

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS ENXERTADOS POLIBUTADIENO-POLI(ÁCIDO LÁTICO) E POLI(ETILENO-1-BUTENO)-POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Mariana F. Bach¹, Janaína M. Perez¹, Andréia Ossig¹, Cesar L. Petzhold^{1*}

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (petzhold@iq.ufrgs.br)

Resumo– Foram utilizadas três estratégias para o enxerto de polibutadieno hidroxilado (PBLH) e poli(etileno-1-buteno) hidroxilado (PE-OH) com poli(ácido lático) (PLA). Foi realizada a síntese do PE-OH pela hidrogenação do PBLH. A primeira estratégia de copolimerização foi a policondensação de L-ácido lático em presença de PBLH e PE-OH, levando a obtenção de produtos com blocos de PLA de baixa massa molar (< 500 g mol⁻¹). A segunda estratégia foi o acoplamento de PBLH e PE-OH com PLA (sintetizado previamente) utilizando duas metodologias de esterificação: com o catalisador SnCl₂.2H₂O ou com DCC e DMAP. Não foi possível a obtenção somente de copolímeros, restando homopolímeros e ocorrendo também acoplamento entre cadeias de PLA. A terceira estratégia empregou PBLH e PE-OH como macroiniciadores para a polimerização por abertura de anel (ROP) de lactídeo e mostrou-se a mais promissora, dando a certeza de que todas as cadeias de PLA estão acopladas ao PBLH e PE-OH. Por ROP, foram obtidos copolímeros de massa molar 8000-13000 g mol⁻¹, contendo 38-55% molar de PLA em rendimentos de 76-96%.

Palavras-chave: Copolímeros enxertados, poli(ácido lático).

Introdução

Por ser biodegradável e de fonte renovável, PLA vem ganhando espaço no âmbito da química verde. Porém, existe a necessidade de modificar as propriedades desse polímero para melhorar seu desempenho, e uma alternativa que tem se mostrado eficiente é a síntese de copolímeros contendo PLA e polímeros que possam modificar suas propriedades, para a obtenção do material desejado [1]. Neste trabalho, é apresentada a síntese de copolímeros enxertados de polibutadieno e poli(etileno-1-buteno) com poli(ácido lático) a partir de rotas sintéticas alternativas, com o objetivo de obter materiais com propriedades diferenciadas.

Parte Experimental

Foram utilizadas três estratégias para a síntese dos copolímeros enxertados polibutadieno-poli(ácido lático) (PB-PLA) e poli(etileno-1-buteno)-poli(ácido lático) (PE-PLA). Foram realizadas a policondensação *in situ* de L-ácido lático, o acoplamento de PBLH ou PE-OH com PLA e a polimerização por abertura de anel do lactídeo utilizando os polímeros PBLH e PE-OH como macroiniciadores. Para as três estratégias utilizadas, é esperada a obtenção de copolímeros com a estrutura geral que está apresentada na Fig. 1, considerando funcionalidade média de grupos hidroxila do PBLH e PE-OH igual a 4, calculada por titulação.

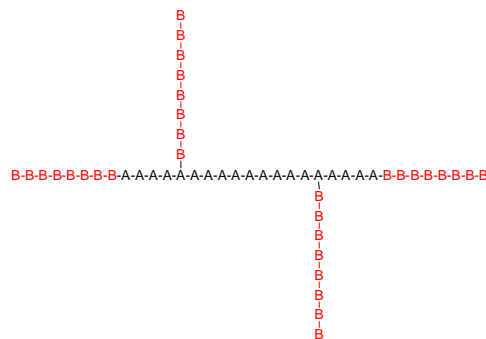


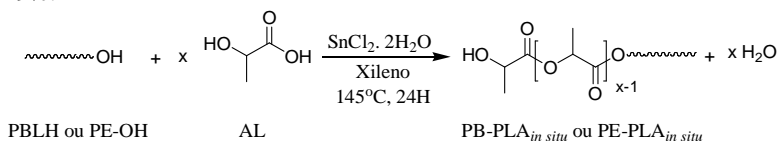
Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos copolímeros, onde A = PBLH ou PE-OH e B = PLA.

Hidrogenação do PBLH: Síntese do PE-OH

Polibutadieno hidroxilado (PBLH) foi hidrogenado com diimida conforme descrito na literatura [2] para a obtenção do polímero poli(etileno-1-buteno) hidroxilado (PE-OH) com rendimento de 99%.

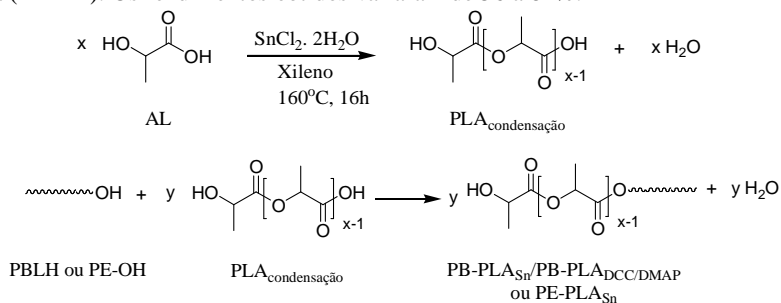
Síntese dos Copolímeros por Policondensação *in situ* de Ácido Lático: Copolímeros PB-PLA_{*in situ*} e PE-PLA_{*in situ*}

Esta estratégia de copolimerização consistiu na policondensação de L-ácido lático (AL) em presença de PBLH ou PE-OH visando que as cadeias de PLA cresçam a partir dos grupos OH presentes no polímero de partida. Os rendimentos obtidos foram de 22-49%.



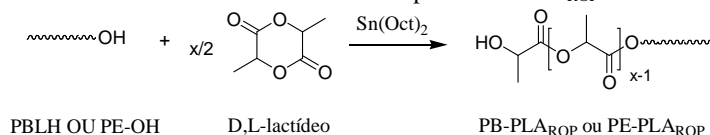
Síntese dos Copolímeros por Acoplamento: Copolímeros PB-PLA_{Sn}/PB-PLA_{DCC/DMAP} e PE-PLA_{Sn}

Primeiramente, foi sintetizado PLA por policondensação de L-ácido láctico via destilação azeotrópica. Então, foi realizada a reação de acoplamento do PLA produzido com PBLH ou PE-OH por dois métodos de esterificação: condensação catalisada por $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e esterificação utilizando diciclohexilcarbodiimida (DCC) e dimetilaminopiridina (DMAP). Os rendimentos obtidos variaram de 56 a 84%.



Síntese dos Copolímeros por Polimerização por Abertura de Anel do Lactídeo: Copolímeros PB-PLA_{ROP} e PE-PLA_{ROP}

Os polímeros PBLH e PE-OH foram empregados como macroiniciadores para a polimerização por abertura de anel de L-lactídeo ou DL-lactídeo. O catalisador escolhido foi 2-etil-hexanoato de estanho (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Os rendimentos obtidos variaram de 76 a 96%. Também foram sintetizados homopolímeros PLA_{ROP} utilizando n-octano como iniciador.



Preparações das Misturas de PBLH ou PE-OH com PLA

Para fins de comparação com os copolímeros sintetizados por acoplamento, foram preparadas misturas físicas de PBLH e PE-OH com o PLA_{condensação}. Os polímeros foram adicionados em um Béquer, solubilizados a quente em THF e mantidos sob agitação e aquecimento a 40 °C durante 10 minutos. Após a evaporação do solvente, obteve-se a mistura.

Resultados e Discussão

A caracterização estrutural dos produtos foi realizada por RMN ¹H. A Fig. 2 apresenta como exemplo os espectros de RMN ¹H dos produtos das reações de acoplamento (segunda estratégia) utilizando o catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PB-PLA_{Sn} e PE-PLA_{Sn}), comprovando a presença de PBLH e PLA no primeiro espectro e de PE-OH e PLA no segundo. Os espectros dos demais produtos de copolimerização apresentaram comportamento semelhante.

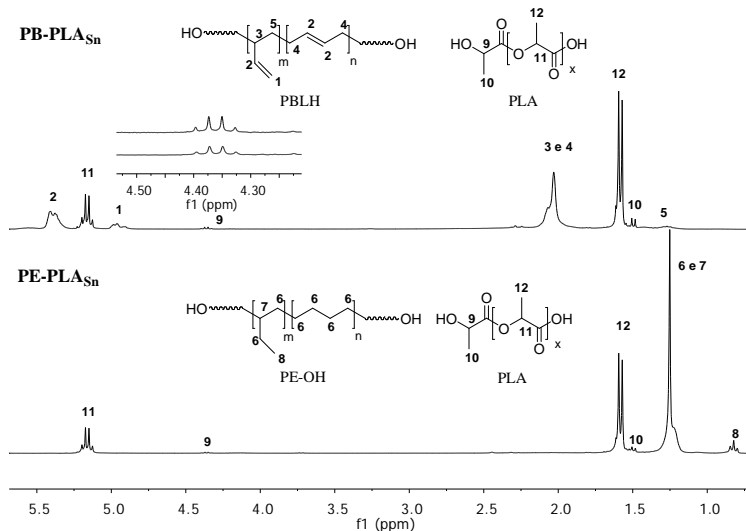


Figura 2. Espectros de RMN ¹H dos produtos das reações de acoplamento com $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A Tabela 1 apresenta os dados de massa molar (M_{n_GPC}) e polidispersidade (PDI) obtidos por GPC, de massa molar dos blocos de PLA ($M_{n_PLA_RMN\ ^1H}$) e conteúdo molar de PLA obtidos por RMN ¹H e de massa molar teórica dos blocos de PLA. Após as reações de copolimerização, todos os produtos apresentaram um aumento de M_{n_GPC} em relação

aos polímeros de partida PBLH e PE-OH, o que indica uma mudança na estrutura dos polímeros de partida, ou seja, a incorporação de PLA nas reações de acoplamento e o crescimento de cadeias de PLA nas reações de policondensação *in situ* e ROP.

Nas reações de policondensação *in situ* de L-ácido láctico (entradas 3 e 4 da Tabela 1), a massa molar dos blocos de PLA ($M_{nPLA_RMN\ ^1H}$) foi muito baixa, o que pode ser atribuído à baixa conversão de ácido láctico em PLA decorrente de uma ineficiente remoção de água do meio reacional ou do tempo reacional utilizado. Por este motivo, foi testada outra estratégia de copolimerização, o acoplamento de PLA sintetizado previamente (PLA_{condensação}, entrada 5) com PBLH e PE-OH. Nestas reações, é esperado que a massa molar dos blocos de PLA seja mantida no valor de 1200 g mol⁻¹, o valor da massa molar do PLA_{condensação}. Para os produtos de acoplamento com catalisador SnCl₂·2H₂O (entradas 6 e 7), a $M_{nPLA_RMN\ ^1H}$ não variou muito. Já para o produto de acoplamento com DCC e DMAP (entrada 8), a $M_{nPLA_RMN\ ^1H}$ dobrou de valor, o que indica que ocorreu o acoplamento entre duas cadeias de PLA.

Tabela 1. Massa molar média calculada por GPC (M_{n_GPC}), polidispersidade (PDI), massa molar média de PLA calculada por RMN ¹H ($M_{nPLA_RMN\ ^1H}$), massa molar teórica de PLA ($M_{nPLA_teórica}$) e conteúdo molar de PLA.

Polímero	M_{n_GPC} (g mol ⁻¹)	PDI (M_w/M_n)	$M_{nPLA_RMN\ ^1H}$ (g mol ⁻¹)	$M_{nPLA_teórica}$ (g mol ⁻¹)	Conteúdo de PLA (% molar) ⁱ
1 PBLH	8800	1,6	-	-	-
2 PE-OH	10300	1,3	-	-	-
3 PB-PLA _{in situ}	10500	1,4	500	- ⁱⁱⁱ	13
4 PE-PLA _{in situ}	13000	1,3	370	- ⁱⁱⁱ	31
5 PLA _{condensação}	5000	1,1	1200	- ⁱⁱⁱ	100
6 PB-PLA _{Sn}	12200	2,7	1300	1200 ^{iv}	53
7 PE-PLA _{Sn}	10600	1,4	1500	1200 ^{iv}	54
8 PB-PLA _{DCC/DMAP}	M_{p1} -9500 ⁱⁱ M_{p2} -6300 ⁱⁱ	-	2500	1200 ^{iv}	48
9 PLA _{ROP,DL}	2300	1,6	1600	4800 ^v	100
10 PLA _{ROP,L}	4500	1,6	2000	6300 ^v	100
11 PB-PLA _{ROP,DL}	10500	1,9	1200	3700 ^v	39
12 PE-PLA _{ROP,DL}	8300	2,2	1200	5000 ^v	47
13 PB-PLA _{ROP,L}	12700	1,6	1300	4500 ^v	40
14 PE-PLA _{ROP,L}	11400	2,2	1400	7200 ^v	55
15 M_PB-PLA	M_{p1} -7500 ⁱⁱ M_{p2} -4600 ⁱⁱ	-	-	-	-
16 M_PE-PLA	M_{p1} -9000 ⁱⁱ M_{p2} -6000 ⁱⁱ	-	-	-	-

ⁱQuantidade molar de PLA contida nos produtos determinada por RMN ¹H. ⁱⁱMassas referentes aos picos (MP) da curva bimodal; ⁱⁱⁱPara reações de policondensação, a massa molar é determinada pela conversão, não tendo sido calculada. ^vCalculada através das quantidades de monômero e iniciador utilizadas.

Visando comprovar a formação dos copolímeros, foram comparadas as curvas de GPC dos produtos com as curvas das misturas de PLA com PBLH (M_PB-PLA) ou PE-OH (M_PE-PLA). Na Fig. 3, observa-se que a curva de GPC da mistura M_PB-PLA apresenta perfil bimodal, com o primeiro pico correspondendo ao PBLH e o segundo ao PLA_{condensação} (entrada 15 da Tabela 1). A curva do produto da reação de acoplamento com DCC e DMAP (PB-PLA_{DCC/DMAP}) apresenta comportamento semelhante à curva da mistura, o que indica que a reação não teve sucesso, não levando à formação de copolímero. Como a massa molar dos blocos de PLA dobraram de valor no produto desta reação (entrada 8 da Tabela 1) em relação à massa molar do PLA_{condensação} (entrada 5), pode-se concluir que a reação que ocorreu foi de acoplamento entre duas cadeias de PLA ao invés da copolimerização. A curva do produto de acoplamento com SnCl₂ (PB-PLA_{Sn}) apresentou comportamento monomodal, porém, com um ombro, o que indica que a copolimerização ocorreu parcialmente, sendo o produto uma mistura de copolímeros, PBLH e PLA.

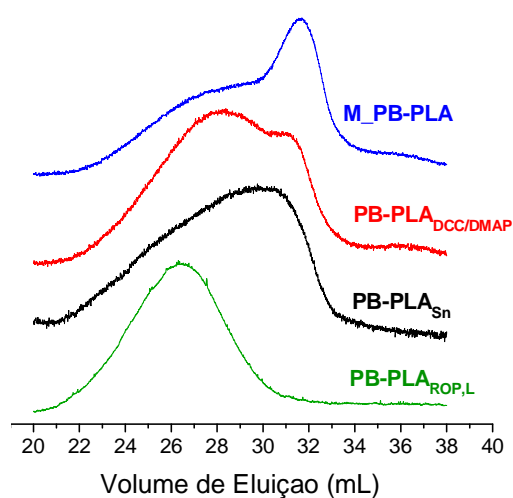


Figura 3. Sobreposição das curvas de GPC da mistura M_PB-PLA e dos produtos PB-PLA_{DCC/DMAP}, PB-PLA_{Sn} e PB-PLA_{ROP,L}.

A curva de GPC do produto da reação de ROP de L-lactídeo com PBLH como macroiniciador (PB-PLA_{ROP,L}) apresentou comportamento monomodal, indicando que o produto trata-se de um copolímero. Para sustentar esta hipótese, foi realizada uma reação teste, sem a presença do macroiniciador, nas mesmas condições reacionais. Não foi observada a formação de produto, indicando que a presença do macroiniciador é essencial para que ocorra formação de PLA, nas condições de análise utilizadas (tolueno, 140 °C, 4 horas). Os produtos análogos, utilizando PE-OH, apresentaram o mesmo comportamento.

Os dados obtidos das análises de DSC dos produtos estão apresentados na Tabela 2: as temperaturas de fusão (T_m) referentes aos blocos de PLA e de PE-OH, as temperaturas de transição vítrea (T_g) referentes aos blocos de PLA e a cristalinidade (X_c) dos blocos de PLA. Comparando a cristalinidade dos produtos de acoplamento (PB-PLA_{Sn} e PE-PLA_{Sn}) com a do PLA_{condensação} e dos produtos de ROP (PB-PLA_{ROP,L} e PE-PLA_{ROP,L}) com o homopolímero e PLA_{ROP,L}, observa-se que ocorre uma diminuição da cristalinidade do PLA nos produtos de copolimerização em relação aos homopolímeros, mostrando que a presença de PBLH ou PE-OH afeta a cristalinidade do PLA. Essa diminuição de cristalinidade não é observada no caso das misturas nem no caso do produto PB-PLA_{DCC/DMAP}, indicando novamente que a copolimerização ocorreu no caso das reações de acoplamento com SnCl₂ e de ROP, e que não ocorreu no caso do acoplamento com DCC e DMAP.

Tabela 2. Resultados da análise de DSC.

Polímero	T_{m_PLA} (°C)	T_{m_PE-OH} (°C)	T_{g_PLA} (°C)	X_{c_PLA} (%) ^{IV}
PBLH	-	-	-	-
PE-OH	-	77	-	-
PB-PLA _{in situ}	-	-	-	-
PE-PLA _{in situ}	-	75	-	-
PLA _{condensação}	130	-	42	34
PB-PLA _{Sn}	129	-	31	4,6
PE-PLA _{Sn}	148	73	45	7,7
PB-PLA _{DCC/DMAP}	133	-	43	38
M_PB-PLA	127	-	36	28
M_PE-PLA	128	75	40	36
PLA _{ROP,L}	157	-	34	37
PB-PLA _{ROP,DL}	-	-	29	-
PE-PLA _{ROP,DL}	-	71	30	-
PB-PLA _{ROP,L}	143	-	29	26
PE-PLA _{ROP,L}	154	70	30	1,1

Conclusão

A estratégia de policondensação de ácido láctico *in situ* levou a formação de produtos com menores valores de massa molar dos blocos de PLA. Para a realização da estratégia de acoplamento, duas metodologias foram utilizadas: uma empregando o catalisador SnCl₂.2H₂O (produtos PB-PLA_{Sn} e PE-PLA_{Sn}) e outra empregando o sistema catalítico DCC/DMAP (produto PB-PLA_{DCC/DMAP}). No caso dos produtos PB-PLA_{Sn} e PE-PLA_{Sn}, o diferente comportamento das curvas de GPC se comparadas com as curvas das misturas, a permanência da mesma $M_{nPLA_RMN}^1$ após a reação e a diminuição da cristalinidade do PLA dão indícios de que a reação teve sucesso. Porém, não existe a certeza da estrutura dos produtos. A hipótese mais provável é que os produtos contenham tanto copolímeros quanto homopolímeros, mas não se pode inferir nada a respeito da quantidade de cada um deles através dos dados obtidos das análises utilizadas. No caso do produto PB-PLA_{DCC/DMAP}, os fatos de a curva de GPC apresentar formato bimodal, de a massa molar de PLA ter dobrado de valor após a reação e de a cristalinidade do PLA não ter diminuído significativamente se comparada com a cristalinidade de PLA_{condensação} geram indícios de que a reação de acoplamento entre PLA e PBLH não ocorreu, e sim o acoplamento entre duas cadeias de PLA. A estratégia que emprega a ROP de lactídeo mostrou-se a mais promissora no sentido de que existe a certeza de que todas as cadeias de PLA estão acopladas aos polímeros de partida, já que estes são os macroiniciadores para a sua polimerização, e de que a síntese dos copolímeros enxertados pode ser realizada em apenas uma etapa.

Agradecimentos

UFRGS-IQ, CNPq, Petrobrás.

Referências

- (a) M. Jiao; K. Yang; W. Pan; W. Zhang; S. Xie *J. Macromol. Sci. B* 2010, 49, 886. (b) M.A. Hillmyer; Y. Wang *Macromolecules* 2000, 33, 7395. (c) M.A. Hillmyer; Y. Wang *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, 39, 2755.
- (a) C.K. Santin; M.A.M. Jacobi; R.H. Schuster *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 119, 1195. (b) C.K. Santin; M.A.M. Jacobi; R.H. Schuster *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, 101, 273.