

Estudo de copolímeros de lactídeo, dehidrosorbitol e anidrido succínico: novos (bio)materiais derivados de biomassa.

Romeu Casarano¹ (PG), Michael Jaffe² (PQ) e Luiz Henrique Catalani^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo; catalani@usp.br; ²Medical Device Concept Laboratory, New Jersey Institute of Technology, Newark, EUA.

Palavras chaves: copolímero, lactídeo, biomaterial.

Introdução

O uso de polímeros biodegradáveis e biocompatíveis em aplicações biomédicas tem sido reconhecido como desejável, sendo essencial para esse tipo de aplicação a não-toxicidade dos produtos de degradação. Na seleção de polímeros para uso como biomateriais, os critérios gerais são os que as propriedades mecânicas e o tempo de (bio)degradação sejam compatíveis com as necessidades da aplicação.^{1,2} O objetivo desse trabalho é o de obter novos copolímeros de poliésteres alifáticos biodegradáveis a partir do lactídeo (éster ciclo do ácido láctico), dehidrosorbitol e anidrido succínico por policondensação em massa.

Resultados e Discussão

Foram preparados oito compostos: (i) dois homopolímeros a partir da síntese de L-lactídeo (LLA) com o catalisador 2-etil-hexanoato de estanho (II) (SnOct₂), denominados **PLLA(1)** e **PLLA(2)**; (ii) um homopolímero a partir da síntese de anidrido succínico (AS) e dehidrosorbitol (ISS), **PASISS**; (iii) quatro copolímeros a partir da síntese de PASISS, LLA e SnOct₂ (**COP1**), de PLLA(2), AS e ISS (**COP2**), de LLA, SnOct₂, AS e ISS (**COP3**) e por transesterificação entre PLLA(1) e PASISS (**COP4**); (iv) uma blenda entre PLLA(2) e PASISS (**BLEND A**).

Os compostos obtidos foram purificados usando um solvente (CHCl₃) e um não-solvente (CH₃OH). Os rendimentos variaram de 52 a 86%. O **COP 3** é um líquido viscoso e solúvel em metanol, diferentemente dos demais, que são sólidos e insolúveis em metanol.

Na Figura 1 são mostrados alguns dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-NMR), Bruker 300 MHz.

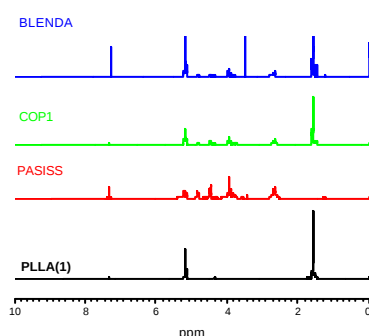


Figura 1. Espectros de ¹H NMR em CDCl₃.

Praticamente não há diferença entre os espectros do **COP1** e da **BLEND A**, exceto o pico ($\delta = 3,44$ ppm) que aparece somente no da **BLEND A**. Ele poderia ser atribuído ao grupo metila do metanol (usado na purificação).

A Tabela 1 mostra os valores de massas molares médias numéricas ($\bar{M}_n$) e de polidispersidade (PD) obtidos por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), Shimadzu Class-VP, e os de temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e grau de cristalinidade (χ) obtidos (2^o aquecimento) por calorimetria diferencial de varredura (DSC), Mettler 822e.

Tabela 1. Valores de $\bar{M}_n$, PD, T_m , T_g e χ .

Ensaio	$\bar{M}_n$ (g/mol)	PD	T_m (°C)	T_g (°C)	$\chi^{(a)}$ (%)
PLLA(1)	9.100	1,61	158,4	54,4	53,2
PLLA(2)	3.050	1,30	127,8	39,0	36,0
PASISS	2.680	(b)	(c)	61,0	(c)
COP1	4.530	1,41	128,5	49,0	0,3
COP2	4.720	1,21	128,4	43,9	2,8
COP4	5.840	1,86	153,1	48,9	31,3
BLEND A	3.190 ^(d)	1,37 ^(d)	(e)	(e)	(e)

^(a) Calculado a partir de $\Delta H_m = 93 \text{ J g}^{-1}$ para um PLLA extrapolado a 100% de cristalinidade; ^(b) valor de $\bar{M}_n$ inconsistente (será feito um novo teste); ^(c) produto amorfo; ^(d) SEC não apresentou separação das massas dos polímeros componentes da blenda; ^(e) aguardando resultado.

Conclusões

Foram obtidos os primeiros exemplos de copolímero aleatórios de lactídeo e succinato de dehidroalditol, com valores de $\bar{M}_n$ relativamente baixos, variando de 2.700 a 9.000 g mol⁻¹. Apesar dos baixos valores de massa molar, há uma clara indicação do aumento da fase amorfa, com χ inferiores ao do PLLA, o que contribuiria para um aumento da cinética de biodegradação. Também foi confirmada a boa compatibilidade de misturas (blendas) de homopolímeros poli(ácido láctico) e poli(succinato de dehidroalditol).

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES e à FAPESP.

¹ Pietrzak, W.S.; Sarver, D.; Verstynen, M. *Bone.* **1996**, 19, 109S.

² Middleton, J.C.; Tipton A.J. *Biomaterials*. **2000**, 21, 2335.