

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

Silas Rodrigues Ferreira

UFRJ/IMA

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLI(D-LACTÍDEO) COM COMPOSTOS DE MAGNÉSIO

Silas Rodrigues Ferreira

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências MSc, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Marcos Lopes Dias e do Doutor Emerson Oliveira da Silva.

Rio de Janeiro

2009

Dissertação de Mestrado: Síntese e caracterização de Poli(D-lactídeo) com compostos de magnésio

Autor: Silas Rodrigues Ferreira

Orientador: Marcos Lopes Dias e Emerson Oliveira da Silva

Data da defesa: 24 de julho de 2009

Aprovada por:

Marcos Lopes Dias, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA / UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

Emerson Oliveira da Silva, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ
Co-orientador

Professora Maria de Fátima Vieira Marques, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA / UFRJ

Professora Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, DSc

Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM / COPPE / UFRJ

Alexandre Carneiro Silvino, DSc

Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA / UFRJ

Rio de Janeiro

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, Silas Rodrigues.

Síntese e caracterização de Poli(D-lactídeo) com compostos de magnésio. / Silas Rodrigues Ferreira. – Rio de Janeiro, 2009.

xvi, 94 fl.:il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientadores: Marcos Lopes Dias e Emerson Oliveira da Silva

1. Polilactídeo 2. D-lactídeo 3. Compostos de magnésio
4. Polimerização em massa. 5. Polímeros I. Marcos Lopes Dias (Orient.). II Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio Janeiro (UFRJ), com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradeço a Deus por sempre estar comigo em
todos os momentos e decisões,

Dedico este trabalho aos meus familiares em especial minhas avós (in memoriam Luzia e Gleci) por acreditarem e estarem sempre comigo e por toda a dedicação, sem a qual não o teria realizado.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Marcos Lopes Dias pela dedicação, disposição e paciência, em ajudar, me orientando neste trabalho.
- Ao Dr. Emerson Oliveira Silva, pela dedicação, disposição e paciência em ajudar co-orientação este trabalho.
- Aos professores Maria de Fátima Vieira Marques, Rossana Mara da Silva Moreira Thiré e ao Dr. Alexandre Carneiro Silvino por terem aceitado o convite de participação na banca Examinadora.
- Aos professores do IMA, que muito contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico;
- Aos meus pais Sheila Rodrigues e Gercyro Borges Ferreira, meus avós Deoclecio e Elisa, meus Tios Gilberto e Raquel, meus irmãos Ibson Rodrigues e Sabrina Rodrigues e todos os meus familiares.
- Aos amigos do laboratório (J-124): Alexandre, Emerson, Marcos, Luis, Aécio, André, Kenia, Ana, Lucas, Rui, Fábio, Denis e Leonardo.
- Aos funcionários: Alice, Beatriz Chagas Eduardo Mendez, Glória, Léa Lopes, Márcia Benzi, Maria das Graças, Valquíria, Sr. Wilson e todos aqueles que sempre se mostraram prestativos.
- Aos colegas de turma: Micheli, Geysi, Lílian, Viviane, Andréia, Josane, Andre e Renato.
- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Síntese e caracterização de Poli(D-lactídeo) com compostos de magnésio

Silas Rodrigues Ferreira

Orientador: Marcos Lopes Dias e Emerson Oliveira da Silva

Neste trabalho foram investigadas as polimerizações em massa por abertura de anel de D-lactídeo (DLA) iniciadas com compostos de magnésio (acetato, etóxido, estearato), variando-se razão molar DLA/Mg (de 100 a 10.000), tempo (de 0,5 a 3h) e temperatura (160, 180 e 200°C) de reação. O acetato de magnésio não apresentou nenhuma atividade nas condições experimentais testadas. Etóxido ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) e estearato ($\text{Mg}(\text{Est})_2$) de magnésio apresentaram boa atividade como iniciador sob diversas condições de tempo, temperatura e razão DLA/Mg, originando poli(D-lactídeo)s (PDLA) com alta cristalinidade, que foram caracterizados por calorimetria de varredura diferencial (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), difração de raios-X a altos ângulos (WAXD) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 (^{13}C -NMR). Na polimerização em massa de DLA por abertura de anel com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, o aumento da razão DLA/Mg diminuiu a conversão, que foi máxima (70%) quando a polimerização foi realizada a 180°C e razão DLA/Mg= 100. Os PDLAs obtidos apresentaram pesos moleculares variando de 30.000 a 71.000 e o peso molecular diminuiu quando a polimerização foi realizada a 200°C, onde ocorreu competição entre reações de adição/despolimerização e racemização. Reações iniciadas com $\text{Mg}(\text{Est})_2$ originaram polímeros de menor regularidade estrutural, com pesos moleculares na faixa de 40.000-71.000 e com menores temperaturas de fusão cristalina. A mistura desses PDLA com PLLA não produziu estereocomplexos.

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), in Science and Technology of Polymers.

Synthesis and characterization of poly (D-lactide) with magnesium compounds

Silas Rodrigues Ferreira

Advisor: Marcos Lopes Dias e Emerson Oliveira da Silva

Bulk ring opening polymerization (ROP) of D-lactide (DLA) initiated by magnesium compounds (acetate, ethoxide and estearate) at different DLA/Mg molar ratios (100-10,000), reaction times (0.5-3 h) and temperatures (160, 180 e 200°C) were investigated. Magnesium acetate presented no activity in the experimental conditions tested. Magnesium ethoxide ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$) and magnesium estearate ($\text{Mg}(\text{Est})_2$) showed good activity as ROP initiator at different conditions of time, temperature and DLA/Mg molar ratio, generating poly(D-lactide)s (PDLA) with high crystallinity. The polymers were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), wide angle X-ray diffraction (WAXD) and nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR). In the bulk DLA ROP initiated with $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, the increase of DLA/Mg molar ratio decreases the conversion which was maximum (70%) when the polymerization was carried out at 180°C e $\text{DLA}/\text{Mg} = 100$. The PDLAs showed molecular weights (M_w) varying from 30,000 to 71,000 and the M_w decreased when the polymerization was carried out at 200°C, where a competition between addition/depolymerization reactions as well as racemization took place. Reactions initiated by $\text{Mg}(\text{Est})_2$ produced polymers of lower chain regularity with M_w varying from 40.000 to 71.000 and lower melting transition temperatures. Mixtures of the PDLAs prepared with $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ initiator did not result in stereocomplexes.

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte congresso:

SLAP-2008 – XI Simposio Latinoamericano y IX Congreso Iberoamericano de Polímeros – Lima, Peru.

“D-LACTIDE POLYMERIZATION WITH STANEOUS AND MAGNESIUM CATALYSTS” Marcos L. Dias, Silas R. Ferreira, Emerson O. Silva

Lista de Abreviaturas e Siglas

LA - Latídeo

DLA – D-lactídeo

LLA – L-lactídeo

PDLA – Poli(D-lactídeo)

PLLA – Poli(L-lactídeo)

GPC – Cromatografia de permeação em gel

TGA – Análise termogravimétrica

WAXD – Difractometria de raios-X a altos ângulos

NMR – Ressonância magnética nuclear

DSC – Calorimetria de varredura diferencial

ΔH_m – Entalpia de fusão

ΔH_c : Entalpia de cristalização

ΔH_m^{100} : Entalpia de fusão do PLA 100% cristalino

T_{cc} – Temperatura de cristalização no resfriamento

T_{ch} – Temperatura de cristalização no aquecimento

T_m – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

X_c – Índice de cristalinidade

ÍNDICE DE FIGURAS

▪ Figura 1: Ciclo de vida do PLA	3
▪ Figura 2: L- e D-ácido láctico [6]	6
▪ Figura 3: Diferença na obtenção do polilactídeo e poli(ácido láctico) [1]	7
▪ Figura 4: Formas encontradas para lactídeos, onde D-(R) e L-(S) [21]	8
▪ Figura 5: Polimerização no estado sólido [32]	11
▪ Figura 6: Polimerização por abertura de anel. [20]	12
▪ Figura 7: Diferentes tipos de estereoisômeros de lactídeo [20]	13
▪ Figura 8: Polimerização por abertura de anel por coordenação-inserção [6]	16
▪ Figura 9 – Esquema geral da reação de obtenção de PLA com o iniciador Sn(Oct) ₂ por coordenação [21]	17
▪ Figura 10: Curvas de DSC para o polímero puro (a) e uma mistura de enantiômeros (b) [17]	23
▪ Figura 11 – Estruturas cristalográficas do homopolímero [2]	24
▪ Figura 12 – Estruturas cristalográficas do estereocomplexo [2]	24
▪ Figura 13 – Curva de WAXD mostrando a diferença na estrutura cristalina do PLLA e do sc-PLA [52]	25
▪ Figura 14 – Curvas de DSC de PLLA, PDLA e diferentes sc-PLA [2]	25
▪ Figura 15 – Aplicações para o PLA [20]	27
▪ Figura 16 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido 160 °C e razão molar DLA/Mg(OEt) ₂ = 5.000	41
▪ Figura 17 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido a 180 °C e razão molar DLA/Mg = 5.000	41
▪ Figura 18 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido a 200 °C e razão molar DLA/Mg = 5.000	42
▪ Figura 19 – Efeito da razão molar rDLA/Mg com o tempo sobre o peso molecular. Temperatura reacional foi de 180 °C	45
▪ Figura 20 – Curva de conversão versus tempo de reação de polimerização iniciada por Mg(OEt) ₂ na razão molar DLA/Mg = 5.000.	46
▪ Figura 21 – Efeito da razão molar DLA/Mg com o tempo sobre o rendimento. Temperatura reacional foi de 180 °C	47

- Figura 22 – Curva de TG e DTG do iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 48
- Figura 23 Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 160°C 50
- Figura 24 Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 180°C 51
- Figura 25 – Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 200°C 52
- Figura 26 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 100$ 54
- Figura 27 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 1.000$ 54
- Figura 28 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 5.000$ 55
- Figura 29 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 10.000$ 55
- Figura 30 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 160°C 56
- Figura 31 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 180°C 57
- Figura 32 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 200°C 57
- Figura 33 – – Efeito do tempo de polimerização sobre a temperatura de fusão (T_m) de PDLAs obtidos em diferentes temperatura e razão molar $\text{DLA}/\text{Mg}(\text{OEt})_2 = 5000$ 58
- Figura 34 – Efeito do tempo de polimerização sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) de PDLAs obtidos em diferentes temperatura e razão molar $\text{DLA}/\text{Mg}(\text{OEt})_2 = 5000$ 59
- Figura 35 – Valores obtidos de peso molecular 60
- Figura 36 – Influência do tempo de reação nas temperaturas de fusão e de transição vítrea de PDLAs obtidos com $\text{Mg}(\text{Est})_2$ 61
- Figura 37 – Curvas de WAXD do PDLA 1 63
- Figura 38 – Curvas de WAXD do PLLA obtido com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ($T_m = 163^\circ\text{C}$) 63
- Figura 39 – Curvas de WAXD da mistura PLLA/PDLA 1 64
- Figura 40 – Curvas de WAXD da mistura PLLA/PDLA 64

- Figura 41 - Curvas de DSC da mistura PLLA/PDLA 1: a) 1ª corrida de aquecimento, b) resfriamento

INDICE DE TABELAS

▪ Tabela 1: Características dos monômeros fornecidos pelo fabricante	28
▪ Tabela 2: Características do iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ fornecido pelo fabricante	29
▪ Tabela 3: Características do iniciador $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ fornecido pelo fabricante	29
▪ Tabela 4: Características do iniciador $\text{Mg}(\text{Est})_2$ fornecido pelo fabricante	29
▪ Tabela 5: Polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $\text{Mg}(\text{Ac})_2$	36
▪ Tabela 6 – Influência da temperatura na polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $\text{Mg}(\text{OEt})_2$	39
▪ Tabela 7 – Influência da razão molar na polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $\text{Mg}(\text{OEt})_2$	44
▪ Tabela 8 – Influência da razão molar nas propriedades térmicas dos PDLAs obtidos com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$	53
▪ Tabela 9 – Influência da temperatura reacional nas propriedades térmicas dos PDLAs obtidos com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$	56
▪ Tabela 10 – Reação de polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $\text{Mg}(\text{Est})_2$	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. POLILACTÍDEOS	6
3.1.1. Obtenção de monômeros	6
3.2. SÍNTESE DE POLILACTÍDEOS	8
3.2.1. Polimerização por condensação direta	9
3.2.2. Polimerização por condensação azeotrópica	10
3.2.3. Polimerização no estado sólido (SSP)	10
3.2.4. Polimerização por abertura de anel (ROP)	11
3.3. MECANISMO DE COORDENAÇÃO INSERÇÃO	13
3.4. CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEOS	14
3.4.1. Polimerização com compostos de estanho	15
3.4.2. Polimerização com compostos de magnésio	17
3.5. PROPRIEDADES DOS POLILACTÍDEOS	19
3.5.1. Propriedades térmicas	20
3.5.2. Cristalinidade e propriedades mecânicas	20
3.5.3. Biodegradabilidade dos polilactídeos	21
3.6. ESTEREOCOMPLEXOS	22
3.7. APLICAÇÃO DOS POLILACTÍDEOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. MATERIAIS	28
4.1.1. Produtos químicos	28
4.1.2. Equipamentos	30
4.2. MÉTODOS	30

4.2.1. Manipulação do iniciador e monômero	30
4.2.2. Síntese do polilactídeo	31
4.2.3. Preparação de estereocomplexos	32
4.3. CARACTERIZAÇÃO	32
4.3.1. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	33
4.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)	34
4.3.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono - 13 (¹³C-NMR)	34
4.3.4. Cromatografia de exclusão por tamanho (GPC)	34
4.3.5. Difração de raios-x a altos ângulos (WAXD)	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ACETATO DE MAGNÉSIO (Mg(Ac) ₂)	36
5.2. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ETÓXIDO DE MAGNÉSIO (Mg(OEt) ₂)	37
5.2.1. Efeito da temperatura de polimerização	38
5.2.2. Efeito da razão molar DLA/Mg	43
5.2.3. Efeito do tempo de polimerização	45
5.2.4. Estabilidade térmica do Mg(OEt)₂	47
5.2.5. Estrutura dos poli(D-lactídeos)	48
5.2.6. Propriedades térmicas dos PDLAs	53
5.3. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ESTEARATO DE MAGNÉSIO (Mg(Est) ₂)	59
5.4. FORMAÇÃO DE ESTEREOCOMPLEXOS	61
6. CONCLUSÕES	65
7. SUGESTÕES	68
8. REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

Mundialmente os problemas associados com a produção de grandes quantidades de resíduos são um dos mais importantes desafios a enfrentar no século 21. Uma família americana, por exemplo, produz mais de 3000 kg de resíduos por ano. No caso de resíduos plásticos, só nos Estados Unidos, 35 milhões de toneladas de polímeros foram produzidos e consumidos nos últimos anos, sendo que os valores correspondentes para a Ásia e a Europa são de 34 milhões e 25 milhões de toneladas, respectivamente [1].

A solução mais utilizada até agora é de reciclagem, embora muitas vezes esses resíduos sejam conduzidos para incineração. No entanto, materiais degradáveis podem oferecer uma possibilidade de reduzir substancialmente estes problemas de eliminação de resíduos [1,2].

Crescentes preocupações ambientais para a redução mundial de resíduos fez aumentar e ampliar o interesse na biodegradabilidade e reciclagem dos produtos poliméricos. A fim de se reduzir os resíduos, vários tipos de plásticos biodegradáveis foram desenvolvidos, incluindo poli(ϵ -caprolactona), polilactídeos e outros, como o poli(adipato de butileno-co-tereftalato de butileno). Apesar do mecanismo e da taxa de degradação variar em cada polímero, todos eles são convertidos em dióxido de carbono e água, sob condições adequadas de temperatura, umidade e atividade microbiana [3].

Polímeros biodegradáveis têm despertado grande interesse ao longo das últimas duas décadas pelos centros de pesquisa e também pela indústria. Biodegradável significa sofrer degradação por processos biológicos durante compostagem, com produção de CO₂, H₂O, compostos inorgânicos e biomassa, não deixando resíduo visível, distinguível ou tóxico (ASTM D 6400-99) [59]. É importante que os produtos biodegradáveis, não sejam tóxicos, possibilitando assim uma ampla aplicação nos mais diversos setores.

Os poliésteres alifáticos possuem essas propriedades, e entre os inúmeros poliésteres estudados até agora, os polilactídeos (PLAs) revelaram ser mais

atrativos e úteis na classe de poliésteres biodegradáveis. O principal motivo para sua escolha é que o ácido láctico, matéria-prima para o polímero, é facilmente obtido por processo biotecnológico (geralmente baseado em diferentes linhagens de *Lactobacillus*) a partir de matérias-primas baratas. Enquanto a ϵ -caprolactona é um monômero da indústria petroquímica, o ácido láctico, curiosamente é quase que totalmente produzido industrialmente a partir de recursos naturais renováveis e não-fósseis, por fermentação de polissacarídeos. Por exemplo, pode ser produzido a partir do milho e da beterraba, permitindo assim que o ciclo biológico possa ser fechado, devido à biodegradação do PLA, juntamente com o processo de fotossíntese [3,4].

O PLA pode ser reciclado, incinerado ou depositado em aterro, embora se destine, sobretudo para descarte por compostagem. Assim, o PLA tem um ciclo natural fechado, sendo este iniciado com a produção de produtos a partir de plantas e da agricultura, polimerizado e transformado em material de embalagem. Após a sua utilização eles são degradados em solos, gerando húmus, que é o item de necessidade básica para o crescimento de novas plantas [15]. A Figura 1 mostra o ciclo de vida do PLA.

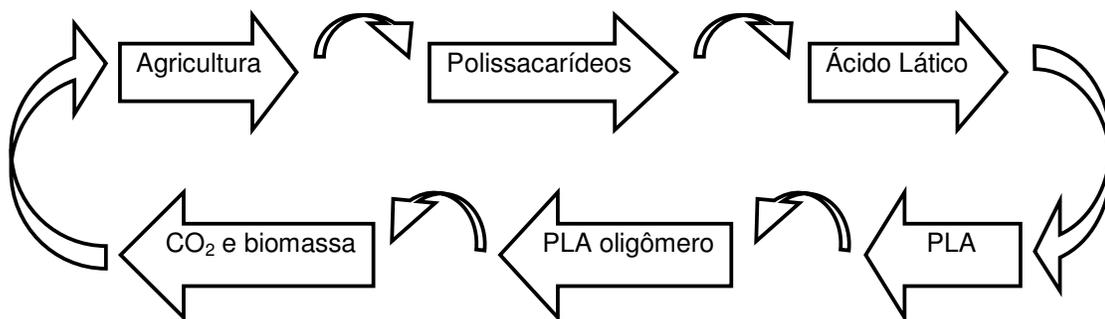


Figura 1 – Ciclo de vida do PLA

Existe um grande interesse em se desenvolver e investigar iniciadores com metais mais biocompatíveis, como o magnésio, e assim ampliar a utilização do PLA em aplicações médicas como implantes, suturas, encapsulamento de medicamentos e outros, ou até mesmo em utilizações alimentícias, já que compostos de magnésio

como o hidróxido (leite de magnésia, $Mg(OH)_2$), cloretos, sulfatos e citratos são usados em medicamentos e é um elemento importante na vida vegetal e animal. Por exemplo, a clorofila tem o magnésio como um dos componentes, além de ser um nutriente necessário para o organismo humano. Recentes pesquisas indicam o magnésio como responsável por retardar o envelhecimento celular, além de ser responsável por inúmeras funções metabólicas intracelulares.

Neste trabalho, a polimerização em massa de D-lactídeo com 3 compostos de magnésio, a estrutura química e as propriedades térmicas dos produtos obtidos foram investigadas. Estudo mais aprofundado foi realizado com o etóxido de magnésio ($Mg(OEt)_2$) quando utilizou-se diferentes condições reacionais, já que nenhum trabalho foi encontrado na literatura descrevendo a utilização deste composto de magnésio como iniciador para a polimerização em massa de lactídeo. Foi também investigada a capacidade de tais poli(D-lactídeos) obtidos com iniciadores de magnésio em formar estereocomplexos com poli(L-lactídeo) obtidos com iniciadores de estanho.

2. OBJETIVOS

A presente Dissertação de Mestrado teve como objetivo geral investigar a polimerização em massa de D-lactídeo iniciada com compostos de magnésio, e as características dos polímeros obtidos com esses metais, com ênfase no etóxido de magnésio.

Foram objetivos específicos desta Dissertação de Mestrado:

- estudar a potencialidade de compostos de magnésio (acetato, estearato, etóxido) na polimerização em massa de D-lactídeo;
- estabelecer e estudar condições de polimerização em massa de D-lactídeo com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ para obtenção de poli(D-lactídeo) de alto peso molecular;
- avaliar a estrutura e as propriedades térmicas do poli(D-lactídeo) obtido com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ e estearato de magnésio por meio de métodos físicos, como ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel, calorimetria de varredura diferencial, difratometria de raios-X a altos ângulos e as mudanças estruturais ocorridas durante a formação dos polímeros em diversas condições reacionais;
- avaliar a capacidade de formação de estereocomplexos com os poli(D-lactídeos) obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLILACTÍDEO

Os polilactídeos (PLAs) são poliésteres alifáticos hidrolisáveis conhecidos e usados há muito tempo em aplicações médicas. Constituem uma categoria de polímeros dos mais aceitos para desempenhar importante papel como material para embalagens no futuro. Isto é devido não só as suas boas propriedades mecânicas, comparáveis à de embalagens feitas com outros polímeros, mas também devido ao fato de o PLA ser produzido a partir de ácido láctico, que, por sua vez, pode ser obtido por fermentação de quase todas as fontes de recursos renováveis, tais como amido, melão e açúcar [5].

3.1.1 Obtenção de monômeros

Os polilactídeos são obtidos a partir de lactídeos, que são dímeros cíclicos do ácido láctico. Estes ésteres cíclicos são provenientes do ácido láctico, que existe como dois enantiômeros: D- e L-ácido láctico, como mostrado na Figura 2.

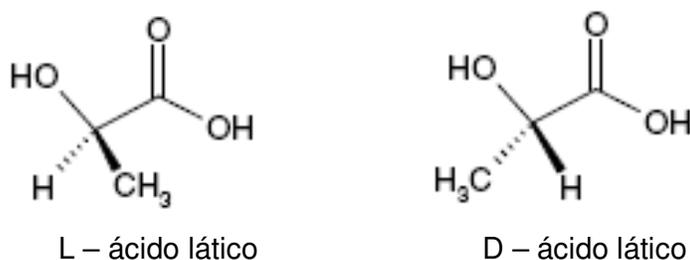


Figura 2 – L- e D-ácido láctico [6]

O ácido láctico pode ser sintetizado por métodos biológicos e químicos. No entanto, métodos biológicos são geralmente preferidos. O método biológico é baseado na fermentação de amido e outros polissacarídeos, que se encontram facilmente disponíveis e podem ser obtidos a partir do milho, batata, beterraba, cana-de-açúcar e outros [4,6].

A maior parte produzida comercialmente no mundo é por fermentação bacteriana. Durante o processo de fermentação, condições como pH, temperatura, atmosfera e em alguns casos a agitação, são acompanhados rigorosamente para obter o máximo rendimento com a melhor pureza do material [7].

Os enantiômeros D- e L- do ácido láctico são produzidos em sistemas de cultura bacteriana, por fermentação, com microrganismos selecionados das diferentes linhagens de lactobacilos, modificados para produzir o enantiômero desejado. Por meio desses processos fermentativos obtém-se, por exemplo, ácido láctico com alta pureza nos isômeros L- e D- (superior a 98%). O ácido láctico obtido pelo processo químico é uma mistura racêmica dos isômeros D- e L- [7,8].

A nomenclatura dos polímeros contendo unidades de ácido láctico, preparados por diferentes rotas, está cheia de contradições na literatura. Polímeros derivados do ácido láctico por policondensação do hidróxi-ácido são geralmente referidos como poli(ácido láctico) e os que são preparados a partir de lactídeos pela polimerização por abertura de anel, como polilactídeo. Entretanto ambos são normalmente referidos como PLA. A Figura 3 mostra a diferença na obtenção destes dois polímeros [1,6,8].

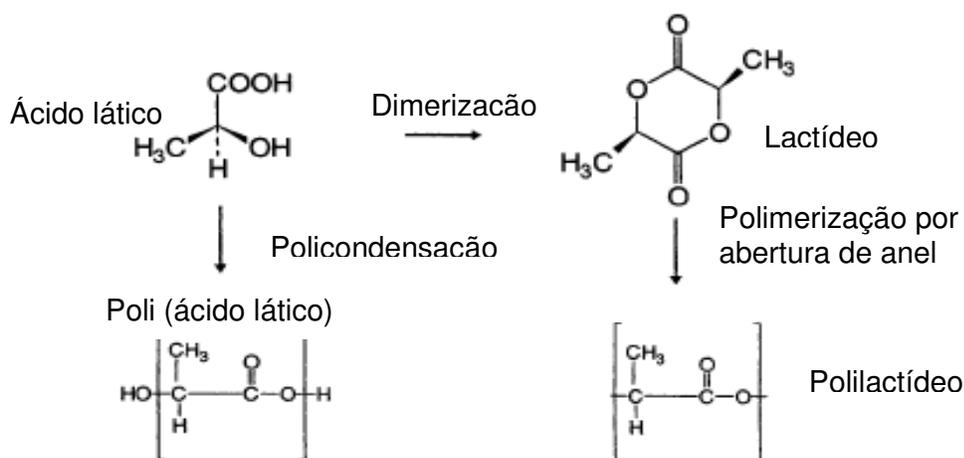


Figura 3. Diferença na obtenção do polilactídeo e poli(ácido láctico) [1]

Devido à existência de dois centros quirais no monômero (Figura 4), os polilactídeos resultantes podem apresentar uma série de estruturas, dependentes do tipo de encadeamento dos carbonos quirais (formas D- e L- do lactídeo) [10,21].

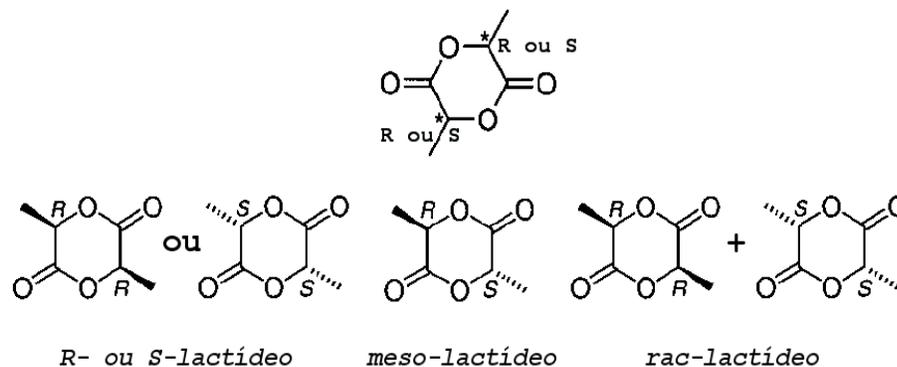


Figura 4 – Formas encontradas para lactídeos, onde D-(R) e L-(S) [21]

Assim, polilactídeos são poliésteres alifáticos provenientes de lactídeos, que são moléculas contendo dois átomos de carbono quirais com a possibilidade de diferentes tipos de atividade ótica e desenvolvimento cristalino. Um dos mais notáveis aspectos relacionados aos polilactídeos é o polimorfismo de seus cristais [6,10].

3.2 SÍNTESE DE POLILACTÍDEOS

A versatilidade dos diferentes sistemas para a obtenção de PLA está baseada na sua estereoquímica particular, sendo a polimerização de lactídeos descrita em inúmeros trabalhos na literatura.

Lactídeos podem ser polimerizados por mecanismos catiônico, aniônico e de coordenação, iniciados e/ou catalisados por uma ampla variedade de compostos de metais alcalinos e multivalentes, como alcoóxidos, carboxilatos, acetilacetonatos, além de ácidos protônicos, carbenos ou enzimas [12].

Tanto a polimerização aniônica, quanto a catiônica produzem macromoléculas de baixo ou médio peso molecular e não permitem qualquer controle no que se refere ao tamanho da molécula. Se a reação segue o mecanismo de coordenação–inserção, o controle da estrutura resultante dependerá fortemente do catalisador envolvido [21].

Na tentativa de racionalizar e compreender a influência do tipo de catalisadores no processo de polimerização de lactídeos, Kricheldorf e colaboradores [25,26] realizaram inúmeros estudos sobre síntese de PLA. Estes estudos visavam principalmente: a) a elaboração e a síntese de novos catalisadores que atuassem pelo mecanismo de coordenação-inserção, permitindo o controle de certas características do polímero, como o peso molecular, polidispersão e arquitetura da macromolécula; b) o controle da microestrutura do PLA, de forma a otimizar suas propriedades físico-químicas (comportamento térmico, mecânico, grau de cristalinidade) [21,25,26].

Geralmente, há quatro métodos utilizados para a síntese de PLAs, que são descritos a seguir.

3.2.1 Polimerização por condensação direta

Neste método de polimerização, o ácido láctico é condensado na presença ou não de um catalisador, sob pressão reduzida. O polímero obtido tem um baixo peso molecular, pois a eliminação total da água é difícil, devido ao aumento da viscosidade durante a reação. O polímero de baixo peso molecular é a principal desvantagem da polimerização por policondensação direta, pois restringe a sua utilização [20,23].

Além disso, a estereorregularidade não pode ser controlada durante a reação de polimerização. O polímero possui assim propriedades mecânicas inferiores, e portanto, este método é empregado apenas se o polímero de baixo peso molecular for necessário [19,20].

Polímeros de alto peso molecular podem ser obtidos através da utilização de agentes de acoplamento de cadeia. A autocondensação do ácido láctico resulta em um polímero com baixo peso molecular, com concentração equimolar de grupos hidroxila e carboxila na ponta da cadeia. O agente de acoplamento uni as cadeias poliméricas de baixo peso molecular para formar cadeias de alto peso molecular. Agentes de acoplamento reagem preferencialmente com grupos presentes no final da cadeia polimérica, como a hidroxila e a carboxila [19].

Polímeros contendo grupos OH ou COOH em ambos os terminais ou mais de 2 grupos funcionais terminais iguais podem ser obtidos pela utilização de comônômeros bi ou multi-funcionais. PLA com múltiplos grupamentos hidroxila podem ser sintetizados pela polimerização de ácido láctico, na presença de pequena quantidade de compostos bi ou multi-funcionais hidroxilados. PLA pode ser então modificado a partir das hidroxilas terminais de cadeia. Este mesmo conceito pode ser usado para sintetizar PLA com grupamentos carboxila, usando ácidos carboxílicos bi ou multi-funcionais, como ácido maleico ou adípico [19].

3.2.2 Polimerização por condensação azeotrópica

PLA com alto peso molecular também pode ser obtido por condensação azeotrópica. Nesta abordagem, o problema não é apenas a remoção da água, mas controlar o equilíbrio entre o monômero e o polímero em um solvente orgânico. Portanto, a policondensação direta do ácido láctico pode gerar um polímero de alto peso molecular.

Gupta e Kumar [20] sintetizaram PLA de alto peso molecular através da polimerização por condensação azeotrópica de ácido láctico, utilizando um solvente azeotrópico adequado. Trata-se de uma polimerização em solução, utilizando um catalisador com elevada atividade e um solvente orgânico de baixo ponto de ebulição. A água obtida como um subproduto é azeotropicamente removida, enquanto o solvente é seco e reciclado, ou seja, volta para a reação.

3.2.3 Polimerização no estado sólido (SSP)

O processo de polimerização no estado sólido (*Solid State Polymerization*, SSP) envolve aquecimento do pré-polímero sólido e semicristalino (de baixo peso molecular), que pode estar na forma de pó, aglomerados, flocos ou de fibras, até uma temperatura abaixo da temperatura de fusão. O aquecimento ocorre com a remoção simultânea de subprodutos por volatilização, com pressão reduzida ou com o auxílio de um veículo de transporte, por exemplo, um gás inerte (Figura 5) [29,32].

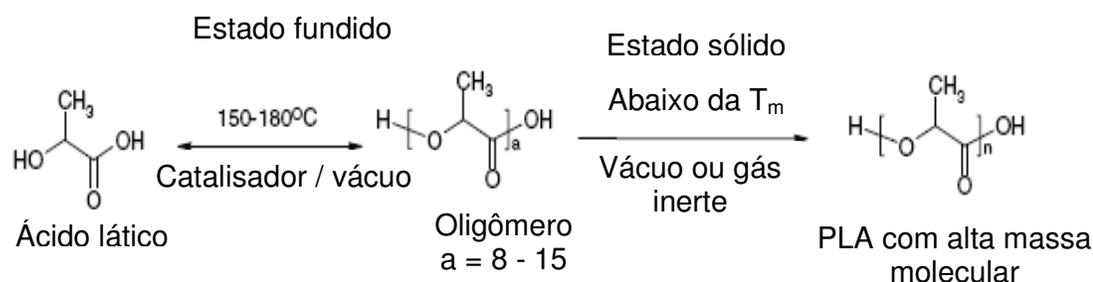


Figura 5 - Polimerização no estado sólido [32]

Na SSP, o gás inerte serve para remover os subprodutos de condensação da reação e também evitar a oxidação do polímero. Esta reação ocorre essencialmente na região amorfa do polímero, onde se encontram todos os grupos terminais de cadeia. Por isso, a SSP deve ser realizada a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea, para permitir a mobilidade dos grupos terminais de cadeia, e abaixo da temperatura de fusão [8]. A temperatura da reação pode variar de 5-15°C abaixo da temperatura de fusão [32]. A temperatura da SSP deve ser elevada para facilitar o crescimento da cadeia, mas não tão elevada a ponto de causar sua fusão parcial, que pode levar à simultânea ciclização e reações laterais [29,32].

Baratian e colaboradores [32] relataram como vantagens da SSP a possibilidade de iniciar a reação à baixa temperatura, possibilitando o controle sobre as reações laterais e evitando degradações (térmica, hidrolítica, oxidativa), além de não poluir o meio ambiente, pois esta reação não usa solvente. No entanto, o tempo necessário para chegar a um elevado peso molecular é geralmente muito mais longo do que nas polimerizações que ocorrem no estado fundido ou em solução.

3.3.4 Polimerização por abertura de anel (ROP)

O ácido láctico forma facilmente PLA mediante policondensação. No entanto, esta é uma reação de difícil equilíbrio e com dificuldades na eliminação completa da água, que limita o peso molecular, devido à hidrólise das ligações do éster. Uma solução para este problema é a utilização dos dímeros cíclicos, denominados lactídeos. Os lactídeos sofrem polimerização por abertura de anel (ROP) para dar PLA. Uma vez

que esta não é uma reação de policondensação, não há necessidade de remoção de água [6].

A reação de ROP foi demonstrada primeiramente por Carothers, em 1932, mas o polímero de alto peso molecular não foi obtido até que melhorias na técnica de polimerização fossem alcançadas [24]. O polímero preparado por ROP é o mais estudado, devido à possibilidade de controle preciso do processo e, portanto, do controle das propriedades do polímero, o que amplia o campo de aplicação (Figura 6).

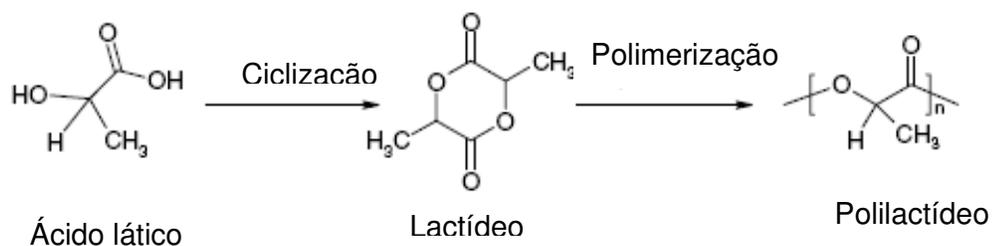


Figura 6 – Polimerização por abertura de anel. [20]

A polimerização do PLA exige um elevado grau de pureza do monômero, uma vez que as impurezas interferem na reação e reduzem a qualidade do polímero. Funcionalidades como hidroxilas, carboxilas, etc, podem ser consideradas como impurezas. Essas impurezas podem causar reações de formação de iniciador ou causar transferência de cadeia e transesterificação, resultando ou no aumento da taxa de polimerização ou na diminuição do peso molecular ao longo da reação, alargando a distribuição de peso molecular do polímero final. As impurezas carboxílicas afetam a reação de polimerização através da desativação do complexo formado com o catalisador, reduzindo a taxa de polimerização. No entanto, não causam efeitos consideráveis sobre a massa final do polímero [17,20]. Este método é geralmente empregado para a síntese dos polímeros com alto peso molecular e alto grau de estereorregularidade.

Os lactídeos (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) são dímeros cíclicos de seis membros, preparados através da quebra térmica do PLA de baixo peso molecular a altas temperaturas e baixa pressão, na presença de um catalisador [24]. São encontrados como três estereoisômeros: as formas D,D-, L,L- e D,L-lactídeo (Figura

7). Os PLAs obtidos a partir desses isômeros podem apresentar propriedades físicas e químicas bastante diferentes, devido à presença do grupo metila pendente no átomo de carbono alfa assimétrico [13,18].

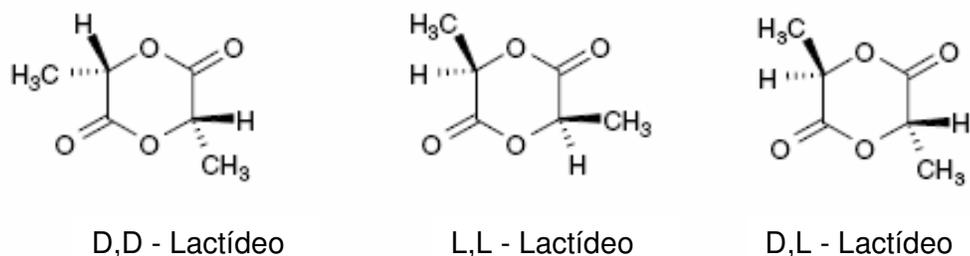


Figura 7 – Diferentes tipos de estereoisômeros de lactídeo [20]

O lactídeo pode conter impurezas como água, ácido láctico e oligômeros. Estas impurezas podem interferir na reação de polimerização formando um polímero de baixo peso molecular e com um maior grau de racemização. Deste modo, os cristais de lactídeo devem ser altamente purificados antes da polimerização.

A ROP de lactídeos pode ser classificada por seus três mecanismos de reação e diferentes tipos de iniciação: aniônica, catiônica e por coordenação-inserção. Devido à menor importância das polimerizações pelos mecanismos iônicos, neste trabalho apenas a polimerização por abertura de anel via coordenação será abordada com maior profundidade.

3.3 MECANISMO DE COORDENAÇÃO-INSERÇÃO

O mecanismo de coordenação-inserção para a síntese de PLA com alto peso molecular é o mais amplamente estudado. Na polimerização por coordenação-inserção, catalisadores do tipo alcoóxidos metálicos são considerados os mais ativos. Estes catalisadores metálicos (alcoóxidos de Al, Sn, Ti, Zr, Zn) devem possuir os orbitais *p* ou *d* livres, ou seja, com energia favorável para que ocorra um vínculo covalente entre o metal e o átomo de oxigênio, onde o metal se comporta como ácido de Lewis fraco [28].

O primeiro passo do mecanismo de coordenação-inserção ocorre quando um dos oxigênios (exocíclico) do lactídeo se coordena temporariamente com o metal do iniciador. Esta coordenação aumenta a nucleofilicidade do alcoóxido que constitui parte do iniciador e a eletrofilicidade da carbonila do lactídeo. Na segunda etapa, a ligação acil-oxigênio (entre a carbonila e o oxigênio (endocíclico)) do lactídeo é quebrada e a cadeia é produzida a partir do lactídeo, que é inserido entre a ligação metal-oxigênio do iniciador [23-26].

A polimerização continua com a adição de moléculas de lactídeo sendo abertas e inseridas na ligação entre o metal e o átomo de oxigênio, enquanto no outro extremo da cadeia, o fragmento do iniciador torna-se inativo no terminal da cadeia. Esta polimerização possui inúmeras variáveis, permitindo o controle de peso molecular do polímero produzido. Alto peso molecular é obtido por este método [20].

Witzek e colaboradores [11] investigaram o mecanismo de coordenação-inserção na polimerização de lactídeos por abertura de anel com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e também realizaram a investigação da cinética de polimerização do L-lactídeo sobre uma vasta gama de temperaturas (130-220 °C) e de razão molar monômero/iniciador (1000-80000).

3.4 CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE LACTÍDEO

Um grande número de catalisadores tem sido estudado para polimerização de lactídeo por abertura de anel. Iniciadores típicos dessa reação são alcoóxidos metálicos, principalmente alumínio, estanho, zircônio, titânio e zinco. Estes iniciadores geralmente são preparados e aplicados diretamente como compostos puros. Entretanto, quando parte-se de compostos alquil-metálicos como dietilzinco ou trietilalumínio, pode-se utilizar a opção de preparar o iniciador *in situ* pela reação com álcoois ou fenóis. O álcool ou o fenol irá formar um grupo terminal éster no polilactídeo e, desse modo, pode-se variar esse grupo final da cadeia. Este método permite a incorporação de grupos bioativos terminais como vitaminas, drogas e hormônios em moléculas de polilactídeos. Alguns resultados bastante promissores neste sentido já foram obtidos [21].

Outra vantagem dos iniciadores do tipo alcoóxidos metálicos é o fácil controle do peso molecular através da razão monômero/iniciador. O risco de ocorrerem reações laterais também é muito menor se comparado com o dos iniciadores iônicos (aniônico e catiônico) e polímeros com pesos moleculares mais elevados podem ser obtidos.

PLA com peso molecular de até 10^6 g/mol já foram preparados pela polimerização por coordenação utilizando iniciadores baseados em compostos metálicos, onde há maior caráter covalente na ligação M-O. O maior caráter covalente desses iniciadores reduz o risco de racemização, mesmo a altas temperaturas. Este é um aspecto técnico importante na produção de polilactídeos, uma vez que o material é retirado do reator a uma temperatura de aproximadamente 200°C [21]. Dessa maneira, os iniciadores de coordenação são os mais empregados na obtenção de PLA.

3.4.1. Polimerização com compostos de estanho

Em alguns destes sistemas de iniciação, exceto com alcoóxidos, a presença de um co-iniciador, tal como água, álcool alifático (ROH) ou aminas primárias (RNH_2) é necessária para iniciar o crescimento da cadeia de poliéster [12]. O iniciador mais utilizado é o 2-etilexanoato de estanho (II), usualmente chamado de octoato de estanho e abreviado para $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Figura 8) [11].

Este catalisador é preferido por três razões principais. Em primeiro lugar, é um iniciador altamente eficiente e permite até mesmo a quase completa conversão monômero/catalisador com razões molares lactídeo/Sn tão elevadas quanto 10^4 . Em segundo lugar, o risco de racemização é baixo e se consegue obter 99% de pureza ótica em poli(L-lactídeo) se preparados por polimerização em massa a 150°C , quando o tempo da reação é limitado a algumas horas. Terceiro, é a aceitação pelo FDA como aditivo alimentar em numerosos países, o que significa que a sua toxidez é considerada baixa, quando comparado com outros sais metálicos pesados [19, 21].

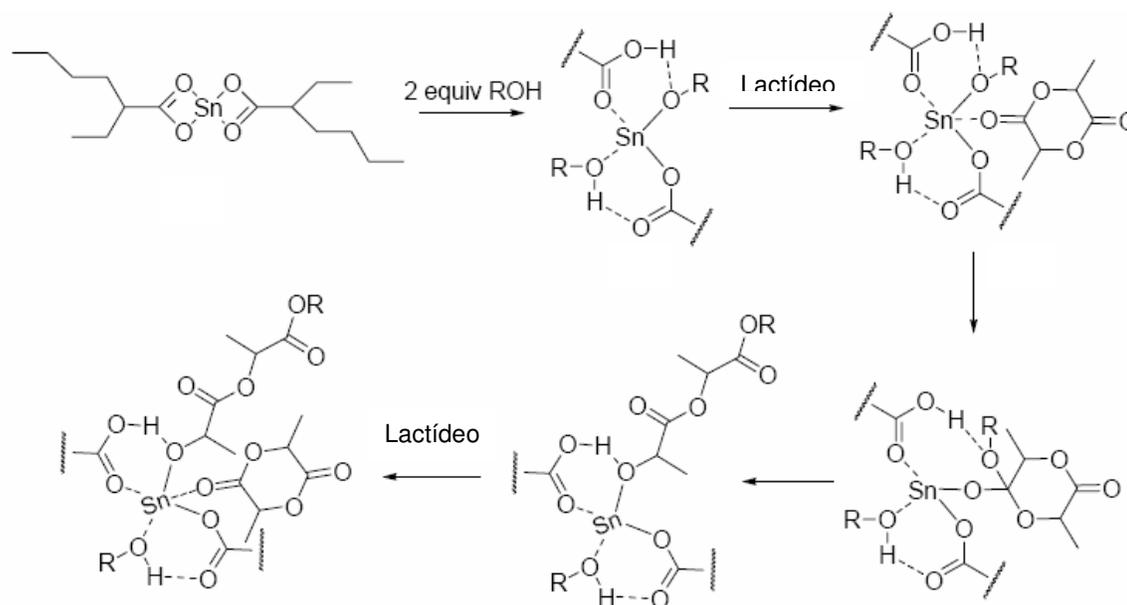


Figura 8 – Polimerização por abertura de anel por coordenação-inserção [6]

Estudos mecanísticos indicam que o álcool utilizado como co-iniciador substitui apenas um dos grupos octoatos em um rápido equilíbrio e o alcoóxido de estanho é então o verdadeiro iniciador do processo de polimerização (Figura 9) [21]. No caso de polimerização em massa realizada apenas com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, a cadeia em crescimento de poliéster é co-iniciada com impurezas presentes no $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ e/ou no monômero [12].

A ROP do lactídeo puro com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ resulta em PLA com pesos moleculares de até 10^6 g/mol a 140 – 180°C, com concentração de catalisador de 100 a 1000 ppm, podendo variar de 2 a 5 horas. O SnOct_2 , como muitos outros sais metálicos tendo orbitais *d* livres, pode ainda atuar como catalisador para a transesterificação de álcoois e ésteres, incluindo lactonas [11,19,30].

Um grande inconveniente deste catalisador é a incorporação do metal Sn no fim da cadeia polimérica e os conseqüentes riscos de toxicidade nas aplicações biomédicas. Outro inconveniente é a alta polidispersão, que varia de 1,5 a 2,0. A grande amplitude da distribuição de peso molecular do polímero obtido pode ser vinculada com a reação do complexo de estanho com as impurezas que podem

estar contidas no monômero, gerando assim novas espécies iniciadoras, o que conduz a uma taxa de iniciação mais rápida do que a taxa de propagação [19,34].

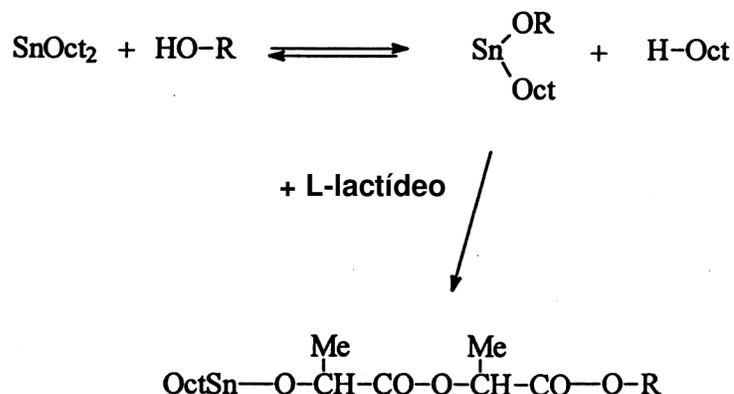


Figura 9 – Esquema geral da reação de obtenção de PLA com o iniciador Sn(Oct)₂ por coordenação [21]

Kricheldorf e colaboradores [19] estudaram os mecanismos de polimerização de vários tipos de compostos de estanho, tais como, halogenetos, acetatos, dibutilestanho e alcoóxidos de tributilestanho (Sn(II) e Sn(IV)). Durante o estudo observaram a grande eficiência dos compostos de estanho que foi atribuída aos orbitais *d* livres, que são energeticamente favoráveis e que, como muitos outros sais metálicos podem atuar como catalisador de transesterificação de álcoois e ésteres, incluindo as lactonas.

3.4.2. Polimerização com compostos de magnésio

Compostos de estanho, especialmente o Sn(Oct)₂, são freqüentemente usados como catalisadores para polimerização de lactídeo. Contudo, a toxicidade e a dificuldade na remoção dos catalisadores nos polímeros obtidos têm limitado a sua utilização em muitos casos [39].

Íons de Mg²⁺ são requeridos pelo metabolismo de cada organismo vivo, incluindo o corpo humano. Assim, pequenas quantidades de íons Mg²⁺ que podem estar presentes no polímero não seriam tóxicas. Por isso, alguns trabalhos relatados na

literatura foram dedicados ao desenvolvimento de novos catalisadores e/ou iniciadores com maior tolerância pelo organismo humano [25,39].

É essencial para a busca de iniciadores contendo metais, que estes não causem danos para o organismo humano, tais como Ca, Fe, Mg e Zn, pois estão presentes nos processos metabólicos. Assim, vários trabalhos foram publicados sobre a polimerização de ácido láctico na presença de compostos de Ca, Fe, Sn e Zn como catalisadores [54], mas poucos foram encontrados abordando o uso de compostos de Mg.

Lian e colaboradores [36] investigaram a eficiência de complexos de magnésio mono e dinucleados na síntese de PLAs obtidos por polimerização por abertura de anel e também fizeram avaliações sobre as estruturas poliméricas obtidas, bem como suas propriedades.

Kricheldorf [39] realizou a copolimerização de L-lactídeo com ϵ -caprolactona e ácido glicólico em presença de lactato de zinco. Kowalski [40] realizou trabalhos com o octoato de zinco, para a síntese de PLLA com alto peso molecular.

Te-Liang Yu e colaboradores [53] estudaram o mecanismo de polimerização em solução de L-lactídeo e ϵ -caprolactona com complexos de magnésio. Neste estudo tiveram excelentes resultados de conversão, em torno de 98%, com tempo de reação de 3 horas.

Jin-Cai Wu e colaboradores [55] pesquisaram a preparação de complexos com alcoóxidos de magnésio e zinco para a polimerização em solução de L-lactídeo por abertura de anel. Estes complexos agiram de forma eficiente e controlada na polimerização por abertura de anel do L-lactídeo. É interessante notar que o complexo de magnésio utilizado não causou racemização, dando principalmente PLA isotático, enquanto o complexo de zinco gerou PLA atático.

Kasperczyk e Bero [65] investigaram a utilização de butil-lítio e butil-magnésio na polimerização por abertura de anel de uma mistura racêmica de lactídeo. Foi

observado que o aumento na concentração do iniciador butil-magnésio não induziu processos de transesterificação, o que não aconteceu com o iniciador butilítio.

Chivers e colaboradores [65] estudaram a síntese e a caracterização estrutural de uma série de complexos BAMAN (boraamidinato/amidinato) de magnésio na perspectiva de aplicação do Mg como catalisadores para a polimerização por abertura de anel do lactídeo produzindo polilactídeo (PLA). Os pesquisadores concluíram que alguns dos complexos BAMAN de magnésio são ótimos catalisadores alcançando altos valores de conversão e pouca racemização.

3.5 PROPRIEDADES DOS POLILACTÍDEOS

Para aplicações técnicas, os PLAs já conquistaram um mercado que é extremamente promissor, sendo atualmente a classe de polímeros de crescimento mais forte no segmento de bioplásticos. O alto valor do PLA provém principalmente da sua combinação única de propriedades, tais como a alta transparência, razoável resistência mecânica e favorável barreira contra gases e água, que são importantes propriedades para embalagens de alimentos.

A densidade do PLLA varia de 1,25 a 1,29 g/cm³ e para poli (D, L-lactídeo) é de 1,27 g/cm³. A solubilidade do PLA é altamente dependente do peso molecular, grau de cristalinidade e a presença de outros comonômeros no polímero [18].

Estas propriedades podem ainda ser modificadas e/ou melhoradas com o auxílio de tecnologias, como a copolimerização, modificação com aditivos e combinação com materiais com diferentes propriedades, acrescentando assim novo valor ao polímero [21].

Atualmente, em algumas aplicações específicas o PLA tem seu uso limitado por uma série de propriedades do material que precisam ser melhoradas, como a baixa resistência em temperaturas elevadas, que limita a integridade estrutural, expressa como baixos valores de temperatura de deflexão térmica (HDT). Apresenta ainda baixa resistência ao impacto, baixo desempenho como barreira a certos gases, em especial para as aplicações em garrafa [8].

3.5.1. Propriedades térmicas

O poli(L-lactídeo) (PLLA) puro é um material cristalino, duro e bastante frágil. Apresenta faixa de temperatura de fusão de 175-185 °C, dependendo do peso molecular e do tamanho dos cristalitos. PLLA a temperatura ambiente é um polímero rígido e quebradiço, com temperatura de transição vítrea (T_g) igual a 55°C. No caso de copolímeros com unidades D-, a T_m depende da quantidade de D- e L-lactídeo utilizado na carga inicial de monômeros empregado na polimerização [1]. O poli(D-lactídeo) (PDLA) apresenta propriedades similares ao PLLA, com mesma faixa de T_m , T_g e cristalinidade.

O maior problema dos PLAs é a baixa resistência térmica. O material se torna mole após aquecimento em temperaturas acima de 50-60°C, o que provoca problemas práticos durante o armazenamento, transporte e utilização de pellets e de artigos acabados. O PLA perde totalmente a sua integridade estrutural, quando submetido a temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea [8].

Um poli(D,L-lactídeo) com uma distribuição aleatória é um material amorfo e transparente com a temperatura de transição vítrea igual a 50-60°C (dependendo do peso molecular). Este polímero pode ser usado para a produção de filmes transparentes e colas biodegradáveis [4].

3.5.2 Cristalinidade e propriedades mecânicas

PLLA e o PDLA são materiais cristalinos, porém o poli(D,L-lactídeo) é amorfo e apresenta maior biodegradabilidade que os cristalinos. Um PLLA de mesmo peso molecular que o poli(D,L-lactídeo) tem maior resistência mecânicas, já que ele possui uma melhor ordenação e compactação estrutural. Portanto, se mantém inalterado e com bom desempenho mecânico durante um longo tempo de serviço. Diferentes valores para o calor de fusão padrão do PLLA (100% de cristalino) tem sido relatados em literaturas, variando entre 135-203 J/g [4]. Valores nesta faixa tem sido empregados para o cálculo do grau de cristalinidade por DSC.

O PLA é um termoplástico com elevada resistência à tração, alto módulo e que pode ser facilmente transformado por técnicas de processamento convencionais utilizadas para termoplásticos como as moldagens por injeção, sopro e extrusão. Para a produção em larga escala, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada para evitar a degradação e manter o peso molecular e suas propriedades durante o processamento [22].

As propriedades mecânicas dos PLAs podem ter uma grande variação, indo desde um plástico macio e elástico, a um plástico rígido e de alta resistência, dependendo do tipo de aditivação, microestrutura e peso molecular. Com o aumento do peso molecular do PLLA de 23.000 para 67.000, o módulo muda de 64 a 106 MPa, mas a resistência à tração permanece a mesma (59 MPa). No caso do poli(D,L-lactídeo), quando o peso molecular aumenta de 47.500 para 114.000 o módulo aumenta de 49-53 para 84-88 MPa, respectivamente [20,22]. Assim, mudanças nas taxas de degradação e nas propriedades mecânicas de PLAs podem ser significativamente alteradas variando a sua massa molecular.

3.5.3. Biodegradabilidade dos polilactídeos

Os PLAs tem recebido muita atenção em aplicações que envolvam a necessidade do material apresentar biodegradabilidade, como no caso de próteses e suturas, de compósitos bioabsorvíveis, e de sistemas para controle de liberação de drogas e produtos químicos agrícolas. Recentemente, itens biodegradáveis de uso direto pelo consumidor como embalagem alimentícia tem apresentado grande crescimento [43]. Realmente, uma das principais características do PLA, são as potenciais aplicações e sua facilidade para se degradar hidroliticamente e enzimaticamente [44].

A degradação hidrolítica dos PLAs ocorre principalmente no interior do material e não na sua superfície. A clivagem hidrolítica das cadeias ocorre preferencialmente nas regiões amorfas, levando, portanto, a um aumento da cristalinidade do polímero [45]. Apesar da maioria dos trabalhos publicados sugerir que um aumento da cristalinidade do polímero diminuirá as taxas de degradação do polímero, outros ainda relatam que a degradação é acelerada com o aumento da cristalinidade polímero [45-47].

Quynh e colaboradores [48] observaram que PLAs podem ser completamente degradados com proteinase K a 37°C e lipases PL, a 55°C. Entretanto, não foi facilmente degradado quando amostras de PLLA foram enterradas em solo. Embora não sejam vários os microrganismos que possam degradar o PLLA e que a maioria deles pertence aos termófilos, Tomita [49] relatou pela primeira vez que filmes de PDLA podem ser degradados por um termófilo e o peso das amostras degradadas de PDLA diminuiu significativamente após 20 dias de cultivo.

3.6. ESTEREOCOMPLEXOS

A complexação entre polímeros pode ocorrer com espécies macromoleculares de diferentes naturezas químicas. Pode ser produzida por diferenças na taticidades, ou seja, entre um polímero isotático e um sindiotático; ou por dois polímeros isotáticos de diferentes quiralidades (hélices com sentidos diferentes). Nos dois últimos casos, o processo é muitas vezes chamado estereocomplexação [18].

A estereocomplexação é um fenômeno muito raro de se observar em polímeros orgânicos. Este fenômeno tem sido relatado e observado, em mistura de polímeros que apresentam configurações diferentes [17].

Uma peculiaridade dos polilactídeos é que a mistura dos polímeros D- e L- pode levar à formação de um estereocomplexo (sc-PLA, sc = *stereocomplex*), cujas propriedades são normalmente muito diferentes em relação aquelas dos homopolímeros individuais.

Ikada [50] descobriu o fenômeno da estereocomplexação de PLLA e PDLA. As primeiras observações foram feitas a partir da solução dos homopolímeros e depois de uma mistura por fusão. A mistura resultante foi cristalina e chamou-se estereocomplexo. Acreditava-se que interações de Van der Waals eram responsáveis pela complexação das cadeias poliméricas e que o grau de estereocomplexação era, portanto, afetado pela estrutura da cadeia, particularmente através do peso molecular do PLLA e do PDLA. Entretanto, em polímeros com elevado peso molecular, a formação do estereocomplexo é dificultada pela

cristalização preferencial dos homopolímeros, enquanto a completa estereocomplexação pode ser observada naqueles que têm baixo peso molecular.

Sarasua e colaboradores [17] pesquisaram a cristalização estereosseletiva em PLAs. A Figura 10 mostra duas curvas de DSC, onde na curva (a) observa-se apenas uma temperatura de fusão máxima, em cerca de 180 °C, o que corresponde à fusão de homocristais da amostra opticamente pura. Na curva (b), observa-se além da temperatura de fusão dos homocristais, uma fusão superior, representada pelo pico em cerca de 230°C. O pico em temperatura mais alta corresponde aos cristais dos estereocomplexos da amostra, formados pelos dois enantiômeros do PLA opticamente puro.

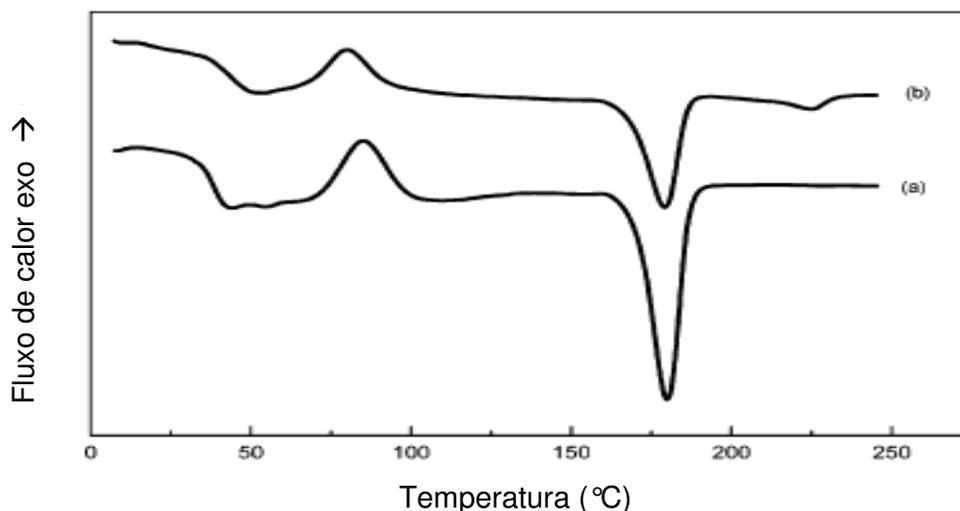


Figura 10 – Curvas de DSC para o polímero puro (a) e uma mistura de enantiômeros (b) [17]

A cristalização do PLA ocorre com empacotamento muito mais denso quando acontece em uma mistura de enantiômeros. Neste caso, são observadas estruturas mais regulares que proporcionam maior temperatura de fusão e melhorias nas propriedades físicas e mecânicas [17]. A temperatura de fusão cristalina de 230°C quando há a formação do estereocomplexo é cerca de 50°C acima da temperatura observada para os homopolímeros. As Figuras 11 e 12 apresentam as diferentes estruturas cristalográficas dos homopolímeros e do estereocomplexo, mostrando a diferença na organização das cadeias poliméricas nos cristais dos polímeros puros e da mistura dos dois estereoisômeros.

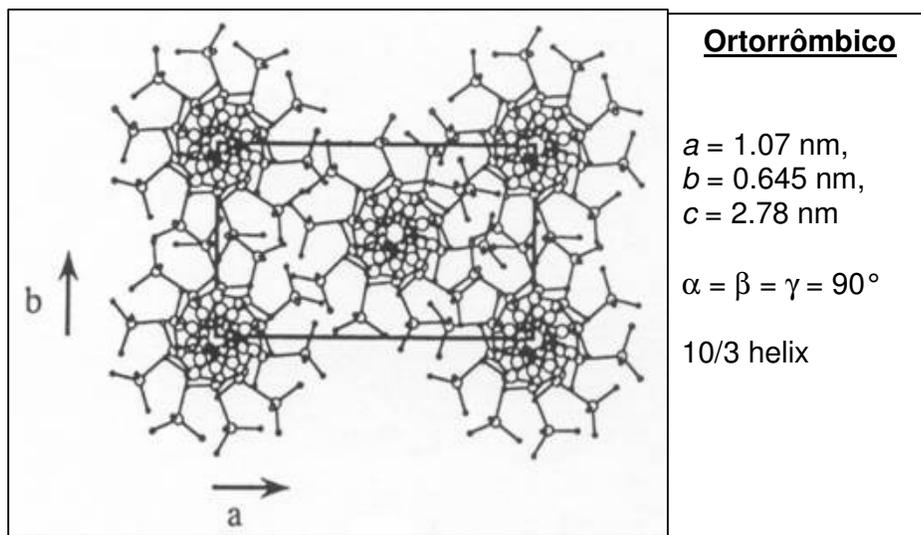


Figura 11 – Estruturas cristalográficas do homopolímero [2].

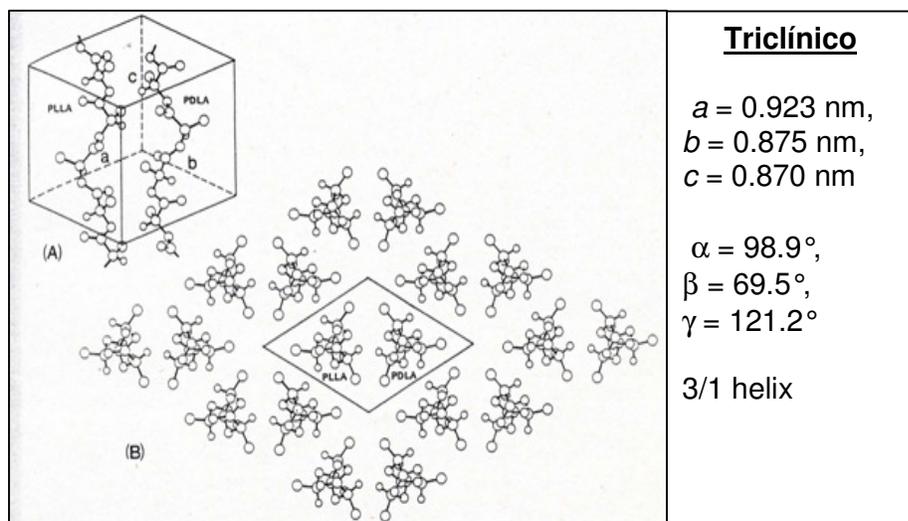


Figura 12 – Estruturas cristalográficas do estereocomplexo de PLA [2].

Diferentes parâmetros de rede têm sido relatados para as células unitárias de ambos os tipos de cristal. Na verdade, tanto as conformações da cadeia quanto as estruturas cristalinas mudam quando o estereocomplexo cristalito é formado. Isto é observado claramente nas curvas de difração de raios X a altos ângulos (WAXD) do sc-PLA, que passa a apresentar outras reflexões inexistentes nas curvas do PLLA e do PDLA [2]. Na Figura 13, são comparados os padrões típicos de WAXD do PLLA homopolímero e do sc-PLA. O sc-PLA mostra picos em $2\theta = 12^\circ$, 21° e 24° , enquanto o PLA homopolímero exibe em $2\theta = 15^\circ$, 16° , $18,5^\circ$ e $22,5^\circ$ [51, 52].

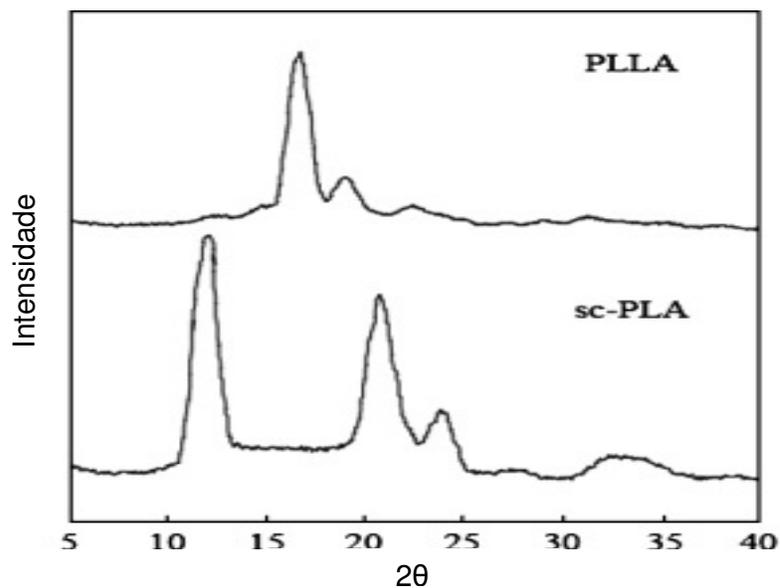


Figura 13 – Curvas de WAXD mostrando a diferença na estrutura cristalina do PLLA e do sc-PLA [52]

Kimura e colaboradores [2] realizaram inúmeros estudos sobre a formação e preparação de estereocomplexos com os homopolímeros PLLA e PDLA, investigando as influências sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos produtos finais.

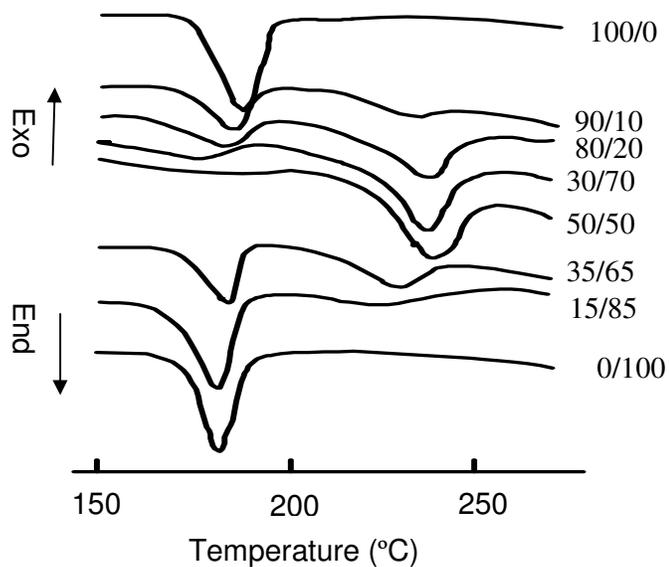


Figura 14 – Curvas de DSC de PLLA, PDLA e diferentes estereocomplexos [2]

3.7 APLICAÇÕES DOS LACTÍDEOS

PLA é um termoplástico biodegradável, com boas propriedades mecânicas. Degrada por hidrólise simples da ligação do éster e não requer a presença de enzimas para catalisar a hidrólise. Os produtos gerados na sua degradação não são tóxicos para os organismos vivos, uma vez que o ácido lático ocorre no próprio metabolismo. Isso permite um grande número de aplicações biomédicas e como um termoplástico convencional, na área de embalagens [28].

O PLA foi desenvolvido na década de 1960 para utilização em aplicações médicas [6,8]. Destaca-se como uma alternativa valiosa de produtos à base de polímeros para usos como utensílios plásticos, fibras e revestimentos.

Quando o PLA é utilizado na ortopedia e em cirurgias orais como dispositivos de fixação, é necessário um polímero de alto peso molecular para produzir dispositivos de alta resistência mecânica. Ao contrário, essas massas molares elevadas não são necessárias quando é utilizado como agente de transporte para sistemas de liberação controlada de droga. Em aplicações farmacêuticas, copolímeros de baixo peso molecular são geralmente preferencialmente usados, uma vez que a degradação será em tempos mais curtos [28].

Uma vez que as propriedades mecânicas do PLA de alto peso molecular são comparáveis aos de outros termoplásticos como o poliestireno (PS) e o poli(tereftalato de etileno) (PET), existe uma grande possibilidade de substituição desses polímeros em inúmeras aplicações. Entretanto, o seu maior custo tem impedido a sua utilização em outras aplicações [3].

Mais recentemente, progressos tecnológicos tornaram a produção do PLA comercialmente viável, fazendo com que possam concorrer com plásticos petroquímicos. Os recentes avanços no processo de produção, em conjunto com a melhoria nas propriedades do material, também abriram uma perspectiva promissora nos mais diversos setores [16].

Na moldagem por injeção, os artigos moldados encolhem cerca de 0,2 – 0,4%, ou seja, quase o mesmo nível de encolhimento observado em produtos moldados com PS. Os artigos têm transparência equivalente ou superior a do PS e PET.

O PLA é um material inerentemente polar devido à sua unidade repetitiva de ácido lático. Esta elevada polaridade leva a um número ímpar de atributos, como a alta energia crítica que a superfície tem, possibilitando excelentes rendimentos durante o tingimento. Outro benefício é a resistência a moléculas alifáticas, tais como óleos. Além desta resistência, o PLA possui boa selabilidade, bem como uma excelente combinação de propriedades de barreira, incluindo barreira a sabor e aroma (Figura 15) [20].

Combinando PLA com materiais naturais e polímeros sintéticos, se conseguem desenvolver maneiras de reduzir custos e combinar propriedades. Infelizmente, compósitos simples de PLA com materiais naturais produzem propriedades pobres devido à falta de aderência interfacial. A introdução de grupos funcionais na cadeia principal do PLA é um dos caminhos para a preparação de compósitos, revestimentos e misturas com melhores propriedades, com redução de custos [14].

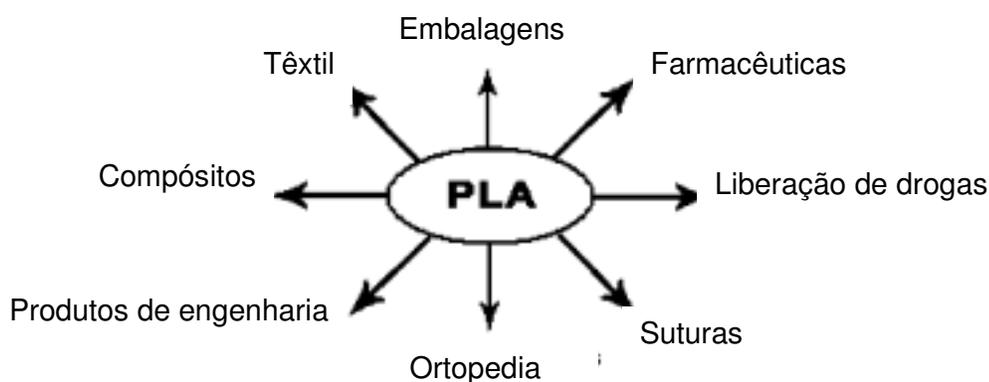


Figura 15 – Aplicações para o PLA [20]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas nos itens a seguir.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Produtos Químicos

Os principais reagentes e solventes empregados na preparação desta Dissertação estão relacionados a seguir.

- D-Lactídeo - Procedência: Purac usado como recebido.
- L-Lactídeo - Procedência: Purac usado como recebido.

A Tabela 1 apresenta as principais características dos monômeros fornecidos pelo fabricante.

Tabela 1 – Características dos monômeros fornecidos pelo fabricante

Propriedades	D-lactídeo	L-lactídeo
Peso molecular	144,13	144,13
Aparência	Branco cristalino	Branco cristalino
Teor de ácido livre (meq/kg)	< 1	< 1
Ponto de fusão (°C)	122	122

- Nitrogênio - Procedência: Air Liquid, grau de pureza: 99,9% passado em colunas de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e de peneira molecular 3Å .
- Peneira Molecular 3Å - Procedência: Tedia Brazil, usada como recebida.
- Etanol - Procedência: Resende S.A. Álcool e Açúcar (Álcool Pring), 93% p/p grau de pureza comercial, usado como recebido.
- Clorofórmio ($CHCl_3$) – Procedência: Vetec Química Fina LTDA
- Etóxido de magnésio ($Mg(OEt)_2$) - Procedência: Degussa, usado como recebido.

A Tabela 2 apresenta as principais características do etóxido de magnésio empregado como iniciador.

Tabela 2 – Características do iniciador (Mg(OEt)₂ fornecido pelo fabricante

Propriedades	Etóxido de magnésio
Peso Molecular	114,43
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,48
Aparência	Grãos finos
Inflamabilidade	Altamente inflamável
Manipulação	Sob gás inerte

- Acetato de Magnésio (Mg(Ac)₂) – Procedência: Vetec

A Tabela 3 apresenta as principais características do acetato de magnésio fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3 – Características do iniciador Mg(Ac)₂ fornecido pelo fabricante

Propriedades	Acetato de magnésio
Peso Molecular	82,31
Ponto de fusão (°C)	80
Aparência	Pó fino (branco)
Inflamabilidade	não inflamável

- Estearato de magnésio (Mg(Est)₂) – Procedência: Proquimio

A Tabela 4 apresenta as principais características do estearato de magnésio fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4 – Características do iniciador Mg(Est)₂ fornecido pelo fabricante.

Propriedades	Estearato de magnésio
Peso Molecular	591,27
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	---
Aparência	Pó fino (branco)
Inflamabilidade	não inflamável

4.1.2. Equipamentos

Os seguintes equipamentos abaixo, todos localizados no IMA/UFRJ, foram utilizados nesta Dissertação:

- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) – TA Instruments - série Q - modelo Q 1000;
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) - Waters, modelo 510, equipado com detectores de índice de refração (Waters 410) e aquisição de dados em software Millennium versão 2.10 da Waters Associates Incorporated;
- Analisador Termogravimétrico (TGA) – TA Instruments - modelo TGA-7;
- Coluna de secagem de gás nitrogênio contendo peneira molecular e pentóxido de fósforo;
- Balança Helmac HM 100;
- Difratorômetro de raios-X – Rigaku-Modelo DMAX 2200;
- Espectrômetro de ^{13}C -NMR Varian, modelo Mercury VX-300;

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Manipulação do iniciador e monômero

As técnicas de atmosfera inerte são muito utilizadas nas sínteses químicas, quando as substâncias manipuladas (reagentes e produtos) apresentam elevada sensibilidade ao ar. Esta sensibilidade se manifesta, geralmente, por decomposição e/ou hidrólise, devida à presença de oxigênio atmosférico e umidade [37].

A manipulação do $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ foi realizada em atmosfera inerte, utilizando como equipamento auxiliar uma *glove-bag* e como gás inerte, o nitrogênio, a fim de evitar absorção ou algum tipo de reação do iniciador com a umidade presente no ambiente. O procedimento envolveu a introdução de frasco mãe (1500g), de $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ no *glove-bag*, sob N_2 , e retirada de pequena quantidade, que foi acondicionada em frasco do tipo Schlenk.

O procedimento visou facilitar o manuseio do iniciador e evitar acidentes já que, segundo literatura fornecida pelo fabricante, o Mg(OEt)_2 em contato direto com a atmosfera e com uma pequena elevação da temperatura ambiente, em torno de 40°C , pode pegar fogo.

Para a utilização e pesagem da massa do iniciador a ser utilizada durante as reações, o frasco Schlenk com o iniciador era conectado a uma saída de nitrogênio, a fim de evitar o contato direto do iniciador com o ambiente, e sua dosagem/transferência era feita com o auxílio de uma espátula para dentro do sistema reacional na proporção monômero/iniciador previamente calculada.

Toda a manipulação do monômero D-lactídeo foi feita em atmosfera inerte com o auxílio de glove-bag, seguindo metodologia similar à empregada para o iniciador, descrita acima.

4.2.2. Síntese do polilactídeo

O D-lactídeo (DLA) foi polimerizado em massa em frascos do tipo Schlenk com capacidade de 30 mL e /ou em balão Schlenk de três bocas com a capacidade de 300 mL.

A primeira etapa para a síntese do PDLA com compostos de magnésio, foi o preparo de toda a vidraria utilizada durante as reações. A vidraria foi lavada normalmente e depois colocada em potassa alcoólica 5% por 24 horas, após a sua retirada ela foi lavada, rinsada com solução de HCl 10% e colocada em estufa aquecida (120°C) por tempo suficiente para garantir sua completa secagem.

Monômero e iniciador foram então transferidos para os frascos de polimerização, sob atmosfera inerte em *glove-bag*, ajustando-se as quantidades de forma a obter a razão molar monômero/iniciador (DLA/Mg) desejada.

Antes de iniciar o aquecimento para início da reação foi feita uma secagem aplicando-se vácuo, a fim de remover traços de umidade eventualmente presentes no sistema. O sistema reacional foi então colocado em banho de aquecimento na

temperatura desejada. Após o término do tempo de reação, o sistema foi colocado em banho de gelo, para cessar a reação. O polímero obtido foi então solubilizado em clorofórmio e depois precipitado em etanol para purificação do polímero obtido e eliminação de possíveis produtos residuais (lactídeo, fragmentos de iniciador, etc) que poderiam causar a degradação do polímero quando estocado para análises e caracterizações posteriores.

4.2.3. Preparação de estereocomplexo

Para a preparação do estereocomplexo foram escolhidos alguns dos PLAs produzidos, com base nas suas propriedades térmicas. Utilizou-se 2 PDLAs que apresentavam T_m distintas, um mais alto ($T_m = 164^\circ\text{C}$) e outro mais baixo ($T_m = 146^\circ\text{C}$). Após escolhidos, foi feita a mistura física do PDLA e do PLLA na forma de pó como obtido após a polimerização. Em seguida, a mistura sólida foi colocada em uma placa de Petri e em seguida fundida a uma temperatura de 160°C por 10 minutos e depois foi deixada em estufa aquecida (120°C) por 3 horas, para promover o recozimento (*annealing*) do material, conseqüentemente aumentando a cristalinidade do produto obtido.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos polímeros obtidos foi realizada empregando-se as seguintes técnicas instrumentais: calorimetria de varredura diferencial (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de Carbono-13 (^{13}C -NMR). Uma análise de TGA foi realizada para avaliação da estabilidade térmica do iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$

A metodologia empregada na realização de cada uma dessas técnicas é relatada a seguir.

4.3.1. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Esta técnica foi empregada para a obtenção das temperaturas de cristalização (T_{cc} e T_{ch}), grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) dos polímeros obtidos.

A análise DSC foi feita em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC-7. As amostras, cerca de 10 mg, foram aquecidas da temperatura ambiente a temperatura de 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantido nessa temperatura por 2 minutos, para eliminar a história térmica. Em seguida, foi resfriado até 25°C rapidamente (~50°C/min) visando obtenção de têmpera (*quenching*). Um segundo aquecimento foi realizado até 200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e posteriormente um segundo resfriamento foi realizado até 25°C, também a 10°C/min. Após este resfriamento, um terceiro aquecimento foi realizado, na taxa de 10°C/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) foram medidas considerando as curvas do segundo e terceiro aquecimento, respectivamente. As temperaturas de cristalização no aquecimento (T_{ch}) e no resfriamento (T_{cc}) foram determinadas do 3º aquecimento e do resfriamento a 10°C/min, respectivamente.

Através da entalpia de fusão (ΔH_m) fornecida a partir da T_m observada no 3º aquecimento, foi possível determinar o grau de cristalinidade das amostras de acordo com a Equação 1 abaixo.

$$X_c = \Delta H_m - \Delta H_c / \Delta H_m^{100} \times 100 \quad \text{Eq.(1) [38]}$$

Onde:

X_c : grau de cristalinidade (%);

ΔH_c : calor de cristalização no aquecimento da amostra (J/g);

ΔH_m : calor de fusão da amostra (J/g);

ΔH_m^{100} : calor de fusão do polilactídeo 100% cristalino (J/g).

Foi empregado como valor para o calor de fusão do polilactídeo com 100% de cristalinidade 106 J/g, valor que tem sido empregado para o PLLA [38].

4.3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do iniciador etóxido de magnésio foi avaliada por análise termogravimétrica, em equipamento Perkin-Elmer TGA-7, realizada sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL min⁻¹, entre 30°C e 700°C e a uma velocidade de aquecimento de 10°C/minuto. Foram medidas a temperatura de início e final de degradação e a temperatura em que se observa uma degradação mais acentuada do iniciador.

4.3.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (¹³C-NMR)

A técnica de ressonância magnética nuclear de ¹³C, por ser uma técnica mais sensível que a espectrometria de infravermelho foi utilizada para avaliar a estrutura dos polímeros obtidos em diferentes temperaturas. O espectro de ¹³C de cada amostra foi obtido em espectrômetro Varian, modelo Mercury 300 com frequência de 75,4 MHz, utilizando solução do produto de reação a 5% em CHCl₃ em tubos de 10 mm. Os deslocamentos químicos foram avaliados quantitativamente. Os dados foram tratados utilizando o programa de computador *MestRec*®.

4.3.4. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi usada para a determinação do peso molecular numérico médio (M_n), do peso molecular ponderal média (M_w) e da polidispersão (M_w/M_n) dos PDLAs obtidos, utilizando as seguintes condições :

- Temperatura: 25°C;
- Vazão: 1,0ml/min;
- Eluente: clorofórmio (CHCl₃);
- Concentração da amostra: 0,2 %;
- Volume de injeção: 200µl;

- Colunas: uma coluna Styragel HT 3 com faixa de peso molecular 500-30.000 e uma coluna Styragel HT6E com faixa de peso molecular 5.000-1.107.000 em série;
- Calibração: padrões de poliestireno monodispersos com massas molares de $2,5 \times 10^2$ a $1,4 \times 10^6$.

4.3.5. Difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD)

As análises de WAXS foram realizadas em um aparelho Rigaku Miniflex pertencente ao IMA/UFRJ. As análises foram feitas à temperatura ambiente. O difratômetro de raios-X empregado trabalhou com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 2° a 50° , com velocidade do goniômetro de $0,05^\circ/\text{min}$. A radiação utilizada foi a de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de WAXS foram tratados matematicamente utilizando o programa Origin 6.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos de polimerização em massa de D-lactídeo com três compostos de magnésio e da caracterização dos poli(D-lactídeo) obtidos.

5.1. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ACETATO DE MAGNÉSIO ($Mg(Ac)_2$)

Inúmeros estudos sobre a polimerização de lactídeos com vários compostos metálicos foram relatados na literatura [39-42]. A maior concentração de trabalhos foi direcionada ao uso de compostos de estanho (por exemplo, octoato de estanho), em solução, conforme descrito na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Em princípio, compostos de magnésio como carboxilatos poderiam atuar como iniciador de polimerização, se for considerado o mecanismo de ativação do metal similar àquele proposto para o octoato de estanho. Para este iniciador de estanho admite-se que as próprias impurezas hidroxiladas presentes no lactídeo (por exemplo, ácido láctico livre) formam as ligações “metal-O” necessárias as subseqüentes inserções de monômero e formação do polilactídeo, com alta conversão e alto peso molecular. Assim, inicialmente investigou-se o uso de um carboxilato de magnésio comercial como iniciador, o $Mg(Ac)_2$.

As polimerizações em massa de D-lactídeo utilizando $Mg(Ac)_2$ como iniciador foram conduzidas na temperatura de 180°C e em tempos de 2 e 3 horas (Tabela 5).

Tabela 5 – Polimerizações em massa de D-lactídeo iniciadas por $Mg(Ac)_2$ ^{a)}

Reação	Tempo (horas)	Razão molar (DLA/Mg)	Conversão (%)
1	2	1.000	0
2	3	1.000	0
3	2	100	0
4	3	100	0

^{a)} Temperatura de reação = 180°C

Nas reações realizadas com o iniciador $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ não foi obtido nenhum polímero como produto no final das reações, nas condições reacionais utilizadas, que são condições normalmente utilizadas para a polimerização em massa deste tipo de monômero.

Krischeldorf e Serra [42] investigaram a polimerização em massa utilizando acetatos de sódio (Na) e bário (Ba) como iniciadores na razão L-lactídeo/Metal = 100 e tempos de 48 horas. Em ambos os casos, rendimentos consideráveis (aproximadamente 85%) foram obtidos em temperatura superiores a 150°C .

Durante as reações realizadas com $\text{Mg}(\text{Ac})_2$, observou-se que o acetato não era solúvel no meio reacional que continha o D-lactídeo fundido. Desta forma, associou-se a ausência de atividade do carboxilato metálico frente à polimerização por abertura de anel à insolubilidade do composto.

É possível também que os tempos reacionais utilizados foram insuficientes para se alcançar algum nível de conversão detectável. Entretanto, neste trabalho buscou-se identificar compostos de magnésio capazes de polimerizar D-lactídeo com razoável rendimento em tempos compatíveis aos observados com octoato de estanho, que é da ordem de 3 horas [11]. Sendo assim, partiu-se para o estudo da polimerização com outros compostos de Mg.

5.2. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ETÓXIDO DE MAGNÉSIO ($\text{Mg}(\text{OEt})_2$)

De acordo com a literatura [38-41], nas reações por abertura de anel existe a necessidade de formação de uma ligação Mg-O para iniciar a reação de inserção e polimerização do lactídeo. A busca na literatura mostrou que nenhum estudo havia ainda sido realizado sobre a polimerização em massa de lactídeos com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$. Um único trabalho sobre a atuação do composto como iniciador diz respeito a polimerização em solução, na qual foi empregado éter dietilenoglicol-metílico como solvente [41]. Sendo assim, a polimerização em massa de D-lactídeo com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ foi investigada.

As reações de polimerização em massa do D-lactídeo com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ foram feitas em diferentes condições reacionais, variando-se a temperatura, razão molar DLA/Mg e o tempo de reação.

5.2.1. Efeito da Temperatura de polimerização

Em diversos trabalhos encontrados na literatura sobre a polimerização de lactídeos por abertura de anel com iniciadores metálicos foi relatada a importância da temperatura reacional na estrutura e propriedades finais do PLA formado. Neste trabalho, experimentos em 3 temperaturas (160, 180 e 200°C) foram realizados visando compreender o efeito da temperatura reacional nas taxas de conversão da reação de polimerização.

A Tabela 6 mostra a evolução da conversão de DLA em PDLA na polimerização em massa com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ por até 3 horas de reação, na razão 5000. Essa razão foi escolhida com base em experimentos prévios. Observa-se que o aumento da temperatura reacional provocou um pequeno aumento nas taxas de conversão da reação, ou seja, o aumento da temperatura tem efeito direto nas taxas de conversão. Entretanto, na temperatura de 200°C pode-se observar que as taxas de conversão não alcançaram o valor máximo de 47%. Entre as 3 temperaturas empregadas, alcançado quando a temperatura de polimerização a 180°C foi a que atingiu maior conversão.

Nos trabalhos encontrados na literatura, constatou-se que temperaturas acima de 180°C são raramente utilizadas na polimerização em massa de lactídeos com compostos metálicos. Tal fato pode estar associado à grande possibilidade de ocorrer degradação parcial do polímero, já que polilactídeos são sensíveis a temperaturas muito elevadas. É relatado que em temperaturas acima de 200°C as taxas de despolimerização do polímero podem ser superiores as taxas de polimerização, ocorrendo um equilíbrio polímero-monômero [11].

Como método qualitativo, as taxas de conversão foram acompanhadas também pelo aumento da viscosidade em cada frasco de polimerização, observando comparativamente a ocorrência ou não de agitação feita por uma barra magnética

dentro do sistema reacional. Claramente foram observadas significativas mudanças na viscosidade e até mesmo na coloração do meio reacional contendo o DLA e o $Mg(OEt)_2$ com a evolução da reação de adição. A variação de cor do sistema de polimerização será discutida a seguir.

Tabela 6 – Influência da temperatura na polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $Mg(OEt)_2$ ^{a)}

Amostra	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	0,5	160	0
2	1,0		18
3	1,5		26
4	2,0		30
5	2,5		32
6	3,0		35
7	0,5	180	23
8	1,0		35
9	1,5		38
10	2,0		41
11	2,5		42
12	3,0		47
13	0,5	200	33
14	1,0		38
15	1,5		40
16	2,0		41
17	2,5		44
18	3,0		44

^{a)} Razão molar (DLA/Mg) = 5.000

Na temperatura de 160°C, não foi observada conversão mensurável em 30 minutos de polimerização, sugerindo baixa velocidade de ativação do sistema. Observou-se ainda que mesmo em 3 horas de reação, a taxa de conversão alcançada não ultrapassou os 35%, indicando que nesta temperatura a velocidade de polimerização

é maior. A conversão mostra uma tendência a valores mais altos para tempos reacionais superiores a 3 horas, não avaliados neste trabalho.

Na temperatura de 180°C, observa-se valor superior a 30% de conversão na primeira hora de reação, mas essa elevada conversão inicial não é acompanhada em tempos superiores a 1 hora. Com 3 horas de reação obteve-se como rendimento final 47%, que ficou abaixo do valor que é obtido com compostos de Sn [11].

Na temperatura de 200°C, na primeira hora de reação, já se observa um elevado grau de conversão, que não manteve a mesma tendência no final de 3 horas de reação. Essa baixa taxa de conversão pode estar associada ao alto nível de competição existente entre despolimerização e polimerização no sistema reacional, devido à elevada temperatura. Witzke e Narayan [11] observaram que altas temperaturas (170-220°C) permitem uma rápida polimerização, com subsequente despolimerização. É relatado que não existe modelo cinético para descrever adequadamente esta taxa de polimerização/despolimerização. A despolimerização é crítica após altas taxas de conversão, onde pelo menos 3-5% de monômero permanecem em equilíbrio no polímero. Este nível de monômero residual torna-se um problema no processamento posterior do polímero e pode causar diminuição das propriedades.

Nas Figuras 16, 17 e 18 apresenta-se o efeito da temperatura de reação sobre o peso molecular final do PDLA obtido na reação de polimerização em massa com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, em diversos tempos de reação. Nas 3 temperaturas estudadas, o peso molecular ponderal médio, M_w , variou de 20.000 a 51.000.

Para a temperatura em 160°C, foram observados os menores valores de peso molecular. O polímero apresenta inicialmente M_w na ordem de 26.000 e praticamente nenhuma variação significativa dos pesos moleculares (M_n e M_w) a medida que o tempo de reação aumentou. Curiosamente, o valor de M_w determinado por GPC para o tempo de 3 horas foi significativamente superior aqueles observados até cerca de 2 horas de reação.

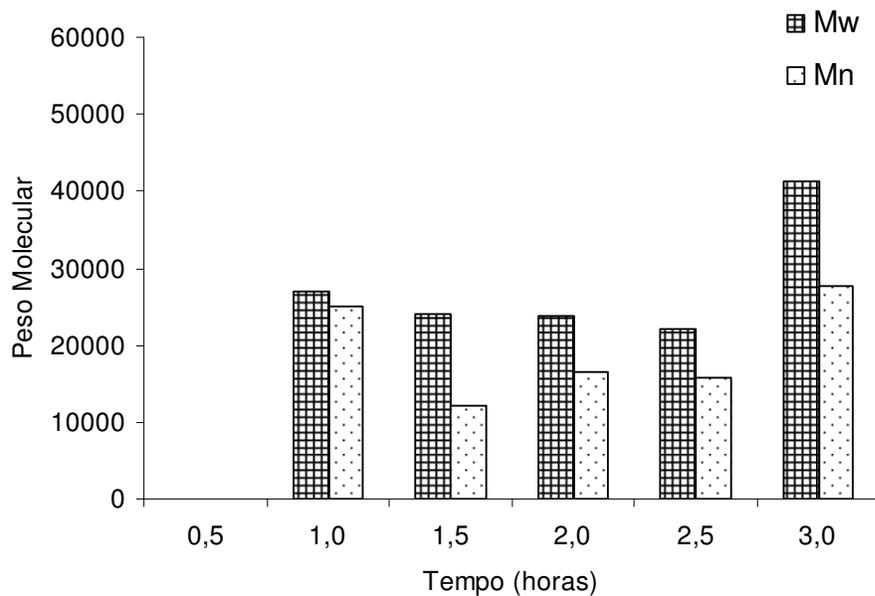


Figura 16 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido a 160°C e razão molar DLA/Mg = 5.000

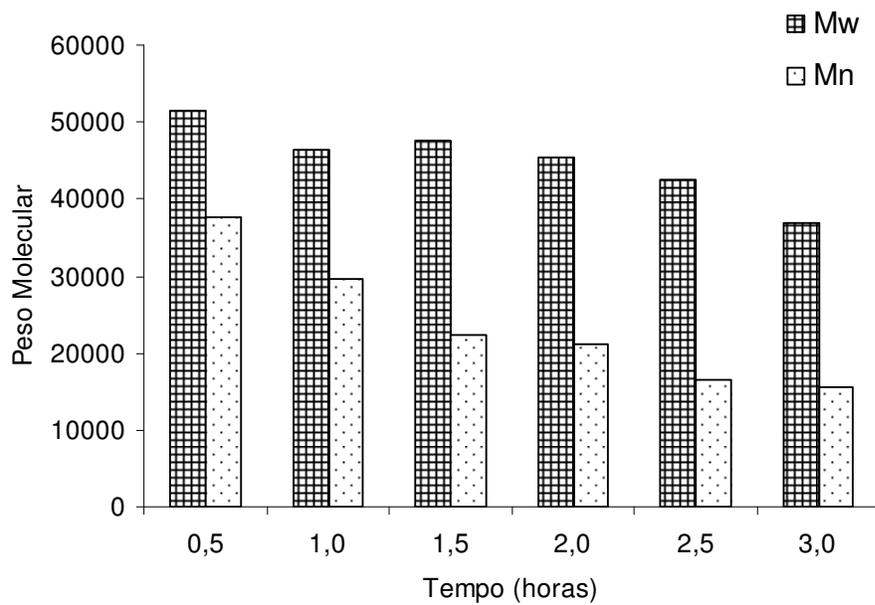


Figura 17 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido a 180°C e razão molar DLA/Mg = 5.000

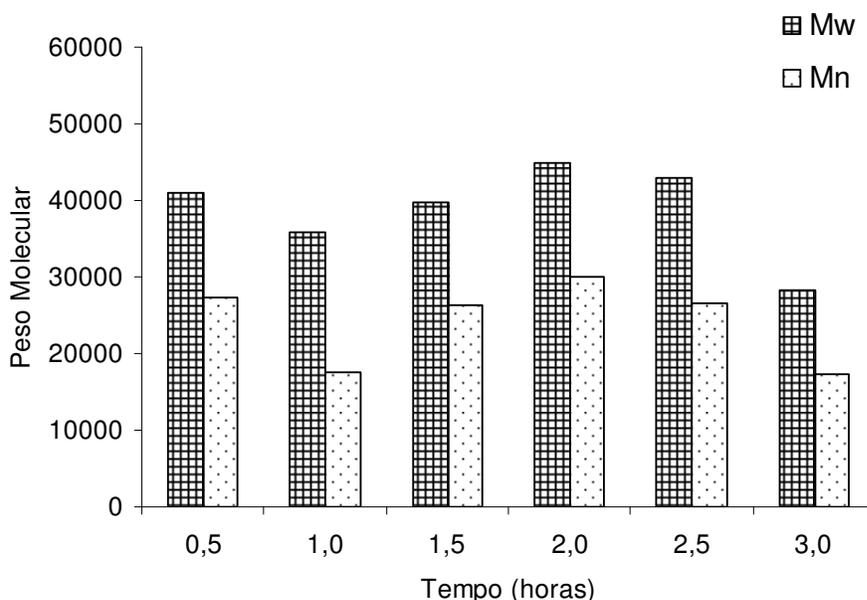


Figura 18 – Evolução do peso molecular do PDLA obtido a 200 °C e razão molar DLA/Mg = 5.000

Quando a reação foi realizada na temperatura de 180 °C, alcançou-se os maiores valores de peso molecular ponderal médio. Nesta temperatura, o maior valor atingido ($M_w = 51.000 \text{ g/mol}$) foi observado já nos primeiros 30 minutos de reação. Entretanto, o máximo valor de M_w diminui com o aumento do tempo de reação, alcançando valores da ordem de 40.000 para o tempo de reação de 3 horas. O comportamento pode também estar associado à competição polimerização/despolimerização, que neste caso parece não ser tão significativa quanto o observado na temperatura de 200 °C.

Quando a temperatura de reação é 200 °C, o polímero apresenta peso molecular crescente até cerca de 2 horas, tendo um marcante decréscimo em 3 horas de reação. Esta queda no valor de M_w a 3 h de reação está provavelmente relacionada a predominância da ocorrência de despolimerização, devido a elevada temperatura.

5.2.2. Efeito da razão molar DLA/Mg

A literatura relata que a razão molar monômero/iniciador é o fator mais importante na determinação da conversão e do peso molecular do polímero formado. Altos pesos moleculares são normalmente conseguidos com altas razões monômero/iniciador. Neste trabalho, um estudo sobre a influência da razão molar DLA/Mg sobre as características dos polímeros obtidos foi realizado. As reações de polimerização do D-lactídeo em massa utilizando $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ como iniciador foram realizadas nas razões DLA/Mg = 100, 1.000, 5.000 e 10.000, na temperatura de 180 °C (Tabela 7).

Foi possível observar claramente a grande influência da razão molar sobre as taxas de conversão do DLA. Para 3 horas de reação, a maior taxa de conversão (74%) foi obtida com razão molar igual a 100. Este fato é atribuído a grande quantidade de ligações Mg-O presentes no meio reacional, que deram início a uma quantidade elevada de reações de iniciação. Para esta razão, pode-se notar que durante a reação a viscosidade do sistema reacional aumentou consideravelmente durante os primeiros 30 minutos de reação. Este aumento de viscosidade poderia constituir-se em fator limitante da conversão do DLA por limitação da difusão do monômero até os sítios de polimerização. Entretanto, foi observado que mesmo com apenas três horas de reação, foi obtida uma alta taxa de conversão.

Durante a reação com razão molar de 10.000 não foi observado grande variação na viscosidade do sistema, que pode ser resultado da baixa taxa de conversão. Em 3 horas de reação foi obtida conversão máxima de 29%. Esses resultados são similares aos observados na literatura com catalisadores de Sn, onde a taxa de polimerização diminui com o aumento da razão monômero/iniciador [11]. Entretanto, o valor está abaixo daqueles obtidos com Sn.

A influência da razão molar DLA/Mg sobre o peso molecular do PDLA obtido é mostrada na Figura 19.

Tabela 7 – Influência da razão molar DLA/Mg na polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por $Mg(OEt)_2$ ^{a)}

Amostra	Tempo (h)	Razão molar DLA/Mg	Conversão (%)
1	0,5	100	65
2	1,0		68
3	1,5		69
4	2,0		72
5	2,5		76
6	3,0		74
7	0,5	1.000	46
8	1,0		53
9	1,5		55
10	2,0		58
11	2,5		64
12	3,0		62
13	0,5	5.000	23
14	1,0		35
15	1,5		38
16	2,0		41
17	2,5		42
18	3,0		47
19	0,5	10.000	7
20	1,0		21
21	1,5		24
22	2,0		26
23	2,5		27
24	3,0		29

^{a)} Temperatura reacional = 180°C

Na razão molar de 100, observam-se os maiores valores de peso molecular, que teve como valor máximo 71.000. Neste caso, os pesos moleculares foram superiores aos observados nas demais razões, resultado que é diferente daquele relatado na literatura [11]. Para octoato de Sn, o aumento das razões LA/Sn resulta em maiores

pesos moleculares para o mesmo tempo de reação. Como discutido anteriormente, para a razão molar DLA/Mg = 100, além do maior peso molecular observado, também foi alcançado a maior conversão (74%). Valores em torno de 38.000 foram observados para os polímeros preparados na razão molar de 10.000.

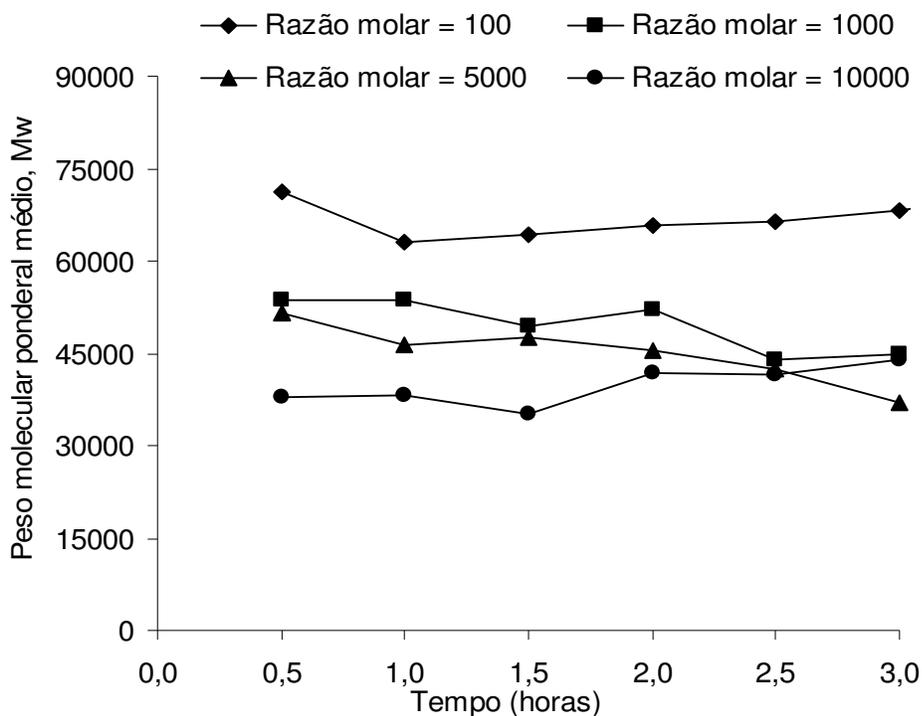


Figura 19 – Efeito da razão molar DLA/Mg sobre o peso molecular com o tempo em reações realizadas a 180°C.

5.2.3. Efeito do tempo de polimerização

No presente trabalho procurou-se entender também como se comportava as taxas de conversão e o peso molecular do polímero obtido pela polimerização com o iniciador $Mg(OEt)_2$ em função do tempo.

A Figura 20 mostra as curvas de conversão *versus* tempo para polimerização de DLA com $Mg(OEt)_2$ em 3 temperaturas (160, 180 e 200°C) na razão molar DLA/Mg = 5.000. Observa-se que a conversão aumenta progressivamente com tempo, porem, em todos os casos não ultrapassa 50%. Quando a reação foi realizada a 160°C, a

curva apresentou um tempo de indução e menores valores de conversão, como esperado.

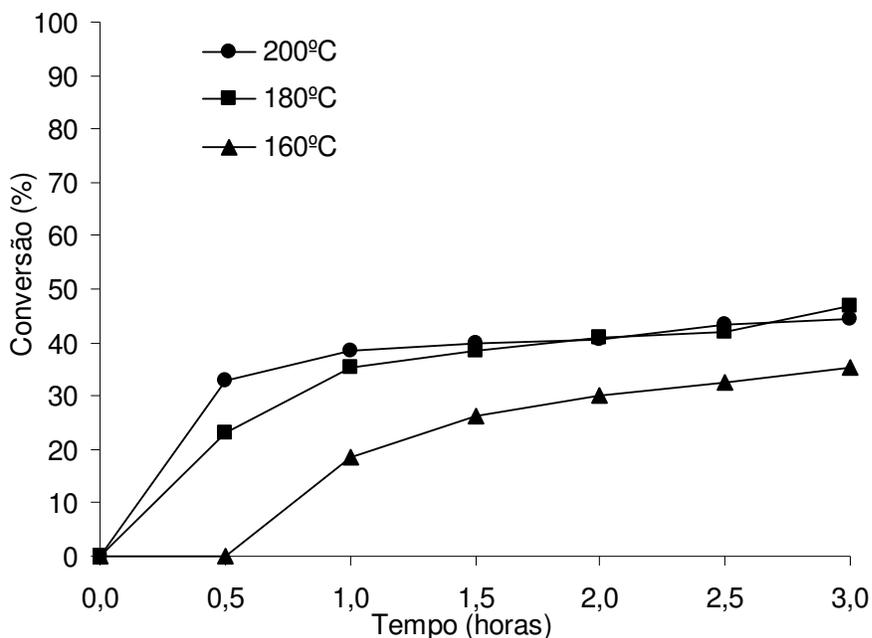


Figura 20 – Curva de conversão *versus* tempo da reação de polimerização iniciada com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ na razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 5.000$

A Figura 21 mostra a curva de conversão *versus* tempo para a polimerização de DLA com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ em 4 razões molares DLA/Mg diferentes (100, 1.000, 5.000 e 10.000), na temperatura de 180°C. Como observado anteriormente no estudo da influência da razão molar sobre as taxas de conversão, a maior taxa de conversão foi obtida com a menor razão molar $\text{DLA}/\text{Mg} = 100$. Nesta condição, observou-se durante a polimerização um grande aumento da viscosidade nos primeiros 30 minutos de polimerização. Como em todas as polimerizações realizadas observou-se que o $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ não tinha completa solubilidade no meio. Assim, a alta viscosidade pode ter dificultado a boa dispersão do iniciador no meio reacional, fator que pode ter limitado a reação.

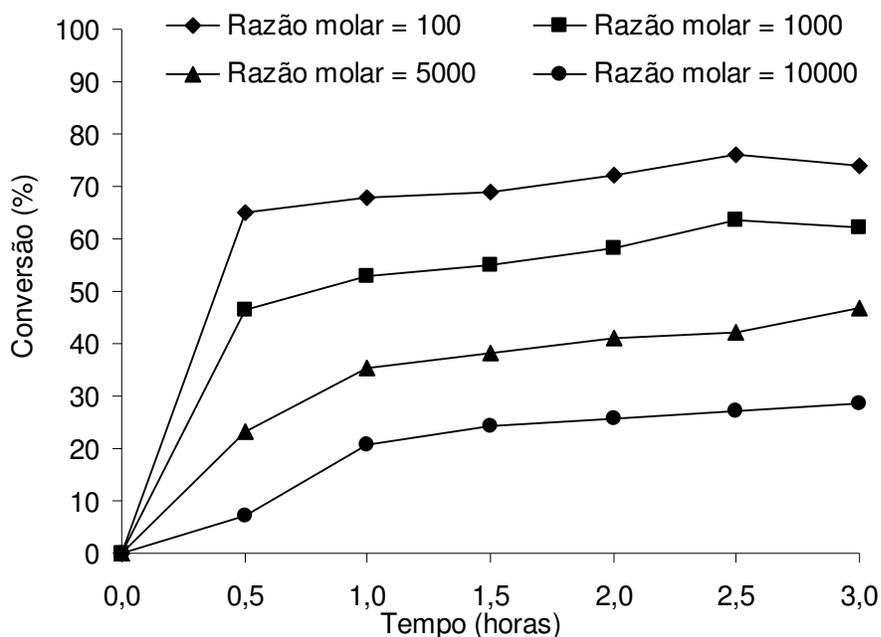


Figura 21 – Efeito da razão molar DLA/Mg sobre o rendimento em função do tempo em reações realizadas a 180°C

5.2.4. Estabilidade Térmica do $Mg(OEt)_2$

Praticamente em todas as reações realizadas foi observado o desenvolvimento de coloração amarelada no meio reacional à medida que a reação se processava. Uma das hipóteses para o aparecimento da cor poderia ser a decomposição do iniciador nas altas temperaturas empregadas nas polimerizações em massa. Buscando tentar entender a razão pela qual ocorria esse desenvolvimento de coloração amarelada no meio reacional durante as reações, realizou-se uma análise termogravimétrica (TGA) do $Mg(OEt)_2$, já que nenhuma informação sobre o assunto foi encontrada na literatura.

A Figura 22 mostra a curva de TG do composto. Observa-se que ocorre uma perda de massa do iniciador (aproximadamente 16%) com máximo em temperatura relativamente baixa (60°C). Como o composto reage com água e foi mantido em atmosfera inerte, a degradação não poderia ser atribuída a perda de água, mas sim à real degradação parcial do composto, que apresenta ainda uma outra perda mássica com máximo em 332°C. Essa segunda decomposição do iniciador ocorre

em temperaturas muito acima das temperaturas de polimerização empregadas. Sugere-se que a primeira decomposição possa estar relacionada com o aparecimento da coloração observada. Assim, parece que a decomposição que se inicia em 50°C pode estar associada à mudança de cor do sistema reacional para amarelo. Pode também estar relacionada à formação de espécies químicas que podem estar interferindo nas taxas de conversão, que alcançaram no máximo 70%, com elevada concentração de iniciador (DLA/Mg = 100).

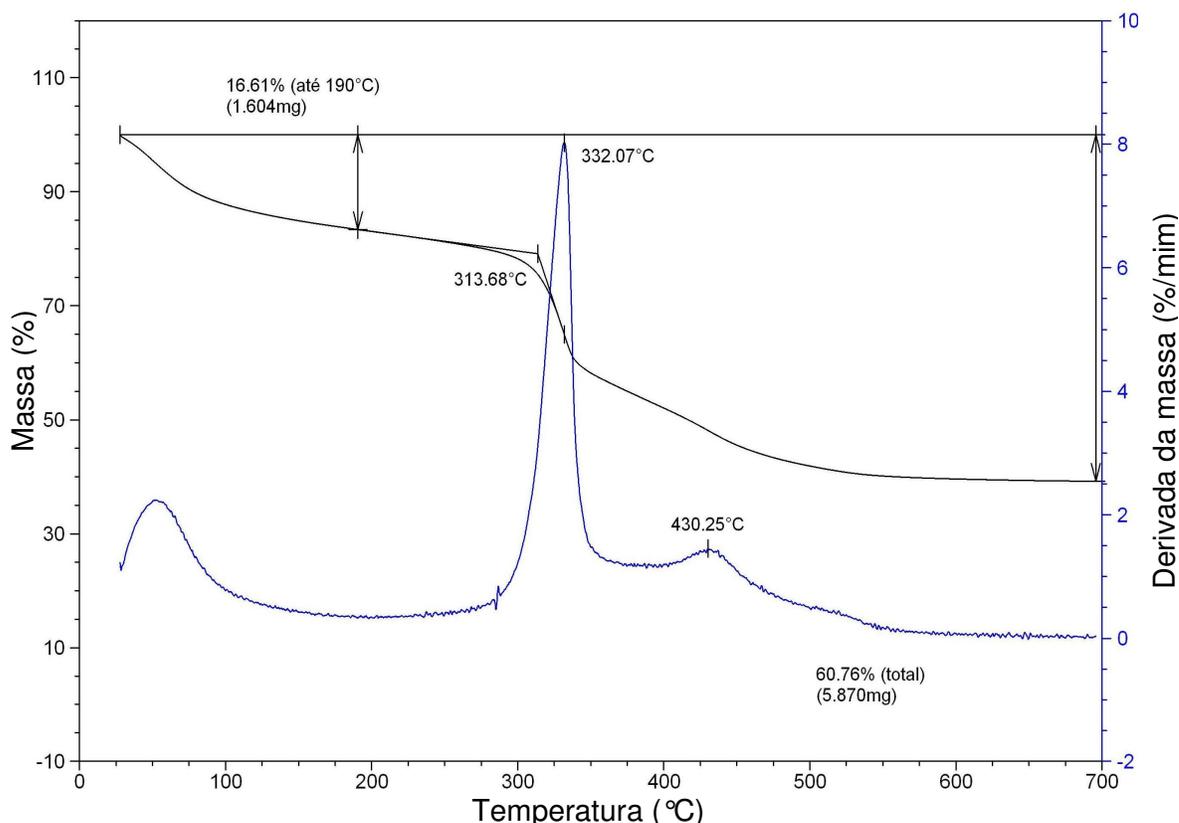


Figura 22 - Curva de TG e DTG do iniciador $Mg(OEt)_2$

5.2.5. Estrutura dos PDLAs

A influência da temperatura de reação sobre a estrutura química do PDLA obtido pela polimerização de DLA iniciada com $Mg(OEt)_2$ foi investigada. A análise da microestrutura dos polímeros obtidos foi realizada por meio de ^{13}C NMR, identificando os deslocamentos químicos de cada carbono, já que diferenças nos

deslocamentos químicos estão relacionados com a configuração dos átomos de carbono quirais das unidades repetitivas.

Umare e colaboradores [61] realizaram polimerizações por abertura de anel de L-lactídeo com catalisadores de titânio em diversas condições reacionais e também investigaram as características dos polímeros obtidos, entre elas a estrutura química por ^{13}C NMR. Observaram que no espectro de ^{13}C NMR, o pico na região de 169,7 ppm deve-se à carbonila. O metino e a metila aparecem em 69,4 ppm e 17,3 ppm, respectivamente. Eles atribuíram à ausência de quaisquer outros sinais no espectro de ^{13}C NMR ao insignificante efeito de transesterificação ou racemização.

Nas Figuras 23, 24 e 25 estão os espectros de ^{13}C NMR dos polímeros obtidos nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C, com razão molar DLA/Mg = 5.000 e 2 horas de reação. Em todas as amostras observa-se que além dos picos característicos do PDLA, aparece o sinal referente ao solvente utilizado (clorofórmio deuterado) com elevada intensidade, em torno de 77,0 ppm.

Na Figura 23, que apresenta o espectro do polímero obtido à 160 °C, observa-se de forma clara os picos relacionados à carbonila (C=O), ao metino (-CH-) e à metila (CH₃) da molécula de PDLA em nas regiões de 170,3, 69,2 e 17,0 ppm, respectivamente, além do pico característico do solvente em 77,0 ppm. Nesta temperatura de polimerização, não é observado nenhum outro pico que possa sugerir mudanças na estrutura química do PDLA, como por exemplo derivadas de racemização. Este comportamento era esperado, pois na literatura, temperaturas de polimerização de lactídeo por abertura de anel inferiores ou próximas a 180 °C não produzem efeitos de racemização ou transesterificação [61].

Nas polimerizações de DLA por abertura de anel nas temperaturas de 180 e 200 °C, (Figuras 24 e 25) os PDLAs apresentaram em seus espectros de ^{13}C NMR além de picos relacionados à estrutura química, outros picos de menor intensidade. A ampliação das regiões de -CH- e -CH₃ mostram que esses picos de menor intensidade aparecem em 66,4 e 20,2 ppm, respectivamente. A presença desses picos são evidências da presença de outras estruturas, que poderiam ser devido à inversão de configuração, e indicam menor regularidade estrutural desses polímeros.

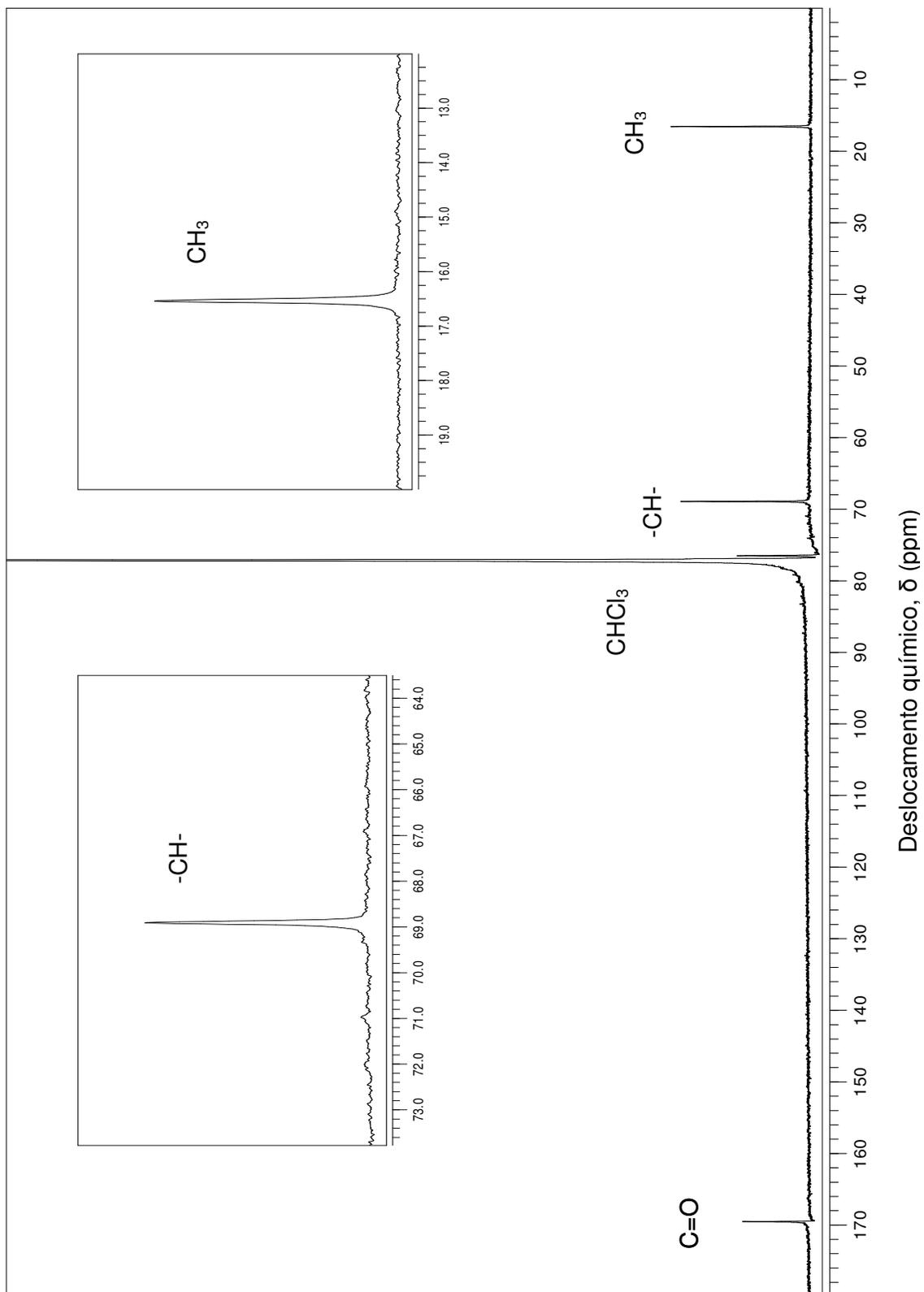


Figura 23 – Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 160°C na razão $\text{DLA}/\text{Mg} = 5000$, 2h de reação.

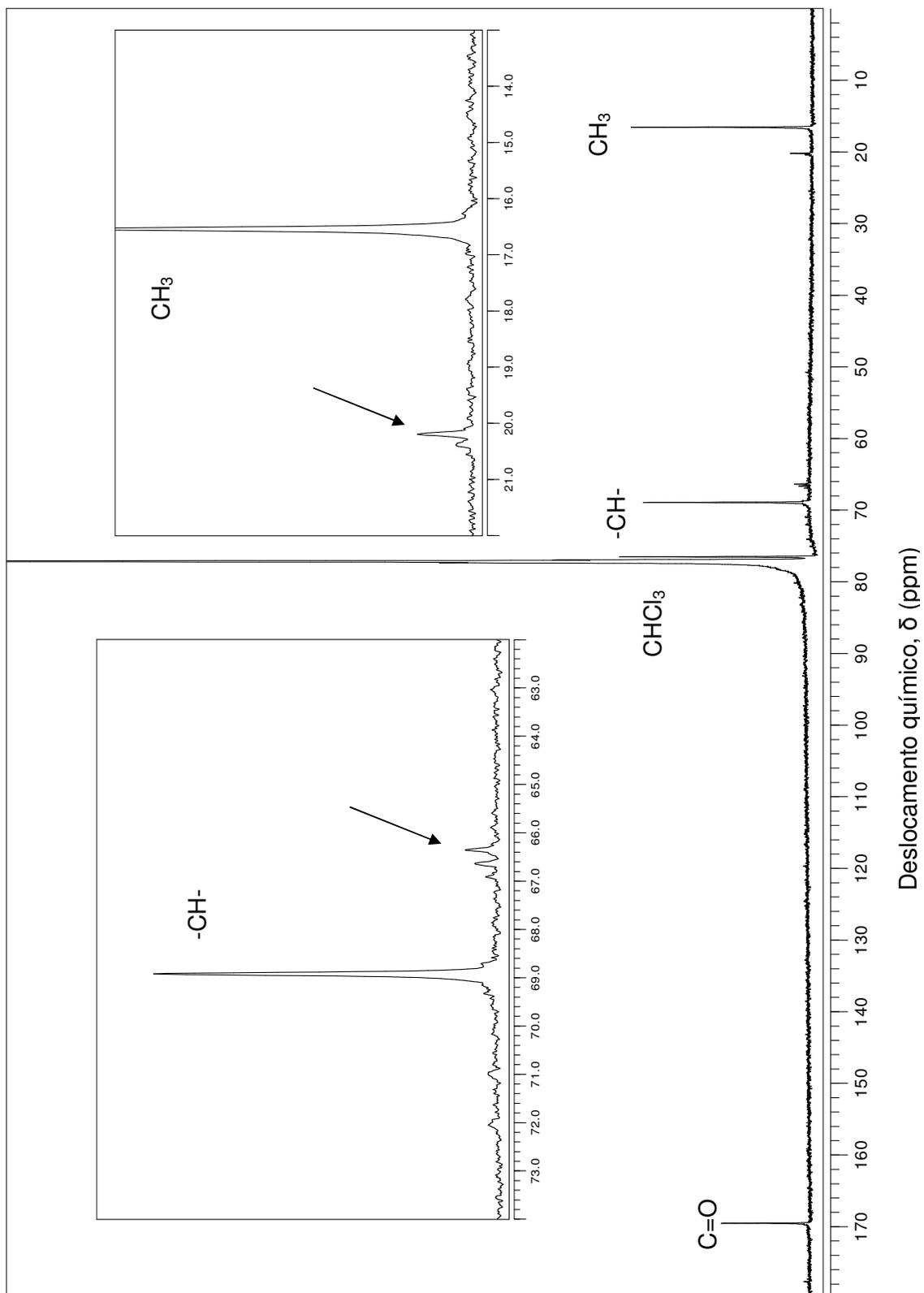


Figura 24 – Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 180°C na razão $\text{DLA}/\text{Mg} = 5000$, 2h de reação.

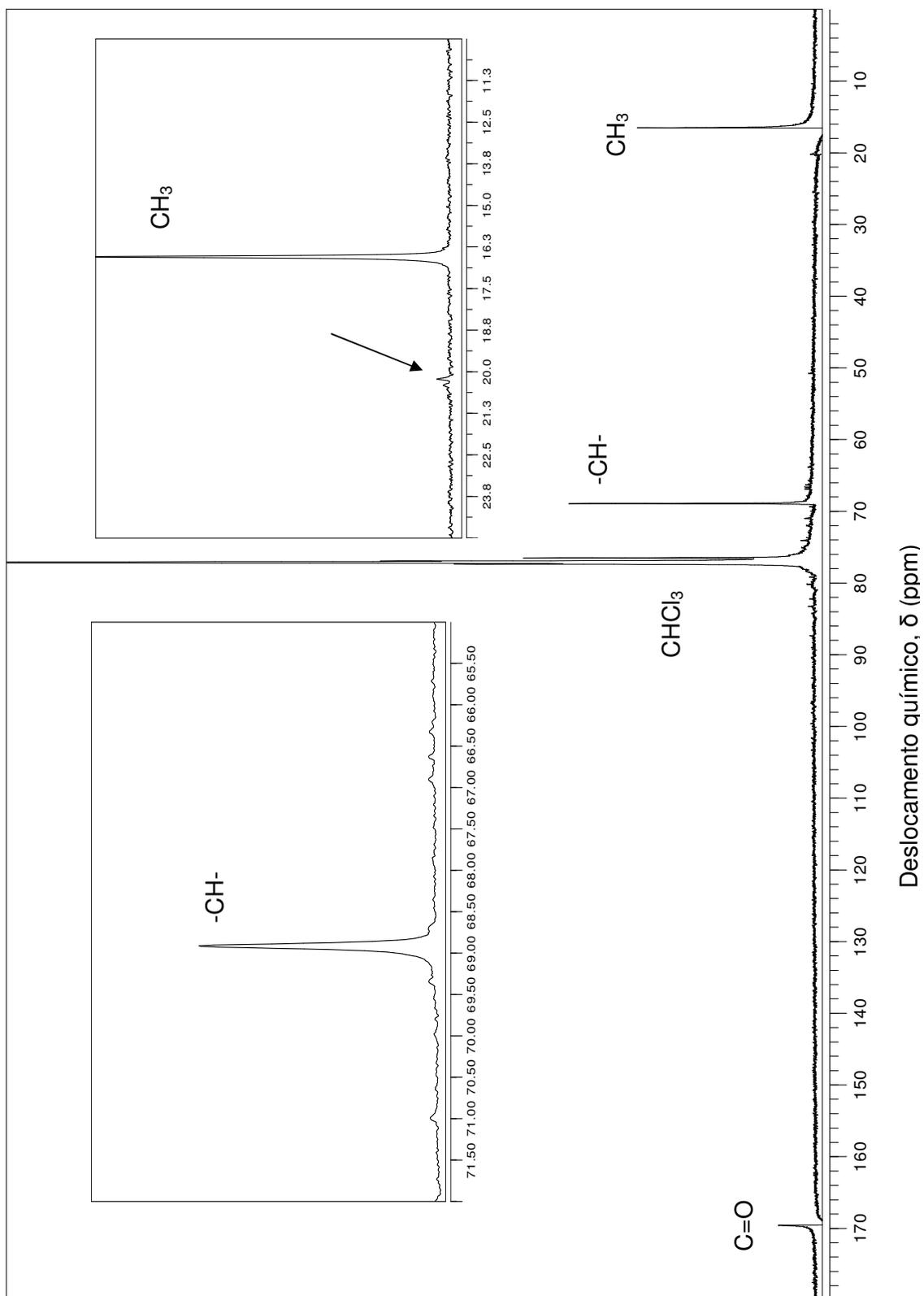


Figura 25 – Espectro de ^{13}C NMR do PDLA obtido com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 200°C na razão $\text{DLA}/\text{Mg} = 5000$, 2h de reação.

5.2.6. Propriedades térmicas dos PDLAs

A Investigação das propriedades térmicas dos PDLAs obtidos por polimerização por abertura de anel do DLA com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ foram avaliadas. Modificações foram feitas durante as polimerizações como temperatura, razão molar e tempo.

Nas Figuras 26-29 mostram as curvas de DSC dos PDLAs obtidos com a polimerização por abertura de anel com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$. Na figura é mostrada a influência da variação da razão molar sobre as propriedades térmicas dos PDLAs obtidos. As razões molares DLA/Mg utilizadas foram 100, 1.000, 5.000 e 10.000, com 2 horas de reação e temperatura reacional de 180°C. As mudanças nas transições térmicas dos PDLAs foram verificadas analisando a terceira curva de aquecimento. A Tabela 8 resume os dados temperatura de cristalização (T_{cc} e T_{ch}) quando foram possíveis, temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) dos PDLAs.

Os valores de transição vítrea (T_g) obtidos sofreram uma pequena variação com a variação da razão molar DLA/Mg empregada na polimerização. O maior valor encontrado, 58°C, foi observado para razão molar DLA/Mg = 10.000, já para razão molar DLA/Mg = 100 o valor observado foi de 52°C. O valor de 55°C é encontrado em diversos trabalhos, mas pequenas variações podem ser observadas. Schwach e colaboradores [57,58] observaram que variações nos valores de T_g podem ocorrer em virtude da plastificação do polímero pelo monômero residual ou pela elevada polidispersão que é próxima a 2. A variação na T_g pode chegar em 10°C.

Tabela 8 – Influência da razão molar nas propriedades térmicas dos PDLAs obtidos com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$

Razão molar DLA/Mg	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{ch} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
100	52	107	---	160	49
1.000	54	---	104	160	10
5.000	57	95	103	162	25
10.000	58	97	106	164	25

^{a)} Condições reacionais: temperatura= 180°C; tempo de reação= 2 h.

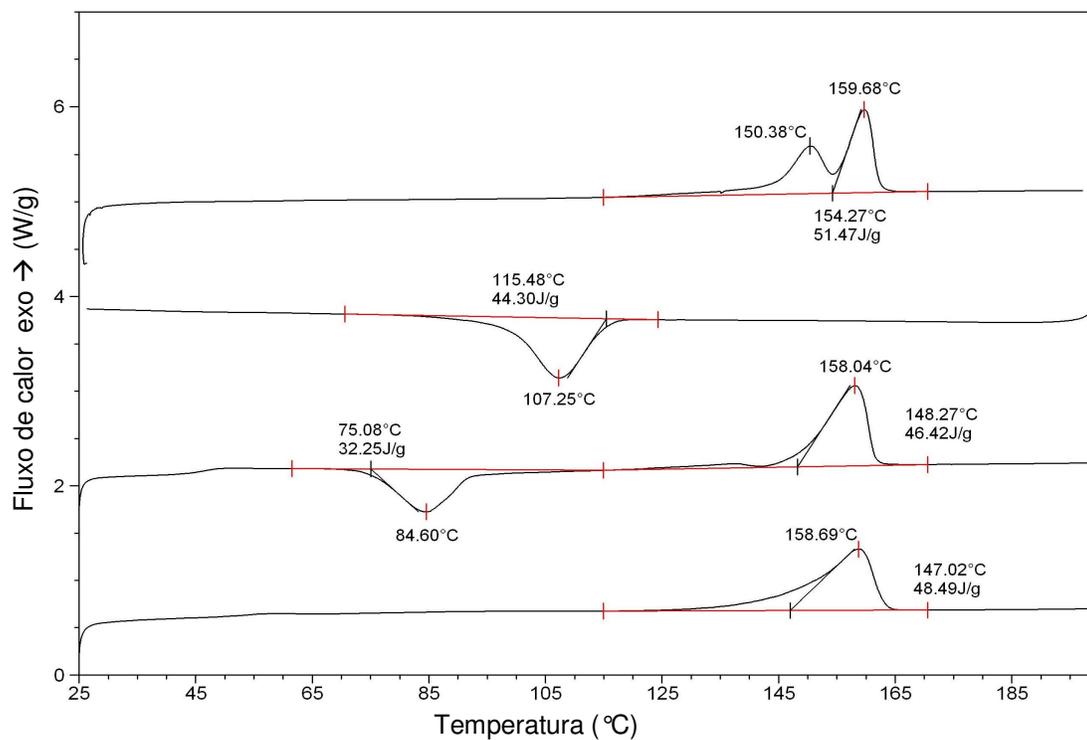


Figura 26 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar DLA/Mg = 100

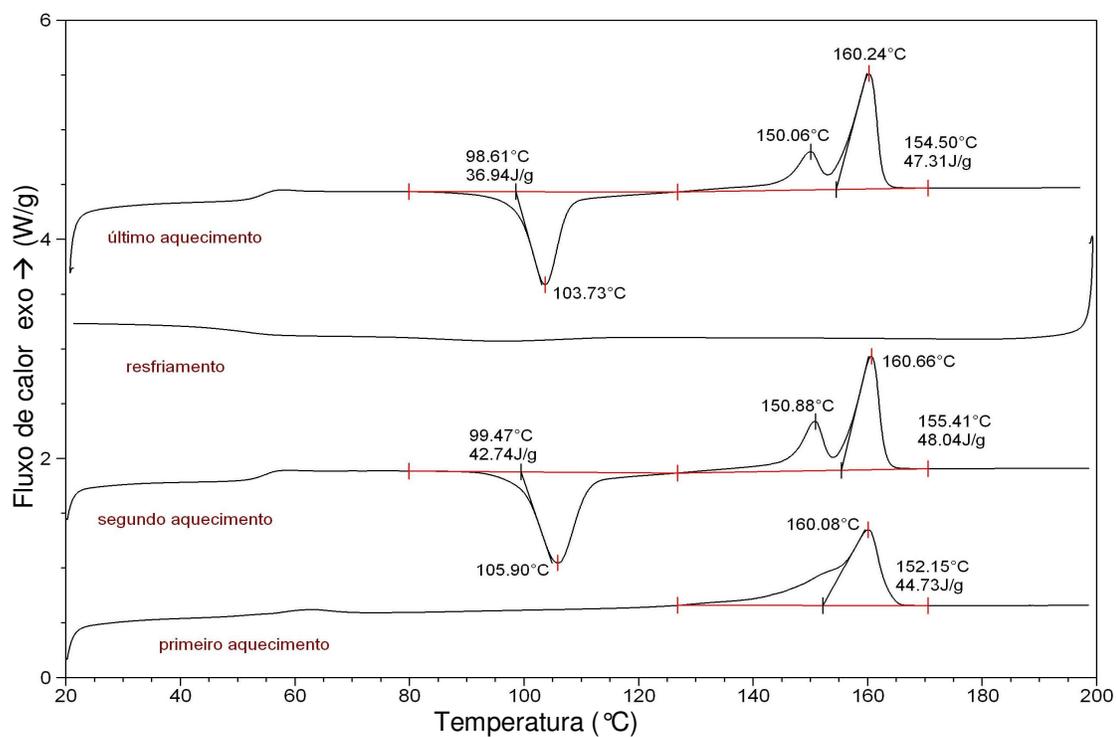


Figura 27 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar DLA/Mg = 1.000

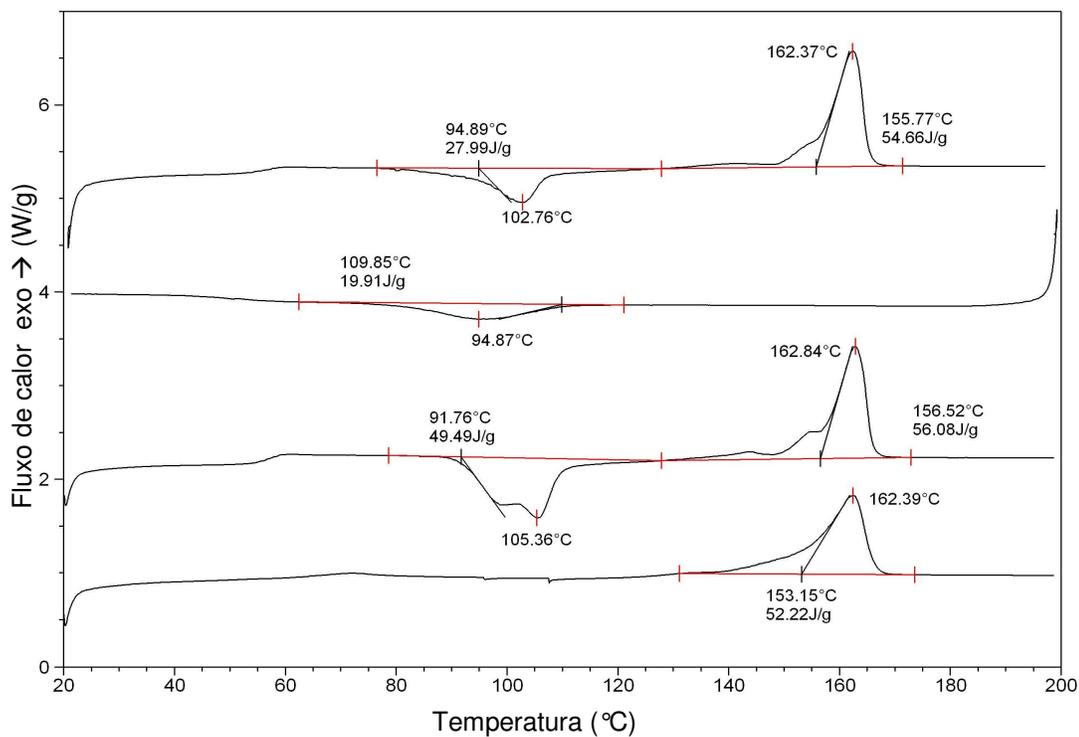


Figura 28 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar DLA/Mg = 5.000

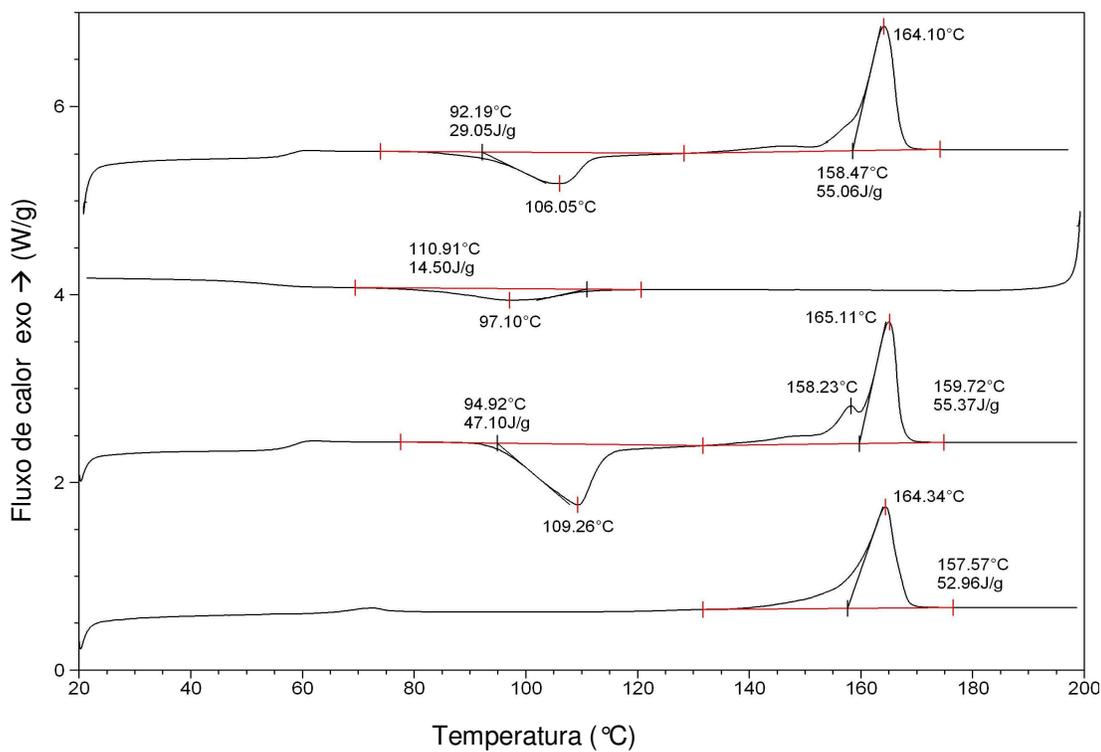


Figura 29 – Curvas de DSC do PDLA obtido com razão molar DLA/Mg = 10.000

As Figuras 30-32 apresentam as curvas de DSC dos PDLAs obtidos pela polimerização por abertura de anel com iniciador $Mg(OEt)_2$ a 160, 180 e 200 °C, 2 horas de reação e razão molar DLA/Mg = 5.000. A partir das figuras é possível obter informações sobre a influência da variação da temperatura reacional sobre as propriedades térmicas dos PDLAs. As mudanças nas transições térmicas dos PDLAs foram verificadas analisando a terceira curva de aquecimento. A Tabela 9 resume os dados das temperaturas de cristalização (T_{cc} e T_{ch}), da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de fusão (T_m) dos PDLAs.

Tabela 9 – Influência da temperatura reacional nas propriedades térmicas dos PDLAs obtidos com $Mg(OEt)_2$

Temperatura (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{ch} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
160	52	105	93	164	54
180	57	95	103	162	25
200	56	105	--	162	6

a) Condições reacionais: razão molar= 5000 e tempo de reação= 2 h

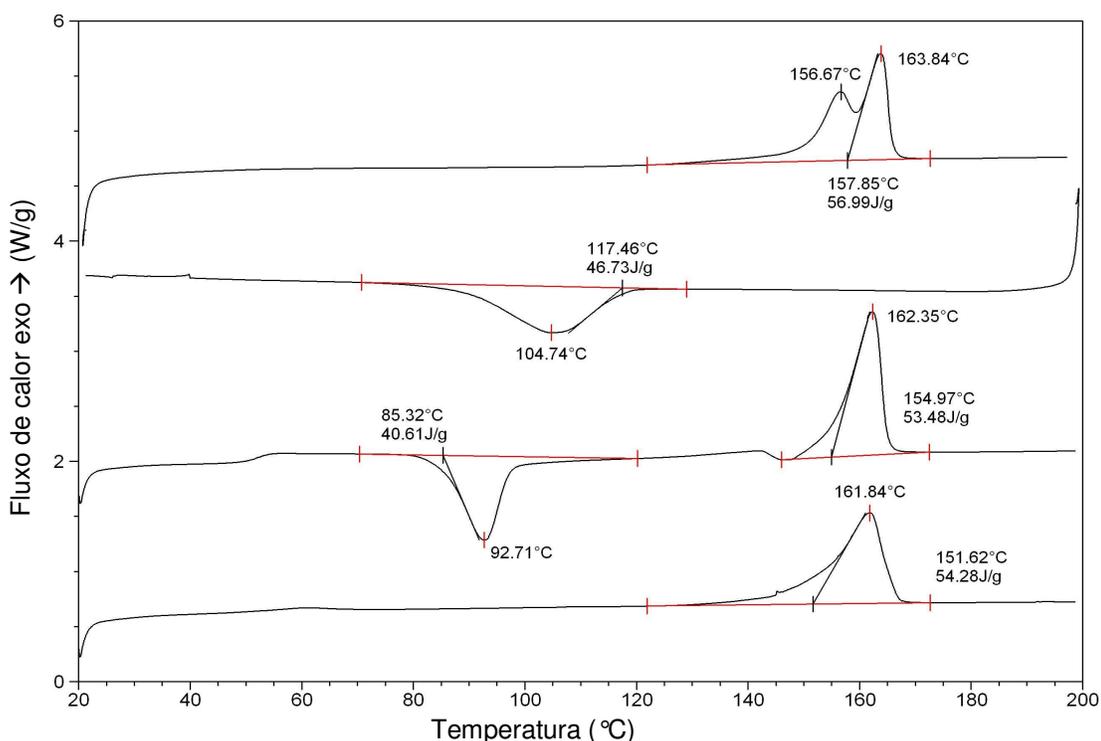


Figura 30 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 160 °C

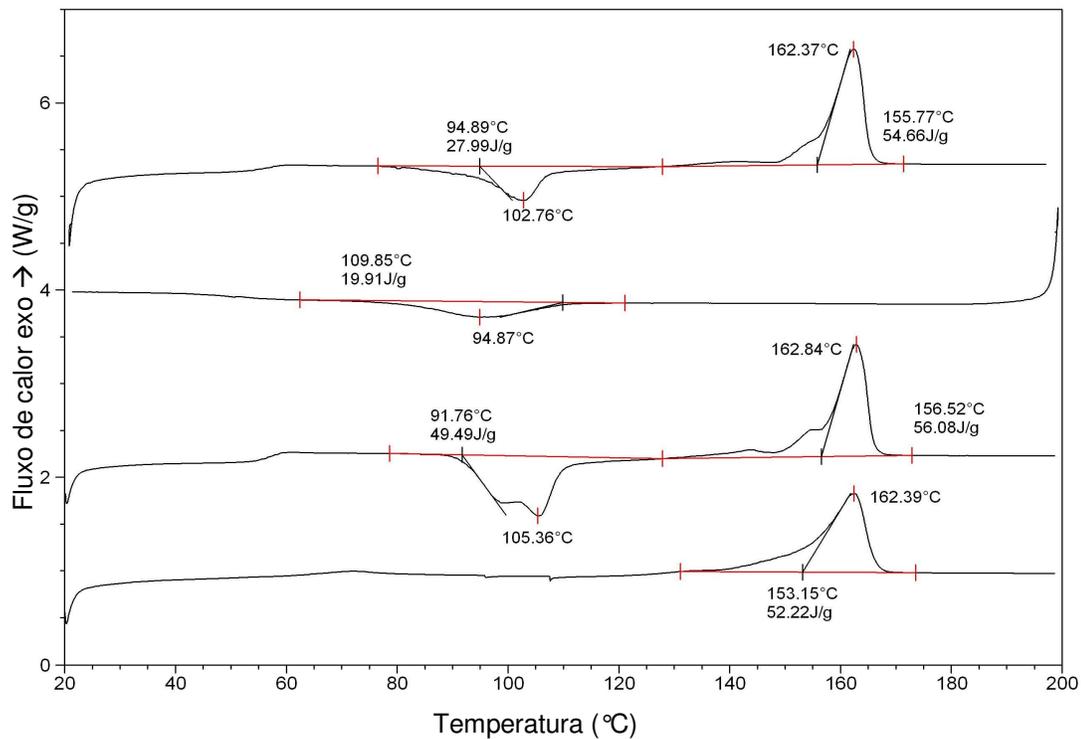


Figura 31 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 180°C

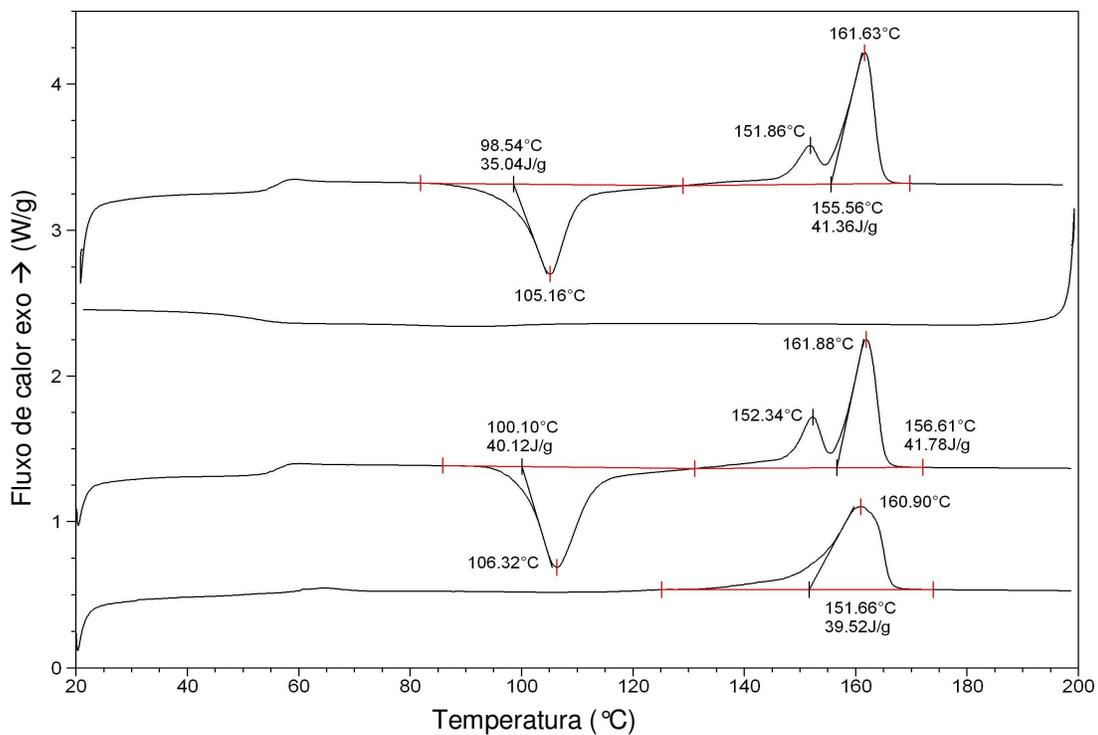


Figura 32 – Curvas de DSC do PDLA obtido com temperatura reacional de 200°C

As Figuras 33 e 34 mostram que tanto a T_m quanto a T_g não apresentam variações significativas com o tempo de polimerização.

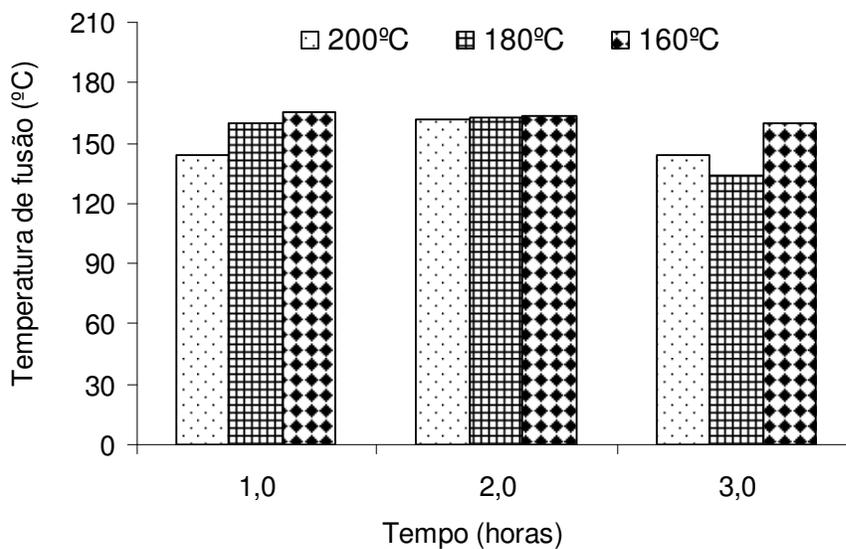


Figura 33 – Efeito do tempo de polimerização sobre a temperatura de fusão (T_m) de PDLAs obtidos em diferentes temperatura e razão molar $DLA/Mg(OEt)_2 = 5000$

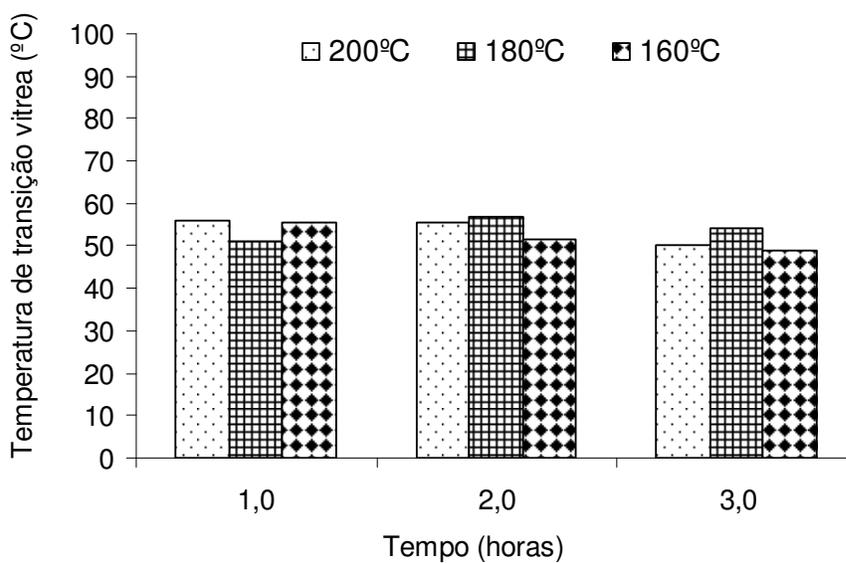


Figura 34 – Efeito do tempo de polimerização sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) de PDLAs obtidos em diferentes temperatura e razão molar $DLA/Mg(OEt)_2 = 5000$

Nenhuma tendência e variação significativa nas propriedades térmicas dos polímeros foi observada. A única amostra que não apresentou cristalização no aquecimento foi aquela obtida a 200°C. O comportamento é um indicativo de baixa capacidade de cristalização, que pode ser atribuída a menor regularidade da cadeia no polímero obtido nesta temperatura.

5.3. POLIMERIZAÇÃO DE D-LACTÍDEO COM ESTEARATO DE MAGNÉSIO (Mg(Est)₂)

Considerando que as reações de polimerização com Mg(OEt)₂ apresentam rendimentos que não ultrapassaram 70% em nenhuma das condições estudadas neste trabalho e que essa limitação foi atribuída à baixa solubilidade do alcóxido metálico no DLA, foi investigada a eficiência como iniciador de um composto de magnésio solúvel no monômero, o estearato de magnésio.

As reações de polimerização do DLA em massa com o iniciador Mg(Est)₂ foram também conduzidas a 180°C e em tempos de 2 e 3 horas, conforme Tabela 10.

Os resultados das reações realizadas com Mg(Est)₂ mostraram a boa atividade do composto como iniciador na polimerização em massa por abertura de anel do DLA. Segundo trabalho de Krischeldorf e Serra [42], o estearato de magnésio apresenta considerável atividade na polimerização em massa do L-lactídeo na razão molar L-lactídeo/Magnésio = 100 e com tempo de 48 horas de reação.

Tabela 10 – Reação de polimerização em massa de D-lactídeo iniciadas por Mg(Est)₂^{a)}

Reação	Tempo (horas)	Razão molar (DLA/Mg)	Conversão (%)
1	2	100	54
2	3	100	72

^{a)} temperatura de reação = 180°C

Neste trabalho, demonstra-se que mesmo em baixos tempos de reação (exemplo, 3 horas), altas conversões são alcançadas. No trabalho de Krischeldorf [42], é mencionado que o produto final da reação foi um líquido viscoso amarelado. No presente trabalho, em ambas as condições reacionais empregadas foram obtidos produtos sólidos de coloração amarelo escuro, sugerindo que os polímeros apresentam alto peso molecular.

A Figura 35 apresenta resultados de peso molecular dos PDLAs obtidos em 2 e 3 horas de polimerização. A figura mostra que pesos moleculares de até 70.000 são obtidos em 2 horas de reação e que com 3 horas há uma queda do peso molecular.

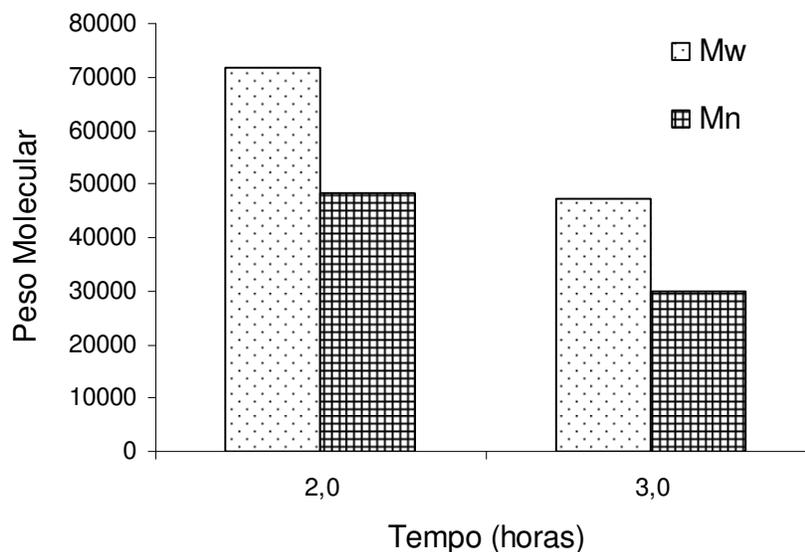


Figura 35 – Valores obtidos de peso molecular

Após a purificação por solubilização em clorofórmio e precipitação em etanol, foi obtido um produto de coloração bege claro. O resultado sugere que o produto obtido por Krischeldorf e Serra, apesar da alta conversão, não apresentaria alto peso molecular, pois longos tempos de reação em temperaturas superiores a 150°C poderiam ter causado competição entre a degradação/polimerização, que limita o aumento do peso molecular, além de racemização.

Os valores para a temperatura de fusão e de transição vítrea dos PDLAs obtidos pela polimerização com $\text{Mg}(\text{Est})_2$ são apresentados na Figura 36. Os PDLAs obtidos apresentaram mesma T_g que aqueles obtidos com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$. Entretanto, os valores de T_m foram menores, indicando alto grau de racemização e estrutura menos regular do que aquela encontrada para os PDLAs obtidos com o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$.

Durante as polimerizações, o sistema apresentou uma coloração amarelada na primeira hora de reação, assumindo depois uma coloração marrom. Várias hipóteses podem ser consideradas para explicar a redução de peso molecular e T_m dos polímeros obtidos com $\text{Mg}(\text{Est})_2$, como degradação do polímero e racemização.

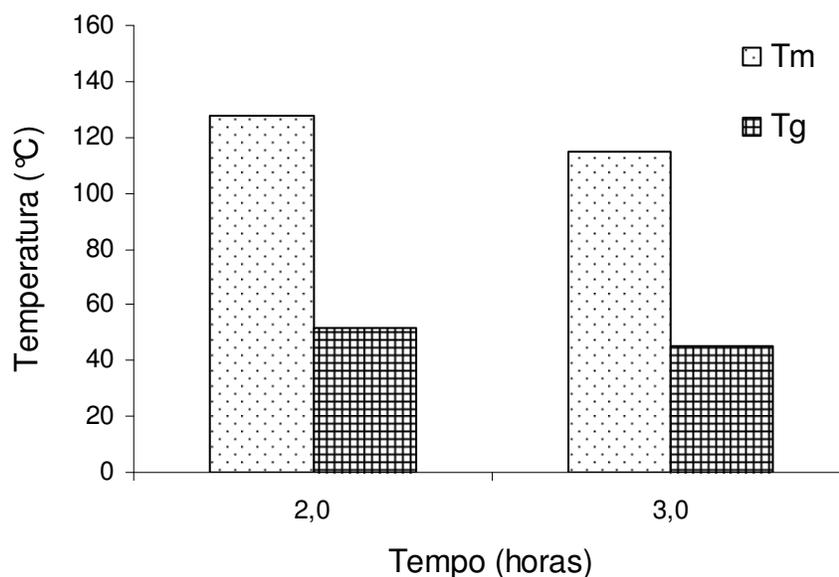


Figura 36 – Influência do tempo de reação nas temperaturas de fusão e de transição vítrea de PDLAs obtidos com $\text{Mg}(\text{Est})_2$

5.4. FORMAÇÃO DE ESTEREOCOMPLEXOS

Apesar das várias vantagens apresentadas pelos PLAs, algumas propriedades como estabilidade térmica não possuem elevados valores, restringindo assim sua utilização em algumas aplicações. Em inúmeros trabalhos encontrados na literatura [18,17,50] se observou que preparação de estereocomplexos pode melhorar essa propriedade e contribuir para a obtenção de polímeros mais cristalinos.

Assim, neste trabalho foi investigada também a preparação de estereocomplexos com PDLAs obtidos com iniciador de Mg. Os estereocomplexos foram preparados pela mistura física dos pós obtidos por precipitação dos polímeros após a reação utilizando PLLA polimerizado com iniciador de Sn e dois PDLAs com T_m 's diferentes, preparados com $Mg(OEt)_2$ em diferentes condições reacionais. Após a mistura física dos polímeros, tentou-se obter os estereocomplexos por fusão das misturas. Foi utilizado um PLLA obtido com octoato de estanho que possuía $T_m = 163^\circ C$ e dois PDLAs com $T_m = 165^\circ C$ (PDLA 1) e $144^\circ C$ (PDLA 2).

A difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD) foi utilizada para avaliar as modificações na estrutura cristalina e verificar se houve a formação de estereocomplexo. As curvas de WAXD dos homopolímeros e das misturas PLLA/PDLA são apresentadas nas Figuras 37-40.

As Figuras 37 e 38 mostram as curvas de WAXD dos dois polímeros formadores da mistura. Ambos os PLAs são materiais cristalinos que apresentam o mesmo padrão de difração e reflexões em $2\theta = 15-16^\circ$ e $18,5^\circ$, que são características de homopolímeros de PLA.

As Figuras 39 e 40 apresentam as curvas das misturas dos dois PLLA com os dois PDLAs, PDLA 1 e PDLA 2, respectivamente. Observa-se que em ambos os casos, os padrões de WAXD são similares entre si e exatamente iguais aos dos polímeros individualmente. Não foram observadas novas reflexões na região de $2\theta = 12^\circ$, 21° e 24° indicativas da formação de estereocomplexos [51, 52].

A literatura menciona que, quando fundida e resfriada, a mistura PLLA/PDLA= 1/1 forma estereocomplexo. Entretanto, neste trabalho as misturas de PLLA com PDLAs obtidos com iniciadores de Mg por fusão não produziram este tipo de estrutura cristalina. A razão pela qual não ocorreu a formação de um estereocomplexo não está muito clara, mas pode estar relacionada com as condições em que tentou-se obter o estereocomplexo ou com fatores estruturais.

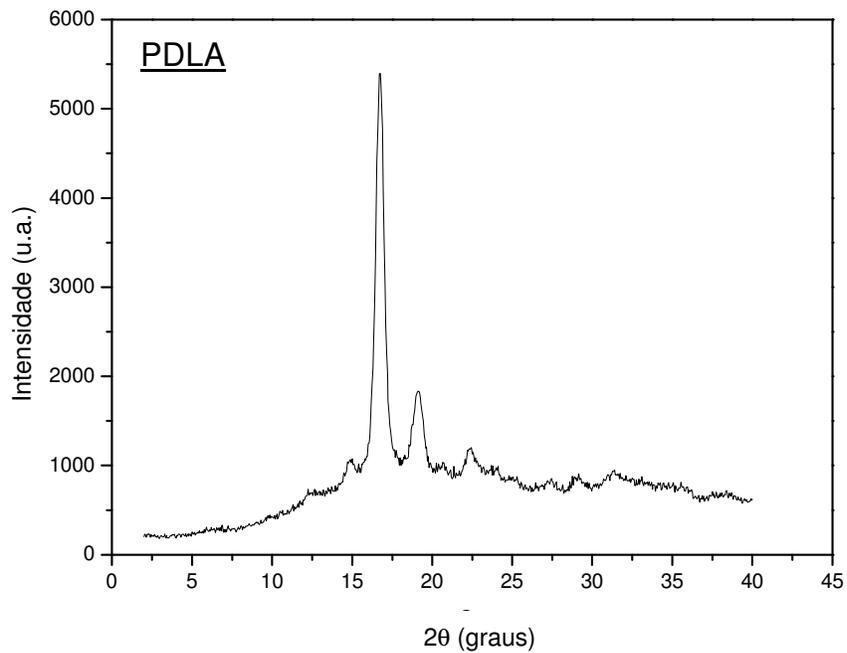
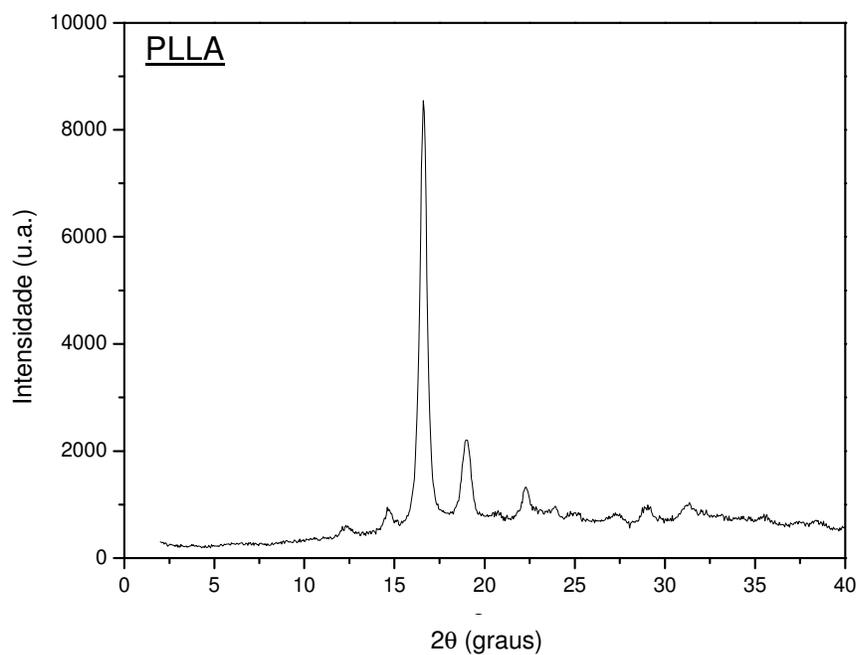


Figura 37 – Curvas de WAXD do PDLA 1

Figura 38 – Curvas de WAXD do PLLA obtido com $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ($T_m = 163^\circ\text{C}$)

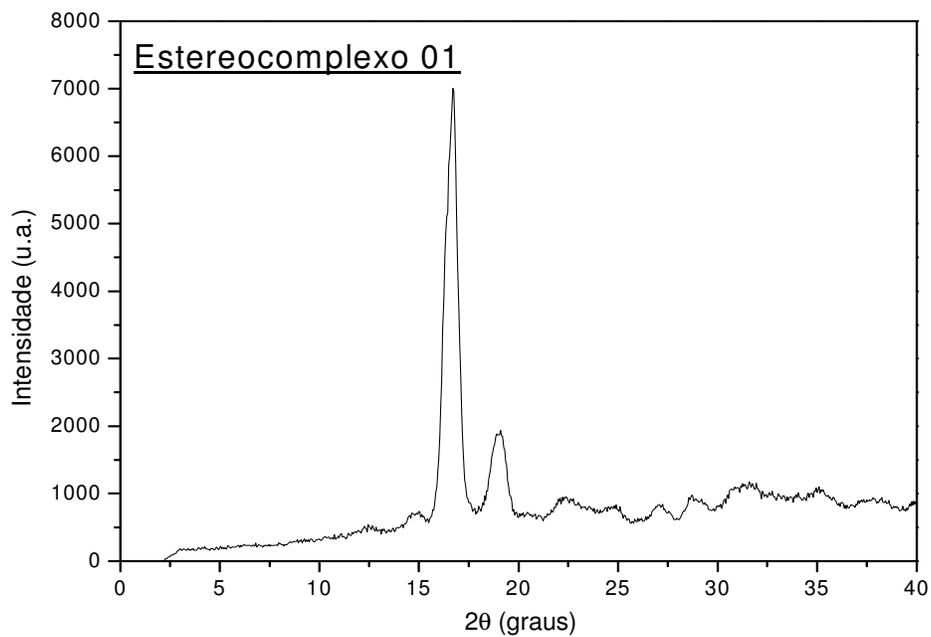


Figura 39 – Curvas de WAXD da mistura PLLA/PDLA 1

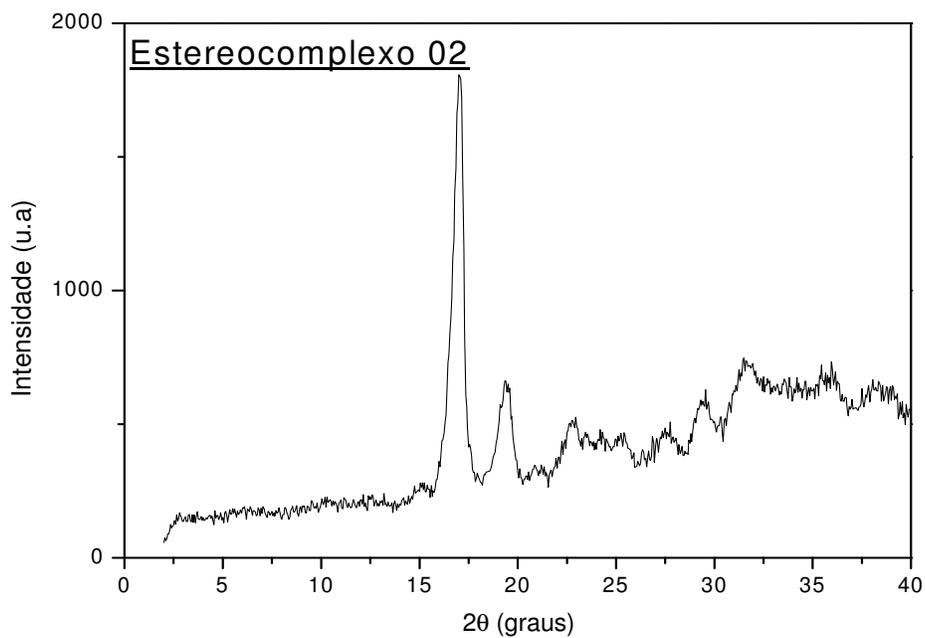


Figura 40 – Curvas de WAXD da mistura PLLA/PDLA 2

As Figuras 41 e 42 mostram as curvas de DSC das misturas de PLLA/PDLA 1 e PLLA/PDLA 2 nas corridas de aquecimento e resfriamento, ambas a 10 °C/min. Nota-se que as temperaturas de transição vítrea e de fusão foram similares as dos polímeros puros. Entretanto, um comportamento bimodal na temperatura de fusão foi observado nas curvas de DSC de ambas as misturas, que pode estar associado a formação de duas famílias de cristais com níveis de perfeição distintos. Os resultados confirmam que, nas condições de preparação empregadas neste trabalho não se forma estereocomplexo.

Prud'homme e colaboradores [18] realizaram a preparação de estereocomplexos em condições diferentes da utilizada neste trabalho. A preparação dos estereocomplexos foi realizada a 230 °C durante dez minutos e os polímeros utilizados tinham pureza ótica acima de 80%. Nestas condições, formou-se estereocomplexos com T_m superiores a de 180 °C.

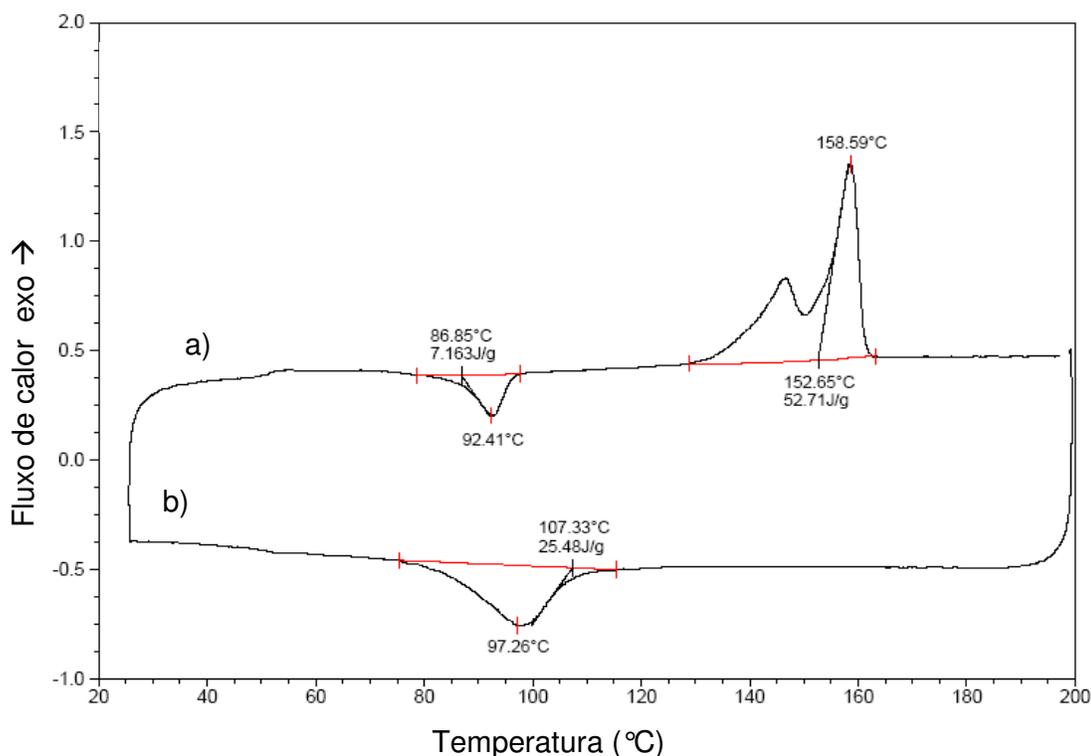


Figura 41 - Curvas de DSC da mistura PLLA/PDLA 1: a) 1ª corrida de aquecimento, b) resfriamento

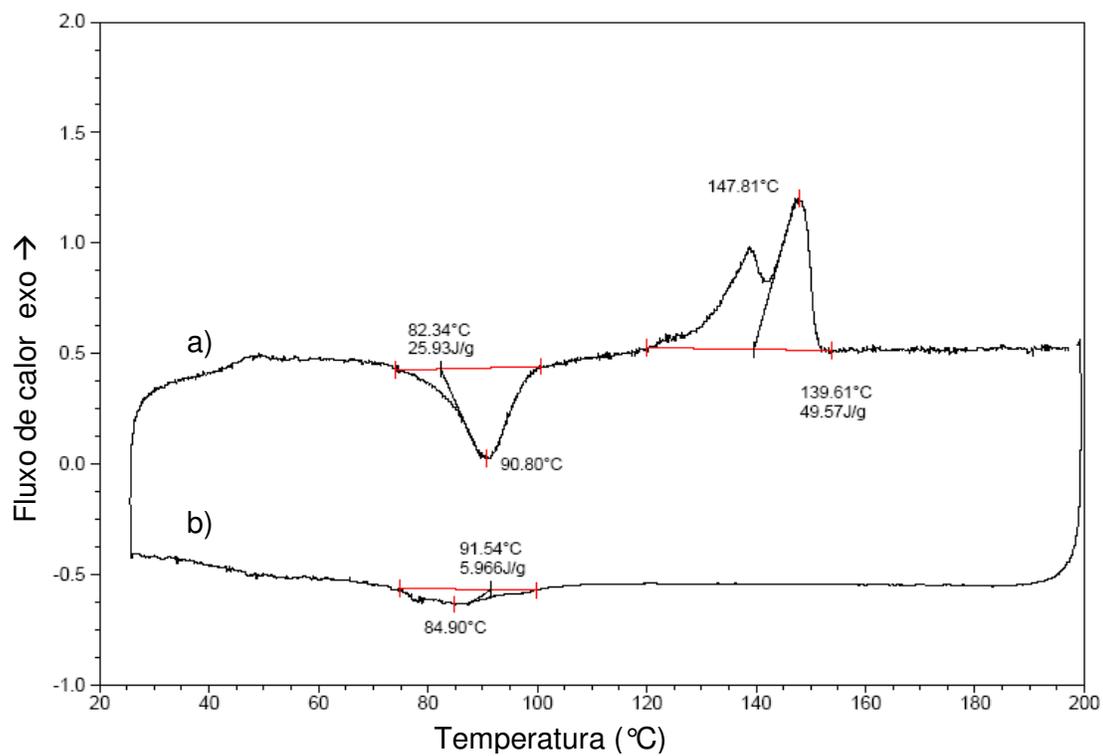


Figura 42 - Curvas de DSC da mistura PLLA/PDLA 2: a) 1ª corrida de aquecimento, b) resfriamento

6. CONCLUSÃO

- O $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ não apresenta atividade como iniciador de polimerização em massa por abertura de anel de D-lactídeo, nas condições experimentais empregadas neste trabalho.
- Tanto $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ quanto $\text{Mg}(\text{Est})_2$ apresentam boa atividade na polimerização de D-lactídeo em massa por abertura de anel, resultando em polímeros cristalinos com peso molecular de até 70.000 e conversões da ordem de 70% em três horas de reação.
- Para o iniciador $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, menores taxas de polimerização foram obtidas a 160°C, com a velocidade de polimerização aumentando a medida que a temperatura de polimerização foi aumentada. Na temperatura de 160°C, a conversão não ultrapassou 35%. A conversão tende a valores mais altos para tempos reacionais superiores há 3 horas, não avaliados neste trabalho
- Nas polimerizações com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ em temperaturas de 200°C, as taxas de despolimerização são superiores as taxas de polimerização, ocorrendo um equilíbrio polímero-mônômero, limitando a conversão e o peso molecular.
- Nas reações iniciadas com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$, os maiores valores de peso molecular ponderal médio (M_w) foram alcançados quando as reações de polimerização foram realizadas na temperatura de 180°C. Entretanto, o valor de M_w diminuiu com o aumento do tempo de reação, devido à competição polimerização/despolimerização, que neste caso parece não ser tão significativa quanto a observada na temperatura de 200°C.
- Existe grande influência da razão molar DLA/Mg sobre as taxas de conversão do DLA a PDLA. Em razões molares DLA/Mg=100, tem-se a mais alta velocidade de polimerização, devido a grande quantidade de ligações Mg-O presentes no meio reacional, que dão início a uma quantidade elevada de reações de iniciação.

- De acordo com as análises de microestrutura dos PDLAs por ^{13}C NMR, PDLA obtido na polimerização em massa com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ a 160°C apresenta alta regularidade estrutural. Entretanto, picos de pequena intensidade são observados nos espectros dos polímeros obtidos a 180°C e 200°C , indicativos de mudanças na regularidade da cadeia e associados a processos de racemização e transesterificação causados pela alta temperatura e longos tempos reacionais.
- Os valores de transição vítrea (T_g) para todos os PDLAs apresentaram insignificante variação com a variação da razão molar DLA/Mg variando entre 52 e 58. O maior valor encontrado (58°C) foi observado para razão molar DLA/Mg= 10.000 e o menor (52°C) na DLA/Mg= 100.
- As T_g 's dos PDLAs obtidos com os iniciadores a base de magnésio não variaram com o tipo de composto utilizado como iniciador, situando-se entre 52 e 58°C . Já os valores de T_m apresentaram grande variação com conforme o tipo de iniciador de Mg e temperatura de polimerização, como resultado de diminuição de regularidade estrutural provocada por processos de racemização. Os valores de T_m situaram-se entre 120 a 163°C . Os menores valores foram obtidos com $\text{Mg}(\text{Est})_2$.
- Todos os PDLAs sintetizados com os catalisadores de magnésio foram cristalinos, apresentando cristalização no aquecimento, exceto os PDLAs sintetizados a 200°C . A baixa capacidade de cristalização foi atribuída a menor regularidade da cadeia no polímero obtido nesta temperatura.
- Neste trabalho, as misturas de PLLA e PDLAs obtidos com iniciadores de Mg por fusão não produziram estereocomplexos, de acordo com as análises de WAXD e DSC. Atribuiu-se a não formação de estereocomplexos a baixa regularidade dos PDLAs e as condições de preparo do estereocomplexo.

7. SUGESTÕES

- Realizar um estudo mais detalhado da polimerização em massa por abertura de anel de lactídeos usando $\text{Mg}(\text{Est})_2$ como iniciador, com acompanhamento das taxas de conversão durante as polimerizações por FTIR;
- Realizar um estudo completo utilizando análises de $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ para melhor elucidar a estrutura dos polímeros obtidos.
- Preparar estereocomplexos em condições diferentes das utilizadas neste trabalho;
- Realizar estudos de WAXD e DSC para verificar a influência da composição do estereocomplexo e da regularidade dos polímeros sobre a cristalinidade e propriedades térmicas dos estereocomplexos;

8. REFERÊNCIAS

1. JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P.; JÉRÔME, R. New developments on the ring opening polymerization of polylactide. **Industrial Crops and Products**, v. 11, p. 265-275, 2000.
2. FUKUSHIMA, K.; KIMURA, Y. Stereocomplexed polylactides (Neo-PLA) as high-performance bio-based polymers: their formation, properties and application. **Polymer International**, v. 55, p. 626-642, abr. 2006.
3. RAQUEZ, J.M.; DEGÉE, P.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization. **C. R. Chimie**, v. 9, p. 1370-1379, set. 2006.
4. KRICHELDORF, H, R. Syntheses and application of polylactides. **Chemosphere**, v. 43, p. 49-54, 2001.
5. JACOBSEN, S.; FRITZ, H.G.; JÉRÔME, R. Polylactide (PLA) – A new way of production. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 3, jul. 1999.
6. PORTER, K. A. Ring Opening Polymerization of lactide for the synthesis of poly(lactic acid). **Macromolecules**, v. 30, p. 2422-2428, mai. 2005.
7. CARLSON, D.; DUBOIS, P.; NIE, L.; NARAYAN, R. Free radical branching of polylactide by reactive extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 2, p. 311-322, fev. 1998.
8. MOON, S.I.; LEE, C.W.; TANIGUCHI, I.; MIYAMOTO, M.; KIMURA, Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 5059–62, 2001.
9. RASHKOV, I.; MANOLOVA, N.; LI, S.M.; ESPARTERO, J.L.; VERT, M. Synthesis, characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA/PEO/PLA Triblock

- Copolymers with Short Poly(L-lactic acid) Chains. **Macromolecules**, v. 29, p. 50-56, set. 1996.
10. RASHKOV, I.; MANOLOVA, N.; LI, S.M.; ESPARTERO, J.L.; VERT, M. Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with long poly (L-lactic acid) blocks. **Macromolecules**, v. 29, p. 57-62, set. 1996
11. WITZKE, D.R.; NARAYAN, R. Reversible Kinetics and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin(II) Salt. **Macromolecules**, v. 30, p. 7075-7085, jun. 1997.
12. BIELA, T.; KOWALSKI, A.; LIBISZOWSKI, J.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Progress in polymerization of cyclic esters: mechanisms and synthetic applications. **InterScience**, v. 240, p. 47-55, mai. 2006.
13. SCHWACH, G.; COUDANE, J.; ENGEL, R.; VERT, M. Influence of polymerization conditions on the hydrolytic degradation of poly(D, L-lactide) polymerized in the presence of stannous octoate or zinc-metal. **Biomaterials**, v. 23, p. 993-1002, out. 2002.
14. CARLSON, D.; NIE, L.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. **Polymer**, v. 72, p. 477-485, abr.1999.
15. JACOBSEN, S.; FRITZ, H. G.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P.; JÉRÔME, R. Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine. **Polymer**, v. 41, p. 3395-3403, 2000.
16. QUEIROZ, D.P. **Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila)**, 2000, 97 p. Dissertação (Doutorado em físico-química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000. Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

17. SARASUA, R.J.; RODRÍGUEZ, N.L.; ARRAIZA, A.L.; MEAURIO, E. Stereoselective crystallization and specific interactions in polylactides. **Macromolecules**, v. 38, p. 8362-8371, ago. 2005.
18. BROCHU, S.; PRUD'HOMME, R.E.; BARAKAT, I.; JÉRÔME, R. Stereocomplexation and morphology of polylactides. **Macromolecules**, v. 28, p. 5230-5239, jun. 1998.
19. KRICHELDORF, H.R.; KREISER-SAUNDERS, I.; BOETTCHER, C. Polylactones: 31. Sn(II) octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. **Polymer**, v. 36, n. 6, p. 1253-1259, 1995.
20. GUPTA, A.P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 4053-4074, jul. 2007.
21. SILVINO, A.C. **Catalisadores de Sítio Único Baseados em Complexos de Sn(II) e (IV) com Ligantes Diimínicos Aplicados à Obtenção de Polilactídeos**. 2004. 34 p. Dissertação (Exame de Qualificação para o Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2004. Orientador: Marcos Lopes Dias.
22. URAYAMA, H.; KANAMORI, T.; FUKUSHIMA, K.; KIMURA, Y. Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(L-lactide) and poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex. **Polymer**, v. 44, p. 5635-5641, jun. 2003.
23. KRICHELDORF, H. R.; BERL, M.; SCHARNAGL, N. Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(L-lactide) and poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex. **Macromolecules**, v. 21, p. 286-293, 1988.
24. KRICHELDORF, H. R.; ROST, S.; WUTZ, C.; DOMB, A. Stereocomplexes of A-B-A triblock copolymers based on poly(L-Lactide) and poly(D-Lactide) A blocks. **Macromolecules**, v. 38, p. 7018-7025, jul. 2005.

25. KRICHELDORF, H. R.; LEE, S. Polylactones: 32. High-molecular-weight polylactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride. **Polymer**, v. 36, n. 15, p. 2995-3003, 1995.
26. KRICHELDORF, H. R.; KREISER-SAUNDERS, I.; STRICKER, A. Polylactones 48. SnOct₂-initiated polymerizations of lactide: A mechanistic study. **Macromolecules**, v. 33, p. 702-709, jan. 2000.
27. BRIZZOLARA, D.; CANTOW, H.; DIEDERICHS, K.; KELLER, E. Mechanism of the stereocomplex formation between enantiomeric polylactides. **Macromolecules**, v. 29, p. 191-197, 1996.
28. SOARES, A. Q.; OLIVEIRA, L. F.; RABELO, D.; SOUZA, A. R. Polímeros biodegradáveis: Novas perspectivas para as ciências farmacêuticas. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, n. 2, p. 202-205, 2005.
29. MOON, S.I.; TANIGUCHI, I.; MIYAMOTO, M.; KIMURA, Y.; LEE, C.W. Synthesis and properties of high molecular weight poly(L-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. **High Perform Polymer**, v. 13, p.189–196, 2001.
30. STOLT, M.; MARCRO, A.S. Use of monocarboxylic iron derivatives in the ring opening polymerization of L-lactide. **Macromolecules**, v.20, p. 6412–6417, 1999.
31. BENDIX, D. Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. **Polymer**, v. 59, p. 129-135, 1998.
32. BARATIAN, S.; HALL, E.S.; LIN, J.S.; XU, R.; RUNT, J. Crystallization and solid-state of random polylactide copolymers: Poly(L-lactide-co-D-lactide)s. **Macromolecules**, v. 34, p. 4857-4864, 2001.
33. ANDERSON, K.S.; HILLMYER, M.A. Melt chain dimension of polylactide. **Macromolecules**, v. 37, p. 1857-1862, 2004.

34. RYNER, M.; STRIDSBERG, K.; ALBERTSSON, A. Mechanism of ring-opening polymerization of 1,5-dioxepan-2-one and L-lactide with stannous 2-ethylhexanoate. A theoretical study. **Macromolecules**, v. 34, p. 3877-3881, mai. 2001.
35. KOWALSKI, A.; LIBISZOWSKI, J.; BIELA, T.; CYPRYK, M.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. Polymerization of Caprolactone and L,L-Lactide Co-initiated with Primary Amines. **Macromolecules**, v. 38, p. 8170-8176, ago. 2005.
36. LIAN, B.; THOMAS, C.M.; CASAGRANDE Jr, O.L.; ROISNEL, T.; CARPENTIER, J.F. Magnesium complexes based on an amido-bis(pyrazolyl) ligand: Synthesis, crystal structures, and use in lactide polymerization. **Polyhedron**, v. 26, p. 3817-3824, abr. 2007
37. ALVES, O.L. Técnicas de síntese em atmosfera inerte. **Química Nova: Nova Técnica**, v. 9, abr. 1986
38. SARASUA, J.R., ARRAIZA, A.L., BALERDI, P., MAIZA, I. Crystallization and thermal behaviour of optically pure polylactides and their blends. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 1855-1862, jan. 2005.
39. KREISER-SAUNDERS, I.; KRICHELDORF, H.R.; Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides with Sn(IV) and Al(III) Initiators. **Macromolecules Chemistry and Physics**, p. 1081–1087, 1998.
40. KOWALSKI, A.; LIBISZOWSKI, J.; MAJERSKA, K.; DUDA, A.; PENCZEK, S. Mechanistic study of Sn(Oct)₂-catalyzed ϵ -caprolactone polymerization using Sn(Oct)₂/BF₃ dual catalyst. **Polymer**, v. 48, p. 3952–3960, 2007.
41. KRICHELDORF, H.R.; BERL, M.; SCHARNAGI, N. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactídeo and various lactones. **Macromolecules**, v. 21, n. 2, p. 286-293, 1988.

42. KRICHELDORF, H.R.; SERRA, A. Influence of various metal salt on the optical purity of Poly(L-lactide). **Polymer Bulletin**, v. 14, p. 497-502, 1985.
43. CHANG, J.; AN, Y.; SUR, G. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays.I. Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. **Journal Polymer Science Part B**, v. 41(1), p. 94–103, 2003.
44. ZHOU, Q.; XANTHOS, M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. **Polymer Degradation and Stability**, p. 1-10, 2008
45. GRIZZI, I.; GARREAU, H.; LI, S.; VERT, M. Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size-dependence. **Biomaterials**, V. 16(4), p. 305–11, 1995.
46. TSUJI, H.; IKADA, Y. Properties and morphology of poly(L-lactide). 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution. **Polymer Degradation Stability**, v. 67(1), p. 179–89, 2000.
47. CHYE, S.; LOO, J.; WEE, S.; CHIANG, Y.; BOEY, F. Effect of isothermal annealing on the hydrolytic degradation rate of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA). **Biomaterials**, V. 26(16), P. 2827–33, 2005.
48. QUYNH, M.; MITOMO, H.; NAGASAWA, N.; WADA, Y.; YOSHII, F.; TAMADA, M. Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 1779-1785, 2007.
49. TOMITA, K.; TSUJI, H.; NAKAJIMA, T.; KIKUCHI, Y.; IKARASHI, K.; IKEDA, N. Degradation of poly(D-lactic acid) by a thermophile. **Polymer Degradation Stability**, v. 81, p. 167–171, 2003.

50. IKADA, Y.; JAMSHIDI, K.; TSUJI, H.; HYON, S.H. Monodisperse Enantiomeric Lactic Acid Oligomers: Preparation, Characterization, and Stereocomplex Formation. **Macromolecules**, V. 20, P. 904-909, 1987.
51. BRIZZOLARA, D.; CANTOW, H.J.; DIEDERICHS, K.; KELLER, E.; DOMB, A.J. Peptides Form Stereoselective Complexes with Chiral Polymers . **Macromolecules**, v. 29, p. 191-197, 1996.
52. HOOGTEEN, W.; POSTEMA, A.R.; PENNING, A.J.; ZUGENMAIER, P. The dispersion behavior of clay particles in poly(L-lactide)/organo-modified montmorillonite hybrid systems. **Macromolecules**, v. 23, p. 634-638, 1990.
53. YU, T.L.; WU, C.C.; CHEN, C.C.; HUANG, B.H.; WU, J.; LIN, C.C. Catalysts for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide and the mechanistic study. **Polymer**, v. 46, p. 5909-5917, 2005
54. HSUEH, M.L.; WANG, Y.S.; HUANG, B.H.; KUO, C.Y.; LIN, C.C. Efficient ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone using anilido-imine-aluminum complexes in the presence of benzyl alcohol. **Macromolecules**, v. 37, p. 5137-5155, 2004.
55. WUA, J.C.; HUANG, B.H.; HSUEHA, M.L.; LAIB, S.L.; LINA, C.C. Ring-opening polymerization of lactide initiated by magnesium and zinc alkoxides. **Polymer**, v. 46, p. 9784-9792, 2005.
56. DUDA, A.; PENCZEK, S. Kinetics of the Dispersion Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated with Diethylaluminum Ethoxide. **Macromolecules**, v. 23, p. 1636-1641, 1990.
57. SCHWACH, G.; COUDANE, J.; ENGEL, R.; VERT, M. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. **Journal Polymer Science**, v. 35, p. 3431-3440, 1997.

58. SCHWACH, G.; COUDANE, J.; ENGEL, R.; VERT, M. Ring opening polymerization of dl-lactide in the presence of zinc-metal and zinc lactate. **Polymer**, v. 46, p. 177–182, 1998.
59. BENEDICT, C.V. Fungal degradation of caprolactones. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, p. 327-332, 1983
60. KASPERCZYK, J.; BERO, M. Stereoselective polymerization of racemic dl-lactide in the presence of butyllithium and butylmagnesium. Structural investigations of the polymers. **Polymer**, v. 41, p. 391-395, 2000
61. UMARE, P.S.; TEMBEB, G.L.; RAOB, K.V.; SATPATHY, U.S.; TRIVEDI, B. Catalytic ring-opening polymerization of l-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 268, p. 235-243, 2007.
62. ABE, H.; KIKKAWA, Y.; INOUE, Y.; DOI, Y. Morphological and kinetic analyses of regime transition for poly[(S)-lactide] crystal growth. **Biomacromolecules**, V. 2, p. 1007-1014, 2001
63. HUANG, J.; LISOWSKI, M.S.; RUNT, J.; HALL, E.S.; KEAN, R.T.; BUEHLER, N. Direct Observation of Stereodefekt Sites in Semicrystalline Poly(lactide) Using ¹³C Solid-State NMR. **Macromolecules**, v. 31, p. 2593-2599, 1998.
64. SARASUA, J.R.; PRUD'HOMME, R.E.; WISNIEWSKI, M.; LE BORGNE, A.; SPASSKI, N. Crystallization and melting behavior of polylactides. **Macromolecules**, v. 31, p. 3895-3905, 1998.
65. CHIVERS, T.; FEDORCHUK, C.; PARVEZ, M. Synthetic and Structural Investigations of Organomagnesium Complexes of Hybrid Boraamidinate/Amidinate Ligands and Their Use in the Polymerization of rac-Lactide. **Organometallics**, v.24, p. 580-586, 2005

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)