oligomeric ϵ -caprolactone and hexamethylene diisocyanate at the ends of its chains linking them with caprolactone chains by urethane linkage. Infrared, nuclear magnetic resonance and size exclusion chromatography demonstrated the formation of the desired product.

Keywords: PLA, PCL, modification.

Introdução

Pesquisas envolvendo polímeros biodegradáveis e bioreabsorvíveis têm recebido especial atenção nos últimos anos devido ao seu alto potencial de uso em aplicações biomédicas e como embalagens com menor impacto ambiental. Dentre os polímeros utilizados nessas áreas de aplicação, os poliésteres alifáticos, tais como o poli(ácido láctico) (PLA) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) têm recebido especial atenção.

O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível que apresenta tanto a forma enantiomérica L como D, podendo ser obtido, portanto, PLLA, PDLA ou PDLLA. Todas as formas de PLA apresentam relativamente boas propriedades mecânicas. Porém, suas principais limitações estão associadas à sua baixa tenacidade e alta fragilidade a temperatura ambiente. Dentre os caminhos utilizados para superar estas limitações estão, principalmente, a síntese de copolímeros e a fabricação de blends.

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) também é um polímero biocompatível e biodegradável. Uma característica que a destaca da maioria dos poliésteres alifáticos mais utilizados é sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g), por volta de -60°C , que faz com que este polímero seja altamente flexível à temperatura ambiente. Assim, estas características intrínsecas da PCL a tornam um material interessante para suprir as maiores deficiências do PLA.

Muitos trabalhos descrevem a síntese de copolímeros em blocos entre PLA e PCL [1-4] apresentando, principalmente, melhora na deformação na ruptura e manutenção na tensão máxima. Normalmente são encontrados trabalhos visando a síntese de copolímeros dibloco ou tribloco entre estes polímeros. O presente trabalho visou uma nova abordagem na modificação do PLA, onde a

modificação foi realizada apenas nas extremidades das cadeias deste polímero, as quais já apresentavam alta massa molar, ligando-as a moléculas de ϵ -caprolactona oligomérica via formação de ligações uretânicas entre as duas cadeias poliméricas e o diisocianato. O PLA foi modificado com o intuito de ser utilizado como compatibilizante de blends PLA/PCL.

Experimental

Como a intenção deste trabalho era modificar a molécula de PLA nos dois finais da cadeia, procurou-se reduzir a massa molar do PLA permitindo sua degradação intencional via hidrólise por processamento em extrusora. O intuito dessa redução de massa molar foi aumentar o número de finais de cadeias por massa de polímero, facilitando sua modificação. Para isso, o PLA (Ingeo 3251D), fornecido pela NatureWorks LLC, com porcentagem do isômero D entre 1,2 e 1,6%, foi processado conforme recebido em uma extrusora rosca simples com perfil de temperatura variando entre 210-230°C e rotação de rosca de 65 rpm. A redução da massa molar do PLA foi monitorada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

A reação de modificação do PLA foi realizada em um balão de fundo redondo, acoplado com um condensador de refluxo, onde foram adicionados 10,00 g do PLA com massa molar reduzida, 55 mL de dicloroetano seco, 0,080 mL de hexametileno diisocianato (HMDI) e 0,03g de octanato de estanho, sob atmosfera de nitrogênio, e agitou-se a solução à 80°C por 20 minutos. Após este período, uma solução de 0,80 g de ϵ -caprolactona oligomérica (CAPA 2205, com M_n 2000 g.mol⁻¹, fornecida pela Perstorp) em 5 mL de dicloroetano seco foi adicionada, gota à gota, à solução de PLA. Após 3 horas de reação, a solução foi purificada por precipitação em metanol gelado. O produto foi analisado por ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas em um aparelho da Bruker, ARX-400 MHz. Foram obtidos espectros de hidrogênio (¹H-RMN) em clorofórmio deutero com padrão de referência interna de tetrametilsilano (TMS).

As análises de infravermelho (FTIR) foram feitas no aparelho Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, da PerkinElmer. Os espectros foram obtidos através da análise de filmes poliméricos obtidos por casting do PLA puro e do produto obtido pela reação.

As análises cromatográficas foram feitas no aparelho HT-GPC Module 350A da Viscotek-Malvern e a temperatura do ensaio foi de 50°C, em THF, com fluxo principal e auxiliar de 1 mL min⁻¹, injeção de 200 μ L e detector por índice de refração. A calibração foi feita com poliestireno abrangendo a faixa de massa molar de 370 a 4,2x10⁶ g mol⁻¹.

Resultados e Discussão

O resultado obtido na análise por SEC da redução de massa molar do PLA por extrusão foi uma massa molar \overline{M}_w de 99000 g mol⁻¹ para o PLA puro, conforme recebido, e \overline{M}_w de 78000 g mol⁻¹ para o polímero após o processamento. Este foi, então, o PLA processado usado na reação de modificação química.

O produto da reação de modificação foi analisado por FTIR, RMN e SEC com objetivo de caracterizar a estrutura formada.

Nos espectros obtidos pela análise por FTIR (Fig. 1) foi possível comprovar a formação da ligação uretânica pela presença da banda em 1524 cm⁻¹, a qual corresponde a uma banda característica dessas ligações, estando relacionada à sobreposição dos sinais das ligações N-H, N-C e ao grupo NCO [5].

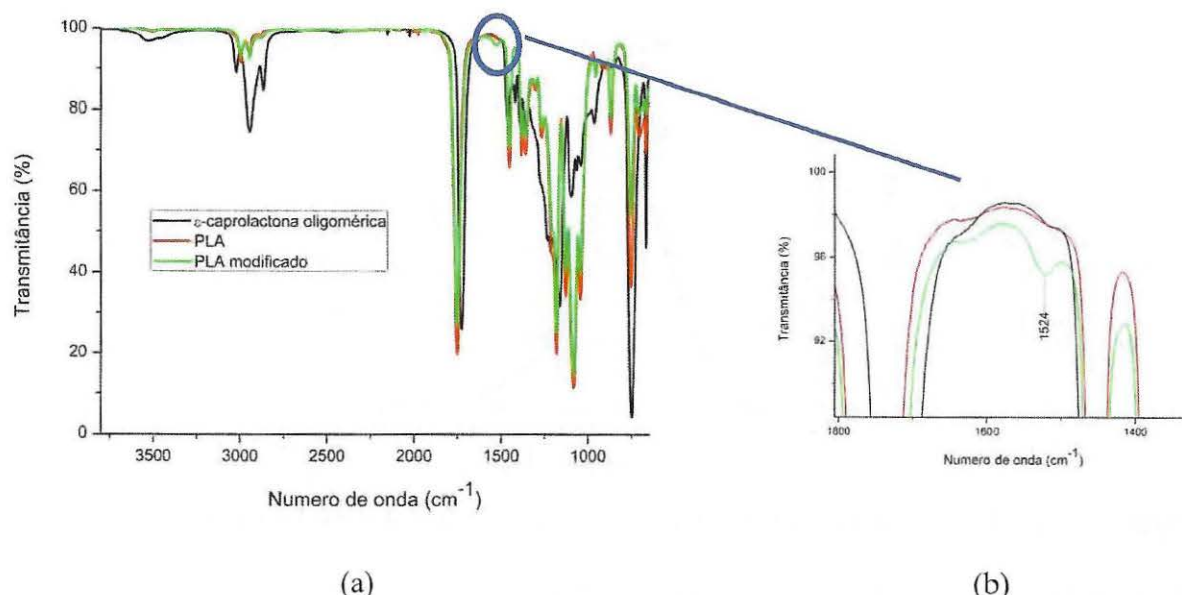


Figura 1: (a) Espectro no infravermelho no intervalo de 3800 a 650 cm^{-1} da ϵ -caprolactona oligomérica, PLA e PLA modificado. (b) Região do espectro ampliada entre 1800 e 1400 cm^{-1} .

A Fig. 2 representa os espectros de RMN obtidos para o PLA, ϵ -caprolactona oligomérica e para o produto da reação. Foi possível identificar um novo pico em 3,15 ppm no produto da reação além de todos os picos referentes ao PLA e ϵ -caprolactona oligomérica. Este pico se refere ao hidrogênio ligado ao nitrogênio de grupo uretânico inserido na molécula, indicando a formação do produto desejado.

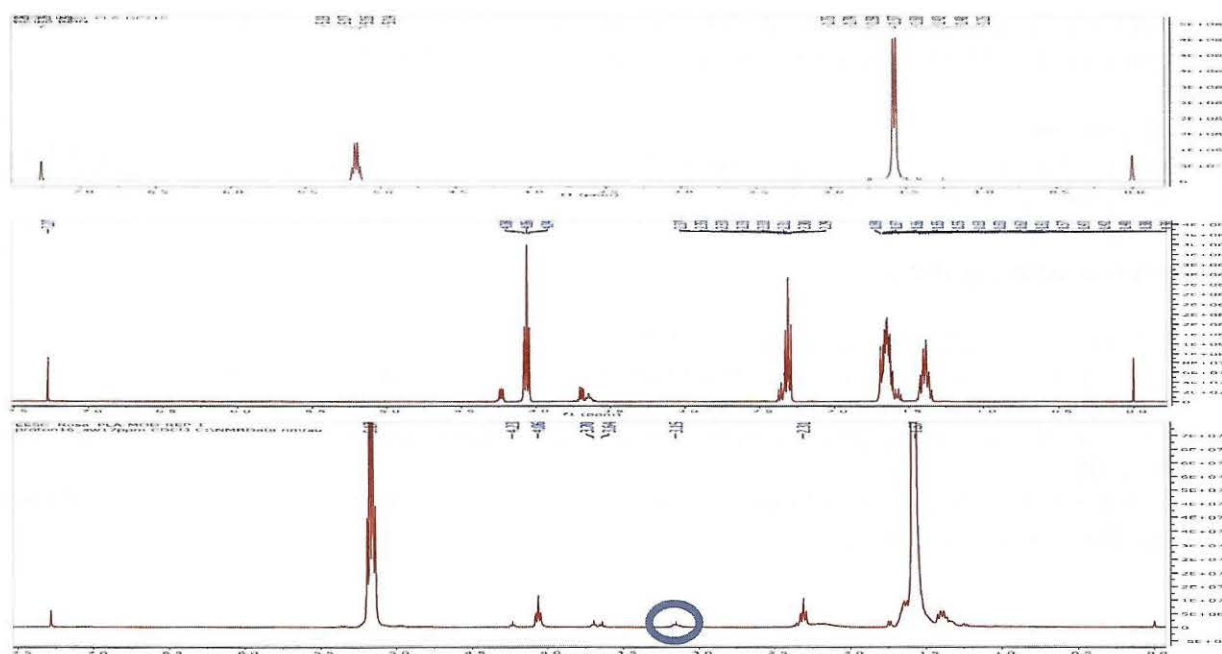


Figura 2: Espectros de RMN obtidos para o PLA, ϵ -caprolactona oligomérica e produto da reação de modificação respectivamente de cima para baixo.

Foi realizada, ainda, uma análise por SEC para obter a confirmação do aumento da massa molar do produto, em relação ao PLA original (Fig. 3).

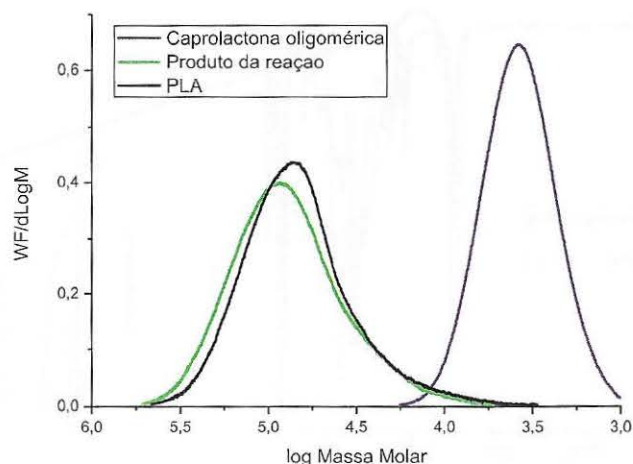


Figura 3: Cromatograma obtido na SEC para o PLA, ϵ -caprolactona oligomérica e produto da reação.

As massas molares ponderais médias foram 78000 g mol^{-1} para o PLA, 4000 g mol^{-1} para a ϵ -caprolactona oligomérica e $100000 \text{ g mol}^{-1}$ para o produto da modificação. Assim, foi possível confirmar a modificação do PLA com a ϵ -caprolactona apenas nas extremidades das cadeias, já que a sua massa molar aumentou, mas não o suficiente para duas ou mais cadeias de PLA se ligarem entre si. Além disso, não foi observado nenhum pico referente à caprolactona oligomérica no produto de reação, indicando que ela foi totalmente incorporada às moléculas de PLA.

Conclusões

O PLA modificado foi obtido através da reação de suas extremidades de cadeia com a ϵ -caprolactona oligomérica por meio de ligações uretânicas. Foi possível a confirmação do produto pelo conjunto das três técnicas de análise utilizadas que foram FTIR, RMN e SEC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (F.M. Pereira).

Referências Bibliográficas

1. D. Cohn, A. H. Salomon. *Biomaterials*. 2005, 26, 2297.
2. J. Odent, P. Leclère, J. M. Raquez, P. Dubois. *European Polymer Journal*. 2013, 49, 914.
3. L. Peponi, I. N. Baena, J. E. Báez, J. M. Kenny, A. M. Fernández. *Polymer*. 2012, 53, 4561.
4. F. Fay, E. Renard, V. Langlois, I. Linossier, K. Vallée-Rehel. *European Polymer Journal*. 2007, 43, 4800.
5. S. Petrova, S. Miloshev, R. Mateva, I. Iliev. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2008, 43, 199.