

UTILIZAÇÃO DE OLIGOÉSTERES COMO PLASTIFICANTES DO POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

Evelise F. Santos^{1*}, Ricardo V. B. Oliveira¹, Sônia M. B. Nachtigall¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS

*evelise@iq.ufrgs.br

Resumo: O poli (ácido láctico) (PLA), um poliéster biodegradável disponível comercialmente, apresenta propriedades adequadas para o uso em embalagens rígidas, porém depende da adição de plastificantes para aplicação no ramo de embalagens flexíveis. No presente estudo, foram sintetizados oligoésteres com o intuito de obter materiais alternativos e eficientes que possam ser empregados como plastificantes do PLA. Os oligoésteres sintetizados, contendo anidrido maleico e ácido itacônico, foram adicionados na concentração de 10% ao PLA e causaram redução na T_g , com consequente aumento na cristalinidade. O plastificante derivado do ácido itacônico foi o que apresentou melhor desempenho, com menor T_g e melhores propriedades mecânicas. As análises de DMA sugeriram que ambos os sistemas apresentaram separação parcial de fases.

Palavras-chave: poli (ácido láctico), ácido itacônico, plastificantes, análises dinâmico-mecânicas.

USE OF OLIGOESTERS AS PLASTICIZERS FOR POLY (LACTIC ACID)

Abstract: Poly (lactic acid) (PLA), a biodegradable polyester commercially available, shows adequate properties for use in rigid packaging, but it requires plasticization to be used in flexible packaging. In the present study, oligoesters were synthesized with the purpose of obtaining alternative materials to plasticize PLA. 10 wt% of the synthesized oligoesters, containing maleic anhydride and itaconic acid, were added to PLA. A decrease in T_g was observed, that resulted in an increase in crystallinity. The itaconic-based oligoester was the most efficient, showing lower T_g with better mechanical properties. DMA analysis suggested that partial phase separation occurred in both systems.

Keywords: poly (lactic acid), itaconic acid, plasticizers, dynamic-mechanical analysis

Introdução

Atualmente muitos esforços têm sido realizados por parte da comunidade científica em encontrar novos materiais biodegradáveis que possam substituir os polímeros sintéticos derivados do petróleo. O poli(ácido láctico) (PLA) é um dos candidatos em potencial, visto que nos últimos anos vêm ocorrendo grande crescimento na sua produção, o que resulta em maior disponibilidade e menor custo do polímero [1]. Porém, para a utilização em grande escala, alguns aspectos desfavoráveis do PLA ainda precisam ser resolvidos, tais como seu elevado módulo de elasticidade e baixa deformação. Essas propriedades limitam seu uso no ramo de embalagens flexíveis, sendo que hoje, sua aplicação ainda é restrita às embalagens rígidas e termoformadas [2]. Para driblar tais inconvenientes, muitos estudos têm sido realizados onde é feita a adição de plastificantes, na forma de monômeros, oligômeros ou polímeros, visando tornar o PLA um polímero mais dúctil e

processável, sem comprometer sua considerável resistência mecânica. Os plastificantes devem preferencialmente promover a redução na temperatura de transição vítrea do polímero (T_g) sem produzir grande aumento da cristalinidade [2]. Inúmeros plastificantes têm sido incorporados ao PLA, sendo os mais comuns: citratos, ésteres do glicerol e de ácidos graxos, poli(etilenoglicol) (PEG) e poliadipatos [4-7]. Algumas tendências no desempenho desses plastificantes já são conhecidas e sabe-se que dependem de fatores como solubilidade, massa molar e quantidade de plastificante empregado na formulação. Estudos indicam que a adição de plastificantes monoméricos resulta em problemas relacionados à migração, o que aumenta novamente a rigidez da matriz [2,8]. Ljungberg e colaboradores observaram que o emprego de oligômeros inibe o processo de migração [4]. Porém, em concentrações elevadas os oligômeros iniciam problemas relacionados à separação de fases das blendas.

Neste trabalho foram analisadas as propriedades de PLA plastificado com oligoésteres contendo dois diferentes grupos polares: anidrido maleico (AM) e ácido itacônico (AI). Os oligoésteres foram sintetizados por processos de condensação e caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA). O efeito da adição dos dois oligoésteres ao PLA foi avaliado através de DSC, TGA e análise de propriedades dinâmico-mecânicas (DMA).

Experimental

Materiais e caracterização

Foram utilizados os seguintes materiais: anidrido maleico (AM), ácido itacônico (AI), ácido láctico (85% aquoso), 1,4-butanodiol, cloreto de estanho e poli(ácido láctico) – PLA Nature Works 2000D, $MM=1,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. Para a caracterização dos oligoésteres e das misturas foram utilizados os seguintes equipamentos: FTIR-ATR – Espectrômetro Alpha E (Bruker), 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} . GPC – Cromatógrafo VE2001 (Viscotek), THF, 45°C , detector de índice de refração. DSC – Analisador Q20-TA Instruments, taxa de aquecimento e de resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de N_2 ; para os oligoésteres a faixa de temperatura foi de -80 a 150°C e para as misturas foi de -20 a 200°C . TGA – Analisador Q50-TA Instruments, taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, de 30 a 700°C . DMA – Analisador Q800-TA Instruments, 1Hz , taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, faixa de temperatura de -40 a 120°C , na forma de filmes.

Síntese dos oligoésteres

Os oligoésteres foram sintetizados em balão de três bocas equipado com agitador magnético, banho de óleo e sob fluxo constante de N_2 . Os monômeros, AM ou AI, foram reagidos com ácido

lático e butanodiol, em quantidades equimolares adequadas para obtenção de 30g de produto. Após a fusão do anidrido ou do diácido, os demais reagentes e o catalisador SnCl_2 foram adicionados e iniciou-se a agitação, com gradual elevação da temperatura até 180°C , a qual foi mantida durante toda a reação. A água formada foi retirada da reação com uso de aparelhagem *dean-stark*. O tempo total da reação foi de 7 horas e os oligoésteres foram utilizados sem purificação adicional.

Processamento e obtenção dos filmes

O PLA foi seco durante 8 horas, sob pressão reduzida, e misturado manualmente aos oligoésteres. Os processamentos foram feitos em câmara de mistura Haake Rheomix 600p, na temperatura de 170°C . A velocidade dos rotores foi ajustada da seguinte maneira: 40 rpm durante 2 min, seguido de 100 rpm por 5 min. As misturas oligoésteres/PLA foram preparadas na proporção 10/90. Filmes finos foram obtidos por compressão em prensa Carver, na temperatura de 170°C .

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização dos oligoésteres

O objetivo das sínteses realizadas foi preparar dois diferentes oligoésteres e verificar a atuação dos mesmos em promover a plastificação do PLA. Desse modo, anidrido maleico ou ácido itacônico foram reagidos com ácido lático e butanodiol, na presença de catalisador, para formar copoliésteres aleatórios, denominados PT01 e PT02, respectivamente. As estruturas químicas dos monômeros empregados estão representadas na Fig. 1.

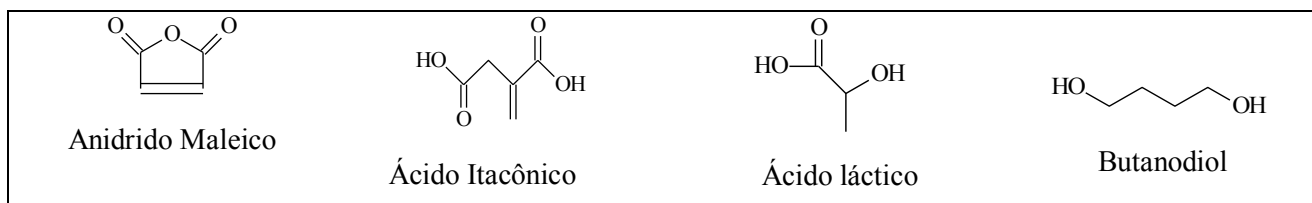


Figura 1 – Estruturas químicas dos monômeros utilizados na preparação dos oligoésteres

Os espectros de FTIR-ATR dos dois oligoésteres sintetizados são mostrados na Fig.2. A análise de FTIR para ambos os oligoésteres mostra forte banda de absorção em 1718 cm^{-1} que é característica do estiramento do grupo funcional carbonila de éster. Os espectros mostram uma banda em 1640 cm^{-1} que poderia ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ das unidades de AM e AI presentes nos dois oligoésteres. A baixa intensidade de bandas visíveis em 3200 cm^{-1} para o PT01 e entre $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ para o PT02 indica um teor muito pequeno de grupos hidroxila de álcoois e de ácidos carboxílicos de monômeros não reagidos nos dois copoliésteres.

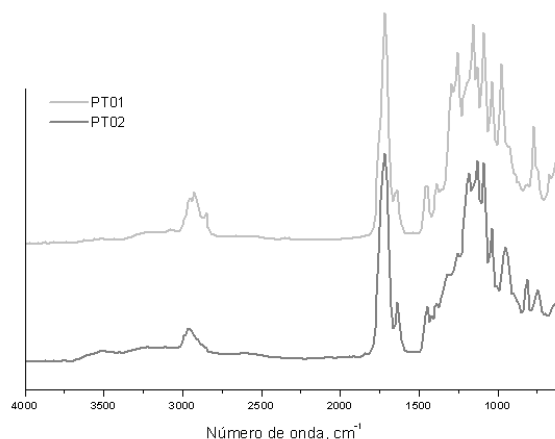


Figura 2 – Espectro de FTIR dos oligoésteres PT01 e PT02.

Na Tabela 1 são listadas algumas propriedades dos oligoésteres obtidas por GPC, DSC e TGA. Os dois oligoésteres sintetizados apresentaram características bastante semelhantes. A ausência de cristalinidade e as baixas T_g s que ambos, PT01 e PT02, apresentaram, são propriedades requeridas para uma boa atuação dos mesmos como plastificantes.

Tabela 1 – M_n , M_w , T_g e Temperatura de máxima velocidade de degradação ($T_{máx}$) dos oligoésteres

Oligoéster	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	T_g (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PT01	1971	4756	-12	365
PT02	1901	3640	-13	394

Misturas PLA/oligoésteres

A Fig. 3 mostra as curvas de DSC para o PLA puro e as misturas PLA/oligoésteres. Todas as curvas apresentaram perfis semelhantes, com uma única T_g e moderados picos de fusão. A adição dos oligoésteres causou redução na T_g associada a um aumento de cristalinidade.

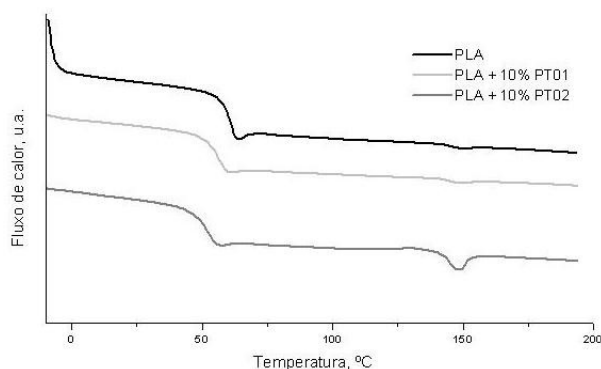


Figura 3. Curvas de DSC (2º ciclo de aquecimento) do PLA e das misturas PLA/oligoésteres

Na Tabela 2 são sumarizados os dados obtidos por DSC e TGA para o PLA puro e as misturas. A mistura com PT02 apresentou a menor T_g . A T_m ficou praticamente inalterada para todos os sistemas, porém ocorreu um aumento na cristalinidade com a presença dos oligoésteres.

Tabela 2. Dados de DSC e TGA para o PLA puro e para as misturas PLA/oligoésteres

AMOSTRA	T_g (°C) ^a	T_m (°C) ^b	ΔH_m (J g ⁻¹) ^b	X_c (%) ^c	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
PLA	62	147	2,1	2,2	384
PLA + 10% PT01	57	148	3,9	4,1	380
PLA + 10% PT02	52	147	8,6	9,1	379

^a 2º ciclo de aquecimento. ^b 1º ciclo de aquecimento. ^c grau de cristalinidade (X_c) calculado a partir de $\Delta H_m = 94 \text{ J g}^{-1}$ atribuído ao PLA 100% cristalino [9].

As misturas apresentaram cristalinidade maior que o PLA puro, especialmente o PT02, mostrando que uma menor T_g permite maior mobilidade das cadeias e facilita a cristalização.

Pelas análises de TGA observou-se que os plastificantes não aceleram a degradação do PLA. O início da decomposição, em todos os casos, ocorre acima de 250°C, não sendo significativa na temperatura de processamento usual.

A evolução do módulo de armazenamento (E') e do módulo de perda (E'') para o PLA puro e as misturas com PT01 e PT02 em função da temperatura é mostrada na Fig. 4.

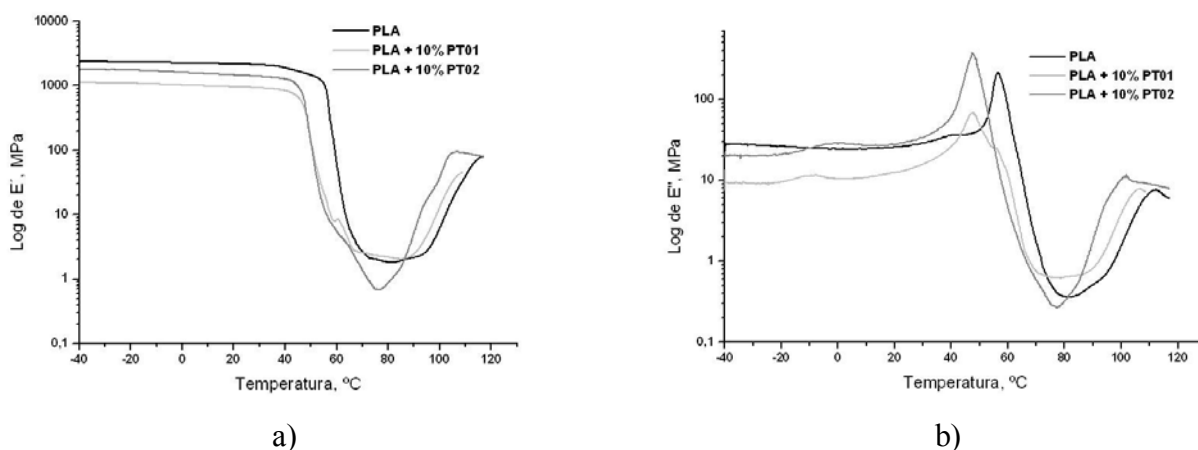


Figura 4. a) E' e b) E'' para o PLA puro e para as misturas PLA/oligoésteres

Em baixas temperaturas, observa-se que o módulo de armazenamento diminui gradualmente em todas as amostras. As amostras contendo PT01 e PT02 apresentaram menor desempenho que a matriz pura, devido ao processo de plastificação. Com o aumento da temperatura, uma queda brusca nos valores de E' é visualizada a partir de $\sim 45^\circ\text{C}$, indicando a transição do estado vítreo para o elastomérico (T_g). Pode-se verificar que as amostras plastificadas sofreram a transição em temperaturas mais baixas, confirmando os dados obtidos por DSC. Os valores de T_g determinados

pelas curvas de tan delta (não mostradas) coincidem com os valores determinados por DSC. O oligoéster PT02 foi o mais eficiente em termos de redução de T_g , produzindo, ainda, menor perda nas propriedades mecânicas, com maiores valores de E' . A partir de 80°C, nova elevação de E' pode ser observada, correspondendo ao início do processo de cristalização da matriz polimérica.

Com relação a E'' , a amostra plastificada com PT02 apresentou módulos de perda maiores que a matriz na faixa de temperatura de $\sim -10^\circ\text{C}$ até a T_g . Isso pode estar relacionado à maior cristalinidade dessa amostra, conforme citado por Li [10]. Além da transição relativa à T_g , as curvas de E'' mostram outra transição em temperaturas mais elevadas, relacionadas com a cristalização do PLA e picos adicionais de perda em -10 e -2°C , para as misturas PLA/PT01 e PLA/PT02, respectivamente, que podem estar associados à presença de fases separadas nos sistemas.

Conclusões

Oligoésteres contendo anidrido maleico e ácido itacônico foram sintetizados e caracterizados. O comportamento térmico e a massa molecular dos dois produtos foram semelhantes. Os oligoésteres foram utilizados como plastificantes do PLA, tendo se mostrado eficientes na redução da T_g , com consequente aumento da cristalinidade. O oligoéster derivado do ácido itacônico foi o que apresentou melhor desempenho, produzindo o sistema com a menor T_g e menor perda de propriedades mecânicas. A presença de picos adicionais nas curvas de E'' do PLA plastificado sugere a presença de novas fases, indicando miscibilidade parcial entre os componentes da mistura.

Agradecimentos

UFRGS, Instituto de Química, BRASKEM SA e CAPES.

Referências Bibliográficas

1. K. M. Nampoothiri; N. R. Nair; R. P. John *Bioresource Technology* 2010, *101*, 8493.
2. I. Pillin, N. Montrelay; Y. Grohens *Polym.* 2006, *47*, 4676.
3. L. Yu; K. Dean; L. Li *Prog. Polym. Sci.* 2006, *31*, 576.
4. N. Ljungberg; B Wessle'n *Polym.* 2003, *44*, 7679.
5. O. Martin; L. Avérous *Polym.* 2001, *42*, 6209.
6. C. Courgneau; S. Domenek; A. Guinault ; L. Ave'rous ; V. Ducruet *J. Polym. Environ.* 2011, DOI 10.1007/s10924-011-0285-5.
7. V. P. Martino; A. Jime'nez; R. A. Ruseckaite *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *112*, 2010.
8. N. Ljungberg; B. Wessle'n *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *88*, 3239.
9. I. Pillin; N. Montrelay; Y. Grohens *Polym.* 2006, *47*, 4676.
10. H Li; M. A. Huneault *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, *119*, 2439.