

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Síntese de Copolímeros Enxertados Polibutadieno-  
Poli(ácido láctico) e Poli(etileno-1-buteno)-Poli(ácido láctico)**

MARIANA FERRARI BACH

Orientador: Professor Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, fevereiro/2013.

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

MARIANA FERRARI BACH

**Síntese de Copolímeros Enxertados Polibutadieno-  
Poli(ácido láctico) e Poli(etileno-1-buteno)-Poli(ácido láctico)**

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

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
Orientador

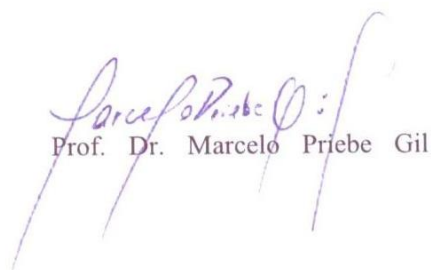
Porto Alegre, fevereiro/2013.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2011 e fevereiro/2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Cesar Liberato Petzhold. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**




Dr. Marcus Dal Pizzol



Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil



Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior



Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha mãe pelo carinho sempre doado, pelo incentivo sempre necessário, pela confiança sempre depositada e pela dedicação e amor incondicionais.

À minha irmã pelo apoio e torcida e à minha afilhada pelos momentos de alegria.

À minha família pela alegria sem igual, pelo incentivo e por me proporcionar uma base sólida de educação e caráter.

Ao Marcéo pelos momentos de descontração, mas principalmente por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, pelas conversas, pela ajuda que tanto requisi e por me suportar até mesmo nos dias de maior nervosismo e mau humor.

Ao meu orientador, Cesar Liberato Petzhold, por ter aceitado a orientação, por me proporcionar boas condições de trabalho e pelos muitos conhecimentos transmitidos.

Aos membros da banca examinadora do meu Exame de Qualificação, Professora Marly Jacobi e Dr. Marcus Dal Pizzol, pelas valiosas contribuições.

Aos membros da banca examinadora da Defesa de Dissertação Dr. Marcus Dal Pizzol, Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil e Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior também pelas contribuições.

À UFRGS e ao Instituto de Química por proporcionar condições para a realização deste sonho.

Ao CNPq pela bolsa cedida.

Aos mestres pela dedicação e ensino de qualidade.

Aos técnicos da UFRGS que me auxiliaram nas análises.

Ao Max Planck Institute of Polymer Research pelas análises de DOSY e reologia.

Aos colegas do laboratório K 215 Janaína, Jessé, Andréia, Douglas, Melissa, Paula, Ana, Marina, Gínia, Isabele, Rianne, Diego, João Paulo, Juliana, Lucas e Vinícius pela ajuda no laboratório, pelas discussões sobre trabalho e, principalmente, pelos muitos momentos de alegria, piadas, besteiras, you tube, bares e cafés.

Aos demais amigos que me ajudaram nas análises, que me emprestaram reagentes, vidrarias e conhecimentos e que compartilharam das minhas alegrias e angústias. Em especial, aos queridos amigos do laboratório K 202, ao Cristiano Casca e à Alessandra que tornaram mais agradáveis estes dois anos tão difíceis.

Aos amigos de fora da UFRGS que me ajudaram me proporcionando momentos de descontração, que ouviram minhas reclamações mesmo sem entender bem do que eu estava falando e até mesmo aos que ficaram mais distantes por entender minha ausência.

## SUMÁRIO

<b>DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO.....</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 NOVAS TENDÊNCIAS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS .....	3
2.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO) .....	5
2.3 POLICONDENSAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO .....	7
2.4 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DO LACTÍDEO.....	8
2.5 COPOLÍMEROS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) .....	11
2.6 HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS INSATURADOS .....	20
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
3.1 Objetivo Geral.....	23
3.2 Objetivos Específicos .....	23
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
4.1 MATERIAIS .....	24
4.2 HIDROGENAÇÃO DO PBLH: SÍNTESE DO PE-OH .....	24
4.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR POLICONDENSAÇÃO <i>IN SITU</i> DE L-ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA.....	25
4.4 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR ACOPLAMENTO .....	25
4.4.1 Policondensação de L-Ácido Lático: Síntese de PLA <sub>cond.</sub> .....	25
4.4.2 Reação de Acoplamento: Catalisador SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O .....	25
4.4.3 Reação de Acoplamento: Sistema DCC/DMAP .....	26
4.5 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO .....	26
4.6 PREPARAÇÃO DE MISTURAS PBLH OU PE-OH COM PLA .....	28

4.7	EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES .....	28
4.7.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio: RMN <sup>1</sup> H .....	28
4.7.2	Cromatografia de Permeação em Gel: GPC .....	28
4.7.3	Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC .....	29
4.7.4	Análise Termogravimétrica: TGA .....	29
4.7.5	Espectroscopia Vibracional na região do Infra-vermelho: IV .....	29
4.7.6	Microscopia Eletrônica de Varredura: MEV .....	29
4.7.7	Polarimetria.....	30
4.7.8	Reometria de Placas Paralelas.....	30
4.7.9	Espectroscopia Ordenada por Difusão (DOSY) .....	30
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PBLH .....	31
5.2	HIDROGENAÇÃO DO PBLH: SÍNTESE DO PE-OH .....	33
5.3	ESTRATÉGIAS DE COPOLIMERIZAÇÃO .....	36
5.3.1	Síntese dos copolímeros por policondensação <i>in situ</i> de L-ácido láctico utilizando destilação azeotrópica.....	38
5.3.2	Síntese dos copolímeros por acoplamento.....	38
5.3.3	Síntese dos copolímeros por polimerização por abertura de anel do lactídeo .....	39
5.4	RENDIMENTO REACIONAL .....	40
5.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLÍMEROS POR RMN <sup>1</sup> H .....	42
5.6	ESTUDO DA MASSA MOLAR DOS POLÍMEROS: GPC E RMN <sup>1</sup> H .....	46
5.7	ESPECTROSCOPIA ORDENADA POR DIFUSÃO: DOSY.....	54
5.8	ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS: TGA E DSC...57	
5.9	ESTUDO DA MORFOLOGIA DOS COPOLÍMEROS: MEV .....	66
5.10	ESTUDO REOLÓGICO DOS COPOLÍMEROS: REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS.....	71
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>76</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da diferença entre polímero biodegradável e polímero de fontes renováveis. ....	4
Figura 2. Representação estrutural de poli(ácido lático) (PLA).....	5
Figura 3. Representação da produção de ácido lático. ....	5
Figura 4. Rotas de síntese de PLA: policondensação do monômero ácido lático e polimerização por abertura de anel do monômero lactídeo. ....	6
Figura 5. Estrutura dos isômeros de ácido lático e lactídeo.....	6
Figura 6. Ciclo de vida do PLA <sup>6</sup> . ....	7
Figura 7. Mecanismo de policondensação de ácido lático catalisado por SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, onde L representa ligantes com grupos como carboxila e hidroxila, podendo ser provenientes de monômeros ácido lático ou de cadeias de PLA em crescimento. Adaptado de Yamaoka <sup>22</sup> .....	8
Figura 8. Rota de síntese de PLA de alta massa molar utilizada pela empresa Cargill Dow LCC, adaptada de Lunt <sup>31</sup> . ....	9
Figura 9. Mecanismo de depolimerização de PLA para a síntese de lactídeo. ....	10
Figura 10. Estrutura do catalisador de ROP 2-etil-hexanoato de estanho (II). ....	10
Figura 11. Proposta de mecanismo de ROP do lactídeo utilizando o catalisador Sn(Oct) <sub>2</sub> e o álcool hipotético ROH, adaptado de Dorff <sup>39</sup> .....	11
Figura 12. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PCL utilizada por Yang e colaboradores <sup>47</sup> .....	12
Figura 13. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PCL utilizada por Cohn e colaboradores <sup>7(b)</sup> . ....	13
Figura 14. Rota sintética para a obtenção de copolímeros dibloco e tribloco PLA-PEG, utilizada por Kim e colaboradores <sup>53</sup> .....	14
Figura 15. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PEG, utilizada por Jeong e colaboradores <sup>54</sup> .....	15
Figura 16. Rota sintética para a obtenção de copolímeros dibloco PLA-PS, utilizada por Sinturel e colaboradores <sup>8(b)</sup> .....	16
Figura 17. Rotas de síntese de copolímeros PB-PLA (ROTA A) e PE-PLA (ROTA B) utilizadas por Hillmyer e colaboradores <sup>57</sup> .....	17
Figura 18. Estrutura geral dos copolímeros sintetizados por Tashiro e colaboradores <sup>59</sup> .....	18



Figura 19. Rota de síntese de copolímeros multibloco PLA-PB utilizada por Jiao e colaboradores <sup>60</sup> .....	19
Figura 20. Diferentes morfologias para copolímeros de PB e PE com PLA <sup>57-60</sup> .....	20
Figura 21. Hidrogenação não catalítica via diimida <sup>65</sup> .....	21
Figura 22. Mecanismo de hidrogenação não catalítica via diimida <sup>65</sup> .....	21
Figura 23. Representação geral da estrutura do PBLH. ....	31
Figura 24. Espectro de IV do PBLH realizado em pastilha de KBr.....	32
Figura 25. Esquemática da reação de hidrogenação do PBLH.....	33
Figura 26. Espectros de RMN <sup>1</sup> H do PBLH (em CDCl <sub>3</sub> ) e PE-OH (em benzeno-d <sub>6</sub> ), obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz. ....	34
Figura 27. Sobreposição dos espectros de IV do PBLH e do PE-OH, realizados em pastilha de KBr.....	35
Figura 28. Ampliação do segundo aquecimento do termograma de DSC do PE-OH, utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	36
Figura 29. Estratégias utilizadas para a síntese dos copolímeros PB-PLA e PE-PLA.....	37
Figura 30. Representação esquemática da estrutura dos copolímeros, onde A representa PBLH ou PE-OH e B representa PLA.....	37
Figura 31. Representação da síntese dos copolímeros por policondensação <i>in situ</i> de AL....	38
Figura 32. Reação de policondensação de L-ácido láctico para a formação de PLA <sub>cond.</sub> ....	39
Figura 33. Esquema simplificado das sínteses dos copolímeros por acoplamento.....	39
Figura 34. Reação de ROP de D,L-lactídeo utilizando PBLH ou PE-OH como macroiniciadores e Sn(Oct) <sub>2</sub> como catalisador. ....	40
Figura 35. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do PLA <sub>cond.</sub> , obtido em equipamento RMN Varian de 300 MHz. ....	42
Figura 36. Espectros de RMN <sup>1</sup> H de três produtos de reações de copolimerização com PBLH: PB-PLA <sub>AL</sub> , PB-PLA <sub>Sn</sub> e PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> , obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz, em CDCl <sub>3</sub> . ....	43
Figura 37. Espectros de RMN <sup>1</sup> H de três produtos de reações de copolimerização com PE-OH: PE-PLA <sub>AL</sub> , PE-PLA <sub>Sn</sub> e PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> , obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz, em CDCl <sub>3</sub> . ....	44
Figura 38. Curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PB-PLA <sub>AL</sub> e PE-PLA <sub>AL</sub> .....	49

Figura 39. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros: (1) PBLH, PLA <sub>cond.</sub> e M_PB-PLA e (2) PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> e M_PB-PLA.....	50
Figura 40. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) do polímero PE-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> e da mistura M_PE-PLA.....	51
Figura 41. Curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) da mistura M_PB-PLA do produto PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub> .....	51
Figura 42. Curvas de GPC dos polímeros PB-PLA <sub>ROP,DL,1</sub> ; PE-PLA <sub>ROP,DL,1</sub> ; PB-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> ; PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> ; PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> e PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> .....	53
Figura 43. Espectro de DOSY do homopolímero PLA <sub>cond.</sub> .....	55
Figura 44. Espectro de DOSY do homopolímero PBLH.....	55
Figura 45. Espectro de DOSY da mistura M_PB-PLA.....	56
Figura 46. Espectro de DOSY do produto de acoplamento PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> .....	56
Figura 47. Sobreposição das curvas de TGA de PLA <sub>cond.</sub> , PBLH e dos produtos PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> e PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> , obtidas na taxa de 20 °Cmin <sup>-1</sup> , sob fluxo de nitrogênio.....	57
Figura 48. Ampliação da curva do segundo aquecimento do produto PE-PLA <sub>AL</sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	61
Figura 49. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC de PLA <sub>cond.</sub> , da mistura M_PB-PLA e do produto PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	61
Figura 50. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC de PLA <sub>cond.</sub> , da mistura M_PE-PLA e do produto PE-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	62
Figura 51. Segundo aquecimento e resfriamento do termograma de DSC do homopolímero PLA <sub>DL,ROP</sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	63
Figura 52. Curva do primeiro aquecimento dos termogramas de DSC dos produtos PB-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> e PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	64
Figura 53. Curvas do resfriamento e do segundo aquecimento do polímero PLA <sub>L,ROP</sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	65
Figura 54. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC dos produtos PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> , PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> e PLA <sub>L,ROP</sub> , utilizando taxa de 10 °Cmin <sup>-1</sup> .....	65
Figura 55. Imagens de MEV dos filmes do produto PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH.....	68
Figura 56. Imagens de MEV dos filmes do produto PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH.....	69

Figura 57. Imagens de MEV dos filmes da mistura M<sub>PE-PLA<sub>ROP,DL</sub></sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH. ....70

Figura 58. Curvas de  $\tan \delta$ , módulo de armazenamento ( $G'$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) versus temperatura do (A) aquecimento e (B) resfriamento de PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>, (C) aquecimento e (D) resfriamento de PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, (E) aquecimento e (F) resfriamento de PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>. ....73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de policonsensação <i>in situ</i> de AL. .....	25
Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de acoplamento com SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O. .....	26
Tabela 3. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de ROP. ....	27
Tabela 4. Massa obtida, cor e aspecto físico dos produtos de ROP. ....	27
Tabela 5. Quantidades dos polímeros utilizadas para a preparação das misturas físicas. ....	28
Tabela 6. Sinais referentes aos hidrogênios das unidades 1,2 e 1,4 do PBLH no RMN <sup>1</sup> H. ....	32
Tabela 7. Rendimentos reacionais obtidos para os produtos. ....	41
Tabela 8. Composição molar e mássica dos produtos calculadas por RMN <sup>1</sup> H e composição mássica teórica dos produtos e das misturas. ....	46
Tabela 9. Massa molar média calculada por GPC (M <sub>n_GPC</sub> ), polidispersidade (PDI), massa molar média de PLA calculada por RMN <sup>1</sup> H (M <sub>n_PLA_RM<sup>1</sup>H</sub> ), massa molar teórica de PLA (M <sub>n_PLA_teórica</sub> ) e conversão de lactídeo em PLA (Conv.). ....	48
Tabela 10. Temperaturas de máxima perda de massa obtidas por TGA. ....	58
Tabela 11. Composição molar dos copolímeros calculada por RMN <sup>1</sup> H e composição mássica calculada por RMN <sup>1</sup> H e por TGA. ....	59
Tabela 12. Resultados obtidos por DSC no segundo aquecimento. ....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS

**PLA** - poli(ácido láctico)

**AL** - L-ácido láctico

**LA** - lactídeo

**PBLH** - polibutadieno líquido hidroxilado

**PE-OH** – poli(etileno-1-buteno) hidroxilado – PBLH hidrogenado

**SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O** - cloreto de estanho (II) dihidratado

**Sn(Oct)<sub>2</sub>** - 2-etil-hexanoato de estanho (II)

**TSH** - p-toluenosulfonilhidrazina

**ROP** – polimerização por abertura de anel (ring opening polymerization)

**DCC** – dicicloexilcarbodiimida

**DMAP** - 4-dimetilaminopiridina

**Sn/OH** - razão catalisador/iniciador para as reações de ROP

**PB-PLA<sub>AL</sub>** - poli(ácido láctico)-polibutadieno sintetizado por policondensação *in situ* de AL

**PE-PLA<sub>AL</sub>** - poli(ácido láctico)-poli(etileno-1-buteno) sintetizado por policondensação *in situ* de AL

**PLA<sub>cond.</sub>** - poli(ácido láctico) sintetizado por policondensação de AL

**PB-PLA<sub>Sn</sub>** - poli(ácido láctico)-polibutadieno sintetizado por reação de acoplamento utilizando o catalisador SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

**PE-PLA<sub>Sn</sub>** - poli(ácido láctico)-poli(etileno-1-buteno) sintetizado por reação de acoplamento utilizando o catalisador SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O

**PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>** - poli(ácido láctico)-polibutadieno sintetizado por reação de acoplamento utilizando o sistema catalítico DCC/DMAP

**PLA<sub>L,ROP</sub>** - poli(ácido láctico) sintetizado por ROP de D,L-lactídeo

**PLA<sub>DL,ROP</sub>** - poli(ácido láctico) sintetizado por ROP de L-lactídeo

**PB-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>** - poli(ácido láctico)-polibutadieno sintetizado por ROP de D,L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 1

**PE-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>** - poli(ácido láctico)-poli(etileno-1-buteno) sintetizado sintetizado por ROP de D,L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 1

**PB-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>** - poli(ácido láctico)-polibutadieno sintetizado por ROP de D,L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 0,25

**PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>** - poli(ácido lático)-poli(etileno-1-buteno) sintetizado por ROP de D,L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 0,25

**PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>** - poli(ácido lático)-polibutadieno sintetizado por ROP de L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 0,25

**PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>** - poli(ácido lático)-poli(etileno-1-buteno) sintetizado por ROP de L-lactídeo utilizando Sn/OH igual a 0,25

**PLA<sub>ROP,DL,BRANCO</sub>** - teste de ROP de D,L-lactídeo sem a utilização de iniciador álcool no meio reacional

**M\_PB\_PLA** - mistura física de PBLH e PLA<sub>cond.</sub>

**M\_PE\_PLA** - mistura física de PE-OH e PLA<sub>cond.</sub>

**M\_PE-PLA<sub>ROP,DL</sub>** - mistura física de PE-OH e PLA<sub>DL,ROP</sub>

**RMN <sup>1</sup>H** - ressonância nuclear magnética de hidrogênio

**GPC** - cromatografia de permeação em gel

**DSC** - calorimetria exploratória diferencial

**TGA** - análise termogravimétrica

**IV** - espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho

**MEV** - microscopia eletrônica de varredura

**DOSY** - espectroscopia ordenada por difusão

**PDI** - polidispersividade

**T<sub>g</sub>** - temperatura de transição vítrea

**T<sub>m</sub>** - temperatura de fusão cristalina

**T<sub>c</sub>** - temperatura de cristalização

**M<sub>n, GPC</sub>** - massa molar média calculada por GPC

**M<sub>nPLA, RMN <sup>1</sup>H</sub>** - massa molar média de PLA calculada por RMN <sup>1</sup>H

## RESUMO

Neste estudo, foram utilizadas três estratégias para a síntese de copolímeros enxertados de polibutadieno hidroxilado (PBLH) e poli(etileno-1-buteno) hidroxilado (PE-OH) com poli(ácido lático) (PLA). Primeiramente, foi realizada a síntese do PE-OH pela hidrogenação via diimida do PBLH, e então foram realizadas as reações de copolimerização. A primeira estratégia de copolimerização utilizada foi a policondensação de L-ácido lático *in situ*, que consiste na policondensação de ácido lático em presença de PBLH e PE-OH. Esta estratégia levou obtenção de produtos baixa incorporação de ácido lático (< 32% molar). A segunda estratégia utilizada foi a de acoplamento de PBLH e PE-OH com PLA sintetizado previamente. Para isso, foram utilizadas duas metodologias de esterificação, uma empregando o catalisador  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e outra empregando DCC e DMAP. Nas condições estudadas, não foi possível a formação somente de copolímeros, pois, além do acoplamento de PBLH e PE-OH com PLA, ocorreu acoplamento entre cadeias de PLA e outras cadeias não acoplaram. A terceira estratégia empregou PBLH e PE-OH como macroiniciadores para a polimerização por abertura de anel de lactídeo (ROP) e mostrou-se a mais promissora, pois existe a certeza de que todas as cadeias de PLA estão acopladas ao PBLH e PE-OH, já que estes são os macroiniciadores para a polimerização. Foi realizada a caracterização dos produtos por RMN  $^1\text{H}$ , GPC, TGA, DSC, DOSY, MEV e reometria. Por ROP, foram obtidos copolímeros com massa molar entre 9000 e 21000  $\text{g mol}^{-1}$  (GPC), com massa molar dos blocos de PLA entre 1200 e 2200  $\text{g mol}^{-1}$  (RMN  $^1\text{H}$ ), contendo de 30 a 55% molar de PLA em rendimentos de 64 a 96%.

## ABSTRACT

In this study, three strategies were used for synthesis of grafted copolymers of hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) and poly(ethylene-butene-1) hydroxylated (PE-OH) with poly(lactic acid) (PLA). Firstly, PE-OH was synthesized via the diimide hydrogenation of HTPB, and then were performed copolymerization reactions. The first copolymerization strategy employed the polycondensation of L-lactic acid in the presence of HTPB and PE-OH. This strategy led to products with low incorporation of lactic acid (< 32 % molar). The second strategy was the coupling of HTPB and PE-OH with previously synthesized PLA. In this case, two esterification methods were performed, using  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as catalyst and DCC/DMAP. This strategy was no efficient since a mixture of products was obtained consisting in coupled HTPB and PE-OH with PLA chains, coupled PLA-PLA chains and uncoupled chains. The third strategy employed HTPB and PE-OH macroinitiator for ring-opening polymerization of (L and D) lactide and was found to be the most promising because there is the certainty that all the chains of PLA are coupled to HTPB and PE-OH. We performed the characterization of the products by  $^1\text{H}$  NMR, GPC, TGA, DSC, DOSY, SEM and rheometer. By ring-opening copolymerization were obtained copolymers with molecular weight between 9000 and 21000  $\text{g mol}^{-1}$  (GPC), with molecular weight of PLA blocks from 1200 to 2200  $\text{g mol}^{-1}$  ( $^1\text{H}$  NMR), containing from 30 to 55% PLA, with molar yields 64-96%.



# 1 INTRODUÇÃO

Os avanços da ciência e da indústria na área de materiais poliméricos e a grande aceitação e utilização indiscriminada destes materiais trazem o problema do acúmulo de resíduos sólidos<sup>1</sup>. Outros problemas ambientais, como alterações climáticas e o esgotamento de combustíveis fósseis também são preocupações de uma população que começa a se preocupar com o futuro<sup>2</sup>. Hoje, ciência e indústria buscam novas tecnologias, como polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis<sup>3</sup>.

Neste contexto, surge o poli(ácido láctico) (PLA), um poliéster alifático biodegradável derivado de fontes renováveis, como milho e beterraba<sup>4</sup>. Este polímero vem sendo amplamente estudado devido às suas aplicações na área biomédica, por ser reabsorvível e biocompatível com o corpo humano, mas suas aplicações estão sendo estendidas para outros campos, como embalagens<sup>5</sup>.

A matéria-prima para a produção de PLA, o ácido láctico, é extraído de fontes naturais, e pode ser convertido no polímero biodegradável por duas rotas principais<sup>6</sup>. A primeira rota de síntese consiste na policondensação de ácido láctico, para a qual o catalisador mais utilizado é o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e a segunda na polimerização por abertura do anel de lactídeo, um dímero cíclico do ácido láctico, onde o catalisador mais utilizado é o  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

Para que ocorra a expansão das aplicações de PLA, pesquisas estão concentradas no desenvolvimento de tecnologias e metodologias que diminuam os custos de produção e modifiquem as propriedades do material. Uma ampla gama de trabalhos é voltada para a síntese de copolímeros de PLA com diferentes propriedades<sup>7,8</sup>. São encontrados na literatura copolímeros de PLA com policaprolactona (PCL), poli(etileno glicol) (PEG), poliestireno (PS), polibutadieno (PB), polietileno (PE), entre outros. E tais copolímeros apresentam-se em diferentes morfologias: copolímeros dibloco, tribloco e multibloco.

É grande o número de estudos reportados sobre materiais poliméricos contendo poli(ácido láctico), porém, ainda são requeridos avanços nesta área no sentido de tornar estes materiais economicamente e industrialmente mais interessantes.

Nesse trabalho, foi proposta a síntese de copolímeros polibutadieno e poli(etileno-1-buteno) enxertados com PLA a partir de diferentes rotas sintéticas, já que até o momento não foi descrita na literatura a síntese destes materiais.

Desta forma, a seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis, com destaque ao poli(ácido láctico), suas formas de

obtenção e seus copolímeros, seguida pela descrição dos procedimentos experimentais adotados para a realização do presente trabalho, os resultados, a discussão dos mesmos e as conclusões que podem ser retiradas dos resultados obtidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NOVAS TENDÊNCIAS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

As preocupações atuais com problemas ambientais, como o grande acúmulo de resíduos sólidos e alterações climáticas, e com problemas socioeconômicos, como o possível esgotamento e aumento de preço das matérias-primas fósseis, fazem com que ciência, indústria, governo e até mesmo a população busquem tecnologias alternativas<sup>1,2,9</sup>. Tais tecnologias devem manter os padrões de vida atuais e, ao mesmo tempo, devem aderir ao conceito de sustentabilidade.

Desta forma, biopolímeros e polímeros biodegradáveis vêm ganhando espaço nas pesquisas científicas, na mídia e também no mercado. O termo biopolímeros representa polímeros gerados a partir de fontes naturais e renováveis, não fósseis<sup>10</sup>. Podem ser divididos em duas categorias: os produzidos por sistemas biológicos (como microorganismos, plantas e animais), exemplos deste tipo de biopolímeros são proteínas e polissacarídeos; e os sintetizados quimicamente a partir de fontes naturais (como aminoácidos, açúcares, amido, gorduras naturais e óleos), exemplos deste tipo de biopolímeros são poli(ácido láctico) e polietileno verde (produzido a partir de etanol)<sup>9-11</sup>.

Pode-se citar algumas vantagens da substituição de polímeros provenientes de matérias-primas fósseis pelos provenientes de matérias-primas naturais e renováveis, como a menor emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, já que parte do gás causador do efeito estufa é absorvida durante o crescimento das plantações, a conservação dos recursos fósseis para a utilização na geração de energia e combustíveis e a menor toxicidade, diminuindo a agressão ao ambiente e os riscos à saúde<sup>11</sup>. Porém, também podem ser citados alguns problemas que a produção em grande escala de biopolímeros poderia trazer para a agricultura, como uma competição com a produção de alimentos e o aumento do custo dos mesmos e a intensificação da monocultura, ameaçando a biodiversidade.

O termo polímero biodegradável é definido pela ASTM, Norma D833-99, como polímero degradável no qual a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural<sup>12,13</sup>. Podem ser sintetizados por bactérias, como o polihidroxibutirato (PHB); ser derivados de fontes naturais renováveis, como o poli(ácido láctico) (PLA); de fontes animais, como a quitosana; ou de fontes fósseis, como policaprolactona (PCL)<sup>1,9,14,15,16</sup>.

Nem todos os polímeros derivados de fontes naturais (biopolímeros) são biodegradáveis, e o inverso também é verdadeiro. A representação da Figura 1 dá exemplos disso, onde policaprolactona (PCL) representa um polímero biodegradável derivado de fonte fóssil, polietileno verde (PE verde) representa um polímero não biodegradável derivado de fonte renovável e poli(ácido lático) encontra-se na interface, sendo biodegradável e derivado de fonte renovável<sup>9, 11, 16</sup>.

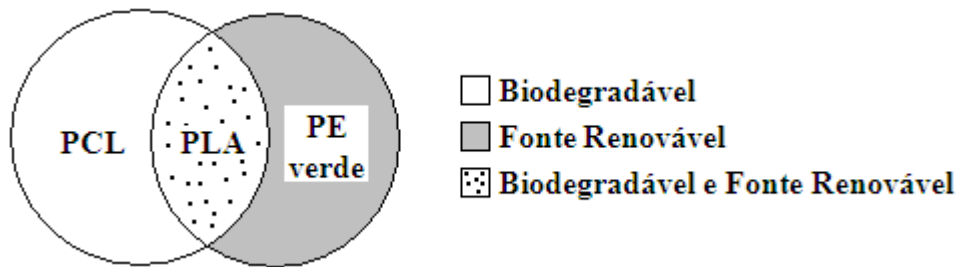


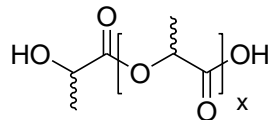
Figura 1. Representação esquemática da diferença entre polímero biodegradável e polímero de fontes renováveis.

As principais aplicações dos polímeros biodegradáveis encontram-se na área biomédica, em especial os que são reabsorvíveis e biocompatíveis com o corpo humano<sup>3,17,18</sup>. Eles são utilizados na engenharia de tecidos, próteses temporárias, pinos ortopédicos, sistemas de liberação controlada de medicamentos no organismo, suturas cirúrgicas, dispositivos de fixação de ossos (para o tratamento de fraturas), entre outras aplicações biomédicas. Também podem ser encontradas aplicações na agricultura, como a liberação controlada de produtos químicos agrícolas (agroquímicos e nutrientes), recipientes de plantio e películas plásticas (coberturas agrícolas) para a proteção das plantas contra ervas daninhas e conservação de umidade, temperatura e nutrientes do solo<sup>3,18,19</sup>. As aplicações de polímeros biodegradáveis também vêm sendo estendidas para o campo de embalagens, incluindo sacos de compostagem para resíduos de jardins e restos de comida, sacolas, itens descartáveis (copos, canudos, pratos e talheres), embalagens e recipientes de alimentos, entre outros<sup>3,19</sup>.

Um dos polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis mais estudados é o poli(ácido lático) (PLA).

## 2.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático, sua estrutura está apresentada na Figura 2. O crescente interesse neste polímero encontra-se no fato de ser biodegradável, biocompatível com o corpo humano, bioreabsorvível pelo organismo e derivado de fontes renováveis, como milho e beterraba<sup>4</sup>.



POLI(ÁCIDO LÁTICO)  
PLA

Figura 2. Representação estrutural de poli(ácido lático) (PLA).

O processo de produção de PLA começa na extração de amido ou carboidrato (açúcar) da biomassa<sup>6</sup>. O amido é convertido em carboidrato por hidrólise enzimática e, por fermentação, microorganismos quebram estes carboidratos em moléculas de ácido lático (ácido 2-hidroxi propiônico), conforme representado na Figura 3.

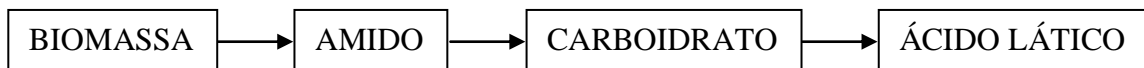


Figura 3. Representação da produção de ácido lático.

A partir da obtenção de ácido lático, existem duas rotas principais para a produção de PLA<sup>6,20</sup>. A primeira consiste na policondensação de ácido lático, e a segunda na síntese de um dímero cíclico do ácido lático, lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), seguida da polimerização por abertura de anel deste dímero (Figura 4). A estrutura dos estereoisômeros dos monômeros ácido lático e lactídeo estão apresentadas na Figura 5. Ácido lático possui um carbono assimétrico, possuindo os enantiômeros L (configuração S) e D (configuração R), a síntese preferencial de um deles depende da escolha da bactéria utilizada para a fermentação do carboidrato. Lactídeo possui dois carbonos assimétricos, possuindo três diastereoisômeros, L (configuração SS), D (configuração RR) e meso (configuração RS).

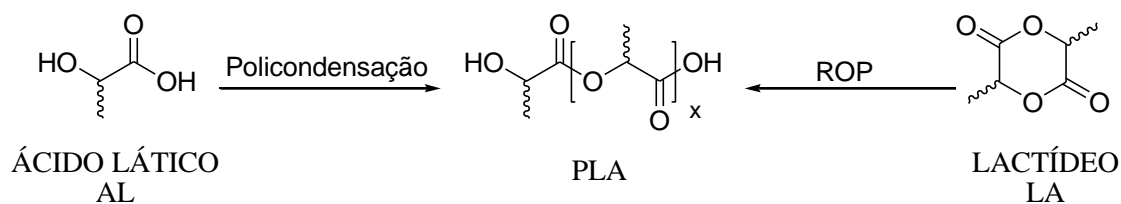


Figura 4. Rotas de síntese de PLA: policondensação do monômero ácido lático e polimerização por abertura de anel do monômero lactídeo.

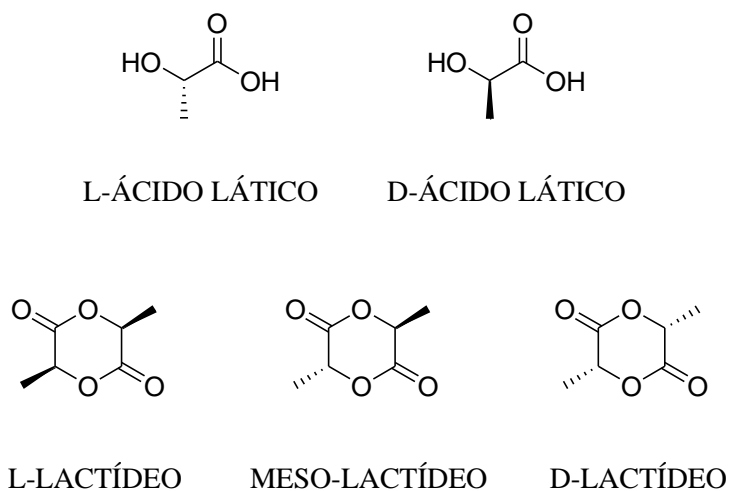


Figura 5. Estrutura dos isômeros de ácido lático e lactídeo.

A biodegradação de PLA ocorre em duas etapas<sup>5</sup>. A primeira etapa é a diminuição de massa molar pela cisão hidrolítica aleatória de ligações do tipo éster. Na segunda etapa, ocorre a biodegradação das cadeias menores de PLA por microorganismos, levando à formação de água, dióxido de carbono e biomassa.

Desta forma, o ciclo de vida do PLA pode ser representado conforme a Figura 6<sup>6</sup>. O amido é extraído da biomassa e convertido em ácido lático por hidrólise enzimática seguida de fermentação. O ácido lático é polimerizado, levando à formação de PLA, que é processado no produto desejado. Quando descartado em local adequado, PLA sofre biodegradação. Os produtos da biodegradação são reutilizados pelas plantas em seu crescimento.

As propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação do PLA são dependentes da massa molar, da cristalinidade, da pureza ótica, do método de produção e das condições de processamento do material<sup>3</sup>.

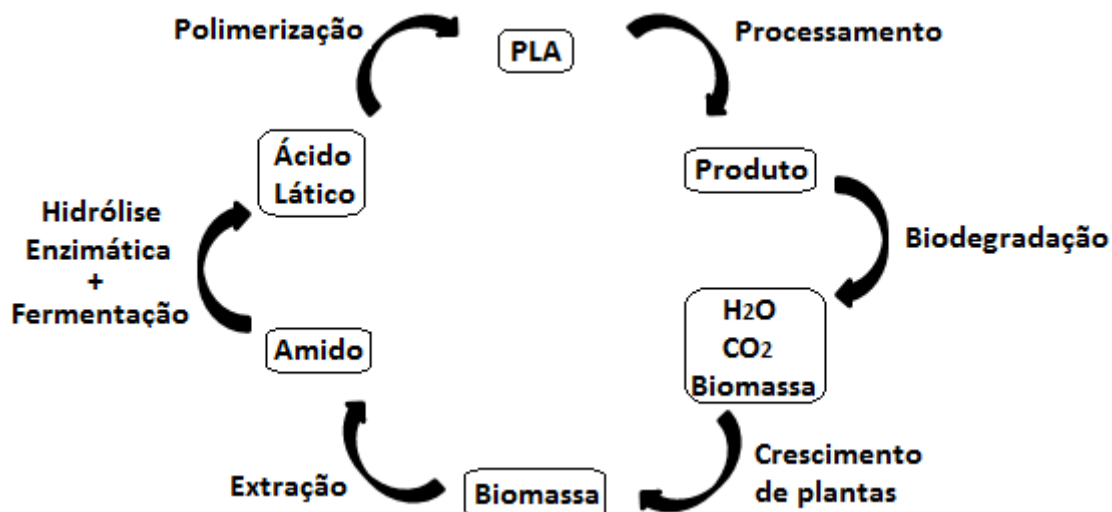


Figura 6. Ciclo de vida do PLA<sup>6</sup>.

### 2.3 POLICONDENSAÇÃO DE ÁCIDO LÁCTICO

Como ácido láctico é um monômero bifuncional, pode ser polimerizado por policondensação através de sucessivas reações de esterificação entre o grupo ácido carboxílico de uma molécula e o grupo álcool de outra molécula, levando à formação do poliéster PLA.

Um dos catalisadores de policondensação de ácido láctico que apresentam a maior atividade é o cloreto de estanho (II) dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>21</sup>. O mecanismo de catálise não está completamente esclarecido. Um possível mecanismo está apresentado na Figura 7<sup>21,22</sup>.

Nesta proposta de mecanismo, o catalisador  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sofre uma troca de ligantes, onde a entrada de ligantes L leva à liberação de HCl e à formação da espécie reativa A (ver Figura 7), sendo que L representa ligantes com grupos como carboxila e hidroxila, podendo ser provenientes de monômeros ácido láctico ou de cadeias de PLA em crescimento. Um terminal carboxílico de um monômero ácido láctico ou de uma cadeia em crescimento pode reagir com o grupo hidroxila da espécie A, produzindo água e a espécie B. Quando um dos ligantes L for um monômero ou uma cadeia em crescimento ligados através da terminação hidroxila (espécie C), a reação de condensação ocorre em torno do centro metálico, formando um éster (uma cadeia de PLA em crescimento) e recuperando a espécie A, que deve novamente reagir com um terminal ácido carboxílico para a continuação da policondensação.

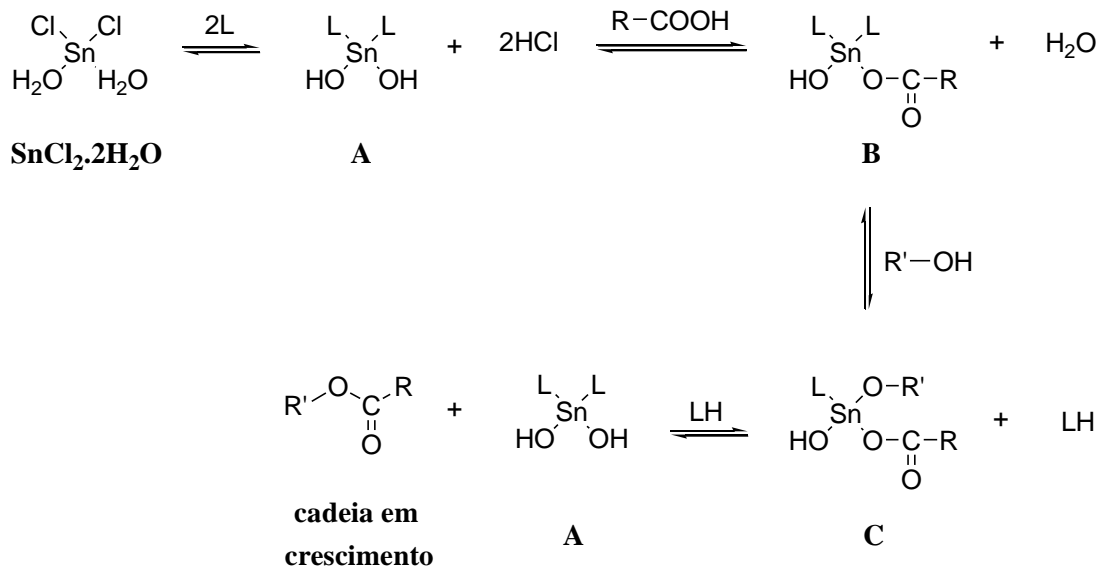


Figura 7. Mecanismo de policondensação de ácido láctico catalisado por  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde L representa ligantes com grupos como carboxila e hidroxila, podendo ser provenientes de monômeros ácido láctico ou de cadeias de PLA em crescimento. Adaptado de Yamaoka<sup>22</sup>.

A reação de policondensação de ácido láctico é a rota de síntese de PLA de menor custo, porém, geralmente leva à obtenção de PLA de baixa massa molar<sup>23</sup>. Para aumentar a massa molar, é necessária a utilização de agentes de acoplamento, o que encarece o processo. Outra alternativa para o aumento da massa molar de PLA obtido através das reações de policondensação é a remoção de água do meio reacional<sup>22</sup>. Como a policondensação é uma reação de equilíbrio (ver Figura 7), a remoção de água do meio reacional faz com que o equilíbrio se desloque no sentido da formação de PLA.

Assim, para aumentar a massa molar de PLA foi desenvolvido o método de policondensação azeotrópica, no qual a água proveniente da reação de esterificação é removida do meio reacional. Para isso, utiliza-se um solvente que forma um azeótropo com a água em uma determinada temperatura e um aparato com peneira molecular ou Dean-Stark<sup>21,23</sup>. A empresa Mitsui Toatsu Chemicals desenvolveu e patenteou um processo que utiliza a policondensação azeotrópica de ácido láctico, em refluxo, sob altas temperaturas e pressão reduzida, para a obtenção de PLA de alta massa molar (acima de 300 000 g/mol)<sup>24</sup>.

## 2.4 POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DO LACTÍDEO

A polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo foi demonstrada pela primeira vez por Carothers, em 1932<sup>25</sup>. Porém, a obtenção de PLA de alta massa molar através deste



método de polimerização só foi possível após o desenvolvimento das técnicas de purificação de lactídeo pela DuPont, em 1954<sup>26</sup>.

Um processo de produção de PLA de alta massa molar foi desenvolvido e patenteado pela empresa Cargill Dow LCC, e utiliza a ROP do lactídeo<sup>4-6,27,28</sup>. Os produtos comerciais produzidos pela Cargill Dow LCC recebem os nomes de NatureWorks (polímero PLA) e Ingeo (fibra de PLA)<sup>29,30</sup>.

O processo de produção de PLA utilizado pela Cargill Dow LCC está esquematizado na Figura 8<sup>31</sup>. É iniciado pela policondensação de ácido láctico, para a produção de PLA de baixa massa molar, chamado de pré-polímero<sup>4,31,32</sup>. Após, este pré-polímero é convertido em uma mistura dos estereoisômeros de lactídeo através de um processo de depolimerização, onde ocorre uma reação de ciclização intramolecular. O lactídeo fundido é então purificado por destilação, onde ocorre a separação dos estereoisômeros. Então, é realizada a polimerização por abertura de anel (ROP) do lactídeo utilizando um catalisador de estanho, para a produção de PLA de alta massa molar. A ROP é realizada em estado fundido, eliminando a utilização de solventes caros e poluentes.

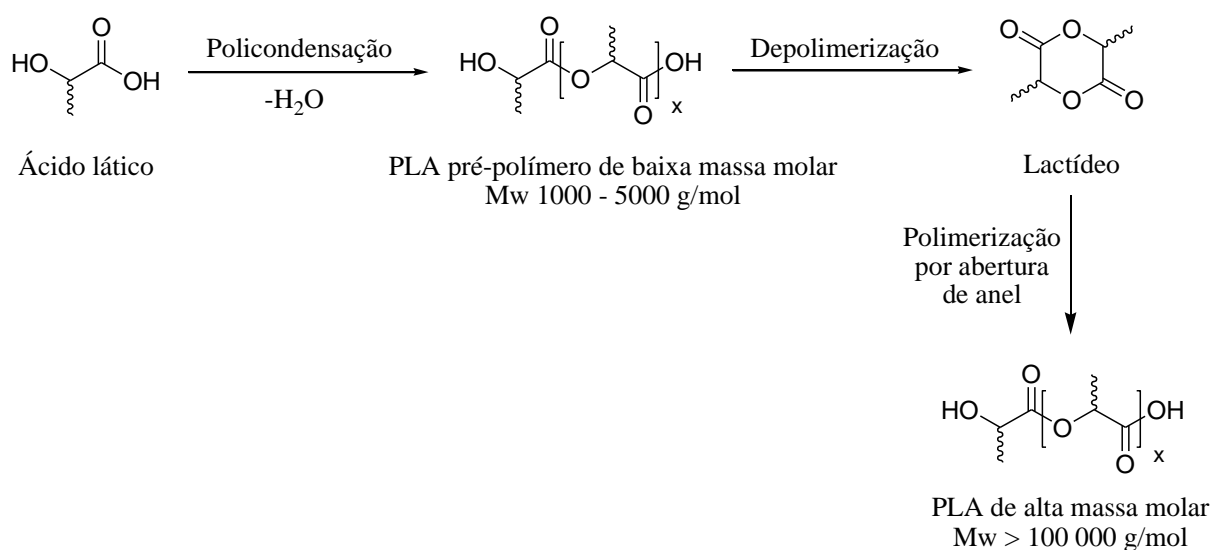


Figura 8. Rota de síntese de PLA de alta massa molar utilizada pela empresa Cargill Dow LCC, adaptada de Lunt<sup>31</sup>.

A Figura 9 apresenta o mecanismo de depolimerização do PLA. O grupo hidroxila realiza um ataque intramolecular ao grupo carbonila, levando à formação de um anel estável de seis membros, o lactídeo, que é purificado e polimerizado para a produção de PLA de alta massa molar<sup>23,32</sup>.

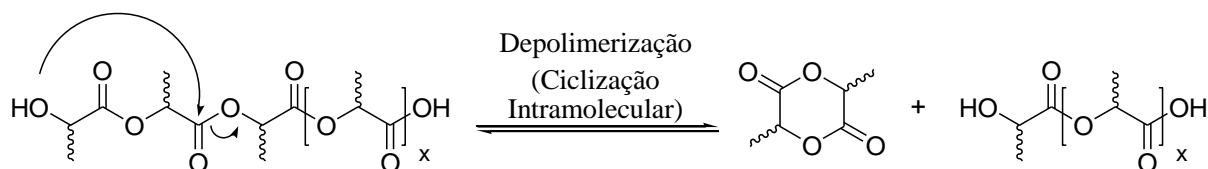
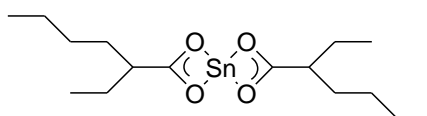


Figura 9. Mecanismo de depolimerização de PLA para a síntese de lactídeo.

Estudos a respeito da degradação (depolimerização) térmica de PLA indicam que, dependendo da temperatura utilizada, pode-se obter anéis de diferentes tamanhos e outros compostos, como óxidos de carbono, ácido acrílico, metano, etileno, metilcetona, acetaldeído, entre outros<sup>33,34</sup>. Porém, a degradação térmica de PLA contendo resíduos de catalisador de Sn, utilizado na etapa de polimerização, leva à formação seletiva de lactídeo como produto da depolimerização<sup>35,36</sup>. Assim, pelo controle da temperatura e da quantidade de catalisador, pode-se obter lactídeo seletivamente a partir da depolimerização térmica de PLA.

Um dos catalisadores mais utilizados na polimerização por abertura de anel é o 2-etil-hexanoato de estanho (II) ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), sua estrutura está apresentada na Figura 10<sup>37,38</sup>.



2-etil-hexanoato de estanho (II)  
 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Figura 10. Estrutura do catalisador de ROP 2-etil-hexanoato de estanho (II).

O mecanismo de catálise para as reações de ROP mediadas por  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ainda não está completamente esclarecido, mas o mais aceito é o de coordenação-inserção<sup>4,39,40</sup>. Estudos comprovam que a ROP que utiliza  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalisador é mais rápida e melhor controlada quando o catalisador é combinado com um reagente prótico, como um álcool<sup>41</sup>.

Uma proposta de mecanismo para a ROP do lactídeo utilizando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  e o álcool hipotético ROH está apresentada na Figura 11<sup>39</sup>. Primeiramente, o álcool ROH coordena-se ao catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , levando à formação da espécie  $(\text{ROH})\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , a qual também se coordena uma molécula de lactídeo através da carbonila. Tal coordenação deixa a carbonila mais suscetível ao ataque nucleofílico do oxigênio proveniente do álcool, levando à quebra de uma ligação C-O presente no monômero e, conseqüentemente, provocando a abertura do anel de seis membros. Então, ocorre o crescimento da cadeia de PLA através da coordenação de outras moléculas de monômero ao estanho, seguida de um ataque nucleofílico do oxigênio da

cadeia em crescimento ao grupo carbonila do anel. A terminação das cadeias ocorre quando um agente doador de próton é introduzido no meio reacional, regenerando o catalisador.

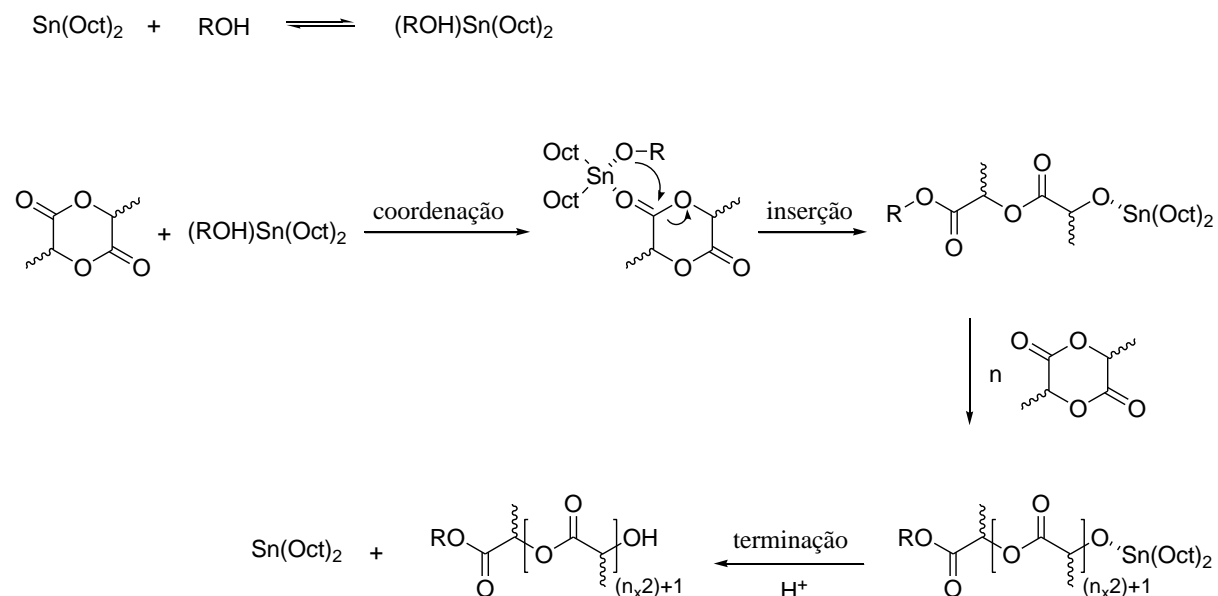


Figura 11. Proposta de mecanismo de ROP do lactídeo utilizando o catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  e o álcool hipotético  $\text{ROH}$ , adaptado de Dorff<sup>39</sup>.

Existem estudos que propõem um mecanismo diferente para a etapa de coordenação do álcool ao catalisador, como a liberação de ácido octanóico ao ocorrer a coordenação do álcool ao centro metálico ou a coordenação de duas moléculas de álcool ao catalisador, com retenção dos ligantes octanoato<sup>37,41,42</sup>.

Este método de obtenção de PLA é interessante para a síntese de copolímeros, pois pode-se utilizar um polímero com grupo hidroxila terminal como macroiniciador para a ROP de lactídeo<sup>8(b),7(b),39</sup>.

## 2.5 COPOLÍMEROS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Para que o escopo de aplicações de PLA possa ser expandido, diversos estudos são voltados para a síntese de copolímeros de PLA, o que pode modificar as propriedades do material, conferindo a ele certas características desejáveis para determinadas aplicações.

Alguns dos copolímeros de PLA que são encontrados na literatura são constituídos por dois de seus isômeros: L (tendo o carbono assimétrico de configuração S) e D (tendo o carbono assimétrico de configuração R). Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Runt e colaboradores, que sintetizaram copolímeros randômicos contendo predominantemente

L-lactídeo e pequenas quantidades (1,5, 3 e 6%) de D-lactídeo<sup>43</sup>. Os copolímeros foram sintetizados por ROP em estado fundido, utilizando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalisador. Foi observada uma significativa diminuição na cristalinidade do polímero com o aumento da quantidade de D-lactídeo presente, modificando as características do PLLA, já que a pureza ótica do PLA tem efeito nas propriedades estruturais, térmicas, mecânicas, de barreira e de biodegradabilidade do polímero<sup>44,45</sup>. Por exemplo, a diminuição da cristalinidade é interessante para a aplicação em dispositivos de liberação de drogas, pois PLA amorfo sofre biodegradação mais rapidamente do que o cristalino<sup>44,46</sup>.

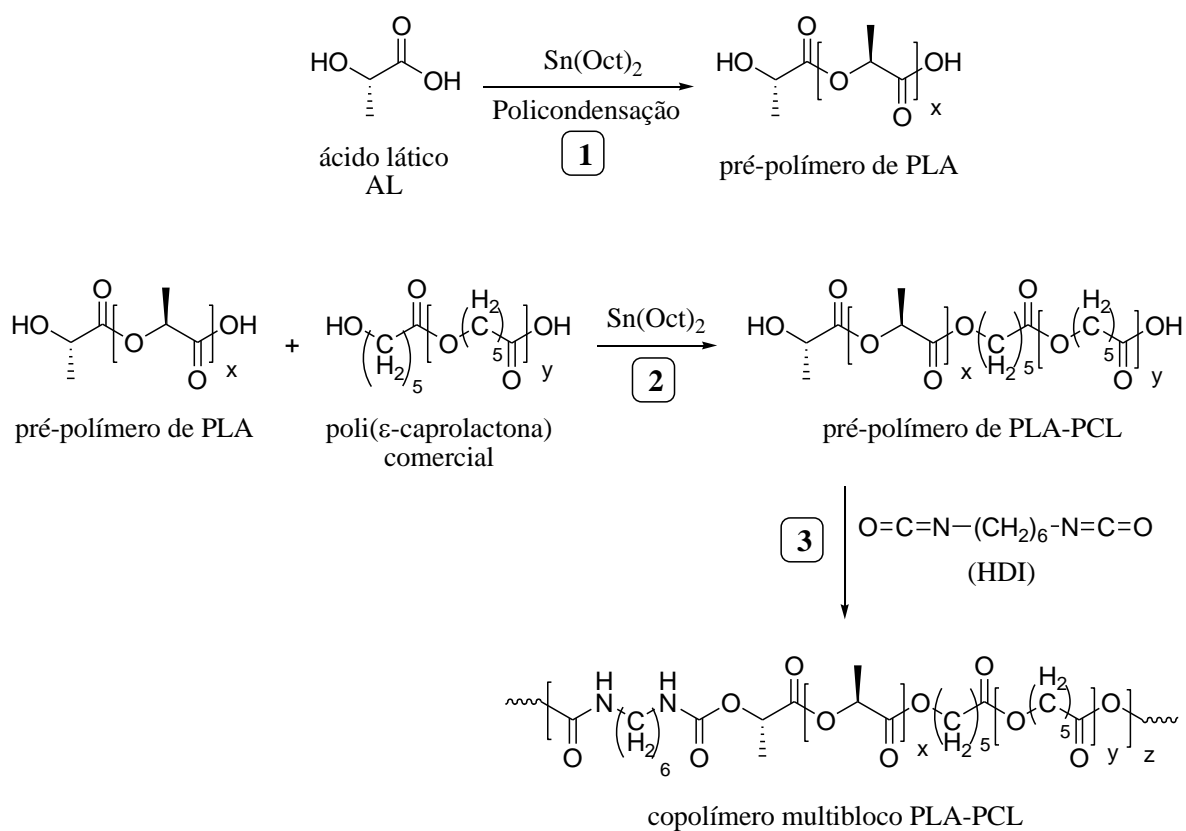


Figura 12. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PCL utilizada por Yang e colaboradores<sup>47</sup>.

Existe um número significativo de trabalhos que relatam a síntese de copolímeros de PLA e policaprolactona (PCL)<sup>7(b),47,48</sup>. Yang e colaboradores prepararam copolímeros multibloco biodegradáveis de poli(ácido láctico) e poli( $\epsilon$ -caprolactona) em duas etapas, conforme apresentado na Figura 12<sup>47</sup>. Primeiramente, um pré-polímero de PLA de baixa massa molar foi sintetizado pela policondensação do monômero L-ácido láctico, utilizando  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  como catalisador (reação 1). O pré-polímero de PLA foi reagido com poli( $\epsilon$ -

caprolactona) comercial de baixa massa molar, ainda em presença do catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , para a obtenção de um pré-polímero de PLA-PCL de baixa massa molar (reação 2). Para o aumento da massa molar, foi realizada a extensão de cadeia pela utilização do agente de acoplamento 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) (reação 3). Os copolímeros multibloco PLA-PCL apresentaram maior alongação se comparados com polímeros de PLA de alta massa molar, também sintetizados por extensão de cadeia utilizando HDI como agente de acoplamento, preparados em um trabalho prévio pelo mesmo grupo de pesquisa<sup>49</sup>. Este aumento na alongação ocorre devido à incorporação de segmentos flexíveis (de PCL) nas cadeias de PLA.

De forma semelhante, Cohn e colaboradores sintetizaram copolímeros multibloco de PLA e PCL<sup>7(b)</sup>. De acordo com a Figura 13, primeiramente, copolímeros tribloco PLA-PCL-PLA de baixa massa molar foram sintetizados por polimerização por abertura de anel de L-lactídeo iniciada pelos grupos hidroxila terminais das cadeias de PCL comercial e catalisada por  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . Após, foi realizada a extensão de cadeia utilizando HDI como agente de acoplamento. Foi observado que, quanto menor a massa molar das cadeias de PLA ligadas às cadeias de PCL, menor a rigidez dos copolímeros, maior a tensão na ruptura e maior a alongação. Assim, os copolímeros de PLA de baixa massa molar com PCL apresentaram propriedades de elastômeros altamente flexíveis, com módulo de Young de 30 MPa e alongação de até 1600 %.

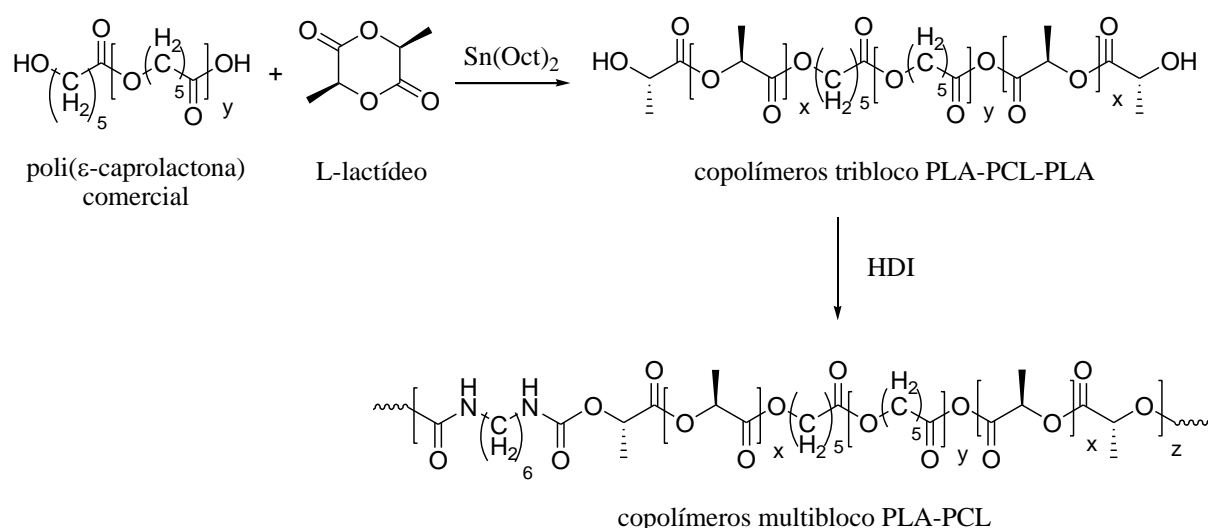


Figura 13. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PCL utilizada por Cohn e colaboradores<sup>7(b)</sup>.

Poli(etileno glicol) (PEG) é outro polímero biodegradável e biocompatível que vem ganhando atenção devido às suas aplicações na área biomédica<sup>50</sup>. Existem relatos na literatura da síntese de copolímeros de PEG e PLA, e sua principal aplicação encontra-se em dispositivos para liberação controlada de medicamentos no organismo<sup>51</sup>. São relatadas na literatura diversas metodologias de síntese para estes copolímeros<sup>52</sup>. Kim e colaboradores sintetizaram copolímeros dibloco e tribloco de PEG e PLA utilizando ROP de L-lactídeo iniciada pelos grupos OH terminais de poli(etileno glicol) (no caso de tribloco) e pelo grupo OH terminal de poli(etileno glicol) metil éter (no caso de dibloco), e as reações foram catalisadas por Sn(Oct)<sub>2</sub><sup>53</sup>. A rota de síntese dos copolímeros está apresentada na Figura 14. O objetivo é a utilização destes copolímeros como compatibilizantes de blendas biodegradáveis de poli(óxido de etileno) (PEO) e PLA.

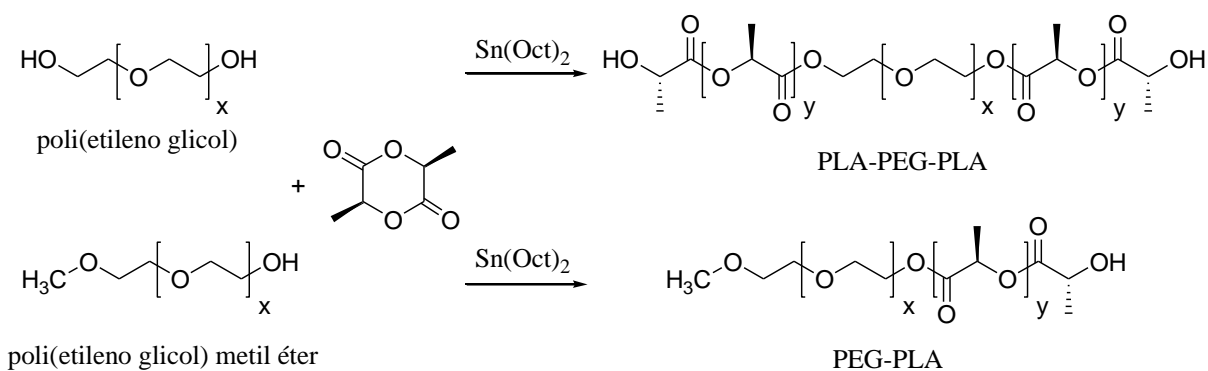


Figura 14. Rota sintética para a obtenção de copolímeros dibloco e tribloco PLA-PEG, utilizada por Kim e colaboradores<sup>53</sup>.

Jeong e colaboradores sintetizaram copolímeros multibloco de PEG e PLA, conforme apresentado na Figura 15<sup>54</sup>. Primeiramente, PLA com grupos hidroxila terminais foi preparado por ROP de L-lactídeo catalisada por Sn(Oct)<sub>2</sub> e 1,6-hexano diol como iniciador. Então, PLA com os dois terminais contendo o grupo ácido carboxílico (PLA dicarboxílico) foi preparado pela reação do PLA com anidrido succínico. Os copolímeros multibloco foram sintetizados pela reação de acoplamento de PEG comercial com PLA dicarboxílico utilizando dicicloexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Os copolímeros foram testados *in vivo* e apresentaram-se promissores para a utilização como sistemas de liberação controlada de medicamentos.

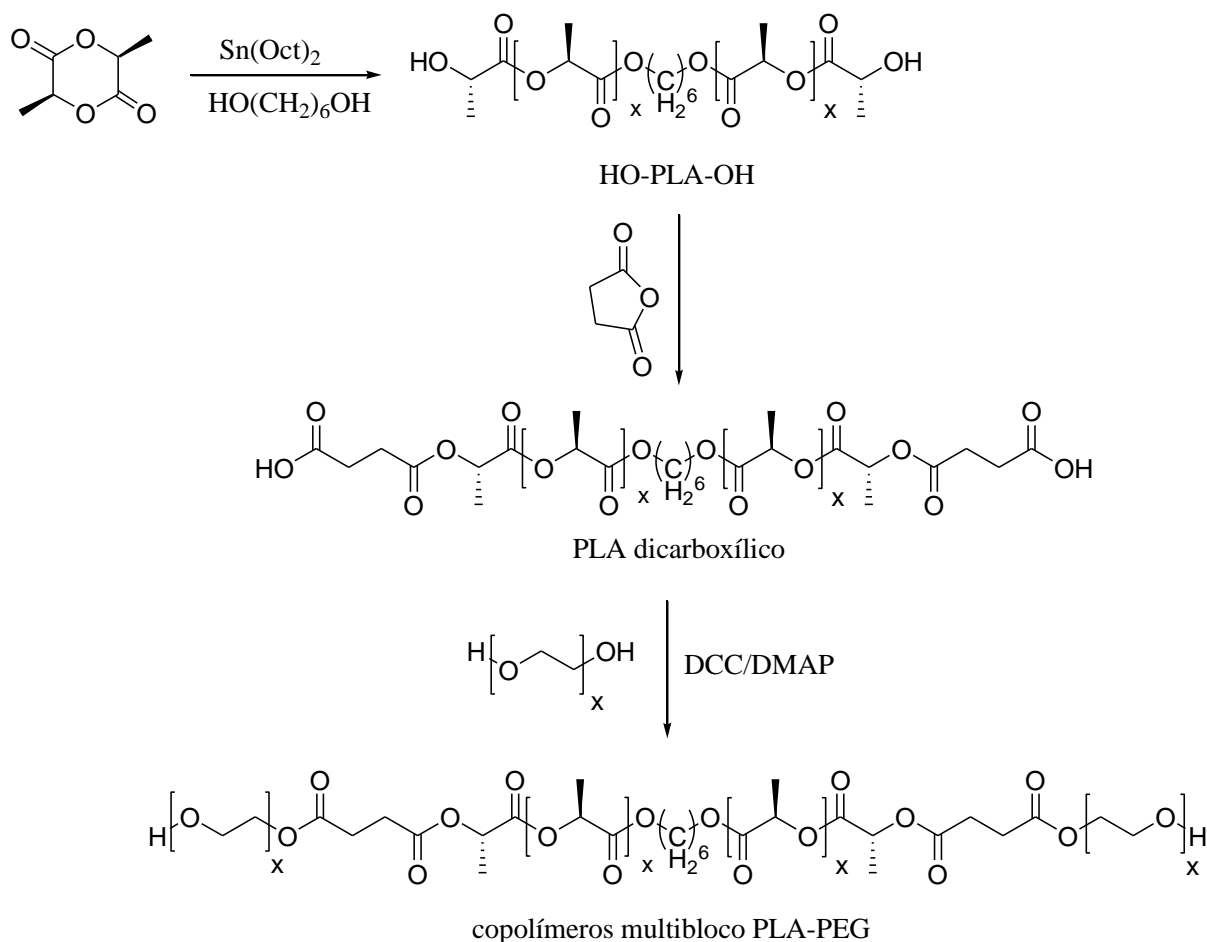


Figura 15. Rota sintética para a obtenção de copolímeros multibloco PLA-PEG, utilizada por Jeong e colaboradores<sup>54</sup>.

Outro copolímero que pode ser encontrado na literatura é de PLA e poliestireno (PS)<sup>8(b),39,55,56</sup>. Sinturel e colaboradores sintetizaram copolímeros dibloco PLA-PS combinando duas metodologias de polimerização: polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) e polimerização por abertura de anel (ROP), como apresentado na Figura 16<sup>8(b)</sup>. Inicialmente, poliestireno hidróxi-terminal (PS-OH) foi sintetizado por ATRP utilizando o iniciador bifuncional 2,2,2-tribromoetanol, o sistema catalítico brometo de cobre (I) / 1,1,4,7,10,10-hexametiltrielenotetramina (CuBr/HMTETA) e pequena quantidade de brometo de cobre (II) ( $\text{CuBr}_2$ ). O PS-OH obtido foi o macroiniciador para a ROP de D,L-lactídeo, que foi catalisada por  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . A morfologia apresentada pelos copolímeros, estruturada em escala nanométrica, mostra seu potencial para a produção de filmes finos porosos úteis para a nanotecnologia. A partir da extração de PLA através da sua hidrólise em meio básico, pode-se obter um material poroso que pode ser utilizado, por exemplo, como template para crescimento de nanopartículas.

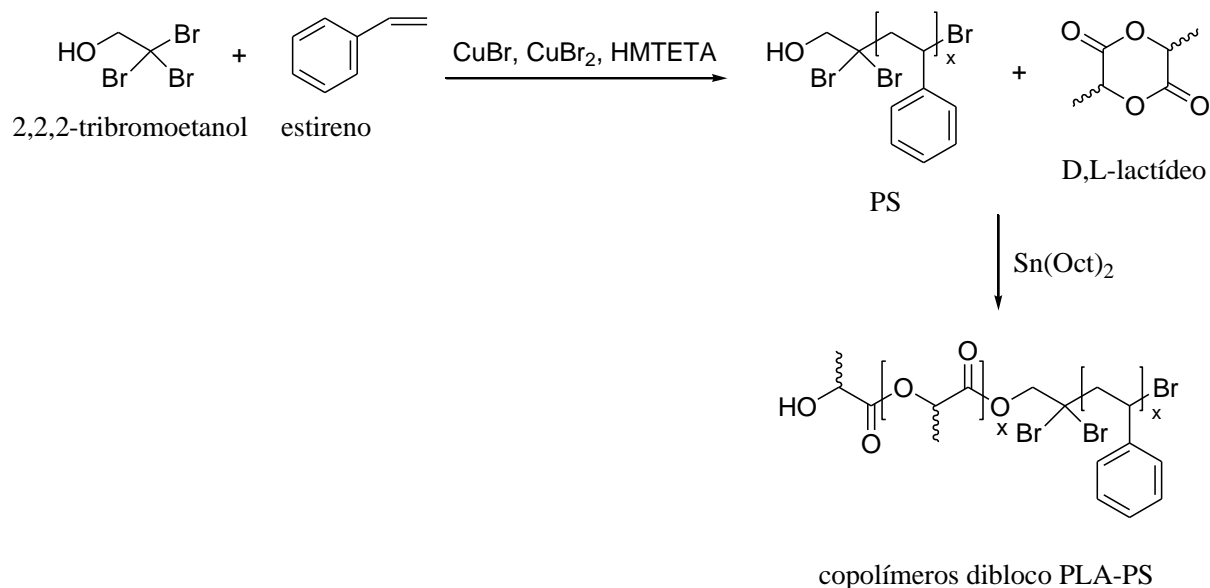


Figura 16. Rota sintética para a obtenção de copolímeros dibloco PLA-PS, utilizada por Sinturel e colaboradores<sup>8(b)</sup>.

Interessantes estudos têm sido realizados para preparar copolímeros de poli(ácido láctico) e polibutadieno. Hillmyer e colaboradores sintetizaram copolímeros do tipo dibloco de poli(ácido láctico) e polibutadieno com o intuito de tenacificar o PLA<sup>57</sup>. De acordo com a rota A da Figura 17, primeiramente, foi realizada a polimerização aniônica de 1,3-butadieno, iniciada por *sec*-butil lítio, seguida pela reação com óxido de etileno para a obtenção de polibutadieno hidróxi-terminal, o qual foi reagido com trietilalumínio em diferentes proporções, formando os macroiniciadores que deram início à polimerização de D,L-lactídeo, fornecendo os copolímeros PB-PLA finais. Cabe ressaltar que o polibutadieno apresenta dois tipos de unidades estruturais, que dependem da forma de inserção do monômero na cadeia polimérica: unidades 1,2 e 1,4, sendo que as unidades 1,4 são divididas em *cis* e *trans*. No esquema apresentado na Figura 17, para fins de simplificação, as unidades 1,4 estão apresentadas somente na sua configuração geométrica *trans*.

Os copolímeros foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, que apresentou os sinais característicos de PB e de PLA, e por GPC, que apresentou um aumento de polidispersidade para conversões acima de 90%. Este fato pode ser explicado pela ocorrência de reações de depolimerização e transesterificação.

Como polibutadieno possui ligações duplas ao longo da cadeia, é suscetível à degradação oxidativa. Para evitar esta degradação, o mesmo grupo sintetizou um copolímero de poli(ácido láctico) e polietileno (PLA-PE), conforme a rota B da Figura 17<sup>58</sup>. Para isso, o polibutadieno hidróxi-terminal foi hidrogenado sob pressão de hidrogênio de 500 psi,



utilizando catalisador de paládio suportado em carbonato de cálcio (Pd/CaCO<sub>3</sub>), antes da reação com L-lactídeo. A estrutura do copolímero foi confirmada por RMN <sup>1</sup>H. Com o objetivo de estudar a aplicação do copolímero sintetizado como compatibilizante de blendas de PLA e polietileno de baixa densidade (PEBD), já que estes polímeros são imiscíveis, possuindo baixa adesão interfacial, foram preparadas blendas binárias (PLA/PEBD) e ternárias (PLA/PLA-PE/PEBD), onde o componente principal (a matriz) foi o PLA. Assim, foi estudado o efeito do copolímero sintetizado na morfologia e nas propriedades mecânicas de blendas PLA/PEBD.

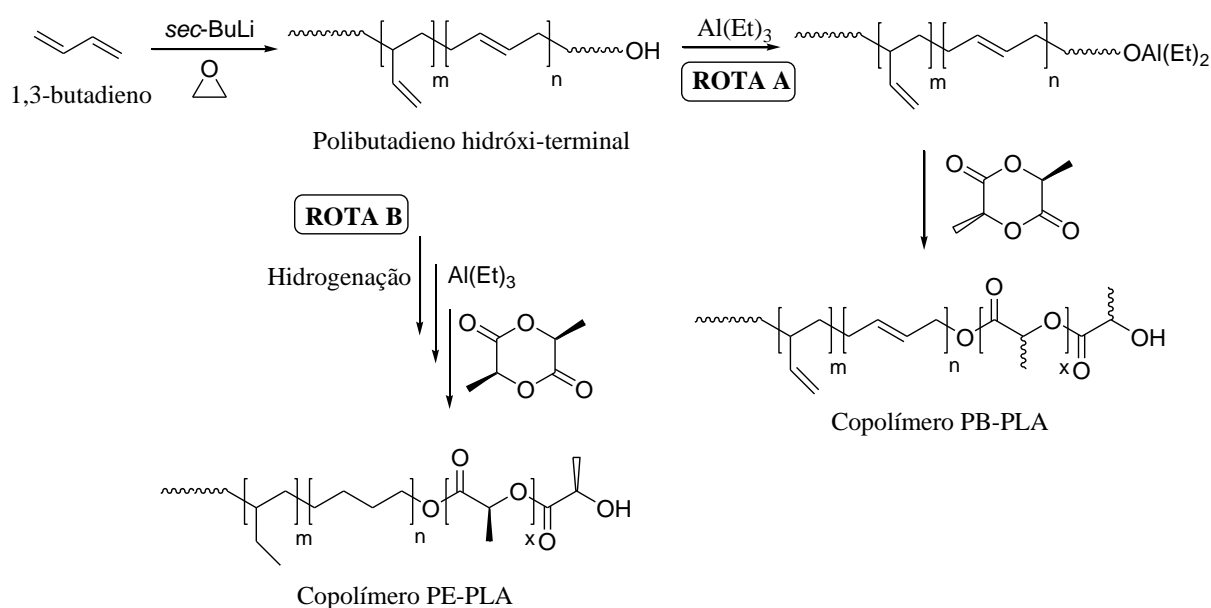


Figura 17. Rotas de síntese de copolímeros PB-PLA (ROTA A) e PE-PLA (ROTA B) utilizadas por Hillmyer e colaboradores<sup>57</sup>.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da blenda 80:20 (PLA:PEBD) mostrou a imiscibilidade dos polímeros, apresentando uma fronteira visível entre os domínios de cada um, sendo que PEBD apresentou-se como esferas dispersas na matriz de PLA. Com a adição do copolímero, as esferas de PEBD tornaram-se menores e menos visíveis. Quanto maior a quantidade de copolímero adicionada, menos distinta a interface entre PLA e PEBD, mostrando a efetiva ação do copolímero como compatibilizante da blenda. Através da análise de espalhamento de luz, foi comprovada a diminuição do tamanho das partículas de PEBD dispersas na matriz de PLA com a adição do copolímero à blenda.

Com relação às propriedades mecânicas, ocorre uma tenacificação maior para as blendas ternárias (que contêm o copolímero) em relação à blenda binária. Ocorre um aumento da elongação na ruptura e da resistência ao impacto, o que comprova que PEBD pode modificar as propriedades do PLA, tornando-o menos frágil, e que a presença do copolímero faz com que esta melhoria nas propriedades mecânicas seja mais pronunciada.

Tashiro e colaboradores sintetizaram um copolímero do tipo tribloco ABA, sendo A = poli(ácido lático) e B = polibutadieno ou poliisopreno<sup>59</sup>. A copolimerização de polidienos com grupos hidroxila terminais e poli(ácido lático) foi realizada utilizando-se agentes de ligação com um, dois ou mais tipos de grupos funcionais escolhidos entre os grupos isocianato, epóxi, carboxila, anidrido ou haleto de acila. Os copolímeros obtidos apresentaram propriedade de memória de forma, maleabilidade e melhora na tensão na ruptura. A estrutura geral dos copolímeros está apresentada na Figura 18.

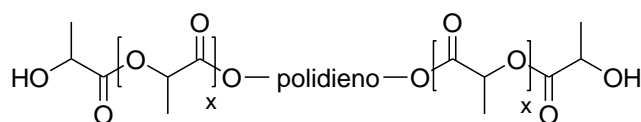


Figura 18. Estrutura geral dos copolímeros sintetizados por Tashiro e colaboradores<sup>59</sup>.

De forma semelhante, Jiao e colaboradores sintetizaram copolímeros multibloco de poli(ácido lático) e polibutadieno, também visando o fortalecimento do PLA frágil, conforme a Figura 19<sup>60</sup>. Primeiramente, PLA hidróxi-terminal (HO-PLA-OH) foi sintetizado por polimerização no estado fundido de L-ácido lático, iniciada pelos grupos hidroxila terminais do polioliol PEG-400 em presença de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , com PEG formando um pequeno bloco central na cadeia de PLA. Após, polibutadieno com grupos hidroxila terminais (HO-PB-OH) foi reagido com excesso de diisocianato (HDI), fornecendo polibutadieno com grupos -NCO terminais (OCN-PB-NCO). Os copolímeros multibloco PLA-PB foram sintetizados pela reação de HO-PLA-OH com OCN-PB-NCO.

Foi variada a composição dos copolímeros, de 20 a 80% de PB. Quando o teor de OCN-PB-NCO adicionada foi de 50%, os copolímeros passam a apresentar um grau de reticulação. Quando todos os grupos hidroxila do PLA já reagiram, os grupos NCO restantes promovem as reações de reticulação.

No espectro de infra-vermelho do OCN-PB-NCO, observa-se a banda em  $2270 \text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo -NCO. Esta banda não é observada no espectro dos copolímeros, o que indica que os grupos NCO terminais do PB reagiram com os grupos OH do PLA. Os

espectros de RMN  $^1\text{H}$  comprovam que PLA, PB e HDI estão contidos nas estruturas dos copolímeros.

Quanto às propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade (módulo de Young) diminui com o aumento da fração de borracha (PB) contida nos copolímeros, de 20 a 70% de PB, o que mostra uma diminuição na rigidez do polímero, e tem um leve aumento quando o copolímero contém 80% de PB devido à alta reticulação. A resistência à tração e a elongação aumentam do copolímero que contém 30% de PB para o que contém 50%, e então diminuem. Os resultados obtidos mostraram que o polímero PLA frágil pode ser convertido em copolímeros PLA-PB dúcteis.

Microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para a investigação da estrutura de filmes dos copolímeros em escala nanométrica. Para o copolímero que contém apenas 30% de PB, foi observada a fase contínua de PLA e domínios espaçados de PB. O copolímero contendo 50% de PB apresentou boa dispersão de PB em PLA, pois neste caso não existe uma fase principal. Esta melhor dispersão levou aos maiores valores de elongação e resistência à tração observados. Para o copolímero que contém 80% de PB, ocorreu inversão de fase.

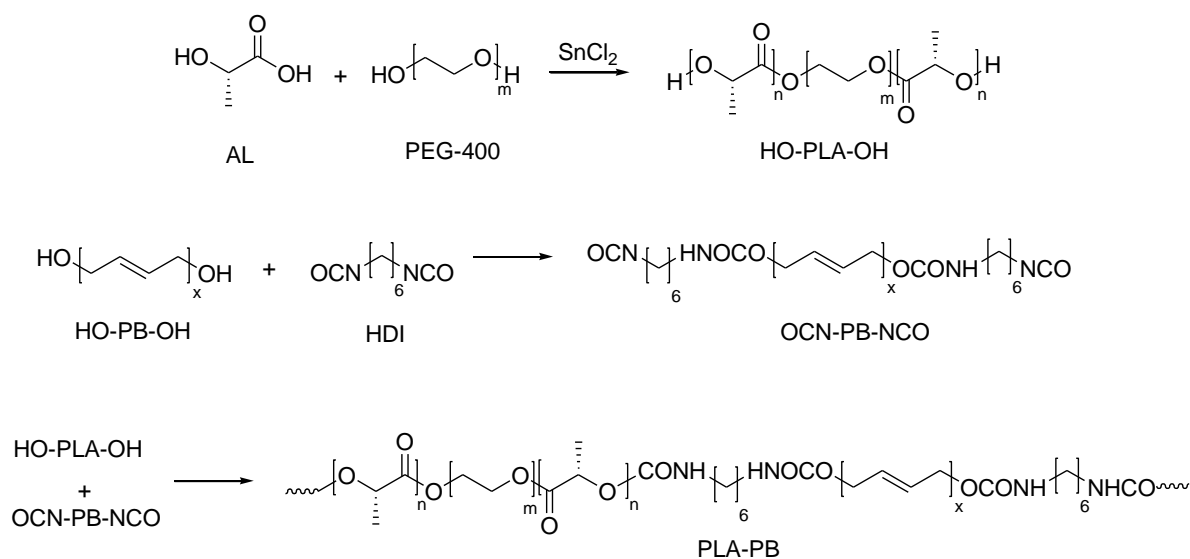


Figura 19. Rota de síntese de copolímeros multibloco PLA-PB utilizada por Jiao e colaboradores<sup>60</sup>.

Desta forma, já foram citadas na literatura a síntese de copolímeros de PLA com polibutadieno (PB) e polietileno (PE) de diferentes morfologias: copolímeros dibloco, tribloco e multibloco de PLA com PB e copolímeros dibloco de PLA com PE, conforme apresentado

na Figura 20<sup>57-60</sup>. Porém, até o momento não foi reportada na literatura a síntese de copolímeros de PB e PE enxertados com PLA.

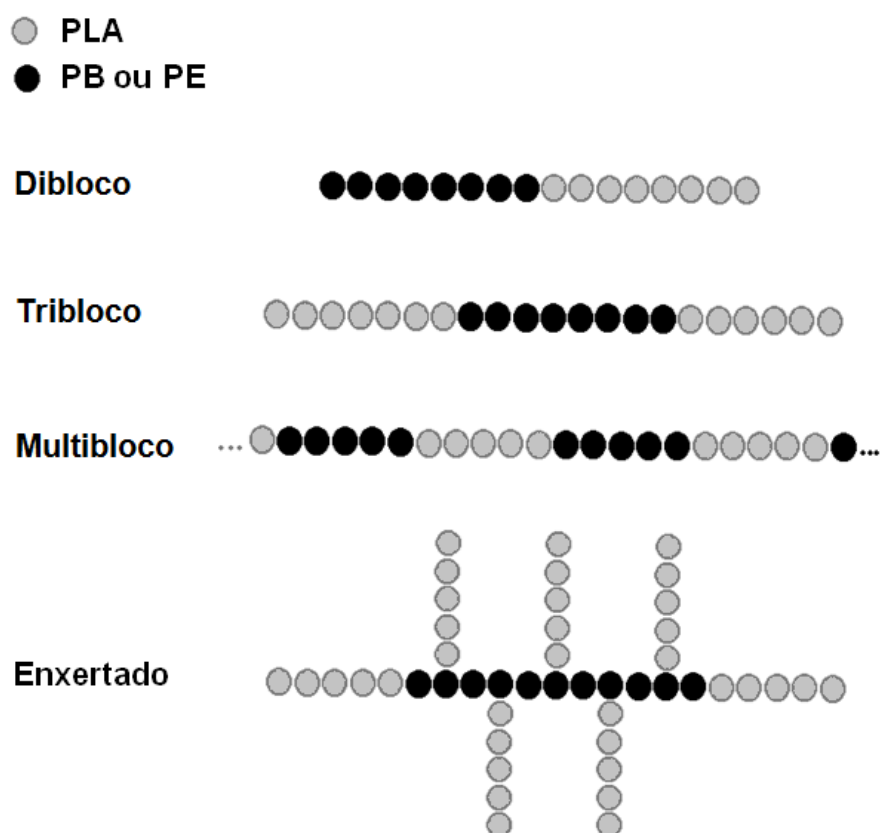


Figura 20. Diferentes morfologias para copolímeros de PB e PE com PLA<sup>57-60</sup>.

## 2.6 HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS INSATURADOS

A hidrogenação de polímeros é de grande interesse devido à reatividade das ligações duplas, que são suscetíveis à degradação térmica, oxidativa e fotoquímica<sup>61</sup>. Além disso, pode-se obter polímeros com diferentes propriedades físicas dependendo do grau de hidrogenação.

A hidrogenação de polímeros insaturados pode ser realizada utilizando-se catálise heterogênea, homogênea ou transferência de hidrogênio<sup>61,62</sup>. A hidrogenação por catálise heterogênea é realizada sob pressão de H<sub>2</sub> e utiliza catalisadores insolúveis no meio, como catalisadores de paládio ou níquel suportados. A hidrogenação por catálise homogênea também é realizada sob pressão de hidrogênio, e pode-se utilizar catalisadores do tipo Ziegler-Natta (em especial, sais de cobalto ou níquel tendo como ligante o radical octanoato) e catalisadores a base de metais como rutênio, irídio, ródio e paládio, entre outros<sup>61,62</sup>.

A hidrogenação por transferência ocorre pela mudança de sítio de ligação de hidrogênios ligados covalentemente, onde se tem uma molécula doadora e outra aceptora dos hidrogênios<sup>61</sup>. Um exemplo amplamente estudado é a hidrogenação via diimida<sup>63,64</sup>. A vantagem é que não é necessária a utilização de pressão de hidrogênio nem de catalisador (no caso da hidrogenação não catalítica), o que facilita o procedimento e elimina a etapa de remoção do catalisador<sup>65</sup>.

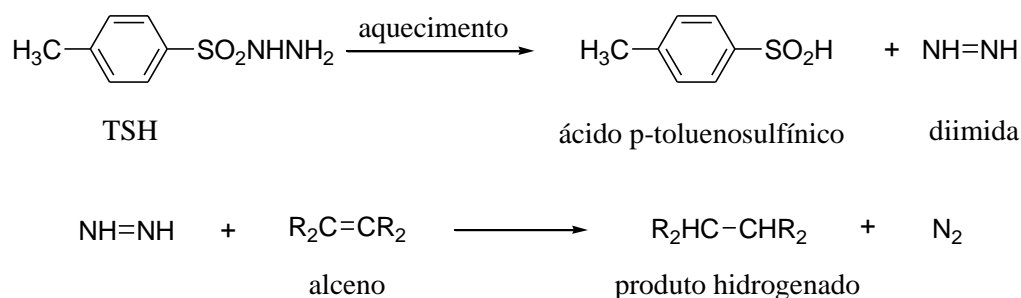


Figura 21. Hidrogenação não catalítica via diimida<sup>65</sup>.

Nesta revisão, será dado enfoque à hidrogenação via diimida não catalítica, que utiliza o reagente p-toluenossulfonilhidrazina (TSH), já que foi a metodologia de hidrogenação utilizada neste trabalho. A Figura 21 apresenta o esquema geral desta hidrogenação<sup>65</sup>. Primeiramente, o reagente TSH sofre degradação térmica, levando à formação do agente de hidrogenação, a diimida (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), e do subproduto ácido p-toluenosulfínico. Então, a diimida promove a hidrogenação das ligações duplas através de um estado de transição concertado, conforme apresentado na Figura 22.

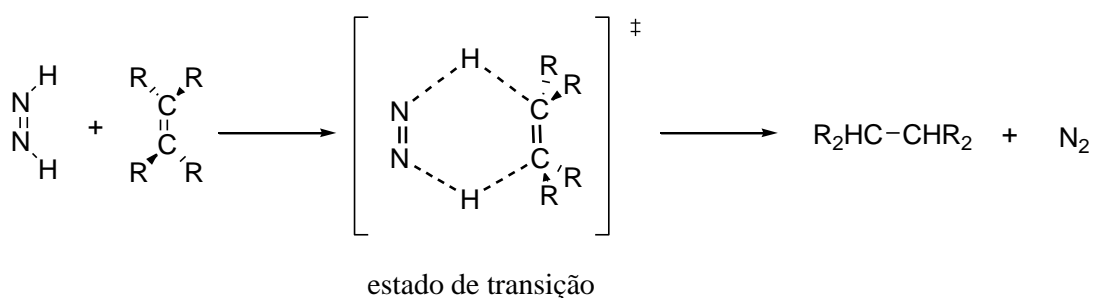


Figura 22. Mecanismo de hidrogenação não catalítica via diimida<sup>65</sup>.

Jacobi e colaboradores investigaram diferentes condições reacionais para a hidrogenação de polidienos, como temperatura, razão molar TSH/C=C e tempo reacional<sup>65</sup>. Os maiores graus de hidrogenação obtidos foram utilizando a razão TSH/C=C de 2/1 e

temperatura de 112°C, sendo que, na maioria dos casos, o grau máximo de hidrogenação já era alcançado em um tempo reacional de 4 horas. Por este motivo, estas foram as condições reacionais utilizadas neste trabalho.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Sintetizar copolímeros enxertados de polibutadieno e polietileno com poli(ácido láctico) a partir de diferentes rotas sintéticas e estudar suas propriedades.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar a hidrogenação de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) para a obtenção de poli(etileno-1-buteno) hidroxilado (PE-OH);
- Realizar a síntese dos copolímeros citados utilizando diferentes estratégias de copolimerização, tais como:
  - Policondensação de L-ácido láctico em presença de PBLH e PE-OH;
  - Reação de acoplamento de PLA com PBLH e PE-OH;
  - Polimerização por abertura de anel de lactídeo utilizando PBLH e PE-OH como macroiniciadores;
- Caracterizar os copolímeros sintetizados e estudar suas propriedades;
- Identificar a melhor estratégia de síntese dos copolímeros propostos.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

O polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) foi adquirido da empresa Petroflex (atual Lanxess) e sua caracterização está descrita no item 5.1. Os monômeros D,L-Lactídeo (Alfa Aesar) e L-lactídeo (Purac) foram purificados através de recristalização em acetato de etila (Nuclear), o qual foi seco por destilação sob atmosfera inerte de argônio utilizando pentóxido de fósforo como agente dessecante. A solução aquosa 84,5-85,5% de L-ácido láctico foi adquirida da empresa Vetec. O reagente de hidrogenação p-toluenosulfonilhidrazina utilizado foi adquirido da empresa Aldrich. O catalisador da policondensação cloreto de estanho (II) diidratado (Vetec), o catalisador da polimerização por abertura de anel 2-etil-hexanoato de estanho (II) (Aldrich) e os reagentes dicicloexilcarbodiimida (Aldrich) e 4-dimetilaminopiridina (Acros Organics) foram utilizados como recebidos. 1-butanol foi (Vetec) e diclorometano (Nuclear) foram utilizados como recebidos. Os solventes xileno (Vetec) e tolueno (Nuclear) foram destilados sob sódio e atmosfera inerte de argônio. O gás inerte utilizado, argônio 99,999% de pureza, foi adquirido da empresa Linde Gases Ltda. A peneira molecular utilizada nas reações de acoplamento foi adquirida da empresa Aldrich e possui granulometria de 3Å.

### 4.2 HIDROGENAÇÃO DO PBLH: SÍNTESE DO PE-OH

O procedimento foi realizado conforme descrito na literatura<sup>65</sup>. Em um balão bitubulado, equipado com sistema de refluxo e sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se 1,0 g (0,114 mmol) de PBLH e 42 mL de xileno seco. Sob agitação, adicionou-se 7,1 g (37,03 mmol) do reagente p-toluenosulfonilhidrazina (TSH), sendo de 2:1 a proporção entre TSH e o número de duplas (C=C) contidas no polímero. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo a 112 °C por 4 horas. Decorrido este tempo, o polímero foi precipitado em etanol, filtrado em funil de Büchner à pressão reduzida, seco sob vácuo, solubilizado em THF, novamente precipitado em etanol, filtrado e seco sob vácuo, produzindo 0,99 g de um sólido branco, em um rendimento mássico de 99%.



### 4.3 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR POLICONDENSAÇÃO *IN SITU* DE L-ÁCIDO LÁTICO UTILIZANDO DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

Em um balão monotubulado, conectado a um sistema Dean-Stark e condensador de refluxo para a remoção de água, adicionou-se PBLH ou PE-OH, solução aquosa de L-ácido láctico (AL), o ácido de Lewis  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e xileno. As quantidades utilizadas encontram-se na Tabela 1. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo a 145 °C por 24 horas. Após este período, o produto foi precipitado em etanol e mantido em repouso para decantação. O etanol sobrenadante foi removido por pipetagem e o produto foi seco sob vácuo.

Tabela 1. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de policonsensação *in situ* de AL.

Produto	PBLH ou PE-OH g (mmol)	L-ácido láctico (aq) g (mmol <sup>i</sup> )	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g <sup>ii</sup>	Xileno mL
PB-PLA <sub>AL</sub>	1,00 (0,114)	3,34 (31,5)	0,006	14
PE-PLA <sub>AL</sub>	0,300 (0,030)	0,880 (8,33)	0,001	10

<sup>i</sup> Número de mols de AL considerando que a solução aquosa possui concentração de 85%.

<sup>ii</sup> 0,2% em massa de AL.

A reação PB-PLA<sub>AL</sub> produziu 0,713 g de um líquido marrom muito viscoso e a reação PE-PLA<sub>AL</sub> produziu 0,441 g de um sólido marrom.

### 4.4 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR ACOPLAMENTO

#### 4.4.1 Policondensação de L-Ácido Láctico: Síntese de PLA<sub>cond</sub>.

O procedimento foi adaptado da literatura<sup>65</sup>. Em um balão monotubulado, conectado a um sistema Dean-Stark e condensador de refluxo, adicionou-se 354 g de solução aquosa de L-ácido láctico (3,34 mol de AL), 0,602 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 600 mL de xileno. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo a 160 °C por 16 horas. Após este período, o produto foi precipitado em etanol, filtrado em funil de vidro e seco sob vácuo. A reação forneceu 60,0 g de um sólido branco.

#### 4.4.2 Reação de Acoplamento: Catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Em um balão monotubulado, conectado a um sistema de Soxhlet recheado com peneira molecular e condensador de refluxo, adicionou-se PBLH ou PE-OH, o PLA<sub>cond</sub>.

sintetizado conforme descrito no item 4.4.1,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e xileno. As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 2. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo a 145 °C por 48 horas. Decorrido este período, o produto foi precipitado em etanol, filtrado em funil de Büchner e seco sob vácuo.

Tabela 2. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de acoplamento com  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Produto	PBLH ou PE-OH g (mmol)	PLA g (mmol)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g) <sup>i</sup>	Xileno (mL)
PB-PLA <sub>Sn</sub>	1,00 (0,114)	2,27 (0,454)	0,004	30
PE-PLA <sub>Sn</sub>	0,700 (0,070)	1,40 (0,280)	0,003	20

<sup>i</sup>0,2% em massa de PLA.

A reação PB-PLA<sub>Sn</sub> produziu 2,43 g de um sólido amarelado e a reação PE-PLA<sub>Sn</sub> produziu 1,76 g de um sólido marrom.

#### 4.4.3 Reação de Acoplamento: Sistema DCC/DMAP

Em um balão bitubulado sob atmosfera de argônio, adicionou-se 0,568 g (0,114 mmol) do PLA sintetizado, 0,25 g (0,028 mmol) de PBLH, 0,030 g (0,147 mmol) de DCC (pequeno excesso), 0,002 g (0,015 mmol) de DMAP e 12 mL de diclorometano. O frasco reacional foi fechado e mantido sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. Ao final deste período, formou-se um sólido branco (dicicloexil uréia), que foi removido por filtração. O filtrado foi vertido em etanol para a precipitação do produto, que foi separado por filtração em funil de vidro e seco sob vácuo, fornecendo 0,457 g de um sólido branco.

### 4.5 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS POR POLIMERIZAÇÃO POR ABERTURA DE ANEL DO LACTÍDEO

Em um balão de rosca sob atmosfera de argônio, adicionou-se o iniciador (PBLH para os produtos PB-PLA, PE-OH para os produtos PE-PLA e 1-butanol para os produtos PLA), lactídeo (L ou DL), tolueno seco até a solubilização total do sistema e o catalisador  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ . As quantidades utilizadas estão apresentadas na Tabela 3, assim como a razão catalisador/iniciador (Sn/OH). O frasco reacional foi fechado e a mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento a 140 ou 160 °C durante 4 horas. Ao término do tempo

reacional, o produto foi precipitado em hexano (para as reações com D,L-lactídeo) ou etanol (para as reações com L-lactídeo), filtrado em funil de vidro e seco sob vácuo.

Tabela 3. Quantidades dos reagentes utilizadas nas reações de ROP.

Produto	iniciador g (mmol)	lactídeo g (mmol)	Sn(Oct) <sub>2</sub> mL (mmol)	T °C	Sn/OH
PLA <sub>DL, ROP*</sub>	0,089 (1,200)	2,921 (20,26)	0,097 (0,300)	140	0,25
PLA <sub>L, ROP**</sub>	0,059 (0,800)	2,527 (17,53)	0,065 (0,200)	140	0,25
PB-PLA <sub>ROP, DL, 1*</sub>	0,700 (0,079)	0,663 (4,60)	0,103 (0,318)	140	1
PE-PLA <sub>ROP, DL, 1*</sub>	0,700 (0,070)	0,751 (5,21)	0,091 (0,280)	160	1
PB-PLA <sub>ROP, DL, 0,25*</sub>	2,000 (0,909)	1,700 (11,79)	0,074 (0,227)	140	0,25
PE-PLA <sub>ROP, DL, 0,25*</sub>	2,000 (0,800)	2,026 (14,05)	0,064 (0,200)	140	0,25
PB-PLA <sub>ROP, L, 0,25**</sub>	2,000 (0,909)	1,810 (12,56)	0,074 (0,227)	140	0,25
PE-PLA <sub>ROP, L, 0,25**</sub>	2,000 (0,800)	2,900 (20,12)	0,064 (0,200)	140	0,25
PLA <sub>ROP, DL, BRANCO</sub>	-	0,228 (1,582)	0,022 (0,068)	140	-

\* Utilizou-se o monômero D,L-lactídeo. \*\* Utilizou-se o monômero L-lactídeo.

As quantidades obtidas, a cor e o aspecto físico dos produtos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Massa obtida, cor e aspecto físico dos produtos de ROP.

Produto	Massa obtida (g)	Cor	Aspecto físico
PLA <sub>DL, ROP*</sub>	1,482	branco	pó
PLA <sub>L, ROP**</sub>	2,254	branco	pó
PB-PLA <sub>ROP, DL, 1*</sub>	0,934	bege	sólido pegajoso
PE-PLA <sub>ROP, DL, 1*</sub>	0,934	acinzentado	sólido
PB-PLA <sub>ROP, DL, 0,25*</sub>	2,820	branco	sólido grumoso
PE-PLA <sub>ROP, DL, 0,25*</sub>	3,665	branco	sólido grumoso
PB-PLA <sub>ROP, L, 0,25**</sub>	3,544	branco	pó
PE-PLA <sub>ROP, L, 0,25**</sub>	4,715	branco	pó
PLA <sub>ROP, DL, BRANCO</sub>	0	-	-

## 4.6 PREPARAÇÃO DE MISTURAS PBLH OU PE-OH COM PLA

Para fins de comparação com os copolímeros sintetizados, foram produzidas misturas físicas de PBLH e PE-OH com o PLA<sub>cond.</sub> e de PE-OH com PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>. As quantidades que estão apresentadas na Tabela 5 foram adicionadas em um Becker, solubilizadas a quente em THF e mantidas sob agitação e aquecimento a 40 °C durante 10 minutos. Após a evaporação do solvente em frasco aberto, as misturas foram secas sob vácuo.

Tabela 5. Quantidades dos polímeros utilizadas para a preparação das misturas físicas.

Mistura	PBLH ou PE-OH	PLA
M_PB-PLA	0,250 g (0,028 mmol)	0,565 g (0,113 mmol)
M_PE-PLA	0,250 g (0,025 mmol)	0,500 g (0,100 mmol)
M_PE-PLA <sub>ROP,DL</sub>	0,300 g (0,030 mmol)	0,300 g (0,120 mmol)

## 4.7 EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES

### 4.7.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio: RMN <sup>1</sup>H

A composição dos copolímeros e a massa molar correspondente ao bloco de PLA foram calculados por RMN <sup>1</sup>H. As análises de espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz. Para a análise do composto hidrogenado PE-OH foi preparada uma solução em benzeno deuterado (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) e para os demais compostos foram preparadas soluções em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>), em tubos de 5 mm.

### 4.7.2 Cromatografia de Permeação em Gel: GPC

As massas molares médias (M<sub>n</sub>) dos polímeros foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel Viscotek modelo VE 2001 com detector triplo acoplado (Índice de Refração, Viscosimétrico e Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 202, com colunas de PS/PDVB. Foi utilizada calibração com padrões de poliestireno. O solvente de eluição foi tetrahidrofurano (THF) com um fluxo de 1 mLmin<sup>-1</sup> a 45 °C.

### **4.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial: DSC**

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial foram determinadas, sempre que possível, a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos polímeros. As análises foram realizadas no equipamento para análise térmica DSC Q20 da TA Instruments. O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de uma temperatura inicial TI a uma temperatura final TF, mantendo-as nessas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até a TI e aquecer novamente até a TF. Para PBLH, TI foi de  $-70^\circ\text{C}$  e TF de  $100^\circ\text{C}$ ; para PLA TI foi  $25^\circ\text{C}$  e TF  $200^\circ\text{C}$ ; para PE-OH, misturas e copolímeros TI foi de  $-70^\circ\text{C}$  e TF de  $200^\circ\text{C}$ . Utilizou-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e as análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ( $70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).  $T_m$ ,  $T_g$  e  $T_c$  foram determinadas a partir dos dados do segundo aquecimento. A cristalinidade foi determinada a partir do pico de fusão cristalina.

### **4.7.4 Análise Termogravimétrica: TGA**

Através da análise termogravimétrica foi realizada a determinação das temperaturas de máxima perda de massa e a composição mássica dos copolímeros. As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico SDT Q600 (TA Instruments). A rampa de aquecimento utilizada foi de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com a temperatura variando entre 25 e  $800^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio ( $100\text{ mL}/\text{min}$ ).

### **4.7.5 Espectroscopia Vibracional na região do Infra-vermelho: IV**

As análises de espectroscopia de infra-vermelho utilizadas para a caracterização de PBLH e PE-OH foram realizadas em pastilha de KBr em um equipamento Varian 640-IR.

### **4.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura: MEV**

As análises de MEV foram realizadas utilizando um microscópio JSM 6060, empregando uma voltagem de 10 kV. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e foram analisadas em forma de filme. Para a preparação dos filmes dos produtos PE- $\text{PLA}_{\text{ROP,DL},0,25}$  e PE- $\text{PLA}_{\text{ROP,L},0,25}$  foi utilizada uma prensa na temperatura de  $160^\circ\text{C}$ . Para a preparação do filme da mistura  $\text{M\_PE-PLA}_{\text{ROP,DL}}$ , o polímero foi dissolvido em THF e colocado sobre uma superfície plana para a evaporação do solvente. Os filmes foram posteriormente atacados com solução aquosa de NaOH  $0,1\text{ mol/L}$ , a  $60^\circ\text{C}$ , por 10 minutos. Foi realizada análise dos filmes atacados e não atacados com NaOH.

#### **4.7.7 Polarimetria**

A rotação ótica do D,L-lactídeo foi determinada em um polarímetro Perkin Elmer 341 com célula de 0,1 dm, a temperatura de 25°C, utilizando o comprimento de onda da linha *D* do átomo de sódio. A amostra foi solubilizada em tolueno, na concentração de 10 mg/mL.

#### **4.7.8 Reometria de Placas Paralelas**

Os experimentos foram realizados no Max Planck Institute of Polymer Research, em um reômetro rotacional ARES (*advanced rheometric expansion system*) da Rheometrics Scientific. Utilizou-se geometria de placas paralelas com diâmetro de 6 mm e distância entre as placas de 1 mm. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio. A deformação por cisalhamento foi aplicada sob condições de controlada amplitude de deformação e com frequência de deformação de 10 rads<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento/resfriamento utilizada foi de 2°Cmin<sup>-1</sup>, sendo que as amostras foram aquecidas de 80°C até 150°C e resfriadas até 30°C.

#### **4.7.9 Espectroscopia Ordenada por Difusão (DOSY)**

Os experimentos foram realizados no Max Planck Institute of Polymer Research, em um equipamento Bruker BioSpin GmbH, operando a 700MHz, a 25°C. O solvente utilizado foi diclorometano deuterado (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), em tubos de 5mm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PBLH

O polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), matéria-prima para a síntese dos copolímeros, foi inicialmente caracterizado através das seguintes técnicas: número de hidroxila, IV, GPC, RMN  $^1\text{H}$ , DSC e TGA. Uma representação geral da estrutura do PBLH está apresentada na Figura 23, onde estão apresentadas as três unidades repetitivas do PBLH, que dependem da forma de inserção do monômero na cadeia polimérica. Pode-se encontrar unidades 1,2, 1,4 cis e 1,4 trans. Para facilitar a visualização, neste trabalho será utilizada a representação simplificada (Figura 23), onde todas as unidades 1,4 são representados por unidades 1,4-trans.

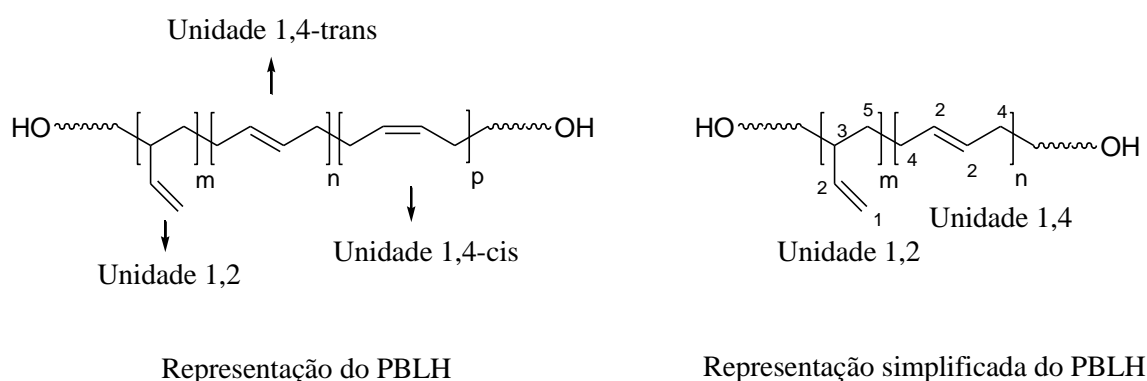


Figura 23. Representação geral da estrutura do PBLH.

A titulação para a determinação do número de hidroxila foi realizada através do método oficial AOCS Official Method Tx 1a-66 da American Oil Chemists' Society, o qual fornece o resultado em mg de hidróxido de potássio por 1 g de amostra<sup>66</sup>. O valor obtido foi de 29 mg KOH g<sup>-1</sup>. Utilizando a massa molar média de PBLH obtida por GPC, de 8800 g mol<sup>-1</sup>, com polidispersividade (PDI) de 1,6, foi determinada a funcionalidade do PBLH de 4,5. Assim, para fins de cálculos para a realização das reações, foi considerado que existem cerca de quatro hidroxilas em cada molécula de PBLH.

A análise de IV também foi utilizada para a caracterização estrutural do PBLH. No espectro de IV do PBLH, Figura 24, a existência dos grupos hidroxila é comprovada pela banda alargada centrada em 3313 cm<sup>-1</sup> característica de estiramento da ligação O-H. Também

pode-se observar as bandas características de insaturações em  $3052\text{ cm}^{-1}$  (referente ao estiramento da ligação =C-H), em  $1640\text{ cm}^{-1}$  (referente ao estiramento da ligação C=C), em  $995$  e  $908\text{ cm}^{-1}$  (referentes às unidades 1,2),  $968\text{ cm}^{-1}$  (referente às unidades 1,4 trans) e  $730\text{ cm}^{-1}$  (referente às unidades 1,4 cis).

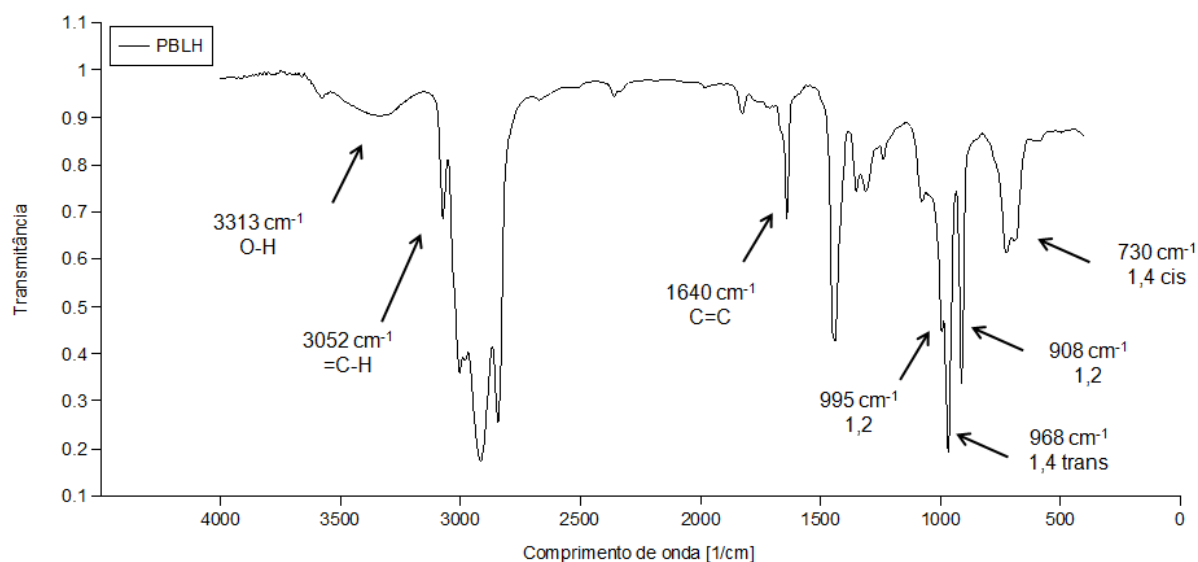


Figura 24. Espectro de IV do PBLH realizado em pastilha de KBr.

O percentual referente a cada unidade do PBLH (1,2 e 1,4) foi determinado através do RMN  $^1\text{H}$  do polímero. Os sinais utilizados para os cálculos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Sinais referentes aos hidrogênios das unidades 1,2 e 1,4 do PBLH no RMN  $^1\text{H}$ .

$\delta$ (ppm)	Unidade	Tipos de Hidrogênio <sup>1</sup>	Grupo
4,8 – 5,0	1,2	1	CH <sub>2</sub>
5,2 - 5,7	1,2 e 1,4	2	CH

<sup>1</sup>Ver Figura 23.

Assim, o cálculo foi realizado da seguinte forma:

$$A_{\text{H } 1,2} = A_{(4,9-5,0)} / 2 \quad \text{Eq. 1}$$

$$A_{\text{H } 1,4} = [A_{(5,4-5,6)} - A_{\text{H } 1,2}] / 2 \quad \text{Eq. 2}$$

$$\% 1,2 = [A_{\text{H } 1,2} / (A_{\text{H } 1,2} + A_{\text{H } 1,4})] \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\% 1,4 = [A_{\text{H } 1,4} / (A_{\text{H } 1,2} + A_{\text{H } 1,4})] \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$



Onde A é o valor da integral da área dos sinais e  $A_H$  é o valor da integral da área referente a um hidrogênio da unidade 1,4 ou 1,2.

Desta forma, foram obtidos os valores de 79% para unidades 1,4 e 21% para unidades 1,2. O espectro de RMN  $^1H$  do PBLH está apresentado na Figura 26.

O sinal em 1,8-2,2 ppm é referente aos  $H_4$  representados na Figura 23 (quatro hidrogênios dos grupos  $CH_2$  das unidades 1,4) e ao  $H_3$  do grupo CH das unidades 1,2. Os sinais em 1,1-1,5 ppm são referentes aos  $H_5$  (dois hidrogênios do grupo  $CH_2$  da unidade 1,2).

Na análise de DSC, não foi possível identificar a  $T_g$  que, segundo a literatura, deve ser em torno de  $-100^\circ C^{57}$ .

Através da análise de TGA foi determinada a temperatura de máxima perda de massa de  $476^\circ C$ .

## 5.2 HIDROGENAÇÃO DO PBLH: SÍNTESE DO PE-OH

Com o objetivo de obter um material menos suscetível à oxidação que o PBLH, que possui ligações duplas ao longo da cadeia, este foi hidrogenado conforme o esquema apresentado na Figura 25<sup>65</sup>. O produto da hidrogenação completa do PBLH é um polímero análogo ao poli(etileno-1-buteno) com um certo grau de hidroxilas (PE-OH).

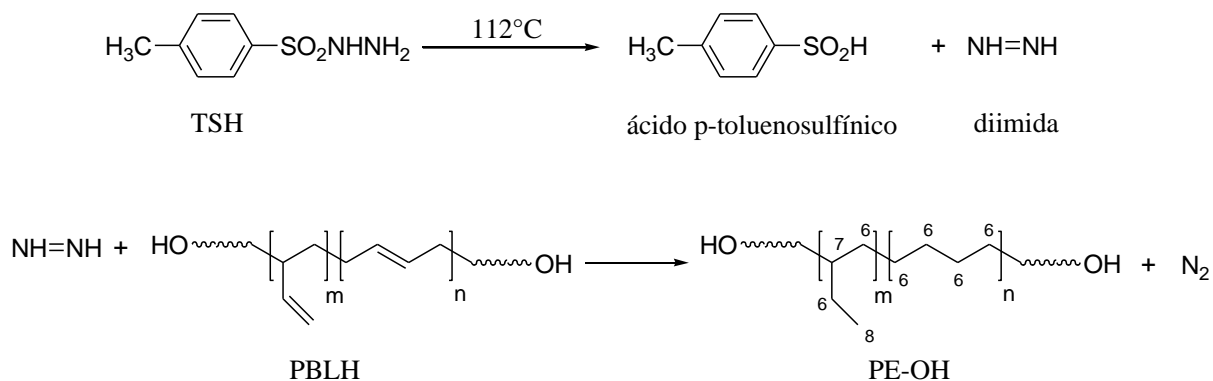


Figura 25. Esquematização da reação de hidrogenação do PBLH.

Após a reação de hidrogenação, foi observada uma mudança na aparência e na solubilidade do polímero. PBLH é um líquido amarelado viscoso solúvel em clorofórmio, PE-OH é um sólido branco pouco solúvel em clorofórmio. Por este motivo, a análise de RMN  $^1H$  do PE-OH foi realizada em benzeno- $d_6$ . O espectro de RMN  $^1H$  do produto está apresentado na Figura 26.

Através da comparação do RMN  $^1\text{H}$  do PE-OH com o do PBLH (Figura 26) é possível observar o desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios das ligações duplas, que se encontram na região de 4,8 a 5,7 ppm no espectro do PBLH, o que comprova a total hidrogenação destas ligações, levando a formação do polímero poli(etileno-1-buteno) hidroxilado (PE-OH).

Fazendo uma correspondência entre a estrutura do PE-OH e o espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 26), o sinal em 1,2-1,5 ppm é referente aos  $\text{H}_6$  (quatro hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  das unidades hidrogenadas provenientes das unidades 1,2 e oito hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  das unidades hidrogenadas provenientes das unidades 1,4) e ao  $\text{H}_7$  (um hidrogênio do grupo  $\text{CH}$  proveniente das unidades 1,2) e o sinal em 0,91-1,0 ppm é referente aos  $\text{H}_8$  do grupo  $\text{CH}_3$  proveniente das unidades 1,2.

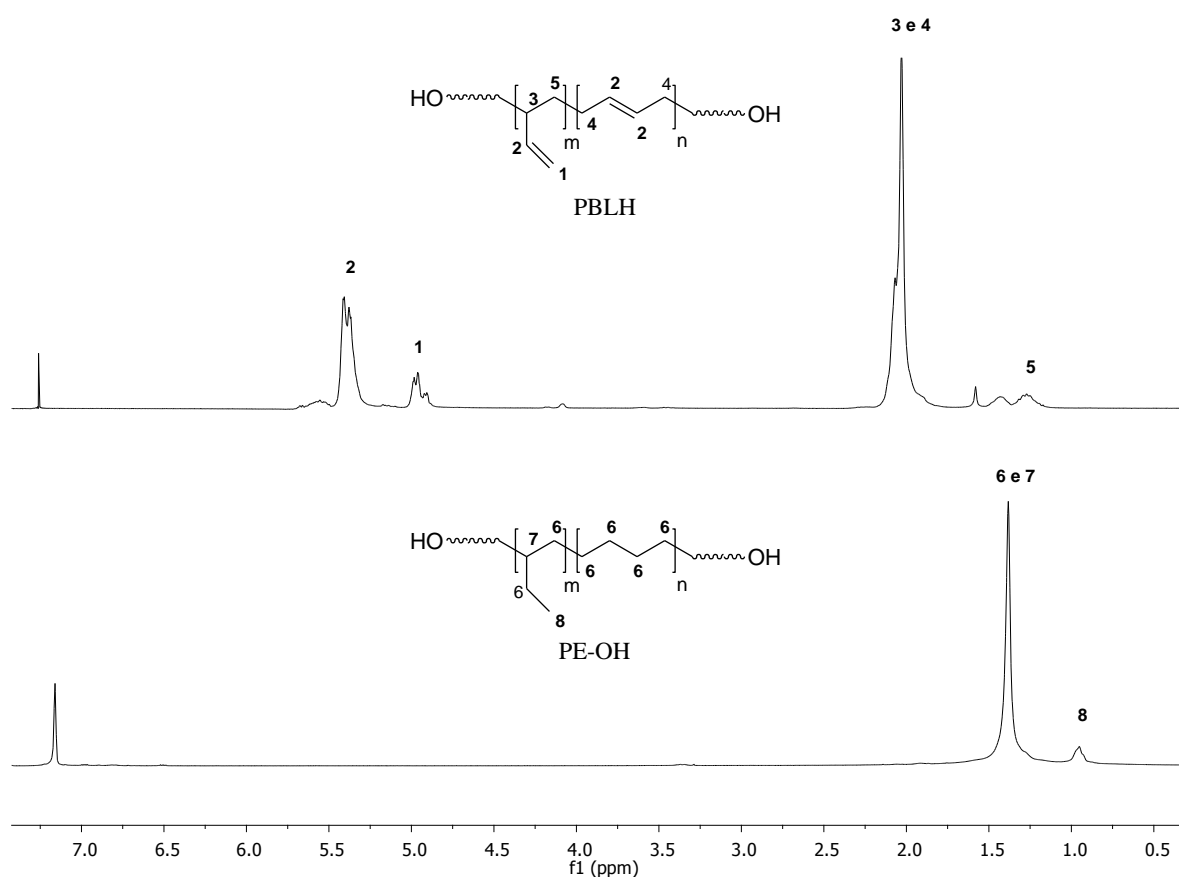


Figura 26. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do PBLH (em  $\text{CDCl}_3$ ) e PE-OH (em benzeno- $\text{d}_6$ ), obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz.

Através destas atribuições do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PE-OH, também pode-se realizar o cálculo do percentual de unidades 1,4 e 1,2 que existiam no PBLH, considerando as unidades de 1-buteno como unidades 1,2 e duas unidades de etileno como unidades 1,4:

$$A_{\text{H } 1,2} = A_{(0,91-1,0)} / 3 \quad \text{Eq. 5}$$

$$A_{\text{H } 1,4} = [A_{(1,2-1,5)} - 5 A_{\text{H } 1,2}] / 8 \quad \text{Eq. 6}$$

E o percentual de cada unidade é obtido utilizando-se as equações 3 e 4.

Assim, foram obtidos os valores de 78% para unidades 1,4 e 22% para unidades 1,2, que são valores coerentes aos encontrados no cálculo realizado a partir do RMN  $^1\text{H}$  do PBLH.

Através da comparação do espectro de IV do PE-OH com o do PBLH (Figura 27) percebe-se a diminuição ou o desaparecimento das bandas características de insaturações, em  $3052$ ,  $1640$ ,  $995$ ,  $908$ ,  $968$  e  $730 \text{ cm}^{-1}$ , comprovando a ocorrência da reação de hidrogenação. A banda alargada centrada em  $3313 \text{ cm}^{-1}$  característica de estiramento da ligação O-H permanece.

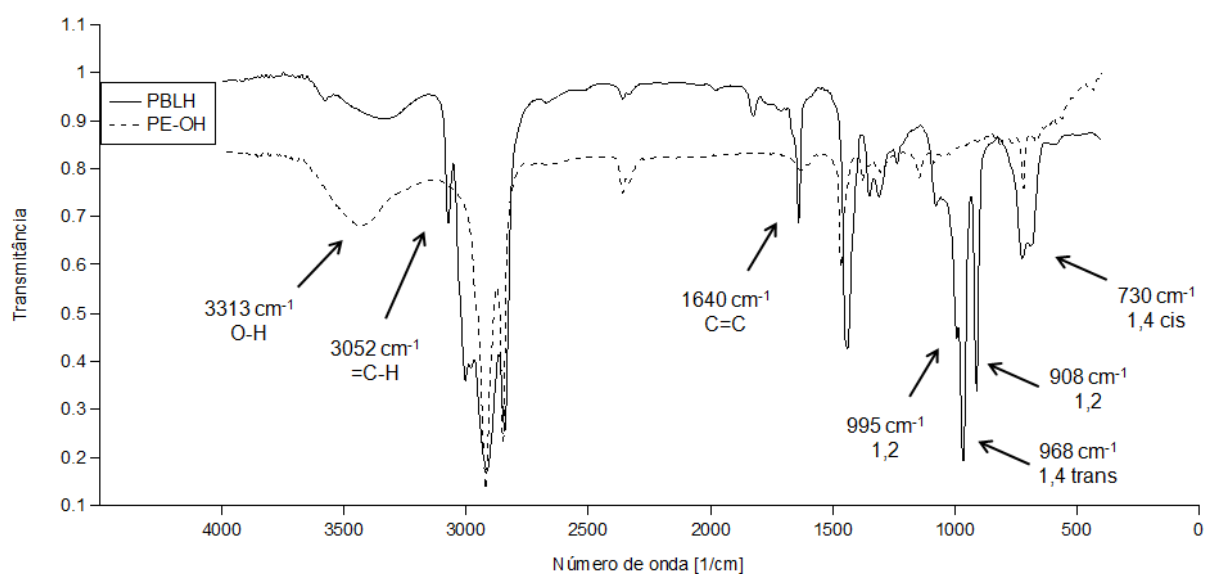


Figura 27. Sobreposição dos espectros de IV do PBLH e do PE-OH, realizados em pastilha de KBr.

A massa molar média do polímero PE-OH foi determinada por GPC, e forneceu o valor de  $10000 \text{ g mol}^{-1}$ , com uma polidispersidade de 1,3. O aumento de  $M_n$  deve estar relacionado a mudança na conformação do polímero em solução (volume hidrodinâmico), confirmando a modificação pela reação de hidrogenação.

O termograma de DSC do PE-OH também confirma a modificação do polímero pela hidrogenação. O polímero passou a apresentar um pico endotérmico alargado correspondente a uma temperatura de fusão cristalina de 77°C, apresentando uma entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de 96 Jg<sup>-1</sup>, que corresponde a 33 % de cristalinidade considerando o  $\Delta H_f$  de polietileno 100 % cristalino de 293 Jg<sup>-1</sup>. A T<sub>g</sub> não foi identificada nas condições de análise utilizadas.

Através da análise de TGA foi determinada a temperatura de máxima perda de massa de 480°C.

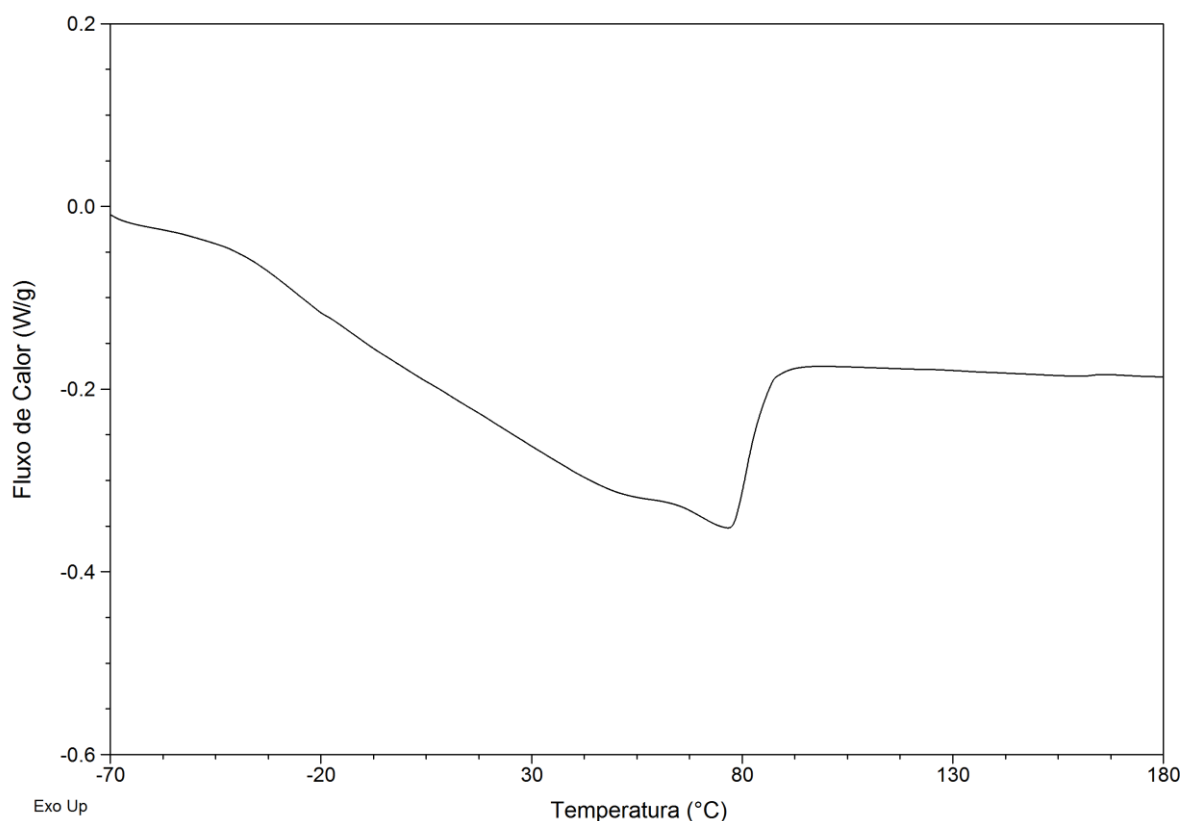


Figura 28. Ampliação do segundo aquecimento do termograma de DSC do PE-OH, utilizando taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

### 5.3 ESTRATÉGIAS DE COPOLIMERIZAÇÃO

Foram utilizadas três estratégias para a síntese dos copolímeros polibutadieno-poli(ácido láctico) (PB-PLA) e poli(etileno-1-buteno)-poli(ácido láctico) (PE-PLA), conforme a Figura 29. Foram realizados a policondensação *in situ* de L-ácido láctico (AL), o acoplamento de PBLH ou PE-OH com PLA sintetizado previamente e a polimerização por abertura de anel

(ROP) do lactídeo (LA) utilizando os grupos hidroxila dos 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 Figura 30 (considerando funcionalidade média de grupos hidroxila igual a 4), onde a ligação existente entre os blocos A e B é do tipo éster.

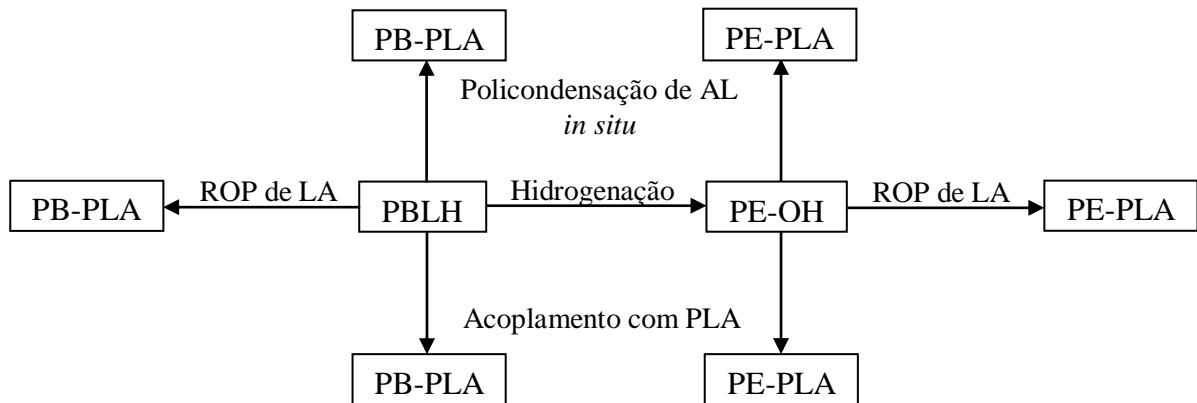


Figura 29. Estratégias utilizadas para a síntese dos copolímeros PB-PLA e PE-PLA.

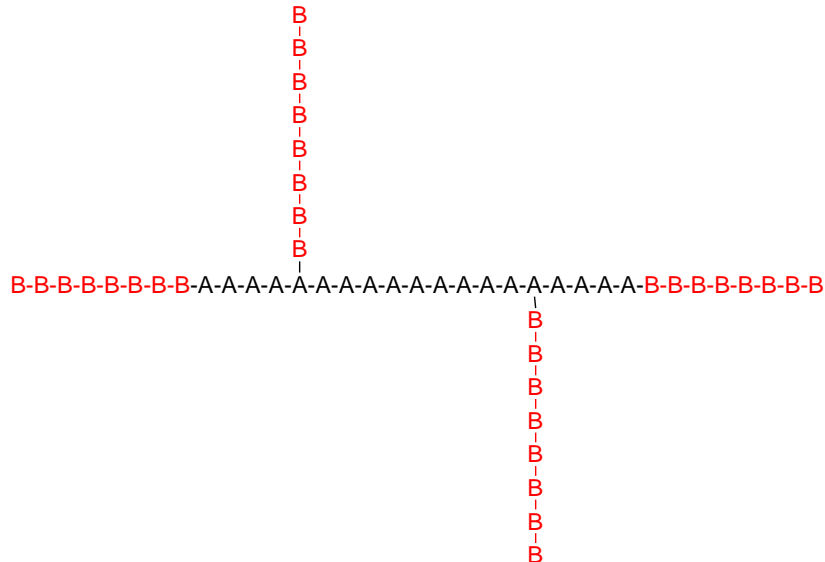


Figura 30. Representação esquemática da estrutura dos copolímeros, onde A representa PBLH ou PE-OH e B representa PLA.

Também é possível que ocorra a homopolimerização do ácido láctico (na estratégia de policondensação *in situ*) e do lactídeo (na estratégia de polimerização por abertura de anel) e que ocorra o acoplamento entre cadeias de PLA na estratégia de acoplamento, levando ao

aumento de massa do polímero. Sendo assim, os produtos das reações podem ser copolímeros, uma mistura de homopolímeros ou uma mistura de ambos. Tais hipóteses serão investigadas ao longo do trabalho.

### 5.3.1 Síntese dos copolímeros por policondensação *in situ* de L-ácido láctico utilizando destilação azeotrópica

Esta estratégia de copolimerização consiste na policondensação de L-ácido láctico (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, conforme Figura 31.



Figura 31. Representação da síntese dos copolímeros por policondensação *in situ* de AL.

### 5.3.2 Síntese dos copolímeros por acoplamento

Primeiramente, foi sintetizado PLA por policondensação de L-ácido láctico. Então, foi realizada a reação de acoplamento do PLA produzido com PBLH ou PE-OH por dois métodos de esterificação.

#### 5.3.2.1 Policondensação de L-ácido láctico: Síntese do homopolímero PLA<sub>cond</sub>.

A síntese de PLA que utiliza L-ácido láctico (AL) como monômero bifuncional é uma reação de policondensação, na qual ocorrem sucessivas reações de esterificação do grupo álcool de uma molécula de AL com o grupo ácido carboxílico de outra molécula de AL, levando à formação de um poliéster, conforme a Figura 32. O catalisador utilizado foi SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Como o subproduto da policondensação é água, com a sua remoção o equilíbrio reacional é deslocado para a formação de PLA.

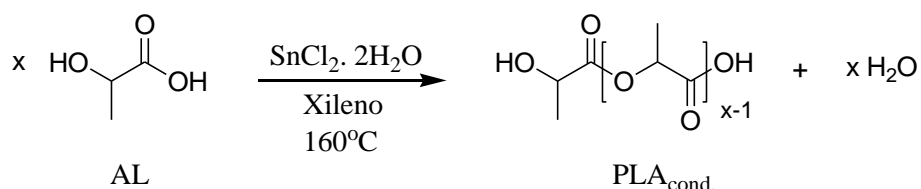


Figura 32. Reação de policondensação de L-ácido láctico para a formação de PLA<sub>cond.</sub>.

### 5.3.2.2 Reações de acoplamento

Esta estratégia de copolimerização visa o acoplamento do PLA<sub>cond.</sub> sintetizado previamente com os grupos hidroxila do PBLH e do PE-OH através da formação de uma ligação éster. Os métodos de esterificação utilizados foram o de policondensação catalisada por SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e o conhecido método de esterificação utilizando o sistema DCC/DMAP. Um esquema simplificado das reações de acoplamento por esterificação está apresentado na Figura 33.

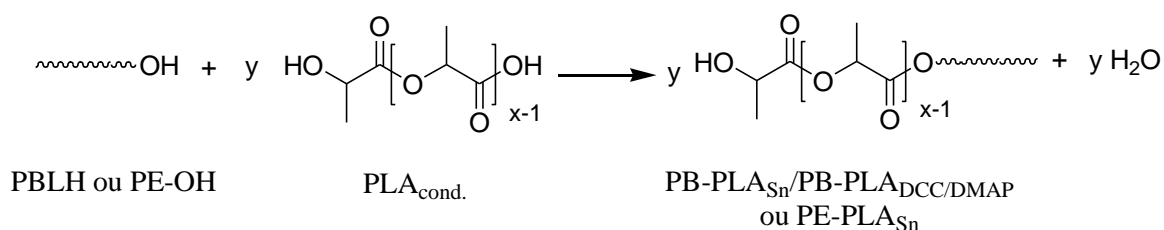


Figura 33. Esquema simplificado das sínteses dos copolímeros por acoplamento.

### 5.3.3 Síntese dos copolímeros por polimerização por abertura de anel do lactídeo

Com o emprego desta estratégia de copolimerização, pretende-se que os polímeros PBLH e PE-OH ajam como macroiniciadores para a polimerização por abertura de anel de lactídeo, conforme a Figura 34. O catalisador escolhido foi 2-etil-hexanoato de estanho (II) (Sn(Oct)<sub>2</sub>), por ser o mais reportado na literatura<sup>37</sup>.

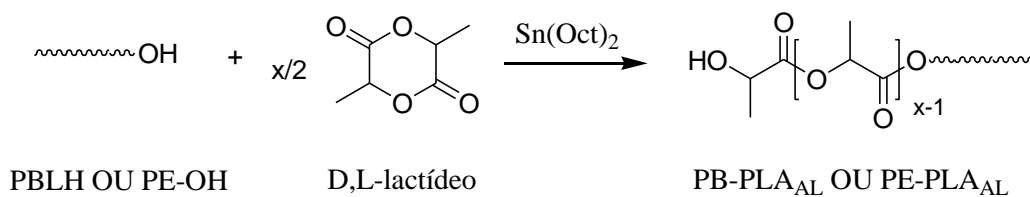


Figura 34. Reação de ROP de D,L-lactídeo utilizando PBLH ou PE-OH como macroiniciadores e Sn(Oct)<sub>2</sub> como catalisador.

#### 5.4 RENDIMENTO REACIONAL

O cálculo dos rendimentos reacionais foi realizado considerando 100% de rendimento o somatório da massa de PBLH ou PE-OH e de PLA, ácido láctico ou lactídeo, que corresponde à massa teórica que deveria ser obtida caso não ocorressem perdas. Foi desconsiderado o fato de que podem haver cadeias de PLA e PBLH ou PE-OH não acopladas, ou seja, homopolímeros, já que a separação de tais cadeias não foi realizada. Os rendimentos obtidos para cada produto estão apresentados na Tabela 7.

As reações de homopolimerização de PLA estão nomeadas como PLA<sub>cond.</sub> para policondensação de ácido láctico, PLA<sub>DL,ROP</sub> para ROP de D,L-lactídeo e PLA<sub>L,ROP</sub> para ROP de L-lactídeo. Os produtos das reações com PBLH estão nomeados como PB-PLA e com PE-OH como PE-PLA, sendo que os produtos das reações de policondensação *in situ* de ácido láctico possuem subíndice <sub>AL</sub>, os das reações de acoplamento com catalisador SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O com subíndice <sub>Sn</sub>, os das reações de acoplamento utilizando DCC e DMAP com subíndice <sub>DCC/DMAP</sub>, os das reações de ROP com subíndice <sub>ROP,DL,1</sub> para as reações utilizando D,L-lactídeo e razão catalisador/iniciador (Sn/OH) igual a 1, <sub>ROP,DL,0,25</sub> para reações com D,L-lactídeo e razão Sn/OH igual a 0,25 e <sub>ROP,L,0,25</sub> para reações com L-lactídeo e razão Sn/OH igual a 0,25.

Foram obtidos baixos rendimentos nas reações de policondensação *in situ* de ácido láctico. O baixo rendimento pode ser atribuído à baixa conversão de ácido láctico em PLA, o que pode ser decorrente de uma ineficiente remoção de água do meio reacional, o que é necessário para o deslocamento do equilíbrio nas reações de policondensação, ou por ser necessário maior tempo reacional. Provavelmente, o rendimento do PB-PLA<sub>AL</sub> foi menor que o do PE-PLA<sub>AL</sub> devido ao seu aspecto líquido, o que dificulta sua separação.

O rendimento do produto da reação de policondensação de L-ácido láctico, PLA<sub>cond.</sub>, foi baixo em decorrência de perdas que ocorreram no processo de precipitação, já que a reação



foi realizada em maior escala, e também devido às características da policondensação, em que o crescimento da massa molar se dá com o tempo reacional, lentamente.

Tabela 7. Rendimentos reacionais obtidos para os produtos.

Produto	Rendimento reacional (%)
PB-PLA <sub>AL</sub> <sup>*</sup>	22
PE-PLA <sub>AL</sub> <sup>*</sup>	49
PLA <sub>cond.</sub> <sup>**</sup>	24
PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> <sup>**</sup>	74
PE-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub> <sup>**</sup>	84
PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub> <sup>**</sup>	56
PLA <sub>DL,ROP</sub> <sup>***</sup>	51
PLA <sub>L,ROP</sub> <sup>***</sup>	89
PB-PLA <sub>ROP,DL,1</sub> <sup>***</sup>	68
PE-PLA <sub>ROP,DL,1</sub> <sup>***</sup>	64
PB-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> <sup>***</sup>	76
PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub> <sup>***</sup>	86
PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> <sup>***</sup>	93
PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub> <sup>***</sup>	96
PLA <sub>ROP,DL,BRANCO</sub> <sup>***</sup>	0

\*produtos das reações de policondensação de ácido láctico *in situ*.

\*\*produtos das reações de acoplamento.

\*\*\*produtos das reações de polimerização por abertura de anel do lactídeo.

O rendimento dos produtos das reações de acoplamento (PB-PLA<sub>S<sub>n</sub></sub>, PE-PLA<sub>S<sub>n</sub></sub> e PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>) foram maiores do que das reações de policondensação porque envolve apenas a condensação entre as cadeias, e não o crescimento de PLA.

Como a ROP é uma polimerização em cadeia, já era esperado maior rendimento em menor tempo com relação às reações de policondensação, que se tratam de polimerização em etapas.

Foi realizada uma reação de ROP teste (PLA<sub>ROP,BRANCO</sub>), sem a presença de iniciador com grupo hidroxila, para avaliar o papel do iniciador. Não foi observada a formação de produto, o que indica que, nas condições reacionais utilizadas, a presença do iniciador com

grupo hidroxila é fundamental. Desta forma, pode ser afirmado que as cadeias de PLA estão ligadas ao PBLH ou PE-OH no caso das reações de ROP.

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLÍMEROS POR RMN $^1\text{H}$

A estrutura dos produtos foi investigada por RMN  $^1\text{H}$ . O espectro do  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$  está apresentado na Figura 35. O espectro apresenta os sinais característicos de PLA: 1,4-1,5 ppm ( $\text{H}_{10}$ ); 1,5-1,6 ppm ( $\text{H}_{12}$ ); 4,3-4,4 ppm ( $\text{H}_9$ ); 5,1-5,2 ppm ( $\text{H}_{11}$ ). Também pode-se observar um sinal alargado em 3,1-3,9 ppm referente aos grupos OH. Os polímeros  $\text{PLA}_{\text{DL,ROP}}$  e  $\text{PLA}_{\text{L,ROP}}$  apresentaram espectros de RMN  $^1\text{H}$  semelhantes ao da Figura 35, com os mesmos deslocamentos químicos.

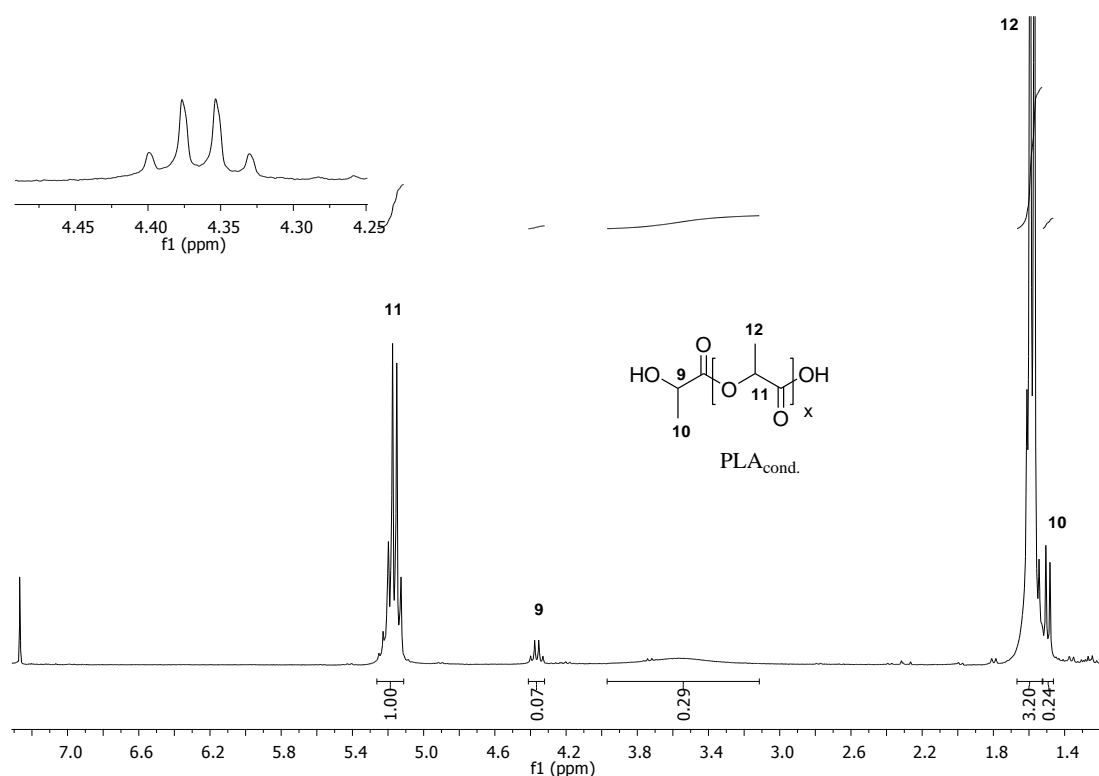


Figura 35. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$ , obtido em equipamento RMN Varian de 300 MHz.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos produtos das reações de copolimerização apresentaram os sinais referentes ao PLA e ao PBLH ou PE-OH, comprovando, em todos os casos, a presença dos dois polímeros nos produtos finais. A Figura 36 apresenta os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de três produtos de reações com PBLH ( $\text{PB-PLA}_{\text{AL}}$ ,  $\text{PB-PLA}_{\text{Sn}}$  e  $\text{PB-PLA}_{\text{ROP,L,0,25}}$ ) e a

Figura 37 de três produtos de reações com PE-OH (PE-PLA<sub>AL</sub>, PE-PLA<sub>S<sub>n</sub></sub> e PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>), que são espectros representativos das três estratégias de polimerização utilizadas. As atribuições dos sinais de todos os produtos estão apresentadas a seguir.

**PB-PLA<sub>AL</sub>:** 1,1-1,5 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,6 (H<sub>12</sub>); 1,8-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,0 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,2 ppm (H<sub>11</sub>) e 5,2-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

**PB-PLA<sub>S<sub>n</sub></sub>:** 1,1-1,5 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,7 (H<sub>12</sub>); 1,8-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,0 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,2 ppm (H<sub>11</sub>) e 5,2-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

**PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>:** 1,1-1,4 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,8 (H<sub>12</sub>); 1,9-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,0 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,2 (H<sub>11</sub>) e 5,3-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

**PB-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>:** 1,1-1,4 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,7 (H<sub>12</sub>); 1,9-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,1 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,3 (H<sub>11</sub>) e 5,3-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

**PB-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>:** 1,1-1,5 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,7 (H<sub>12</sub>); 1,8-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>), 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,0 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,3 (H<sub>11</sub>); 5,3-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

**PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>:** 1,1-1,5 (H<sub>5</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,6 (H<sub>12</sub>); 1,8-2,2 (H<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>), 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>); 4,8-5,0 (H<sub>1</sub>); 5,1-5,2 (H<sub>11</sub>); 5,2-5,7 ppm (H<sub>2</sub>).

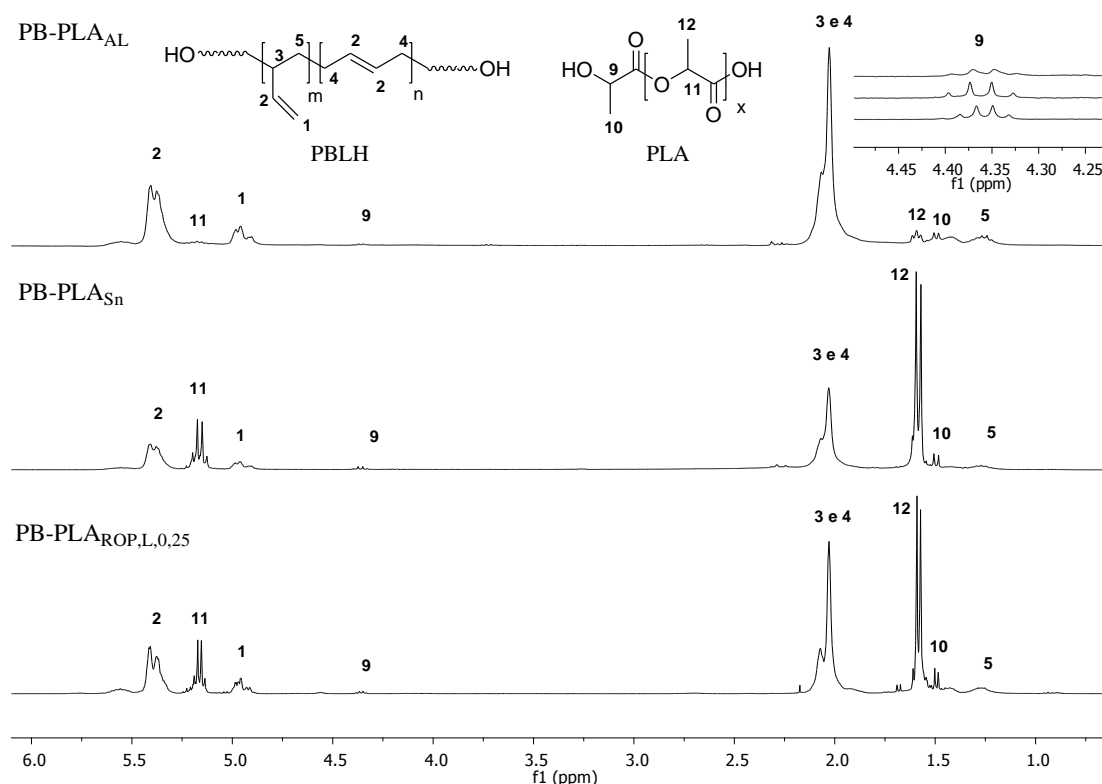


Figura 36. Espectros de RMN <sup>1</sup>H de três produtos de reações de copolimerização com PBLH: PB-PLA<sub>AL</sub>, PB-PLA<sub>S<sub>n</sub></sub> e PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz, em CDCl<sub>3</sub>.

**PE-PLA<sub>AL</sub>**: 0,76-0,90 (H<sub>8</sub>); 1,2-1,4 (H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,6 (H<sub>12</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>) e 5,1-5,2 ppm (H<sub>11</sub>).

**PE-PLA<sub>Sn</sub>**: 0,78-0,89 (H<sub>8</sub>); 1,2-1,4 (H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,7 (H<sub>12</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>) e 5,1-5,2 ppm (H<sub>11</sub>).

**PE-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>**: 0,76-0,97 (H<sub>8</sub>); 1,2-1,4 (H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,7 (H<sub>12</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>) e 5,1-5,3 (H<sub>11</sub>) ppm.

**PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>**: 0,74-0,87 (H<sub>8</sub>); 1,1-1,3 (H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,6 (H<sub>12</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>) e 5,1-5,3 (H<sub>11</sub>) ppm.

**PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>**: 0,74-0,87 (H<sub>8</sub>); 1,1-1,3 (H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>); 1,4-1,5 (H<sub>10</sub>); 1,5-1,6 (H<sub>12</sub>); 4,3-4,4 (H<sub>9</sub>) e 5,1-5,2 (H<sub>11</sub>) ppm.

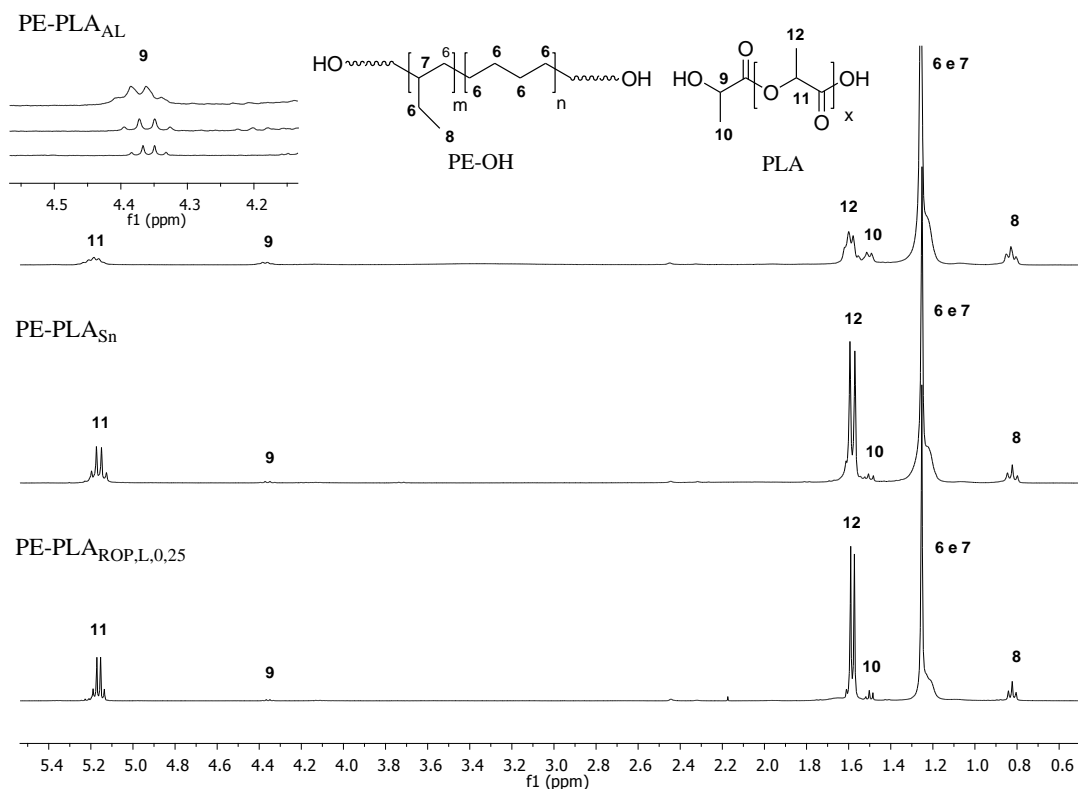


Figura 37. Espectros de RMN <sup>1</sup>H de três produtos de reações de copolimerização com PE-OH: PE-PLA<sub>AL</sub>, PE-PLA<sub>Sn</sub> e PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, obtidos em equipamento RMN Varian de 300 MHz, em CDCl<sub>3</sub>.

A composição dos copolímeros foi estudada por RMN <sup>1</sup>H. Esta técnica permite calcular a composição molar e mássica dos produtos das reações de copolimerização. Para este cálculo, são utilizadas as áreas das integrais referentes a um hidrogênio de cada

copolímero ( $A_H$ ). A fração molar correspondente a cada bloco pode ser calculada conforme as equações abaixo:

$$\% 1,2_{\text{molar}} = [A_{H\ 1,2} / (A_{H\ 1,2} + A_{H\ 1,4} + A_{H\ 11\ \text{PLA}})] \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\% 1,4_{\text{molar}} = [A_{H\ 1,4} / (A_{H\ 1,2} + A_{H\ 1,4} + A_{H\ 11\ \text{PLA}})] \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

$$\% \text{PB}_{\text{molar}} \text{ ou } \% \text{PE}_{\text{molar}} = \% 1,2 + \% 1,4 \quad \text{Eq. 9}$$

$$\% \text{PLA}_{\text{molar}} = [A_{H\ 11\ \text{PLA}} / (A_{H\ 1,2} + A_{H\ 1,4} + A_{H\ 11\ \text{PLA}})] \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

Para o cálculo da fração mássica, deve-se multiplicar a fração molar obtida nas equações 7-10 pela massa molar da unidade repetitiva correspondente, fazer o somatório dos resultados obtidos e, finalmente, calcular os percentuais, conforme segue abaixo:

Fração Mássica para copolímeros PB-PLA:

$$T = (\% \text{PB}_{\text{molar}} \times 54) + (\% \text{PLA}_{\text{molar}} \times 72) \quad \text{Eq. 11}$$

$$\% \text{PB}_{\text{mássico}} = (\% \text{PB}_{\text{molar}} \times 54) / T \quad \text{Eq. 12}$$

$$\% \text{PLA}_{\text{mássico}} = (\% \text{PLA}_{\text{molar}} \times 72) / T \quad \text{Eq. 13}$$

Fração Mássica para copolímeros PE-PLA:

$$T = (\% \text{PE}_{\text{molar}} \times 56) + (\% \text{PLA}_{\text{molar}} \times 72) \quad \text{Eq. 14}$$

$$\% \text{PE}_{\text{mássico}} = (\% \text{PE}_{\text{molar}} \times 56) / T \quad \text{Eq. 15}$$

$$\% \text{PLA}_{\text{mássico}} = (\% \text{PLA}_{\text{molar}} \times 72) / T \quad \text{Eq. 16}$$

Os resultados estão apresentados na Tabela 8. A composição mássica teórica foi calculada de acordo com as quantidades dos reagentes que foram adicionadas nas reações. A incorporação de PLA foi menor do que a esperada nas reações de policondensação *in situ* devido à baixa conversão de ácido láctico em PLA. A fração de PLA também foi menor do que a teórica no caso das reações de acoplamento, provavelmente devido à perdas no processo de precipitação. No caso das reações de ROP, os percentuais de PLA obtidos foram mais próximos aos valores esperados.

Tabela 8. Composição molar e mássica dos produtos calculadas por RMN  $^1\text{H}$  e composição mássica teórica dos produtos e das misturas.

Polímero	Comp. Molar $\text{RMN}^1\text{H}$ (%)		Comp. Mássica $\text{RMN}^1\text{H}$ (%)		Comp. Mássica Teórica (%) <sup>i</sup>	
	PLA	PB/PE	PLA	PB/PE	PLA	PB/PE
PB-PLA <sub>AL</sub>	12,82	87,18	16,39	83,61	76,96	23,04
PE-PLA <sub>AL</sub>	31,15	68,85	36,78	63,22	74,57	25,43
PB-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub>	52,63	47,37	59,70	40,30	69,42	30,58
PE-PLA <sub>S<sub>n</sub></sub>	53,73	46,27	56,89	40,11	66,67	33,33
PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub>	48,03	51,97	55,21	44,79	69,44	30,56
PB-PLA <sub>ROP, DL, 1</sub>	32,93	67,07	39,56	60,44	48,64	51,36
PE-PLA <sub>ROP, DL, 1</sub>	43,38	56,62	49,63	50,37	51,76	48,24
PB-PLA <sub>ROP, DL, 0,25</sub>	38,59	61,41	45,59	54,41	45,94	54,06
PE-PLA <sub>ROP, DL, 0,25</sub>	47,16	52,84	53,43	46,57	50,32	49,68
PB-PLA <sub>ROP, L, 0,25</sub>	39,56	60,44	46,60	53,40	47,50	52,50
PE-PLA <sub>ROP, L, 0,25</sub>	55,18	44,82	61,28	38,72	59,18	40,82
M_PB-PLA	-	-	-	-	69,32	30,68
M_PE-PLA	-	-	-	-	66,67	33,33
M_PE-PLA <sub>ROP, DL</sub>	-	-	-	-	50	50

<sup>i</sup> Composição mássica inicial, de acordo com as quantidades de PBLH ou PE-OH e de ácido láctico, PLA ou lactídeo adicionadas.

## 5.6 ESTUDO DA MASSA MOLAR DOS POLÍMEROS: GPC E RMN $^1\text{H}$

Os produtos também foram caracterizados por GPC, que forneceu os dados de massa molar média ( $M_n$ ) e polidispersidade (PDI), que estão apresentados na Tabela 9. Para os produtos PLA<sub>cond.</sub>, PLA<sub>DL,ROP</sub> e PLA<sub>L,ROP</sub>, a análise de GPC confirma a conversão dos monômeros em PLA. Após as reações de copolimerização, todos os produtos apresentaram um aumento de  $M_n$  em relação aos polímeros de partida PBLH e PE-OH. Este aumento de massa 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. Porém, o valor que foi acrescido não necessariamente corresponde ao valor da massa molar de PLA. Como a análise é realizada em THF, o volume

hidrodinâmico dos polímeros tem grande influência<sup>67</sup>. Outro fator que interfere na determinação da massa molar por GPC é que a calibração do equipamento é realizada com padrões de poliestireno. Sendo assim, o valor de massa molar obtido não é absoluto, mas relativo.

Através do RMN <sup>1</sup>H dos produtos, pode-se calcular a massa molar média dos blocos de PLA. Para tanto, são utilizadas as áreas das integrais dos sinais referentes ao H da cadeia principal (H<sub>11</sub>) e ao H do grupo terminal (H<sub>9</sub>) (ver hidrogênios na Figura 35). O cálculo é realizado como segue abaixo:

$$\text{Grau de Polimerização (GP)} = A_{H_{11}} / A_{H_9} \quad \text{Eq. 17}$$

$$M_{n\_RMN} = (\text{GP} \times 72) + 90 \quad \text{Eq. 18}$$

Onde 72 g mol<sup>-1</sup> é a massa molar da unidade repetitiva de PLA e 90 g mol<sup>-1</sup> é a soma das massas molares dos grupos terminais. Os resultados ( $M_{n\text{PLA\_RMN}}^{\text{H}}$ ) estão apresentados na Tabela 9, onde são comparados com a massa molar teórica de PLA ( $M_{n\text{PLA\_teórica}}$ ) no caso das reações de ROP.

Nas reações de policondensação *in situ* de L-ácido lático (entradas 3 e 4) a massa molar de PLA ( $M_{n\text{PLA\_RMN}}^{\text{H}}$ ) foi muito baixa, o que pode ser atribuído à baixa conversão de ácido lático em PLA decorrente de uma ineficiente remoção de água do meio reacional ou do tempo reacional utilizado, conforme citado anteriormente. Para as reações de policondensação, não foi calculada a massa molar teórica em decorrência de a mesma ser controlada pelo tempo reacional, e não pela quantidade de monômero adicionada. Este cálculo poderia ser realizado utilizando a equação de Carothers. Para tanto, o índice de acidez deveria ser determinado no início e no fim da reação para a obtenção da conversão por consumo de grupos funcionais. A Figura 38 apresenta as curvas de GPC obtidas para os produtos PB-PLA<sub>AL</sub> e PE-PLA<sub>AL</sub>.

Tabela 9. 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 conversão de lactídeo em PLA (Conv.).

	<b>Polímero</b>	<b><math>M_{n\_GPC}</math></b> <b>(g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>PDI</b> <b>(<math>M_w/M_n</math>)</b>	<b><math>M_{nPLA\_RMN\ ^1H}</math></b> <b>(g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>M_{nPLA\_teórica}</math></b> <b>(g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conv.<sup>v</sup></b> <b>(%)</b>
1	PBLH	8800	1,6	-	-	-
2	PE-OH	10300	1,3	-	-	-
3	PB-PLA <sub>AL</sub>	10500	1,4	500	- <sup>ii</sup>	-
4	PE-PLA <sub>AL</sub>	13000	1,3	370	- <sup>ii</sup>	-
5	PLA <sub>cond.</sub>	5000	1,1	1200	- <sup>ii</sup>	-
6	PB-PLA <sub>Sn</sub>	12200	2,7	1300	1200 <sup>iii</sup>	-
7	PE-PLA <sub>Sn</sub>	10600	1,4	1500	1200 <sup>iii</sup>	-
8	PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub>	$M_{p1}$ -9500 <sup>i</sup> $M_{p2}$ -6300 <sup>i</sup>	-	2500	1200 <sup>iii</sup>	-
9	M_PB-PLA	$M_{p1}$ - 7500 <sup>i</sup> $M_{p2}$ - 4600 <sup>i</sup>	-	-	-	-
10	M_PE-PLA	$M_{p1}$ - 9000 <sup>i</sup> $M_{p2}$ - 6000 <sup>i</sup>	-	-	-	-
11	PLA <sub>DL,ROP</sub>	2300	1,6	1600	4800 <sup>iv</sup>	33
12	PLA <sub>L,ROP</sub>	4500	1,6	2000	6300 <sup>iv</sup>	32
13	PB-PLA <sub>ROP,DL,1</sub>	12000	1,9	2200	4400 <sup>iv</sup>	50
14	PE-PLA <sub>ROP,DL,1</sub> <sup>vi</sup>	20900	1,5	5200	5300 <sup>iv</sup>	98
15	PB-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub>	10500	1,9	1200	3700 <sup>iv</sup>	32
16	PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub>	8300	2,2	1200	5000 <sup>iv</sup>	24
17	PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub>	12700	1,6	1300	4500 <sup>iv</sup>	29
18	PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub>	11400	2,2	1400	7200 <sup>iv</sup>	20

<sup>i</sup> Massas referentes aos picos (MP) da curva bimodal; <sup>ii</sup> Para reações de policondensação, a massa molar é controlada pelo tempo reacional, e não pela quantidade de manômero adicionada<sup>iii</sup> A massa molar do PLA<sub>cond.</sub> deve ser mantida. <sup>iv</sup> Calculada de acordo com as quantidades de monômero e de iniciador utilizadas. <sup>v</sup> Conversão de lactídeo em PLA baseada na  $M_{nPLA\_teórica}$  e  $M_{nPLA\_RMN\ ^1H}$ . <sup>vi</sup> Temperatura reacional de 160°C.



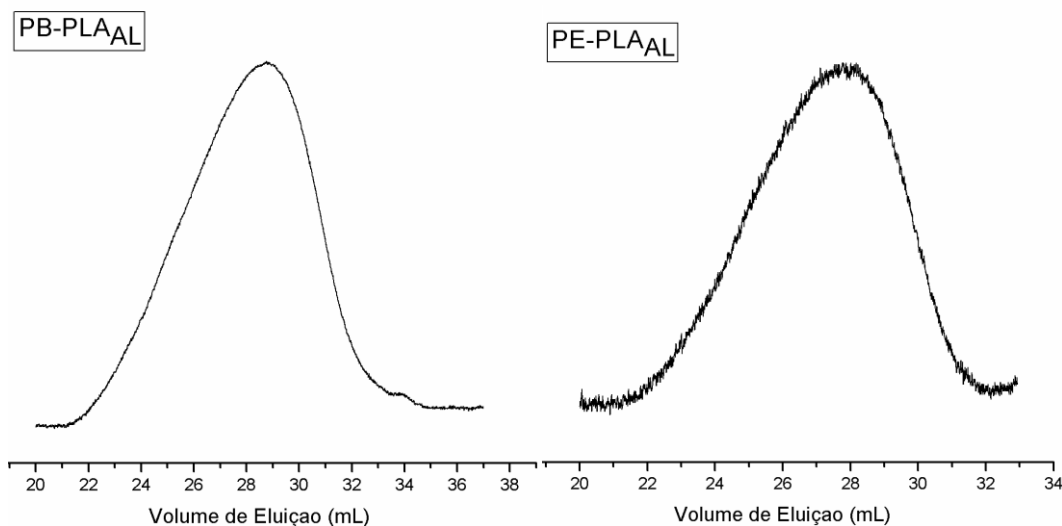


Figura 38. Curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros PB-PLA<sub>AL</sub> e PE-PLA<sub>AL</sub>.

Como a policondensação *in situ* levou a massas molares muito baixas de PLA, foi utilizada a estratégia de acoplamento, onde o PLA<sub>cond.</sub> (entrada 5) foi reagido com PBLH e PE-OH (entradas 6-8). Após as reações de acoplamento, a massa molar dos blocos de PLA deve ser mantida. Para os produtos de acoplamento com catalisador SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (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.

Para fins de comparação com a curva de GPC dos produtos de acoplamento, visando um melhor entendimento quanto à ocorrência ou não do acoplamento entre os polímeros, foi realizada a análise de GPC das misturas físicas de PBLH ou PE-OH com PLA<sub>cond.</sub>. Na Figura 39 estão apresentadas as curvas de GPC dos polímeros PBLH, PLA<sub>cond.</sub>, PB-PLA<sub>Sn</sub> e da mistura física de PBLH com PLA (M<sub>PB-PLA</sub>).

Na sobreposição 1 da Figura 39, observa-se que a curva de GPC da mistura M<sub>PB-PLA</sub> apresenta formato bimodal, com massa molar do primeiro pico ( $M_{p1}$ ) de 7500 g mol<sup>-1</sup>, correspondendo ao PBLH, e do segundo ( $M_{p2}$ ) de 4600 g mol<sup>-1</sup>, correspondendo ao PLA<sub>cond.</sub> (entrada 9 da Tabela 9). Na sobreposição 2, é feita a comparação entre a curva de GPC da mistura M<sub>PB-PLA</sub> com a curva do produto PB-PLA<sub>Sn</sub>. A curva do produto não apresenta o comportamento bimodal observado para a mistura, o que é um indicativo da ocorrência da reação de acoplamento.

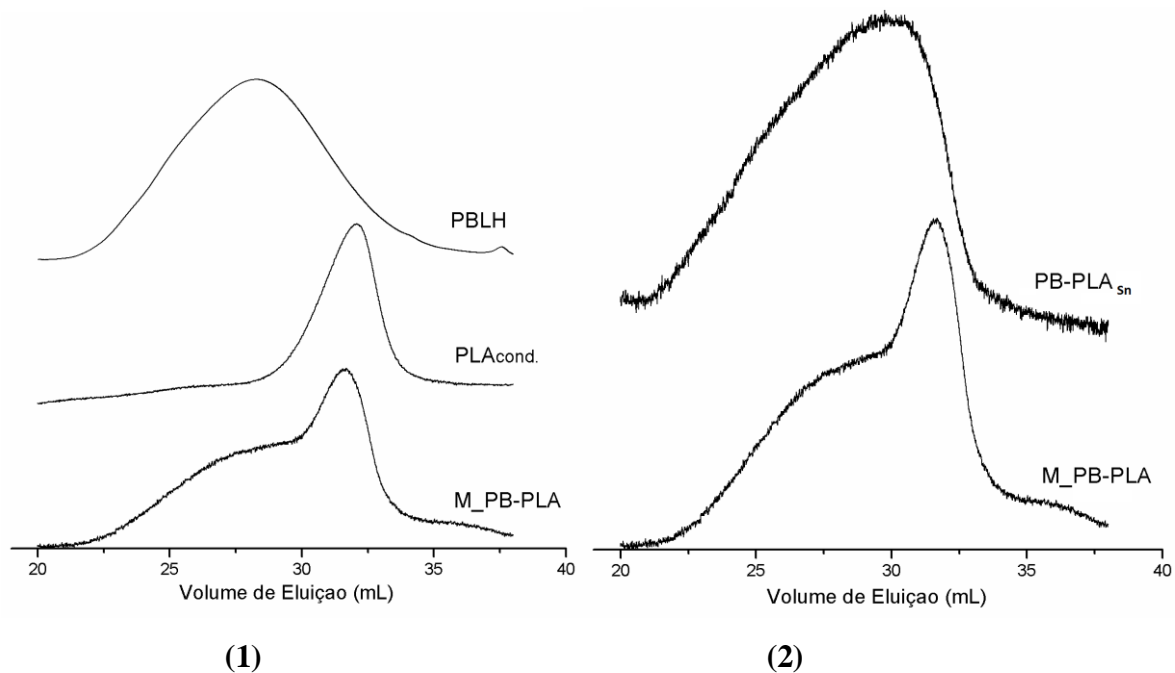


Figura 39. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) dos polímeros: (1) PBLH, PLA<sub>cond.</sub> e M\_PB-PLA e (2) PB-PLA<sub>Sn</sub> e M\_PB-PLA.

O comportamento bimodal também foi observado no GPC da mistura de PE-OH com PLA<sub>cond.</sub> (M\_PE-PLA) (ver Figura 40 e entrada 10 da Tabela 9), com o primeiro pico ( $M_{p1}$ ) correspondendo ao PE-OH e o segundo ( $M_{p2}$ ) correspondendo ao PLA<sub>cond.</sub>. A curva de GPC do produto PE-PLA<sub>Sn</sub> (Figura 40) não apresentou o comportamento bimodal apresentado pela mistura, o que dá indícios de que a reação de acoplamento também teve sucesso neste caso.

Porém, em ambos os produtos, a análise de GPC não fornece dados a respeito da quantidade de cadeias de PLA<sub>cond.</sub> acopladas ao PBLH e PE-OH e de homopolímeros ainda presentes. Sendo que é provável a presença de homopolímeros, já que as curvas de GPC dos produtos, apesar de não apresentarem o comportamento bimodal apresentado pelas misturas, apresentam ombros.

Cabe ressaltar que a composição das misturas não é a mesma que a dos copolímeros (ver Tabela 8). As misturas contém maior percentual de PLA<sub>cond.</sub> do que os produtos, podendo este fato também influenciar no comportamento bimodal apresentado pelas curvas de GPC das misturas, permanecendo assim a dúvida com relação ao sucesso da reação de acoplamento.

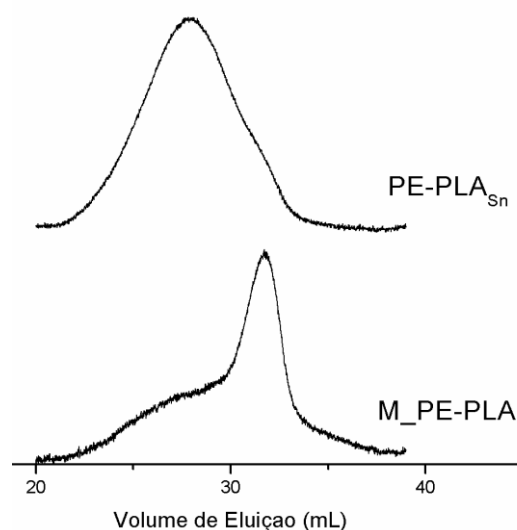


Figura 40. Sobreposição das curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) do polímero PE-PLA<sub>Sn</sub> e da mistura M\_PE-PLA.

A análise de GPC do produto da reação com DCC e DMAP (Figura 41) forneceu uma curva com formato bimodal, assemelhando-se ao comportamento apresentado pela mistura M\_PB-PLA, o que pode indicar que o acoplamento entre PLA e PBLH não ocorreu neste caso. Assim como para as misturas, o primeiro pico corresponde ao PBLH e o segundo ao PLA<sub>cond.</sub> (entrada 8 da Tabela 9).

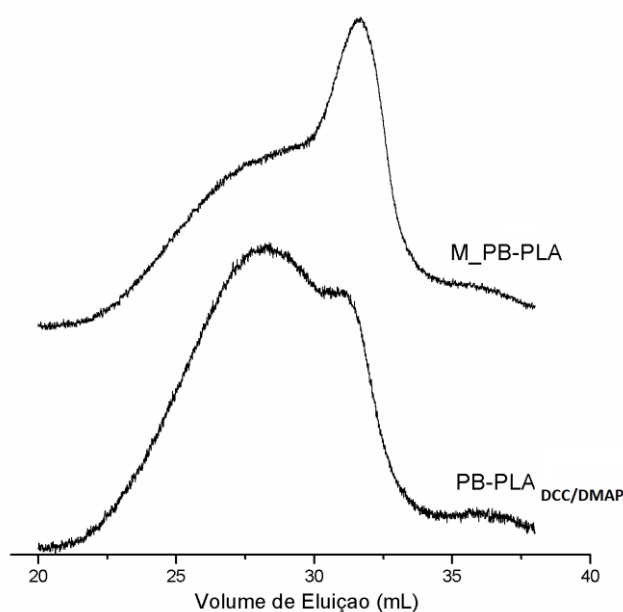


Figura 41. Curvas de GPC (volume de eluição (mL) x resposta normalizada do detector de índice de refração) da mistura M\_PB-PLA do produto PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>.

Ao final da reação de acoplamento com DCC e DMAP foi observada a presença de um sólido cristalino no frasco reacional, provavelmente uréia, o subproduto das reações de esterificação mediadas por DCC e DMAP<sup>7(c)</sup>. A formação do subproduto indica que uma reação de esterificação ocorreu. Como o valor da massa molar de PLA calculada por RMN <sup>1</sup>H do produto PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub> dobrou (entrada 8 da Tabela 9), pode-se inferir que a reação que ocorreu foi de esterificação entre os grupos OH de cadeias de PLA com grupos COOH de outras cadeias de PLA, ao invés do acoplamento de PLA com PBLH.

Para as reações de copolimerização por ROP de lactídeo, a massa molar teórica de PLA ( $M_{nPLA\_teórica}$ ) foi calculada com base nas quantidades de monômero e iniciador utilizadas. Nestas reações, foi variada a razão catalisador/iniciador (Sn/OH), a temperatura reacional, o monômero (L-lactídeo e D,L-lactídeo) e o iniciador (PBLH e PE-OH).

Inicialmente foi utilizada a razão catalisador/iniciador (Sn/OH) igual a 1 (entradas 13 e 14 da Tabela 9) e foi variada a temperatura reacional, sendo que foi utilizada a temperatura de 140°C para a reação com PBLH (entrada 13) e de 160°C para a reação com PE-OH (entrada 14). Utilizando a temperatura mais alta, a massa molar de PLA obtida foi próxima à massa molar teórica. Porém, devido à presença das ligações duplas do PBLH, foi estabelecida a temperatura reacional de 140 °C para as demais reações.

Conforme apresentado na Figura 42, as curvas de GPC dos produtos de ROP utilizando razão Sn/OH igual a 1 apresentaram uma cauda com cadeias de menor massa molar. Segundo relatos da literatura, quanto maior a razão Sn/OH, maior a tendência à formação desta cauda devido à ocorrência de reações laterais<sup>67</sup>. Por este motivo, a razão Sn/OH foi diminuída para 0,25 nas reações das entradas 15-18 da Tabela 9. Porém, como apresentado na Figura 42, as curvas de GPC dos produtos das reações utilizando menor razão Sn/OH também apresentaram uma cauda. Apesar de todas as curvas de GPC dos produtos de ROP apresentarem a cauda referente a cadeias de menor massa molar, o comportamento bimodal apresentado por misturas de PBLH ou PE-OH com PLA não foi observado.

A conversão de lactídeo em PLA foi calculada com base na  $M_{nPLA\_teórica}$  e  $M_{nPLA\_RMN}^{1H}$ , e está apresentada na Tabela 9. A conversão não foi alta, variando de 20 a 50%, exceto para a reação que foi realizada a 160 °C (entrada 14), que atingiu conversão de 98%, comprovando a forte dependência das reações de ROP com a temperatura. Foi obtida a mesma conversão para os polímeros PLA<sub>DL,ROP</sub> e PLA<sub>L,ROP</sub> (entradas 11 e 12), o que mostra que não existe diferença na conversão de L-lactídeo e D,L-lactídeo em PLA.

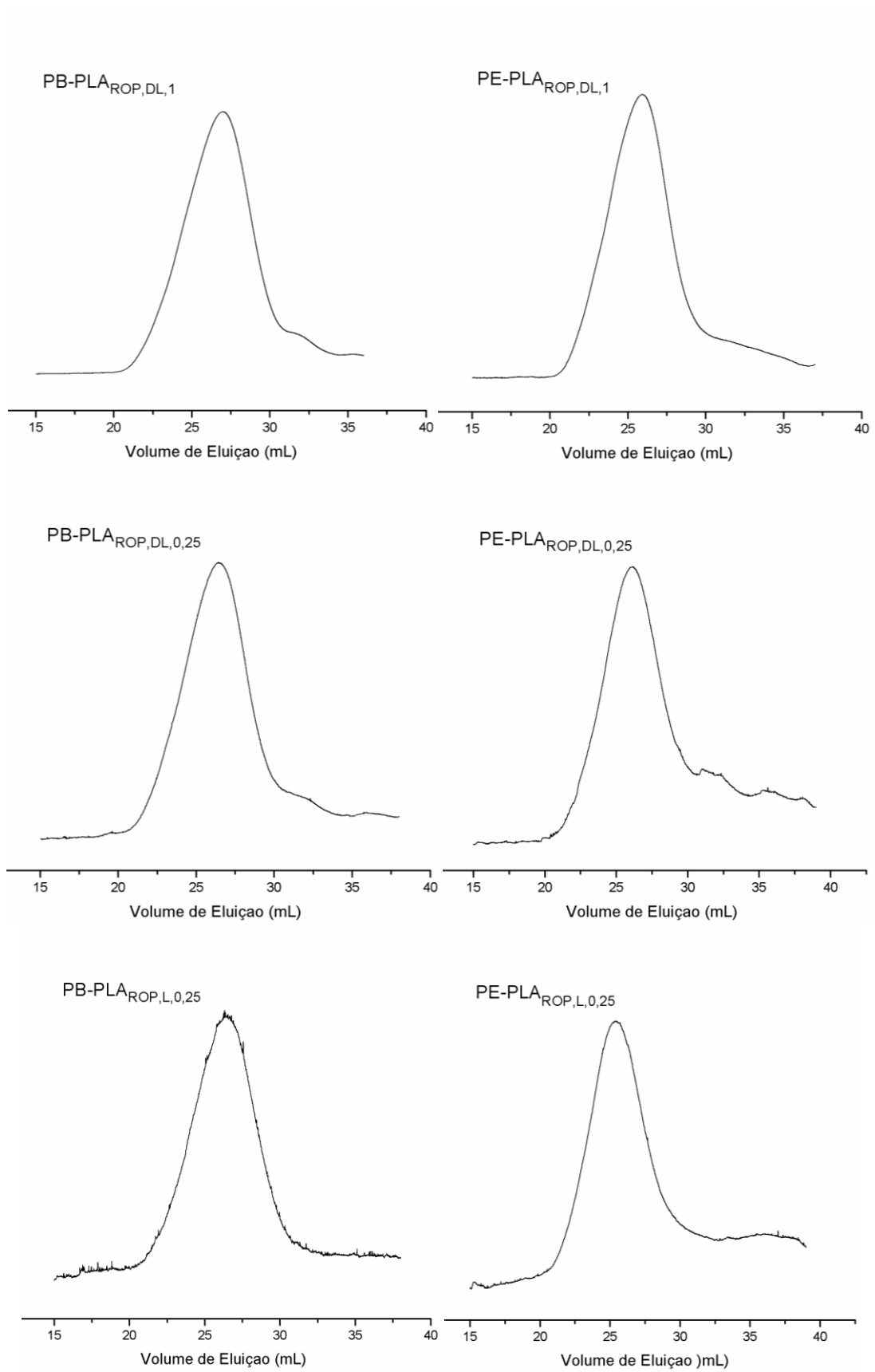


Figura 42. Curvas de GPC dos polímeros PB-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>; PE-PLA<sub>ROP,DL,1</sub>; PB-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>; PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>; PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> e PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA ORDENADA POR DIFUSÃO: DOSY

Espectroscopia ordenada por difusão (DOSY, do inglês *Diffusion Ordered Spectroscopy*) é uma análise de ressonância nuclear magnética em duas dimensões. Em uma dimensão (eixo horizontal) aparece o deslocamento químico convencional de RMN  $^1\text{H}$  (em ppm) e na outra (eixo vertical) o coeficiente de difusão (em  $\log(\text{m}^2\text{s}^{-1})$ )<sup>68</sup>. Foi realizada a análise de DOSY dos polímeros  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$ , PBLH, mistura  $\text{M}_{\text{PB-PLA}}$  e do produto  $\text{PB-PLA}_{\text{Sn}}$  para um melhor entendimento quanto à presença de cadeias acopladas e de homopolímeros nos produtos das reações de acoplamento.

No espectro de DOSY do homopolímero  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$  (Figura 43) pode-se observar que todos os sinais referentes aos hidrogênios do polímero estão ligados ao mesmo sinal de coeficiente de difusão, centrado em  $-9,3 \log(\text{m}^2\text{s}^{-1})$ , o que era esperado, já que todos os hidrogênios de uma mesma molécula devem difundir juntos, pois estão ligados quimicamente. O mesmo pode ser observado no espectro do PBLH (Figura 44), onde todos os sinais dos hidrogênios do PBLH podem ser ligados ao sinal centrado no valor de coeficiente de difusão de  $-9,6 \log(\text{m}^2\text{s}^{-1})$ . Nos espectros também pode ser observada a difusão do solvente diclorometano (em aproximadamente  $8,4 \log(\text{m}^2\text{s}^{-1})$ ) e do TMS (em aproximadamente  $10,0 \log(\text{m}^2\text{s}^{-1})$ ).

No espectro de DOSY da mistura  $\text{M}_{\text{PB-PLA}}$  (Figura 45), os sinais dos hidrogênios do  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$  e do PBLH são ligados a dois diferentes sinais de coeficiente de difusão, cada um centrado no mesmo valor que os homopolímeros,  $-9,3 \log$  e  $9,6 (\text{m}^2\text{s}^{-1})$ , respectivamente. Este comportamento era esperado, já que os dois polímeros não estão ligados quimicamente.

O espectro de DOSY do produto  $\text{PB-PLA}_{\text{Sn}}$  está apresentado na Figura 46. O comportamento apresentado é semelhante ao apresentado pela mistura  $\text{M}_{\text{PB-PLA}}$ , com os hidrogênios do  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$  e do PBLH ligados a diferentes coeficientes de difusão. Desta forma, esta análise indica que a reação de acoplamento de  $\text{PLA}_{\text{cond.}}$  com PBLH não ocorreu, não estando, estes polímeros, ligados quimicamente.

Porém, como a solubilidade do produto  $\text{PB-PLA}_{\text{Sn}}$  não foi completa no solvente utilizado na análise, diclorometano, a amostra foi filtrada. Assim, é possível que as cadeias de copolímero não tenham sido solúveis e tenham sido removidas para a obtenção do espectro de DOSY, restando apenas cadeias de homopolímeros, o que justificaria os indícios da ocorrência da copolimerização obtidos nas análises de GPC e DSC (estes últimos serão apresentados a seguir).

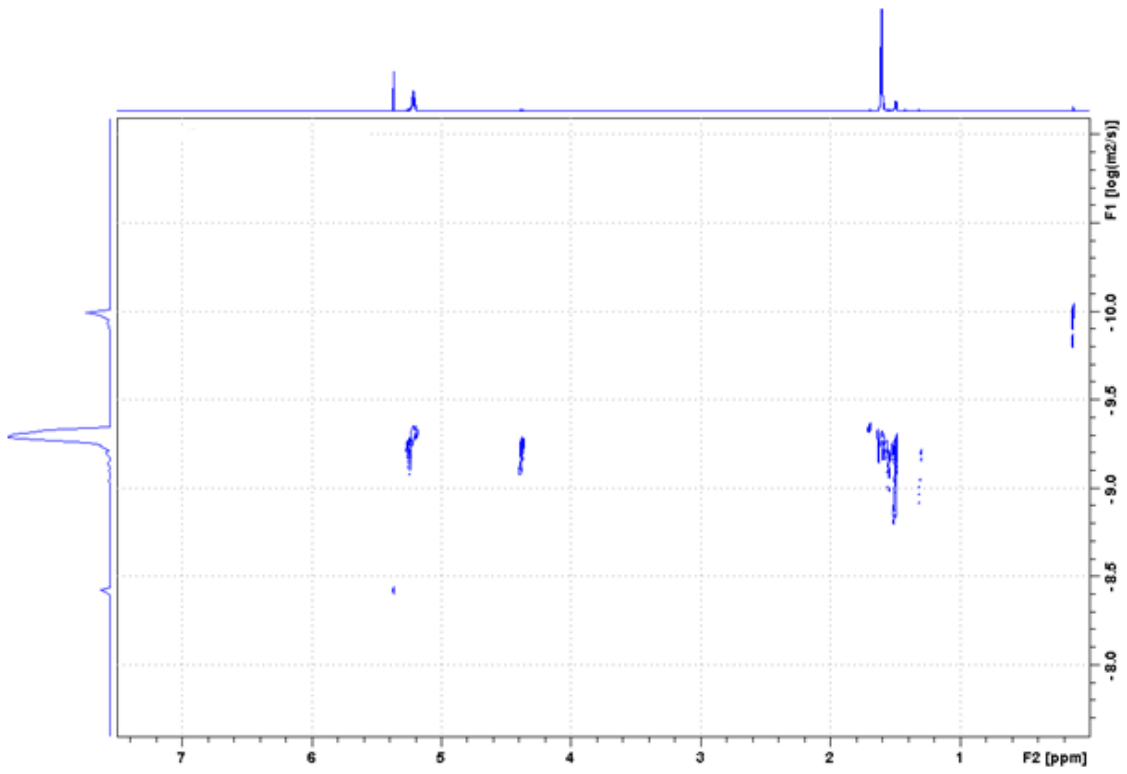


Figura 43. Espectro de DOSY do homopolímero PLA<sub>cond.</sub>.

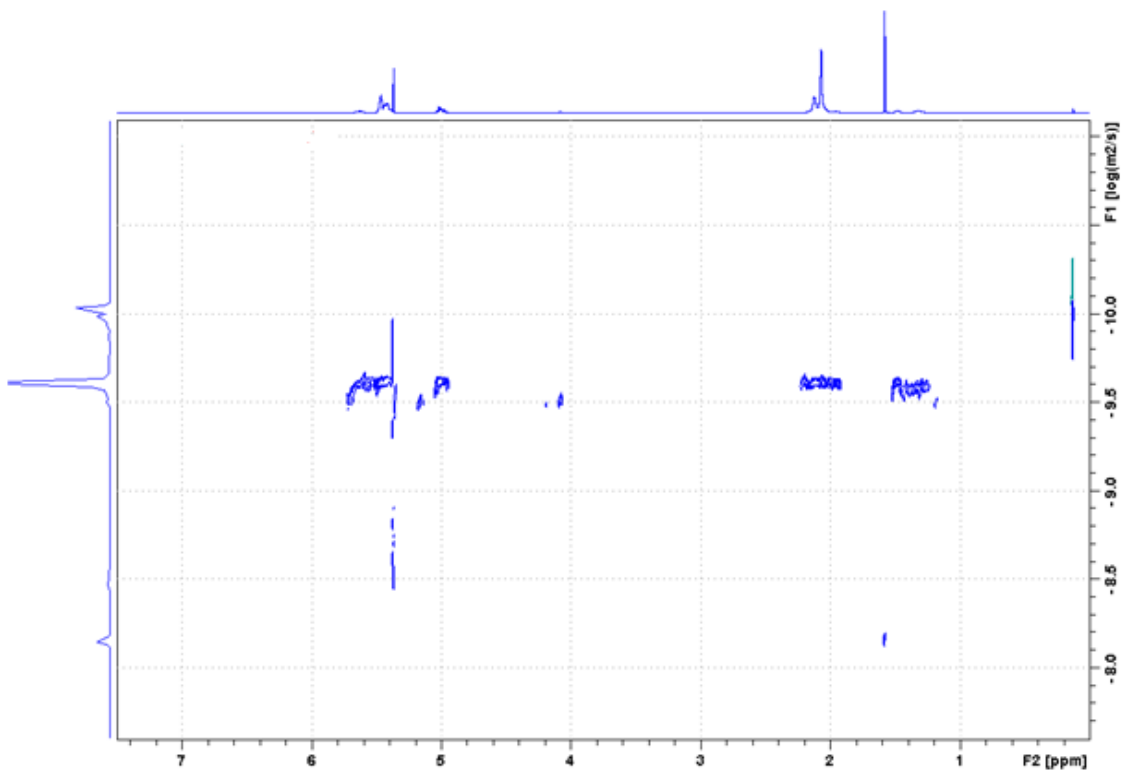


Figura 44. Espectro de DOSY do homopolímero PBLH.

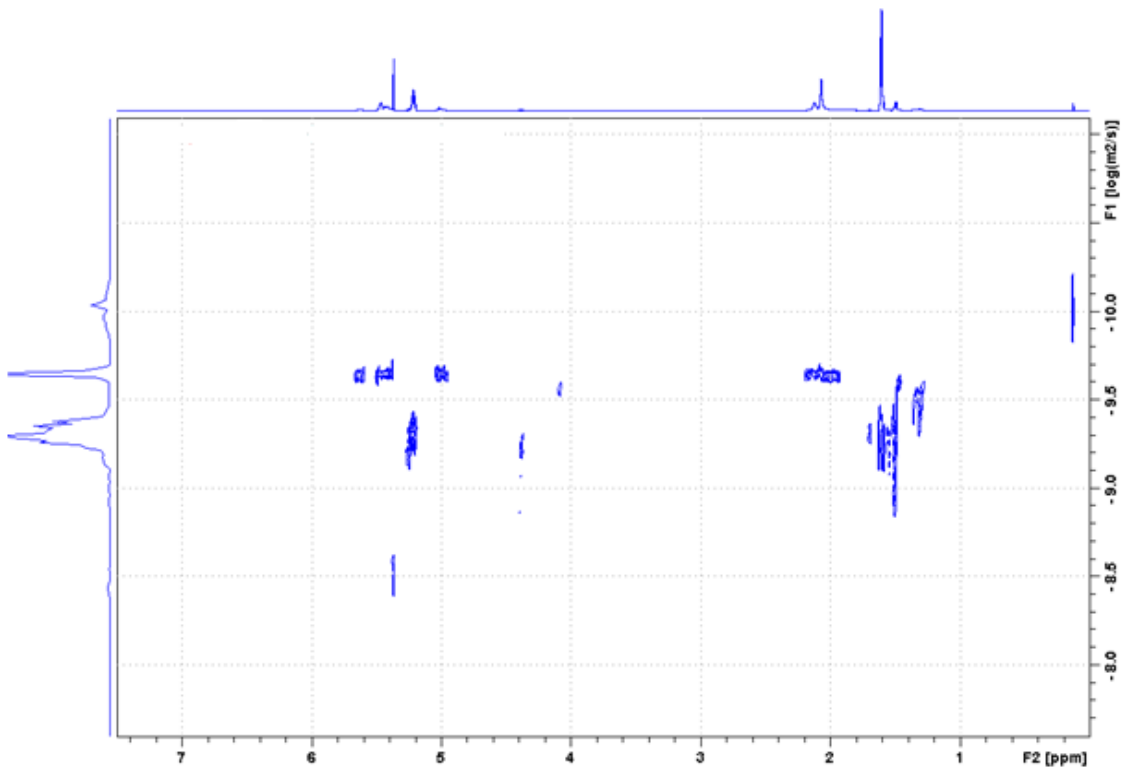


Figura 45. Espectro de DOSY da mistura M\_PB-PLA.

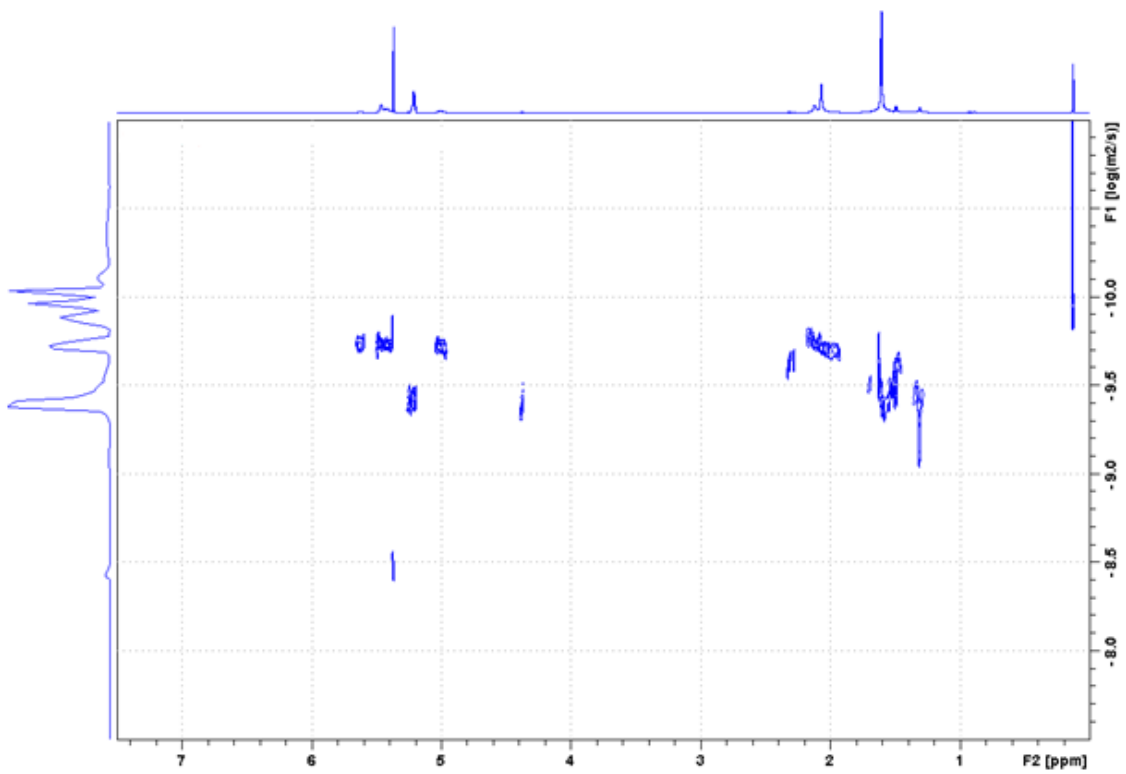


Figura 46. Espectro de DOSY do produto de acoplamento PB-PLA<sub>Sn</sub>.



## 5.8 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS: TGA E DSC

O comportamento térmico dos produtos foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Nos termogramas de TGA (Figura 47) observa-se que os produtos das reações de copolimerização apresentam duas temperaturas de perda de massa significativas, a primeira correspondendo aos blocos de PLA e a segunda aos blocos de PBLH ou PE-OH. A sobreposição das curvas de TGA do PLA<sub>cond.</sub>, PBLH e dos produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> estão apresentadas na Figura 47. Os demais produtos apresentam termogramas de TGA com comportamento semelhante ao destes produtos. As temperaturas de máxima degradação estão apresentadas na Tabela 10. Assim, os termogramas também comprovam a presença de PLA e PBLH ou PE-OH nos produtos finais.

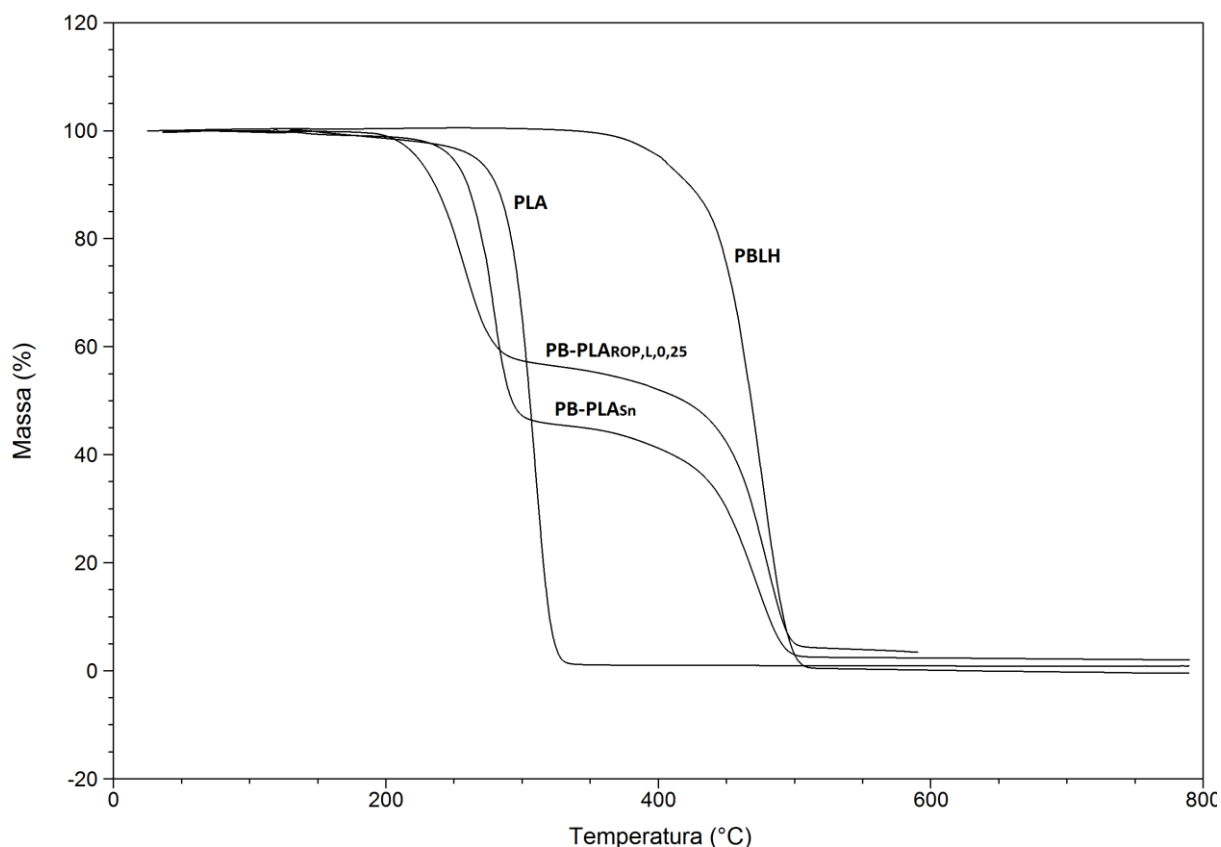


Figura 47. Sobreposição das curvas de TGA de PLA<sub>cond.</sub>, PBLH e dos produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, obtidas na taxa de 20 °Cmin<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio.

Tabela 10. Temperaturas de máxima perda de massa obtidas por TGA.

	Polímero	Temperatura de máxima perda de massa (°C)	
		PLA	PBLH ou PE-OH
1	PBLH	-	476
2	PE-OH	-	480
3	PB-PLA <sub>AL</sub>	295	474
4	PE-PLA <sub>AL</sub>	284	482
5	PLA <sub>cond.</sub>	308	-
6	PB-PLA <sub>Sn</sub>	280	472
7	PE-PLA <sub>Sn</sub>	313	476
8	PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub>	320	470
9	M_PB-PLA	317	475
10	M_PE-PLA	321	481
11	PLA <sub>DL,ROP</sub>	242	-
12	PLA <sub>L,ROP</sub>	239	-
13	PB-PLA <sub>ROP,DL,1</sub>	278	481
14	PE-PLA <sub>ROP,DL,1</sub>	259	480
15	PB-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub>	256	481
16	PE-PLA <sub>ROP,DL,0,25</sub>	253	484
17	PB-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub>	258	480
18	PE-PLA <sub>ROP,L,0,25</sub>	252	478

Os produtos sintetizados por ROP de lactídeo apresentam menor temperatura de máxima perda de massa referente aos blocos de PLA que os demais produtos, como pode ser observado na Tabela 10 e na Figura 47 (produto PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>). Como o catalisador utilizado na ROP (Sn(Oct)<sub>2</sub>) também pode ser utilizado para a síntese de lactídeo por degradação térmica de PLA, é provável que sua presença no polímero esteja acelerando o processo de degradação<sup>35,36</sup>.

Como os termogramas de TGA dos produtos de copolimerização apresentam dois decaimentos de massa, pode-se obter sua composição mássica. Os valores obtidos por TGA estão sendo comparados com os obtidos por RMN <sup>1</sup>H na Tabela 11. As duas análises forneceram valores próximos de composição.

Tabela 11. Composição molar dos copolímeros calculada por RMN  $^1\text{H}$  e composição mássica calculada por RMN  $^1\text{H}$  e por TGA.

Polímero	Comp. Molar $\text{RMN } ^1\text{H}$		Comp. Mássica $\text{RMN } ^1\text{H}$		Comp. Mássica $\text{TGA}$	
	(%)		(%)		(%)	
	PLA	PB/PE	PLA	PB/PE	PLA	PB/PE
PB-PLA <sub>AL</sub>	12,82	87,18	16,39	83,61	14,00	83,86
PE-PLA <sub>AL</sub>	31,15	68,85	36,78	63,22	30,06	68,67
PB-PLA <sub>Sn</sub>	52,63	47,37	59,70	40,30	54,35	42,92
PE-PLA <sub>Sn</sub>	53,73	46,27	56,89	40,11	59,46	38,48
PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub>	48,03	51,97	55,21	44,79	58,80	37,52
PB-PLA <sub>ROP, DL, 1</sub>	32,93	67,07	39,56	60,44	34,94	58,94
PE-PLA <sub>ROP, DL, 1</sub>	43,38	56,62	49,63	50,37	45,93	45,99
PB-PLA <sub>ROP, DL, 0,25</sub>	38,59	61,41	45,59	54,41	46,52	50,15
PE-PLA <sub>ROP, DL, 0,25</sub>	47,16	52,84	53,43	46,57	50,20	47,27
PB-PLA <sub>ROP, L, 0,25</sub>	39,56	60,44	46,60	53,40	46,61	52,95
PE-PLA <sub>ROP, L, 0,25</sub>	55,18	44,82	61,28	38,72	56,91	41,16

Os resultados das análises de DSC dos polímeros estão apresentados na Tabela 12. A  $T_g$  do PBLH e do PE-OH não foi observada nas condições de análise utilizadas. A  $T_m$  do PE-OH apresenta pico máximo na temperatura de  $77^\circ\text{C}$ , porém, sua fusão ocorre em uma larga faixa de temperatura, de  $-40$  a  $90^\circ\text{C}$ , conforme apresentado na Figura 28.

Os termogramas de DSC dos produtos das reações de polimerização *in situ* de AL (entradas 3 e 4 da Tabela 12) não apresentam  $T_m$  referente ao PLA provavelmente por apresentarem blocos de PLA de baixa massa molar. O que já foi reportado na literatura para copolímeros de PLA e PEG em que a massa de PLA é muito menor do que a de PEG<sup>53</sup>. O termograma do produto PE-PLA<sub>AL</sub> apresenta  $T_m$  referente ao PE-OH (entrada 4 da Tabela 12 e Figura 48).

O termograma de DSC do PLA<sub>cond.</sub> apresentou comportamento típico de poli(L-ácido láctico)<sup>44</sup>. Durante o segundo aquecimento, são observadas uma  $T_g$  em  $42^\circ\text{C}$ , uma  $T_c$  (cristalização a frio) em  $96^\circ\text{C}$  e uma  $T_m$  em  $130^\circ\text{C}$ , conforme apresentado na Figura 49.

Os termogramas de DSC dos produtos das reações de acoplamento (entradas 6-8 da Tabela 12) apresentam  $T_m$  e  $T_g$  referentes ao PLA e o produto PE-PLA<sub>Sn</sub> (entrada 7) apresenta também  $T_m$  referente à fusão do PE-OH. O mesmo foi observado para as misturas M\_PB-PLA e M\_PE-PLA (entradas 9 e 10).

Tabela 12. Resultados obtidos por DSC no segundo aquecimento.

	<b>Polímero</b>	$T_{m\_PLA}^i$ (°C)	$T_{m\_PE-OH}^{ii}$ (°C)	$T_{g\_PLA}^{iii}$ (°C)	$X_{c\_PLA}$ (%) <sup>iv</sup>
1	PBLH	NE <sup>v</sup>	NE	NE	-
2	PE-OH	NE	77	NE	-
3	PB-PLA <sub>AL</sub>	NO <sup>vi</sup>	NE	NO	-
4	PE-PLA <sub>AL</sub>	NO	75	NO	-
5	PLA <sub>cond.</sub>	130	NE	42	34
6	PB-PLA <sub>Sn</sub>	129	NE	31	4,6
7	PE-PLA <sub>Sn</sub>	148	73	45	7,7
8	PB-PLA <sub>DCC/DMAP</sub>	133	NE	43	38
9	M_PB-PLA	127	NE	36	28
10	M_PE-PLA	128	75	40	36
11	PLA <sub>DL,ROP</sub>	127	NE	33	8,7
12	PLA <sub>L,ROP</sub>	157	NE	34	37
13	PB-PLA <sub>ROP, DL,1</sub>	NE	NE	NO	-
14	PE-PLA <sub>ROP, DL,1</sub>	NE	73	27	-
15	PB-PLA <sub>ROP, DL,0,25</sub>	NE	NE	29	-
16	PE-PLA <sub>ROP, DL,0,25</sub>	NE	71	30	-
17	PB-PLA <sub>ROP, L,0,25</sub>	143	NE	29	26
18	PE-PLA <sub>ROP, L,0,25</sub>	154	70	30	1,1

<sup>i</sup> Temperatura de fusão cristalina de PLA; <sup>ii</sup> Temperatura de fusão cristalina de PE-OH; <sup>iii</sup> Temperatura de transição vítrea de PLA; <sup>iv</sup> Cristalinidade do PLA calculada considerando entalpia de fusão de PLLA 100% cristalino de 93,1 J/g<sup>44</sup>; <sup>v</sup> NE = não existente; <sup>vi</sup> NO = não observada.

Foi observada uma diminuição na cristalinidade do PLA após as reações de acoplamento com SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, nos produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PE-PLA<sub>Sn</sub> (entradas 6 e 7 da Tabela 12) em relação à cristalinidade do PLA<sub>cond.</sub> (entrada 5). Este fato pode indicar que a reação de acoplamento ocorreu e que a cristalização do PLA foi afetada pela nova ligação com PBLH ou PE-OH. Fato semelhante foi observado por Kim e colaboradores, que reportaram que a cristalização de um bloco em um copolímero tem grande influência na estrutura cristalina do outro bloco que está quimicamente conectado a ele, e que este comportamento não é observado para blendas<sup>53</sup>. O grupo reportou que, em copolímeros em bloco de PLA e PEG, quando a massa molar de PLA é muito maior que a de PEG, a cristalização do PLA suprime a cristalização dos blocos de PEG, e quando os blocos de PEG são muito maiores que os de PLA, a cristalização do PLA é suprimida.

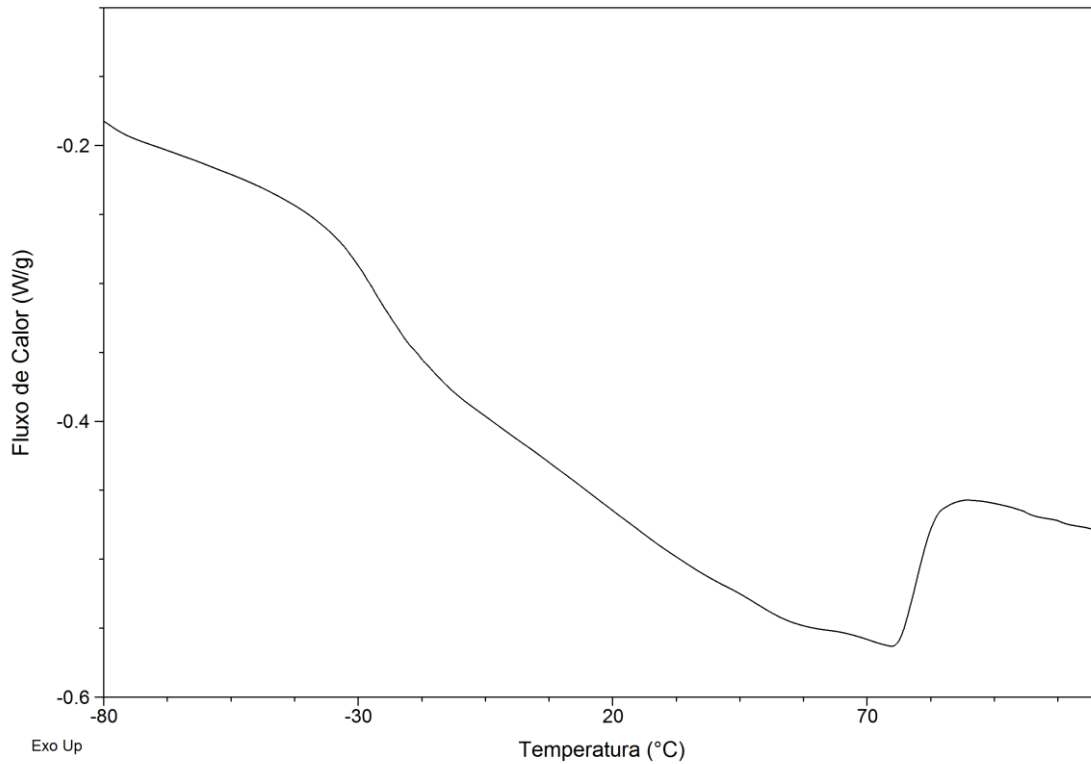


Figura 48. Ampliação da curva do segundo aquecimento do produto PE-PLA<sub>AL</sub>, utilizando taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

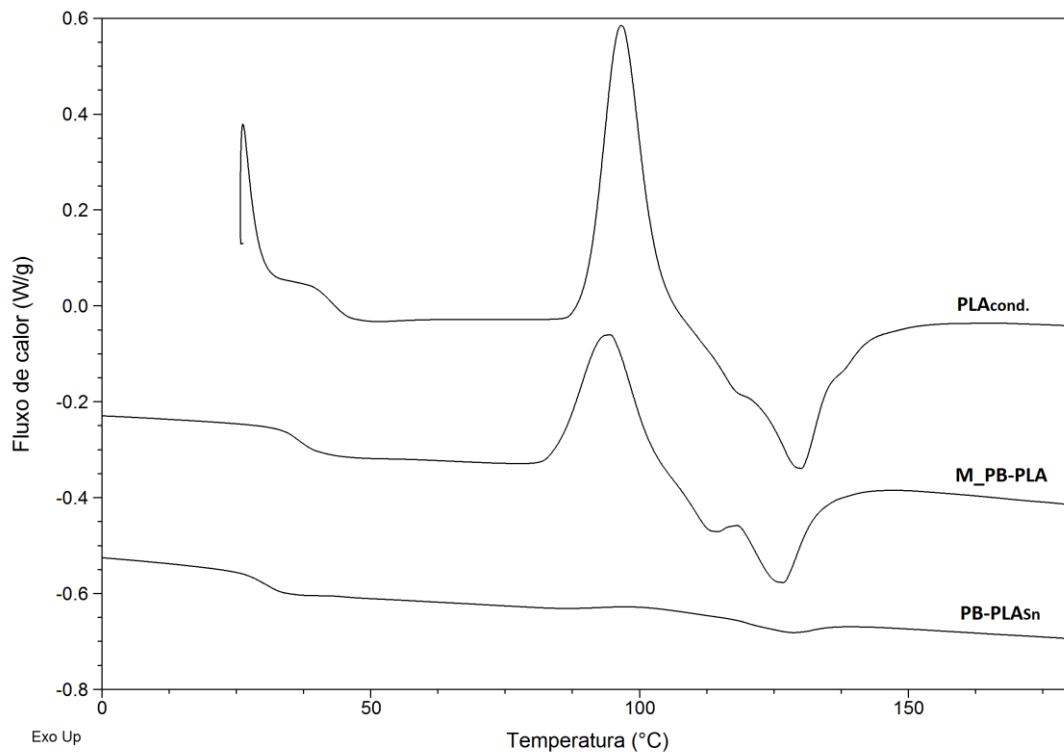


Figura 49. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC de PLA<sub>cond.</sub>, da mistura M\_PB-PLA e do produto PB-PLA<sub>Sn</sub>, utilizando taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Para as misturas M\_PB-PLA e M\_PE-PLA (entradas 9 e 10) não foi observada uma mudança significativa na cristalinidade. Para o produto PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub> (entrada 8) também não foi observada esta mudança, sendo outro fator indicativo de que a reação de acoplamento entre PLA e PBLH não ocorreu neste caso.

A diminuição da cristalinidade dos produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PE-PLA<sub>Sn</sub> em relação à cristalinidade do PLA<sub>cond.</sub> e das misturas M\_PB-PLA e M\_PE-PLA fica visível nas sobreposições dos termogramas de DSC apresentadas na Figura 49 e na Figura 50, respectivamente.

A cristalinidade do PE-OH não pôde ser determinada para os produtos em decorrência de apresentar o pico de fusão cristalina muito alargado, se sobrepondo à transição vítrea e ao pico de cristalização do PLA, como pode ser visto na Figura 50. Desta forma, não foi possível avaliar se ocorrem mudanças na cristalinidade do PE-OH após as reações de copolimerização.

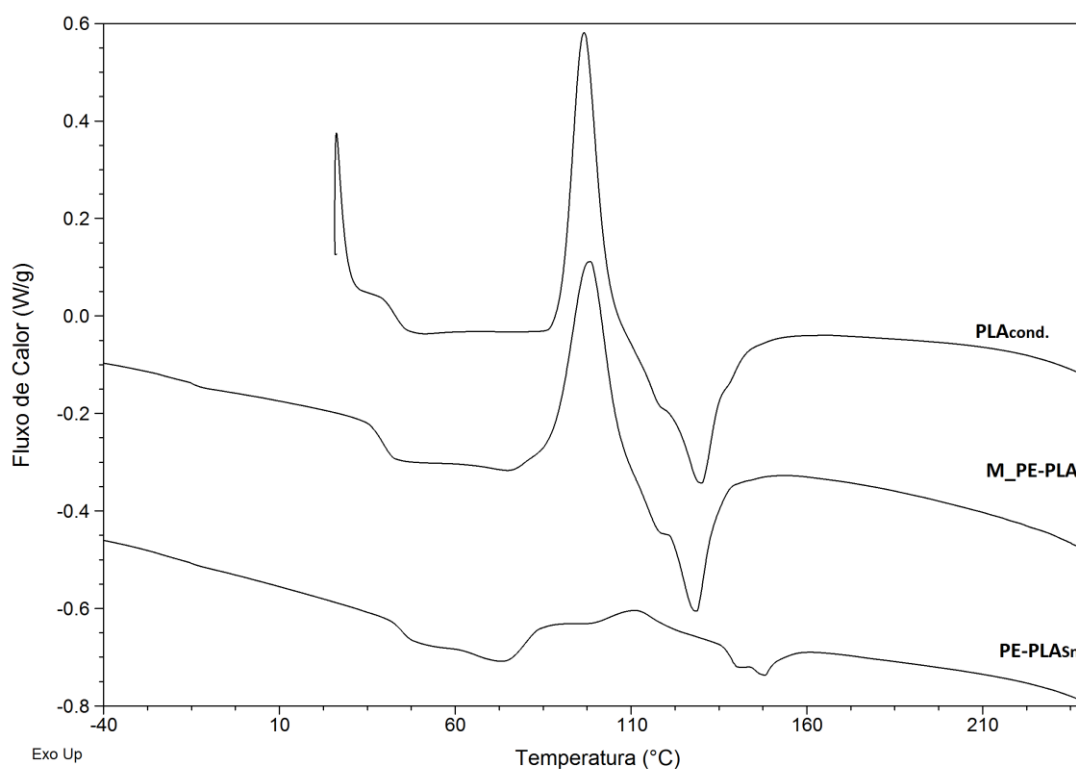


Figura 50. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC de PLA<sub>cond.</sub>, da mistura M\_PE-PLA e do produto PE-PLA<sub>Sn</sub>, utilizando taxa de 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

Foram sintetizados homopolímeros de PLA por ROP de D,L-lactídeo (PLA<sub>DL,ROP</sub>, entrada 11 da Tabela 12) e L-lactídeo (PLA<sub>L,ROP</sub>, entrada 12) a fim de comparar sua cristalinidade com a dos copolímeros sintetizados por ROP (entradas 13-18). Como a

polimerização de D,L-lactídeo leva à obtenção de PLA racêmico, o polímero PLA<sub>DL,ROP</sub> deveria ser amorfo<sup>6</sup>. Porém, conforme a entrada 11 da Tabela 12, este produto apresentou 8,7% de cristalinidade. O segundo aquecimento e o resfriamento do termograma de DSC do homopolímero PLA<sub>DL,ROP</sub> estão apresentados na Figura 51.

Para o esclarecimento deste fato, foi avaliada a rotação ótica do monômero D,L-lactídeo por polarimetria. O valor de  $[\alpha]_D$  obtido foi de  $-254^\circ$ . Levando em consideração o valor de  $[\alpha]_D$  para L-lactídeo de  $-285^\circ$ , foi calculado o excesso enantiomérico do monômero como sendo de 89%<sup>69</sup>. Desta forma, o D,L-lactídeo utilizado nas reações de ROP é constituído de 95% de L-lactídeo e 5% de D-lactídeo. Por este motivo, o polímero PLA<sub>DL,ROP</sub> não se apresenta completamente amorfo.

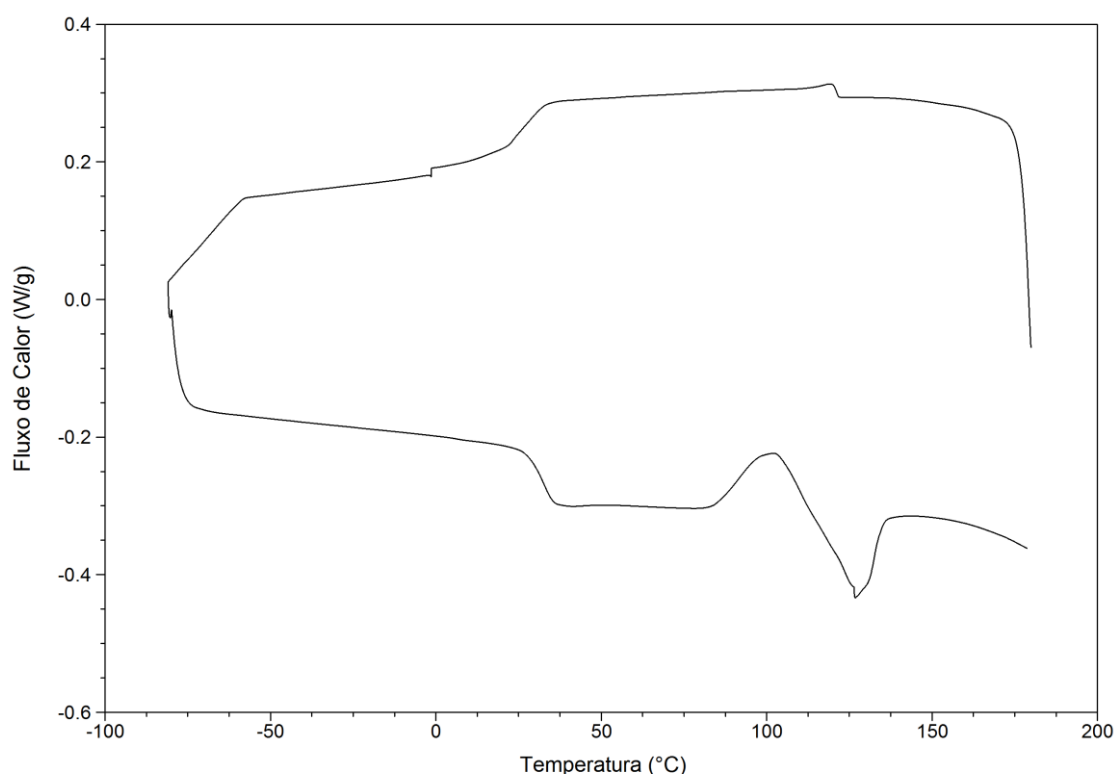


Figura 51. Segundo aquecimento e resfriamento do termograma de DSC do homopolímero PLA<sub>DL,ROP</sub>, utilizando taxa de  $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .

Os termogramas dos produtos das reações de copolimerização por ROP de D,L-lactídeo (entradas 13-16) não apresentaram pico de fusão cristalina referente ao PLA no segundo aquecimento. Porém, os termogramas dos produtos das reações em que foi utilizada menor razão Sn/OH (PB-PLA<sub>ROP, DL,0,25</sub> e PE-PLA<sub>ROP, DL,0,25</sub>) apresentaram pico de fusão cristalina no primeiro aquecimento, conforme apresentado na Figura 52.

O PLA sintetizado por ROP de L-lactídeo ( $PLA_{L,ROP}$ ) apresentou um comportamento diferente dos demais polímeros: sua cristalização ocorre inteiramente na etapa de resfriamento, ao invés de na etapa de aquecimento, conforme a Figura 53. Sua cristalinidade foi de 37% (entrada 12).

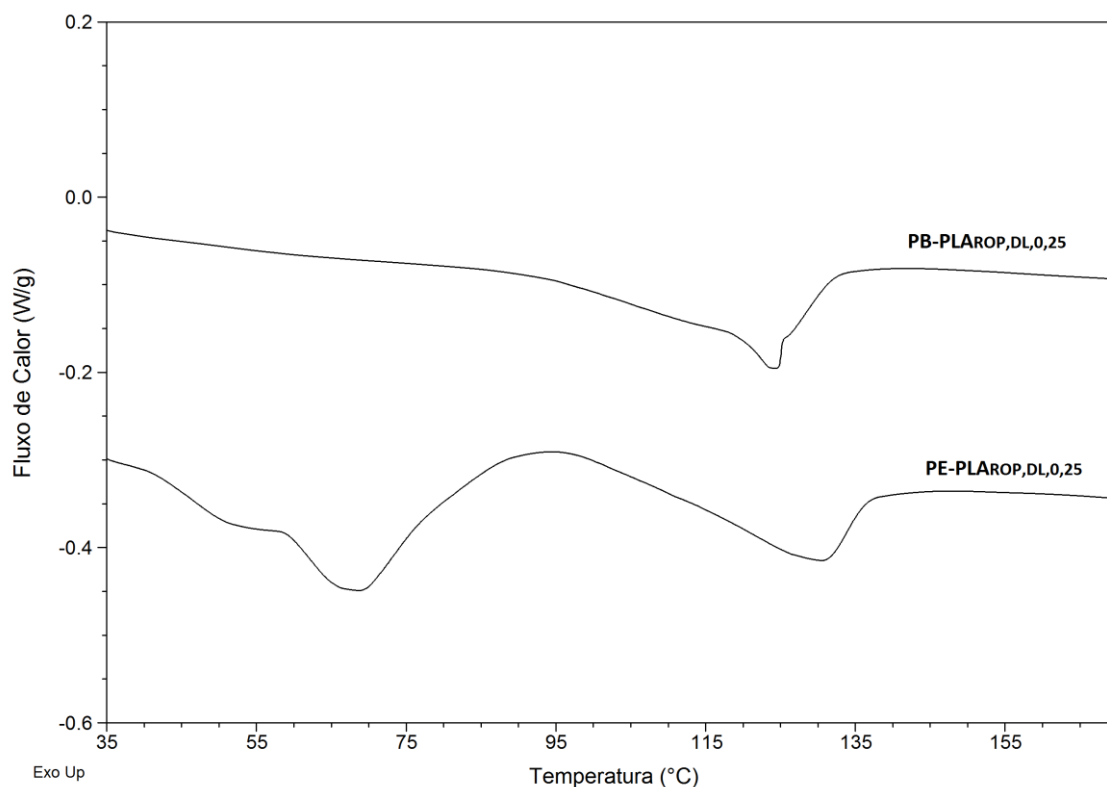


Figura 52. Curva do primeiro aquecimento dos termogramas de DSC dos produtos  $PB-PLA_{ROP,DL,0,25}$  e  $PE-PLA_{ROP,DL,0,25}$ , utilizando taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

Os termogramas dos produtos das reações de copolimerização por ROP de L-lactídeo ( $PB-PLA_{ROP,L,0,25}$  e  $PE-PLA_{ROP,L,0,25}$ ) apresentaram fusão cristalina e transição vítrea referentes ao PLA (entradas 17 e 18) e o produto  $PE-PLA_{ROP,L,0,25}$  apresentou também fusão cristalina referente ao PE-OH. A cristalinidade destes produtos foi menor do que a encontrada para o homopolímero PLA ( $PLA_{L,ROP}$ ), indicando novamente que a ligação com PBLH e PE-OH afeta a cristalinidade do PLA, o que fica visível na sobreposição da Figura 54.



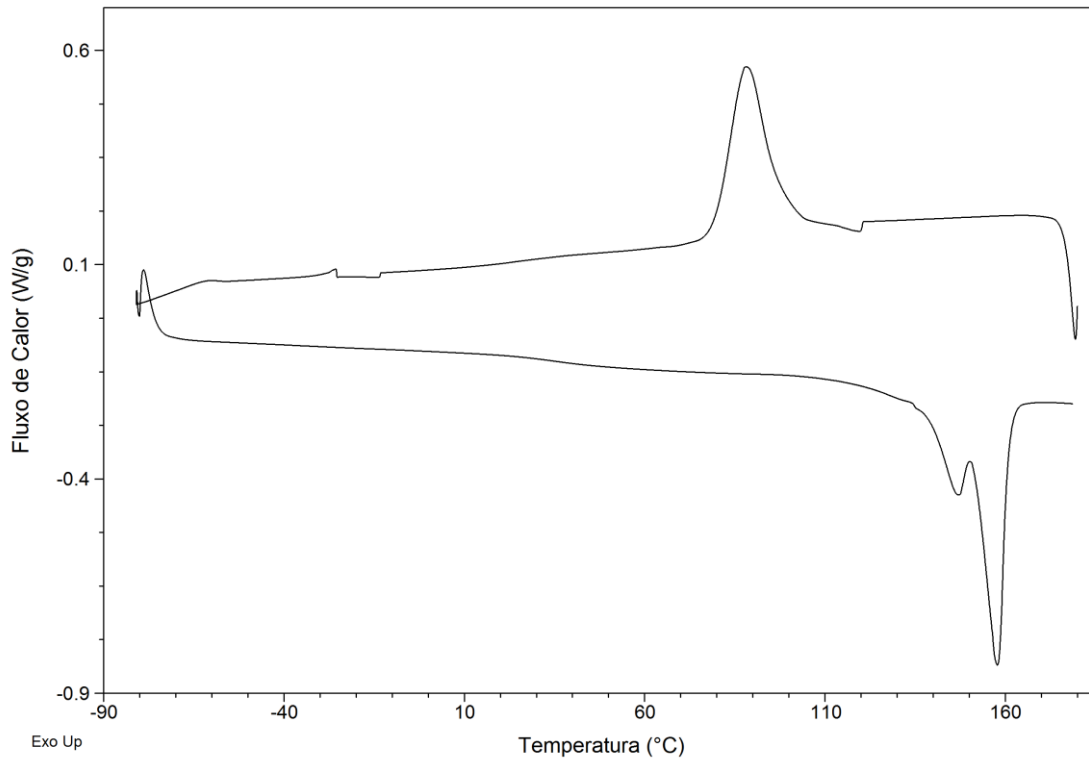


Figura 53. Curvas do resfriamento e do segundo aquecimento do polímero  $PLA_{L,ROP}$ , utilizando taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

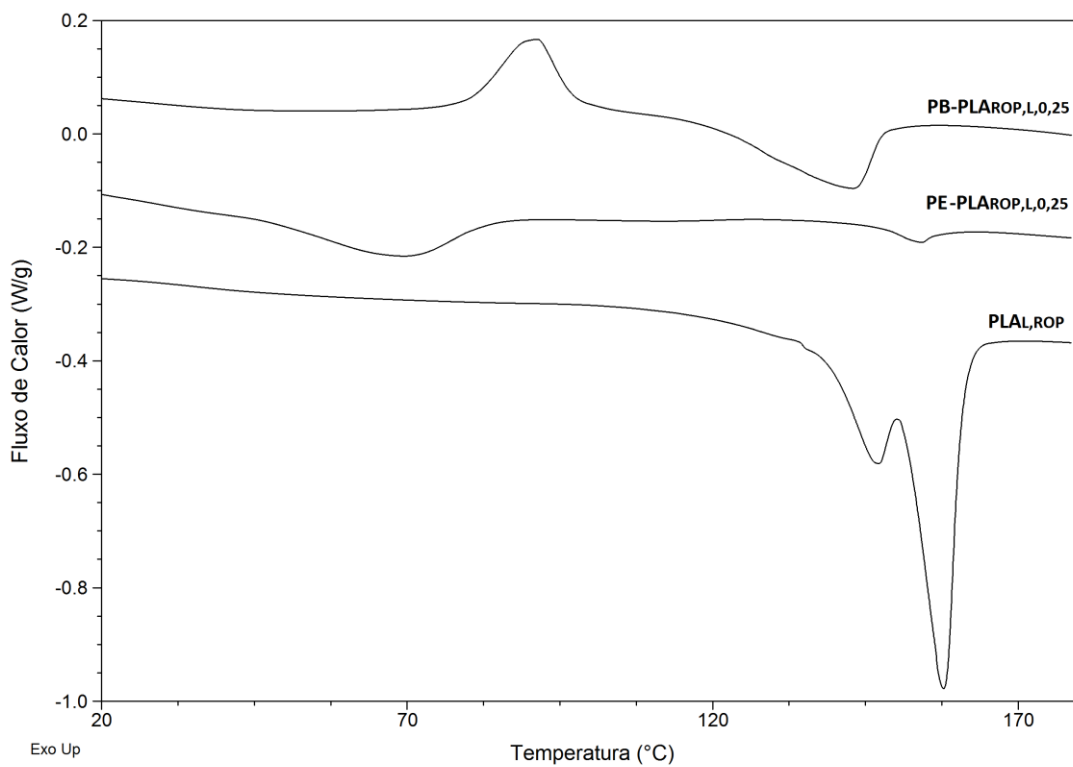


Figura 54. Sobreposição das curvas do segundo aquecimento dos termogramas de DSC dos produtos  $PB-PLA_{ROP,L,0,25}$ ,  $PE-PLA_{ROP,L,0,25}$  e  $PLA_{L,ROP}$ , utilizando taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

## 5.9 ESTUDO DA MORFOLOGIA DOS COPOLÍMEROS: MEV

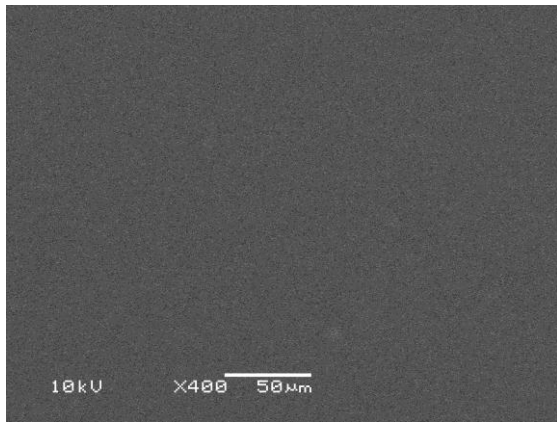
Sabe-se da literatura que PE e PLA não são miscíveis e, portanto, no estado sólido os copolímeros em bloco devem apresentar diferentes morfologias, dependendo da composição entre os comonômeros<sup>58</sup>. A morfologia dos copolímeros PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub> e PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), já que esta estratégia de copolimerização é a única que garante que os blocos dos polímeros estão ligados quimicamente.

Os filmes analisados foram obtidos através da prensagem a 160°C. Para fins de comparação, tentou-se obter um filme da mistura M\_PE-PLA<sub>ROP,DL</sub>, porém não foi possível. Então, a mistura foi dissolvida em THF para a obtenção de filme por evaporação de solvente. Foi obtido um filme quebradiço que foi utilizado na análise de microscopia. A maior dificuldade para a formação do filme da mistura em relação aos produtos de ROP indica uma diferença de comportamento entre mistura e produtos, mostrando que os últimos são copolímeros, e não misturas.

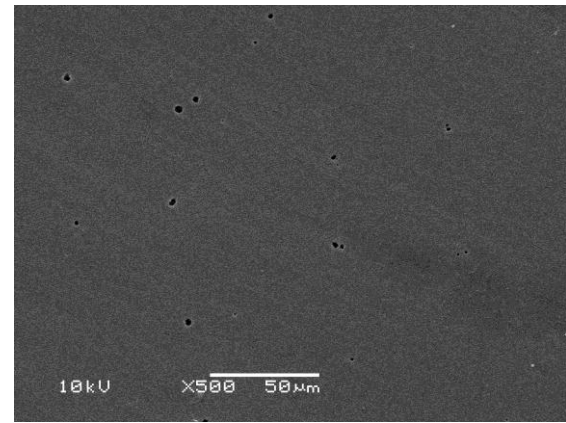
Uma parte dos filmes foi tratada com solução aquosa de NaOH 1 mol/L com o objetivo de hidrolisar o PLA, facilitando a observação dos domínios. Foi realizada a análise de MEV dos filmes não atacados (imagens A-C) e atacados com NaOH durante 10 minutos (imagens D-F).

As imagens de MEV dos filmes dos produtos PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub> (Figura 55) e PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> (Figura 56) não atacados por NaOH (imagens A-C) apresentam superfície lisa e homogênea. Não é possível verificar a presença de domínios, devido à falta de contraste. Após o ataque (imagens D-F), as imagens mostram que a superfície dos filmes apresentam pequenas concavidades distribuídas homogeneamente, que foram geradas pela remoção de PLA por hidrólise com NaOH. Entretanto, considerando que esses copolímeros apresentam uma composição mássica de aproximadamente 60 % de PLA e 40 % de PE-OH (Tabela 8), esses domínios de PLA deveriam ser maiores, indicando que o tempo de exposição dos filmes à solução de NaOH não foi suficiente. Sendo assim, o filme foi exposto à solução de NaOH por 30 min, o que levou à total perda de estabilidade do mesmo, não sendo possível realizar a análise. No caso de copolímeros em bloco, uma morfologia lamelar ou co-contínua seria esperada devido à composição dos produtos, entretanto, o copolímero enxertado parece provocar uma maior miscibilidade entre as fases.

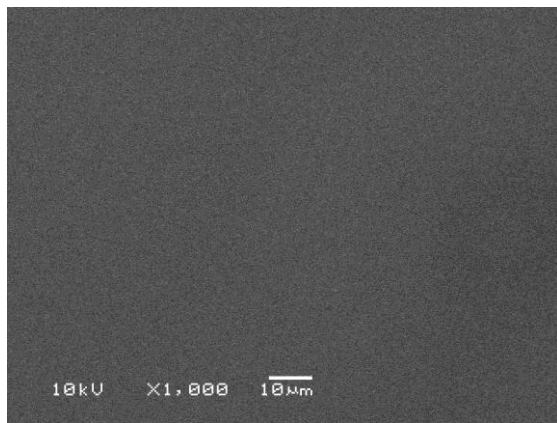
A Figura 57 apresenta as imagens das microscopias feitas dos filmes da mistura M\_PE-PLA<sub>ROP,DL</sub>. O filme não atacado por NaOH (imagens A-C) apresenta imperfeições decorrentes da metodologia utilizada para a obtenção do mesmo (solubilização e evaporação do solvente). As imagens obtidas do filme após a hidrólise (imagens D-F) mostram que ocorreu a remoção de grande parte do PLA, indicando a presença de duas fases distintas e imiscíveis. Desta forma, as análises por MEV indicam que o PLA foi removido mais facilmente no caso da mistura do que no dos copolímeros.



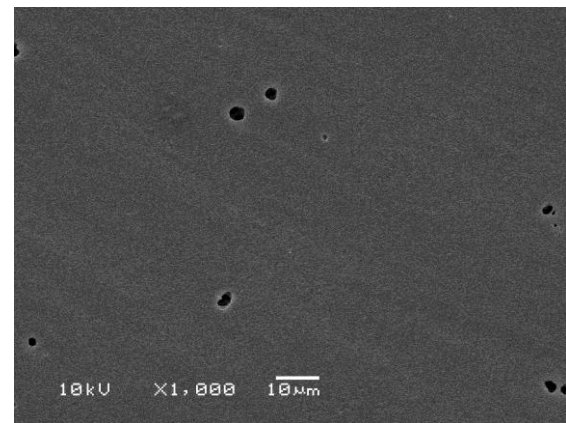
(A)



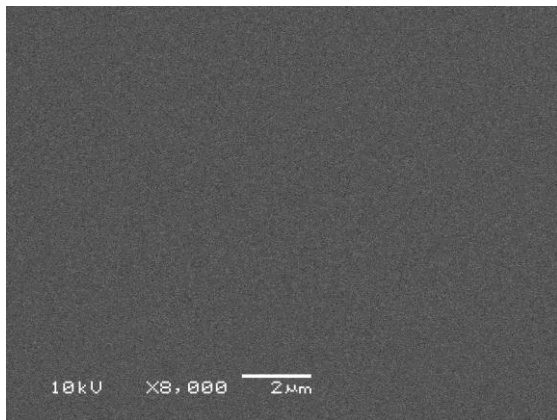
(D)



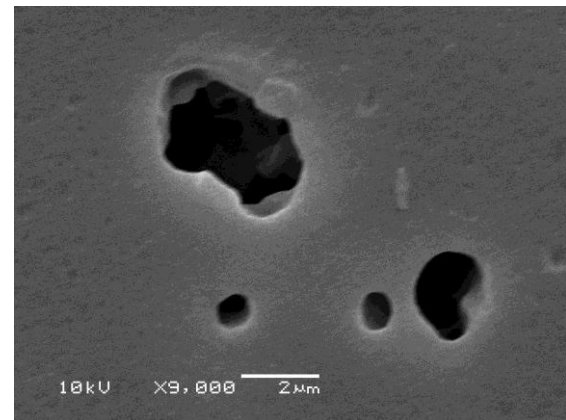
(B)



(E)

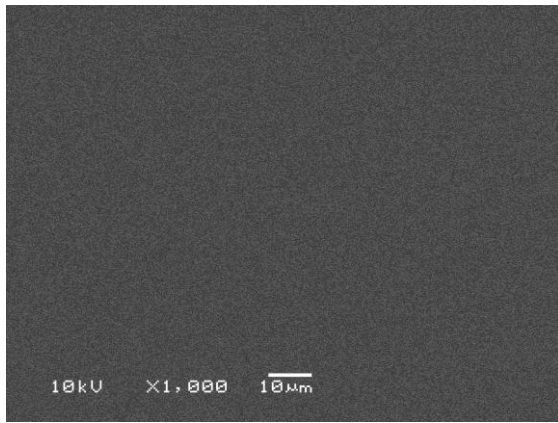


(C)

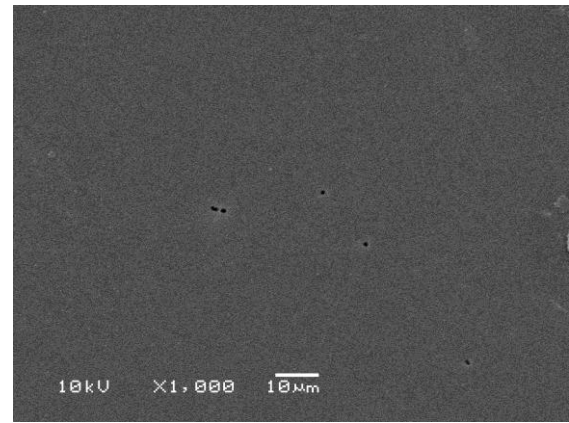


(F)

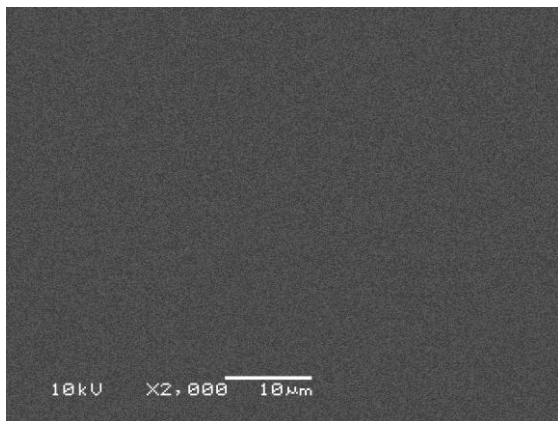
Figura 55. Imagens de MEV dos filmes do produto PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH.



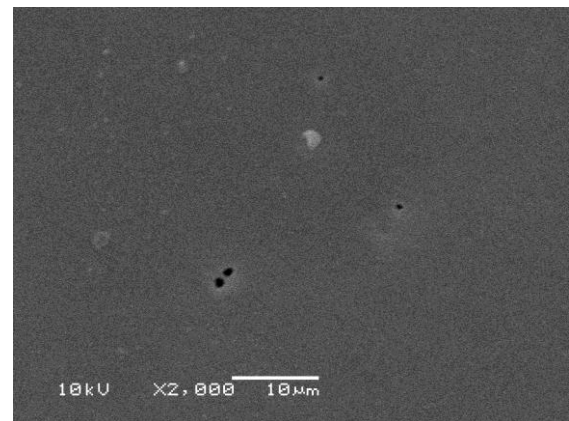
(A)



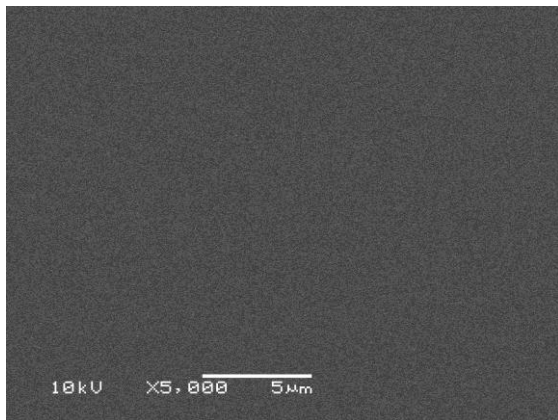
(D)



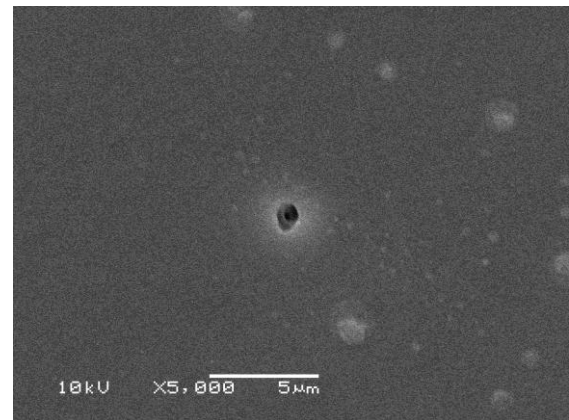
(B)



(E)

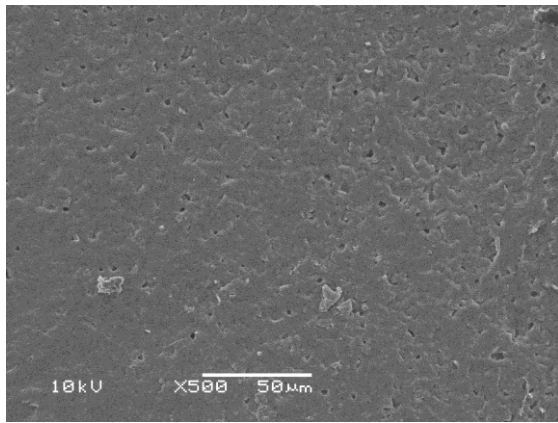


(C)

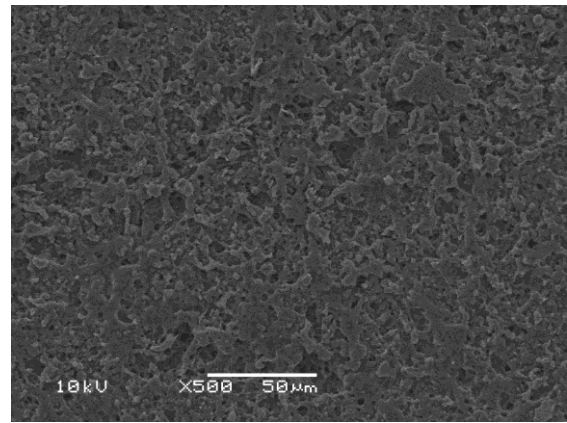


(F)

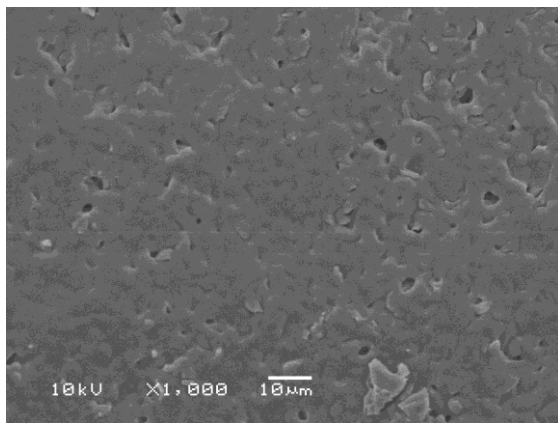
Figura 56. Imagens de MEV dos filmes do produto PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH.



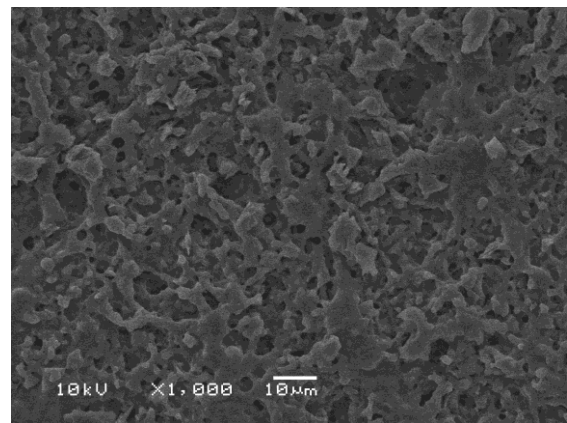
(A)



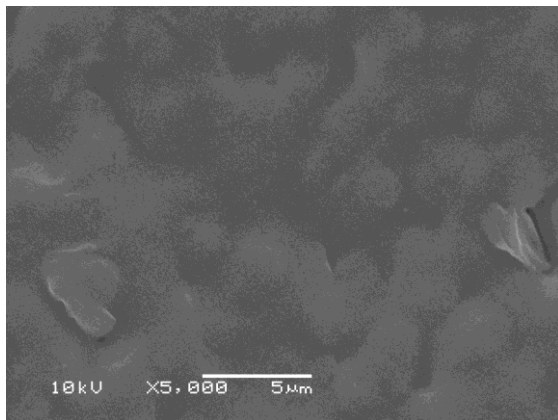
(D)



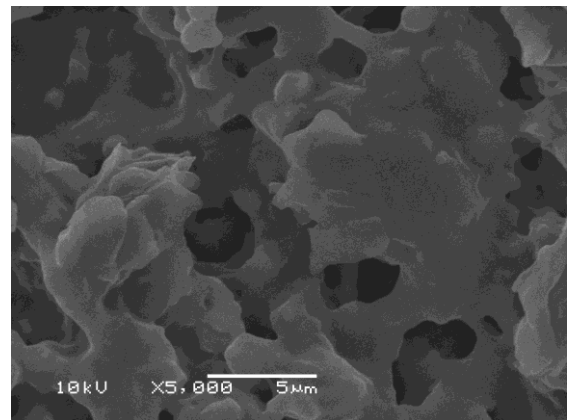
(B)



(E)



(C)



(F)

Figura 57. Imagens de MEV dos filmes da mistura M<sub>PE</sub>-PLA<sub>ROP,DL</sub> não atacados [(A)-(C)] e atacados [(D)-(F)] por NaOH.

## 5.10 ESTUDO REOLÓGICO DOS COPOLÍMEROS: REOMETRIA DE PLACAS PARALELAS

Foi realizado o estudo reológico dos copolímeros sintetizados por ROP (PE- $PLA_{ROP,DL,0,25}$ , PE- $PLA_{ROP,L,0,25}$  e PB- $PLA_{ROP,L,0,25}$ ) por reometria de placas paralelas. Os polímeros foram inseridos no reômetro a 80°C e aquecidos até aproximadamente 150°C, e então resfriados até 30°C. Foram feitas medidas do módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade ( $\eta$ ), e calculados os valores de  $\tan \delta$  ( $G''/G'$ ), em função da temperatura. Os gráficos da Figura 58 apresentam as curvas de  $G'$ ,  $\eta$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura para copolímeros sintetizados por ROP, no aquecimento (gráficos A, C e E) e no resfriamento (gráficos B, D e F).

Através das curvas  $\tan \delta$  podem ser observadas as transições dos polímeros, como transição vítrea, fusão e cristalização. Como os copolímeros foram inseridos no equipamento a 80°C, PBLH e PE-OH já se encontravam no estado viscoso, isto é, acima da  $T_g$ . Desta forma, não são observadas as transições referentes a estes polímeros na etapa de aquecimento. Porém, mesmo tendo PBLH e PE-OH no estado viscoso, as curvas dos copolímeros apresentam um platô elástico até aproximadamente 100°C, nos casos de PE- $PLA_{ROP,DL,0,25}$  (A) e PB- $PLA_{ROP,L,0,25}$  (E) e 135°C, no caso de PE- $PLA_{ROP,L,0,25}$  (C). Os copolímeros se mantêm com comportamento elástico até certa temperatura devido às cadeias de PLA ainda não terem atingido o estado viscoso (fundido). Após a fusão do PLA, os copolímeros passam a apresentar comportamento plástico, apresentando fluidez, diminuindo o módulo de armazenamento e a viscosidade. Além disso, para os copolímeros de PE-PLA, é importante ressaltar a diferença do valor de módulo no platô elástico, uma ordem de grandeza maior para o copolímero PE- $PLA_{ROP,L,0,25}$ .

O gráfico B apresenta as curvas obtidas no resfriamento do PE- $PLA_{ROP,DL,0,25}$ . Não é observada a cristalização do PLA, o que está de acordo com o termograma de DSC, onde o PLA apresenta certa cristalinidade no primeiro aquecimento, mas no resfriamento e segundo aquecimento esta cristalinidade não é observada. Comparando os valores para o módulo de armazenamento a aproximadamente 80°C no aquecimento (curva A,  $4 \cdot 10^5$  Pa) e no resfriamento (curva B,  $2 \cdot 10^4$  Pa), observa-se uma diminuição condizente com fato de o PLA não cristalizar após durante o resfriamento. Como PLA não cristaliza, a rigidez do polímero diminui, diminuindo  $G'$  no resfriamento. No gráfico B, na curva  $\tan \delta$ , também pode ser observada a cristalização do PE-OH, com máximo de temperatura em 43°C.

O gráfico D apresenta as curvas obtidas no resfriamento do PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>. Neste caso, a cristalização do PLA pode ser observada no resfriamento. No termograma de DSC do copolímero, a cristalização do PLA não é observada no resfriamento. Porém, como nos testes de reologia a taxa de resfriamento utilizada ( $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) é menor do que a utilizada na análise de DSC, as cadeias de PLA conseguem se acomodar em um arranjo semi-cristalino. Devido ao fato de o PLA voltar a cristalizar após o aquecimento, o valor de  $G'$  a  $80^{\circ}\text{C}$  é aproximadamente o mesmo no aquecimento e no resfriamento ( $3.10^6\text{ Pa}$ ). Observando a curva  $\tan \delta$ , a cristalização do PE-OH ocorre com máximo de temperatura em  $48^{\circ}\text{C}$ .

No gráfico F, que apresenta as curvas obtidas no resfriamento do polímero PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, também pode ser observada a cristalização do PLA. Assim como para o PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, a cristalização é possível no resfriamento devido à menor taxa de utilizada. Aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $G'$  tem o valor de  $8.10^5\text{ MPa}$  no aquecimento (gráfico E) e de  $2.10^6\text{ MPa}$  no resfriamento. Uma explicação que pode ser dada para o aumento do  $G'$  é a ocorrência de reticulação a temperaturas elevadas ( $140\text{-}150^{\circ}\text{C}$ ) do copolímero devido às ligações duplas existentes no PBLH. O módulo  $G'$  é menor para PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> do que para PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub> porque PBLH é completamente amorfo, e PE-OH é semi-cristalino (o que aumenta a rigidez).



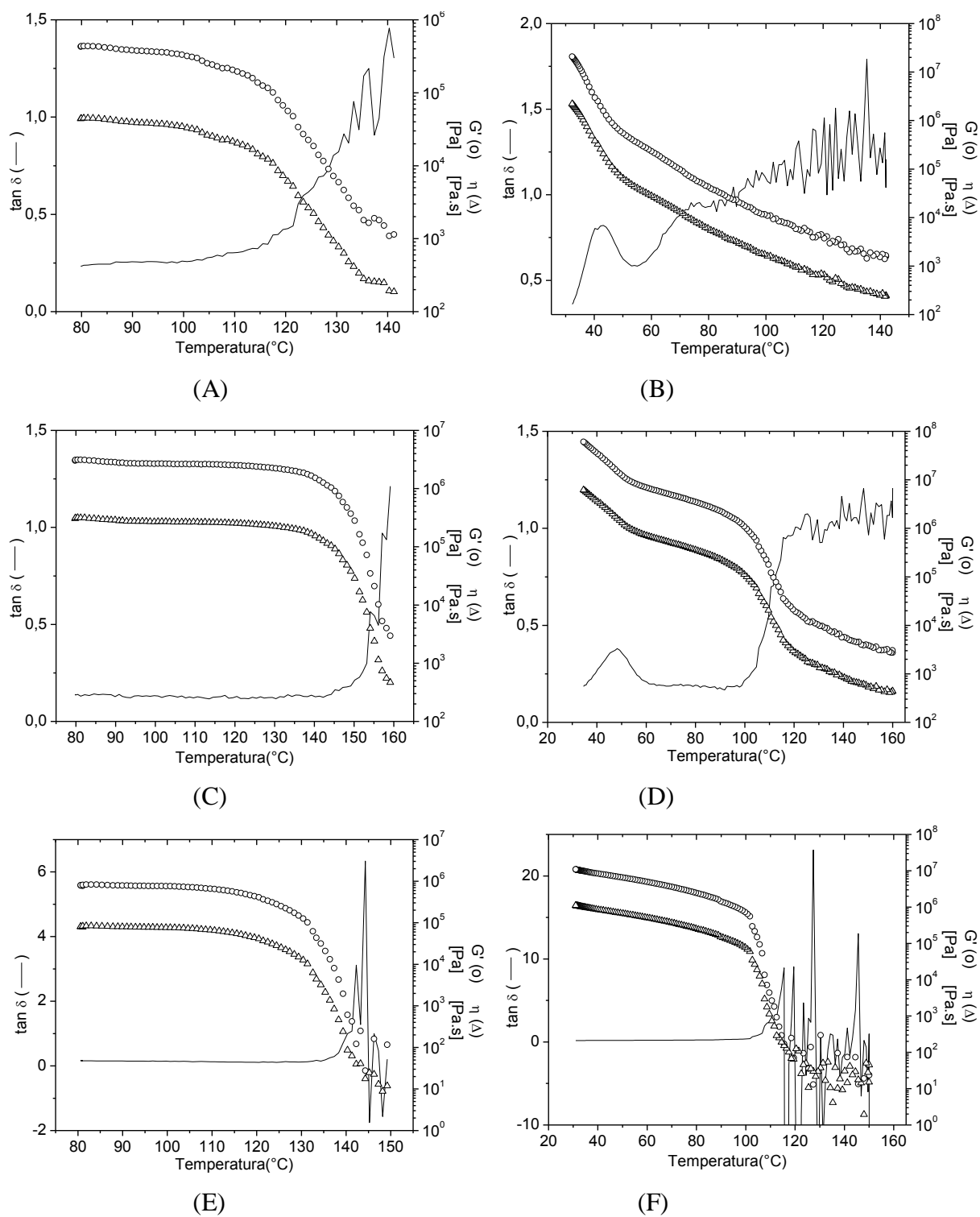


Figura 58. Curvas de  $\tan \delta$ , módulo de armazenamento ( $G'$ ) e viscosidade ( $\eta$ ) versus temperatura do (A) aquecimento e (B) resfriamento de PE-PLA<sub>ROP,DL,0,25</sub>, (C) aquecimento e (D) resfriamento de PE-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>, (E) aquecimento e (F) resfriamento de PB-PLA<sub>ROP,L,0,25</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

Foram utilizadas três estratégias para o enxerto de PLA em PBLH e PE-OH: policondensação de L-ácido láctico em presença de PBLH e PE-OH, acoplamento dos polímeros por esterificação e polimerização por abertura de anel de lactídeo utilizando PBLH e PE-OH como macroiniciadores.

A estratégia de policondensação de AL *in situ* levou a formação de produtos com menores valores de massa molar do bloco de PLA ( $M_{nPLA\_RMN}^1H$ ), conseqüentemente menores teores de PLA, devido às características da polimerização em etapas.

Para a realização da estratégia de acoplamento, duas metodologias foram utilizadas: uma empregando o catalisador  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PE-PLA<sub>Sn</sub>) e outra empregando o sistema catalítico DCC/DMAP (produto PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>). No caso dos produtos PB-PLA<sub>Sn</sub> e PE-PLA<sub>Sn</sub>, o diferente comportamento das curvas de GPC se comparadas com as curvas das misturas, a permanência da mesma  $M_{nPLA\_RMN}^1H$  após a reação e a diminuição da cristalinidade do PLA dão indícios de que a reação teve sucesso. Porém, os resultados obtidos por DOSY indicam que a reação de acoplamento de PLA<sub>cond.</sub> com PBLH não ocorreu, não estando, estes polímeros, ligados quimicamente. Desta forma, 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.

No caso do produto PB-PLA<sub>DCC/DMAP</sub>, os fatos de a curva de GPC apresentar formato bimodal, de a  $M_{nPLA\_RMN}^1H$  ter dobrado de valor após a reação e da cristalinidade de PLA não ter diminuído significativamente se comparada com a cristalinidade de PLA<sub>cond.</sub> geram indícios de que a reação de acoplamento entre PLA e PBLH não ocorreu, e sim o acoplamento entre duas cadeias de PLA.

Assim, a estratégia que emprega a polimerização por abertura de anel 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 pode ser realizada em apenas uma etapa.

Nas reações de ROP, a massa molar pode ser controlada pela quantidade de monômero adicionada, tempo reacional e temperatura, e pode-se obter a massa molar desejada em menor tempo do que através das reações de policondensação. Nos produtos obtidos por ROP também

é observada a diminuição da cristalinidade do PLA em relação à cristalinidade dos homopolímeros  $PLA_{L,ROP}$  e  $PLA_{DL,ROP}$ .

Como esta estratégia mostrou-se a mais promissora, foi realizado o estudo morfológico e reológico dos copolímeros sintetizados por ROP. A análise de MEV indica a segregação de fases, porém não foi possível verificar a morfologia dos copolímeros enxertados utilizando o tratamento com NaOH. Também indica que o PLA foi removido mais facilmente no caso da mistura do que no dos copolímeros, pois nos copolímeros o PLA está ligado quimicamente ao PBLH e PE-OH.

Nos gráficos obtidos do estudo reológico (módulo de armazenamento, viscosidade e  $\tan \delta$  versus temperatura), podem ser observadas as transições dos polímeros, como fusão do PLA e cristalização do PLA e do PE-OH. O módulo de armazenamento  $G'$  é menor para  $PB-PLA_{ROP,L,0,25}$  do que para  $PE-PLA_{ROP,L,0,25}$  em decorrência de o PBLH ser completamente amorfo e PE-OH semi-cristalino (o que aumenta a rigidez).

## **7 PERSPECTIVAS**

- Estudar a influência da massa molar dos blocos de PLA nas propriedades dos copolímeros;
- Avaliar a aplicabilidade dos copolímeros como compatibilizantes de blendas de PLA/PB e PLA/PE.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] Jayasekara, R.; Harding, I.; Bowater, I.; Lonergan, G.; *J. Polym. Environ.* **2005**, *13*(3), 231.
- [2] Schuchardt, U.; Ribeiro, M.L.; Gonçalves, A.R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*(2), 247.
- [3] Luckachan, G.E.; Pillai, C.K.S.; *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*(3), 637.
- [4] Drumright, R.E.; Gruber, P.R.; Henton, D.E.; *Adv. Mater.*, **2000**, *12*(23), 1841.
- [5] Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.; *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835.
- [6] Avinc, O.; Khoddami, A.; *Fibre Chem.* **2009**, *41*(6), 391.
- [7] (a) Yu, T.; Ren, J.; Gu, S.; Yang, M.; *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1058. (b) Cohn, D.; Hotovely Salomon, A.; *Biomaterials* **2005**, *26*, 2297.
- [8] (a) Huh, K.M.; Bae, Y.H.; *Polymer* **1999**, *40*, 6147. (b) Dirany, M.; Lacroix-Desmazes, P.; Vayer, M.; Erre, R.; Boutevin, B.; Sinturel, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 2944.
- [9] Brito, G.F.; Agrawal, P.; Araújo, E.M.; Mélo, T.J.A.; *Rev. Eletrônica Mater. Processos* **2011**, *6*(2), 127.
- [10] Fliieger, M.; Kantorová, M.; Prell, A.; Rezanka, T.; Votruba, J.; *Folia Microbiol.* **2003**, *48*(1), 27.
- [11] Mülhaupt, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, publicação on line, DOI: 10.1002/macp.201200439.
- [12] American Society for Testing and Materials. Terminology Relating to Plastics: ASTM D 833-99, *Anual Book of ASTM Standards*, **2000**, 08.01.
- [13] Rosa, D.S.; Pantano Filho, R.; *Biodegradação: um ensaio com polímeros*; São Francisco e Moara: Bragança Paulista, 2003.
- [14] Azevedo, V.V.C.; Chaves, S.A.; Bezerra, D.C.; Lia Fook, M.V.; Costa, A.C.F.; *Rev. Eletrônica Mater. Processos* **2007**, *2*(3), 27.
- [15] Belgacem, M.N.; Gandini, A.; *Monomers, polymers and composites from renewable resources*; Elsevier: Amsterdã, 2008.
- [16] Leja, K.; Lewandowicz, G.; *Polish J. of Environ. Stud.* **2010**, *19*(2), 255.
- [17] (a) Ulery, B.D.; Nair, L.S.; Laurenci, C.T.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 832. (b) Nair, L.S.; Laurencin, C.T.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762.
- [18] Chandra, R.R.; Rustgi, R.; *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1273.
- [19] Kumar, D.; *Pop. Plast. Packag.* **2011**, *24*.

- 
- [20] Jacobsen, S.; Degée, P.; Fritz, H.G.; Dubois, P.; Jerome, R.; *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39(7), 1311.
- [21] Kim, K.W.; Woo, S.I.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2245.
- [22] Yamaoka, T.; Takahashi, Y.; Ohta, T.; Miyamoto, M.; Murakami, A.; Kimura, Y.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1513.
- [23] Garlotta, D.; *J. Polym. Environ.* **2001**, 9(2), 63.
- [24] (a) Enomoto, K.; Ajioka, M.; Yamaguchi, A. Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof. US Pat. 5 310 865, 10 mai. 1994. 17p. (b) Kashima, T.; Kameoka, T.; Higuchi, C.; Ajioka, M.; Yamaguchi, A. Aliphatic polyester and preparation process thereof. US Pat. 5 428 126, 27 jun. 1995. 10p. (c) Ichikawa, F.; Kobayashi, M.; Ohta, M.; Yoshida, Y.; Obuchi, S.; Itoh, H. Process for preparing polyhydroxycarboxylic acid. US Pat. 5 440 008, 8 ago. 1995. 9.
- [25] Carothers, W.H.; Dorough, G.L.; Van Natt, F.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 761.
- [26] Lowe, C.E. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. US Pat. 2 668 162, 02 fev. 1954, 3.
- [27] Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J.; *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 455.
- [28] (a) Gruber, P.R.; Hall, E.S.; Kolstad, J.J.; Iwen, M.L.; Benson, R.D.; Borchardt, R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. US Pat. 5 142 023, 25 ago. 1992. 25p. (b) Gruber, P.R.; Hall, E.S.; Kolstad, J.J.; Iwen, M.L.; Benson, R.D.; Borchardt, R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. US Pat. 5 247 058, 21 set. 1993. 24p.
- [29] Vink, E.T.H.; Rábago, K.R.; Glassner, D.A.; Gruber, P.R.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, 80, 403.
- [30] Vink, E.T.H.; *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 551.
- [31] Lunt, J.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1998**, 59, 145.
- [32] Gruber, P.R.; Hall, E.S.; Kolstad, J.J.; Iwen, M.L.; Benson, R.D.; Borchardt, R.L.; Continuous process for the manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. US Pat. 5 247 059, 21 set. 1993. 43p.
- [33] Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C.; Södergard, A.; *Biomacromolecules* **2011**, 12, 523.
- [34] McNeill, I.C.; Leiper, H.A.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1985**, 11, 309.
- [35] Kopinke, F.-D.; Remmler, M.; Mackenzie, K.; Milder, M.; Wachsen, O.; *Polym. Degrad. Stabil.* **1996**, 53, 329.

- 
- [36] Nishida, H.; Mori, T.; Hoshihara, S.; Fan, Y.; Shirai, Y.; Endo, T.; *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, *81*, 515.
- [37] Kricheldorf, H.R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 702.
- [38] Coulembier, O.; Degée, P.; Hedrick, J.L.; Dubois, P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 723.
- [39] Dorff, G.; Hahn, M.; Laschewsky, A.; Lieske, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, publicação on line, DOI: 10.1002/APP.37836.
- [40] Kricheldorf, H.R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C.; *Polymer* **1995**, *36*(6), 1253.
- [41] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [42] Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877.
- [43] Baratian, S.; Hall, E.S.; Lin, J.S.; Xu, R.; Runt, J.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 4857.
- [44] Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820.
- [45] (a) Urayama, H.; Moon, S.; Kimura, Y.; *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 137. (b) Tsuji, H.; *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3483.
- [46] Kricheldorf, H.R.; *Chemosphere* **2001**, *43*, 49.
- [47] Yu, T.; Ren, J.; Gu, S.Y.; Yang, M.; *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21*, 183.
- [48] Zhao, J.; Yuan, X.; Cui, Y.; Ge, Q.; Yao, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *91*, 1676.
- [49] Gu, S.Y.; Yang, M.; Yu, T.; Ren, T.B.; Ren, J.; *Polym. Int.* **2008**, *57*, 982.
- [50] Otsuka, H.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K.; *Curr. Opin. Colloid In.* **2001**, *6*, 3.
- [51] (a) Yasugi, K.; Nagasaki, Y.; Kato, M.; Kataoka, K.; *J. Control. Release* **1999**, *62*, 89. (b) He, G.; Ma, L.L.; Pan, J.; Venkatraman, S.; *Int. J. Pharm.* **2007**, *334*, 48.
- [52] Bonacucina, G.; Cespi, M.; Mencarelli, G.; Giorgioni, G.; Palmieri, G.F.; *Polymers* **2011**, *3*, 779.
- [53] Kim, K.; Chung, S.; Chin, I.; Kim, M.; Yoon, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 341.
- [54] Lee, J.; Bae, Y.H.; Sohn, Y.S.; Jeong, B.; *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1729.
- [55] Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D.; *J. N. P. N.* **2009**, *5*(2), 44.
- [56] Dirany, M.; Vayer, M.; Sinturel, C.; Erre, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2008**, *49*(2), 303.
- [57] Hillmyer, M.A.; Wang, Y.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 7395.
- [58] Hillmyer, M.A.; Wang, Y.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2755.
- [59] Tashiro, H.; Yasuyoshi, M. Lactic acid polymer compositions with good flexibility and shape memory property, and their manufacture. JP Pat. 2007191557, 2007.
- [60] Jiao, M.; Yang, K.; Pan, W.; Zhang, W.; Xie, S.; *J. Macromol. Sci. B*, **2010**, *49*, 886.

- 
- [61] Holleben, M.L.A.; Calcagno, C.I.W.; Mauler, R.S.; *Quim. Nova* **1999**, 22(2), 218.
- [62] (a) Rachapudy, H.; Smith, G.G.; Raju, V.R.; Graessley, W.W.; . *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1979**, 17, 1211. (b) McGrath, M.P.; Sall, E.D.; Tremont, S.J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 381.
- [63] (a) Santin, C.K.; Jacobi, M.A.M.; Schuster, R.H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1195. (b) Santin, C.K.; Jacobi, M.A.M.; Schuster, R.H.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, 101, 273.
- [64] (a) Samran, J.; Phinyocheep, P.; Daniel, P.; Kittipoom, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 95, 16. (b) He, Y.; Daniels, E.S.; Klein, A.; El-Aasser, M.S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2047.
- [65] (a) Santin, C.K.; Jacobi, M.A.M.; Schuster, R.H.; *Kaut. Gummi Kunstst.* **2007**, 60(6), 331. (b) Santin, C.K.; Hidrogenação e epoxidação de polidienos como alternativa para a obtenção de novos materiais; UFRGS: Porto Alegre, 2008.
- [66] Walker, R.C. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 1980.
- [67] Ko, N.R.; Yao, K.; Tang, C.; Oh, J.K.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, publicação on line, DOI: 10.1002/pola.26335.
- [68] Huo, R.; Wehrens, R.; van Duynhoven, J.; Buydens, L.M.C.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 490, 231.
- [69] Manual de produtos químicos finos; Sigma Aldrich: 2009-2010.