

**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA  
MEDIULUI**

**Ing. CHIȘ Ana-Maria (căs. PANĂ)**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducător științific:**

**Prof.dr.ing. Lucian-Mircea RUSNAC**

2010

**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA  
MEDIULUI**

**OLIGOMERI INCLUZÂND HIDRAȚI DE  
CARBON ÎN CATENĂ ȘI GLICOPOLIMERI  
DERIVAȚI**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducător științific:**

**Prof.dr.ing. Lucian-Mircea RUSNAC**

**Autor:**

**Ing. Chiș Ana-Maria (căs. Pană)**

**TIMIȘOARA, 2010**

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, domnului Prof. Dr. Ing. Lucian Mircea Rusnac, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiu.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri domnului Conf. Dr. Ing. Geza Bandur pentru entuziasmul constant cu care m-a îndrumat și sfătuit dar și pentru sprijinul moral acordat pe perioada stagiului.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof. Dr. Ing. Petru Negrea, Universitatea „Politehnica” din Timișoara și domni Prof. Jacques Desbrieres de la Université de Pau et des Pays de l'Adour din Pau, Franța, Prof. Dr. Ing. Marcel Popa de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Conf. Dr. Ing. Geza Bandur de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

Mulțumesc d-nei cercetător dr. fiz. Paula Sfirloaga, de la Institutul Național de Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru analizele SEM/EDX. Mulțumiri deosebite trebuie acordate d-lui ș.l.dr. biolog Vasile Gherman, de la Facultatea de Hidrotehnică, pentru îndrumarea și entuziasmul dovedit în cercetările legate de biodegradarea produselor polimerice. Aș dori să mulțumesc d-nei cercetător dr. ing. Mihaela Silion, de la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași pentru analizele și interpretarea spectrelor HPLC-MS. Totodată, adresez mulțumiri colegilor mei, din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali, pentru ajutorul acordat, în special Ioanei, Adelei, Marinelei, lui Carmen, Cosmin și Radu.

Nu în ultimul rând, mulțumesc soțului și întregii mele familii, care mi-au fost alături și m-au susținut în toți acești ani.

# CUPRINS

INTRODUCERE	5
I. Capitolul I. DATE DE LITERATURĂ	8
I.1. Introducere. Importanța temei	8
I.2. Definiția și clasificarea glicopolimerilor	11
I.3. Chimia carbohidraților	13
I.3.1. Monozaharidele	16
I.3.1.1. Glucoza	20
I.3.1.2. Manoză	22
I.3.1.3. Galactoza	22
I.3.1.4. Fructoza	23
I.3.2. Dizaharidele	24
I.3.2.1. Sucroza	24
I.3.3. Polizaharidele	26
I.3.3.1. Polizaharide de origine umană	29
I.3.3.2. Polizaharide de origine non-umană	30
I.4. Glicopolimeri. Obținere și proprietăți	33
I.4.1. Istoria polimerilor pe bază de carbohidrați	35
I.4.2. Polimerizarea monomerilor vinilzaharidici	41
I.4.3. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare radicalică	45
I.4.4. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare ionică	55
I.4.5. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare enzimatică sau chemo-enzimatică	59
I.4.6. Sinteza glicopolimerilor prin reacții polimerice analoage	60

	I.4.7. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare cu deschidere de ciclu	63
	I.4.8. Sinteza glicopolimerilor derivați de la polizaharide naturale	70
	I.5. Aplicații practice ale glicopolimerilor	76
	I.6. Degradarea polimerilor. Aspecte de biodegradabilitate	78
II.	Capitolul II. CONTRIBUȚII ORIGINALE	81
	II.1. Introducere	81
	II.2. Sinteza și caracterizarea oligomerilor	81
	II.2.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție	83
	II.2.1.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție prin spectroscopie FTIR	84
	II.2.1.2. Caracterizarea intermediarilor de reacție folosind spectroscopie RMN	85
	II.2.2. Caracterizarea oligomerilor	88
	II.2.2.1. Caracterizarea oligomerilor prin spectroscopie FTIR	89
	II.2.2.2. Caracterizarea oligomerilor prin spectroscopie RMN	89
	II.2.2.3. Caracterizarea oligomerilor prin spectrometrie de masă	92
	II.2.2.4. Caracterizarea oligomerilor prin DSC	94
	II.2.2.5. Caracterizarea oligomerilor prin termogravimetrie	95
	II.2.2.6. Caracteristici de solubilitate ale oligomerilor în diferiți monomeri sintetici	97
	II.2.2.7. Caracteristici de biodegradabilitate a oligomerilor	98

II.2.3.	Concluzii la sinteza și caracterizarea oligomerilor	102
II.3.	Sinteza și caracterizarea glicopolimerilor	103
II.3.1.	Studiul copolimerizării oligomerilor cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)	103
II.3.2.	Caracterizarea glicopolimerilor prin spectroscopie de infraroșu (FTIR)	120
II.3.3.	Caracterizarea glicopolimerilor prin termogravimetrie (TG)	124
II.3.4.	Determinarea temperaturii de vitrifiere a glicopolimerilor prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)	147
II.3.5.	Caracterizarea glicopolimerilor prin analiza dinamic-mecanică (DMA)	149
II.3.6.	Caracterizarea glicopolimerilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	161
II.3.7.	Biodegradabilitatea glicopolimerilor	165
II.3.8.	Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor	186
II.3.9.	Concluzii la sinteza și caracterizarea glicopolimerilor	192
III.	Capitolul III. PARTEA EXPERIMENTALĂ	195
III.1.	Materiale	195
III.2.	Metode de analiză	195
III.3.	Proceduri experimentale	202
	CONCLUZII FINALE	211
	BIBLIOGRAFIE	214
	ANEXE	229

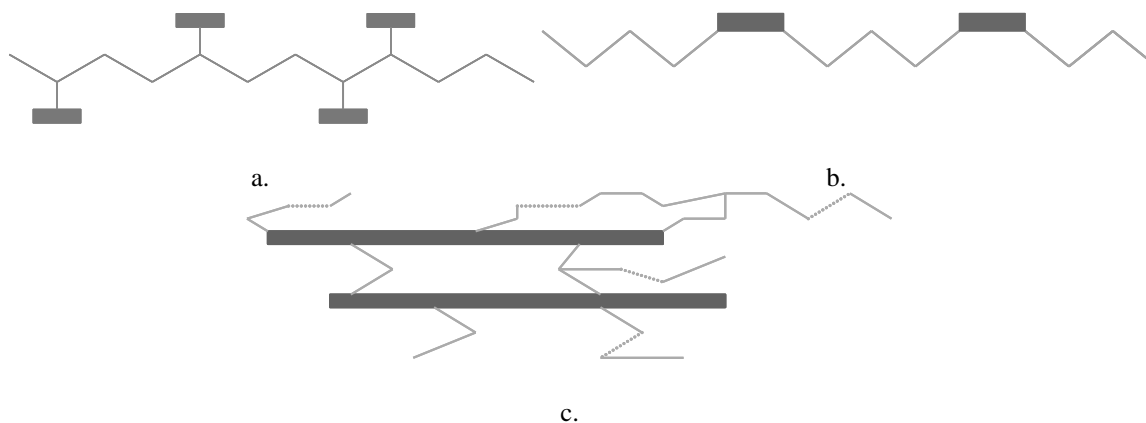
## INTRODUCERE

Una dintre principalele probleme pe care va trebui să le rezolve industria, în general, și industria chimică, în special, este cea a resurselor pe care le folosește. În prezent, materiile prime utilizate pentru satisfacerea majorității nevoilor societății umane sunt bazate pe combustibili fosili. Majoritatea prognozelor vorbesc despre diminuarea stocului de resurse fosile și chiar epuizarea lor în decursul câtorva decenii.

Materialele plastice au devenit tot mai importante în decursul ultimului secol, găsimu-și aplicații în cele mai diverse domenii ale industriei dar și a vieții omului simplu. Materialele plastice constituie o soluție convenabilă pentru multe domenii tehnice, datorită bunelor caracteristici fizico-mecanice, greutateii lor scăzute și prețului avantajos. Principalul dezavantaj este dat de poluarea pe termen lung pe care acestea o produc după ce durata de viață a produselor din mase plastice expiră. În ultimii ani, în industria polimerilor se remarcă tendința de a înlocui materiale plastice convenționale cu unele ce prezintă biodegradabilitate îmbunătățită sau, și mai bine, cu unele care provin din resurse regenerabile și sunt susceptibile biodegradării.

Glicopolimerii reprezintă materiale polimerice ce conțin hidrați de carbon în structura lor. Glicopolimerii pot fi clasificați în trei grupe (fig. 1) :

- a. polimeri conținând hidrați de carbon grefați pe catena hidrocarbonată,
- b. polimeri ce includ carbohidrați în catenă,
- c. polimeri reticulați derivați de la polizaharide.



**Figura 1.** Clasificarea glicopolimerilor

Obiectivul principal al tezei de doctorat a fost obținerea de polimeri în care hidrații de carbon sunt incluși în catenă; acești glicopolimeri sunt bazați pe resurse regenerabile și ar trebui să prezinte o susceptibilitate mărită înspre biodegradare, știut fiind că microorganismele sunt capabile să folosească zaharidele ca sursă de carbon.

Pe baza literaturii de specialitate și a cercetărilor experimentale, s-a constatat că datorită împiedicărilor sterice, masele molare ale polimerilor ce conțin hidrați de carbon în catenă sunt destul de reduse, astfel că s-au stabilit următoarele obiective:

- Sinteza unor oligomeri ce conțin carbohidrați în catenă;
- Caracterizarea oligomerilor prin analize fizico-chimice și termice;
- Sinteza unor glicopolimeri derivați de la noii oligomeri prin polimerizare radicalică în masă cu alți comonomeri folosiți în practică;
- Caracterizarea noilor glicopolimeri prin tehnici specifice polimerilor: analiză termogravimetrică, analiză dinamic-mecanică, calorimetrie de baleiaj, microscopie electronică de baleiaj.
- Studiul biodegradabilității noilor glicopolimeri, *in vitro*, în prezența unor microorganisme des întâlnite în natură;
- Stabilirea unor potențiale aplicații practice pentru noii glicopolimeri.



**Teza de doctorat** este structurată în trei părți:

- **Capitolul I. Date de literatură**, în care este detaliat stadiul actual al cunoașterii în domeniul glicopolimerilor, importanța temei, definirea glicopolimerilor, câteva noțiuni despre chimia carbohidraților și reprezentanți, metode de sinteză a glicopolimerilor, aplicații practice și noțiuni legate de biodegradabilitatea polimerilor în general.
- **Capitolul II. Contribuții originale**, detaliază rezultatele obținute pe parcursul cercetărilor experimentale, cu accent asupra sintezei și caracterizării oligomerilor și glicopolimerilor, aspecte de biodegradabilitate și posibile aplicații practice.
- **Capitolul III. Partea experimentală**, prezintă procedurile experimentale folosite în sinteza oligomerilor și glicopolimerilor, detaliind datele experimentale ale intermediarilor de reacție, materialele și metodele de analiză folosite.

## I. DATE DE LITERATURĂ

### I.1. Introducere. Importanța temei

Știința și ingineria materialelor este o disciplină nouă, care, odată cu începuturile sale din anii 1950, s-a dezvoltat în trei direcții: metale, polimeri și materiale oxidice (și compozitele lor). Materialele biologice devin și ele importante odată cu anii 1990 și reprezintă viitorul științei materialelor.

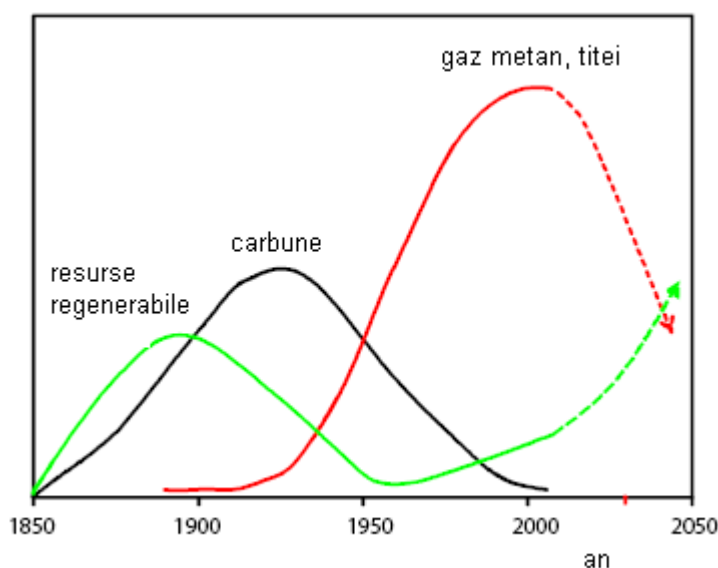
Multe sisteme biologice prezintă proprietăți mecanice care le depășesc cu mult pe cele ale materialelor sintetice, ceea ce este surprinzător, de vreme ce polimerii și mineralele utilizate în sistemele naturale prezintă o duritate destul de redusă. Această duritate limitată este rezultatul temperaturii mediului ambiant, al procesării în mediu apos, dar și al elementelor relativ puține care le alcătuiesc (C, N, Ca, H, O, Si, P). Organismele biologice produc compozite care sunt organizate din punctul de vedere al compoziției și structurii lor, conținând atât elemente organice, cât și anorganice, inserate în structuri complexe, organizate la nivele nano, micro și mezo. Domeniul materialelor biologice face posibilă rezolvarea unor probleme multidisciplinare și găsirea unor materiale care să îndeplinească cerințe dintre cele mai exigente. Câteva dintre principalele arii de cercetare în acest domeniu sunt:

- materiale biologice: materiale și sisteme regăsite în natură;
- materiale inspirate de natură: materiale sintetizate de om, dar inspirate de sistemele biologice;
- biomateriale: materiale proiectate pentru a avea o compatibilitate maximă cu sistemele biologice;
- biomateriale funcționalizate [1].

În ziua de astăzi, materialele plastice convenționale sunt derivate din produse petroliere, care reprezintă o resursă finită. Totuși, folosirea acestor materiale este în continuă creștere. Pe de altă parte, preocupările economice și cele legate de mediu implică luarea în considerație a problemei reciclării acestor materiale după perioada lor de utilizare. Astăzi, se pare că nu este justificat din punct de vedere practic să folosim

polimeri sintetici pentru aplicații ca saci, peliculogene agricole, ambalaje, etc., de vreme ce acestea conțin multe reziduuri organice și au o durată de utilizare scurtă. De aceea, cercetările recente se concentrează pe obținerea unor polimeri biodegradabili derivați ai unor resurse regenerabile ca plantele, animalele sau microorganismele, pe baza unor transformări chimice [2].

Pe măsură ce materiile prime de origine fosilă se înapucează, iar presiunea din partea mediului crește, intervine o schimbare în nevoile industriei chimice, care necesită inevitabil stocuri de materii prime regenerabile.



**Fig. I.1.** *Evoluția în timp a materiilor prime utilizate în industria chimică [3]*

Din punct de vedere istoric, baza de materii prime regenerabile va fi egală în aproximativ 100 de ani cu cea de natură fosilă (cărbune). În 1920, materialele derivate de la cărbune au atins maximul, apoi conducerea a fost luată de gazul metan și țitei, eliminând aproape complet cărbunele și reducând ponderea materiilor prime regenerabile la nivele foarte reduse (fig. I.1). Concentrarea industriei chimice aproape exclusiv pe materii prime de origine fosilă are limite ușor de întrevăzut, pe măsură ce acestea se înapucează, singura întrebare ce se pune este: când se vor termina combustibilii fosili ieftini? Sau mai bine: când vor deveni materiile prime de origine fosilă atât de scumpe încât materiile prime regenerabile să fie o alternativă optimă din punct de vedere

economic? Experții prevăd sfârșitul erei țițeiului ieftin în jurul anului 2040, așadar curba de utilizare a materiilor prime de origine naturală trebuie să o ajungă pe cea a materiilor prime fosile în jurul acestui an. Trecerea de la materii prime fosile la cele regenerabile întâmpină unele obstacole: din cauza prețului scăzut din prezent, tehnologia de transformare a produselor petroliere în diferite chimicale este extrem de bine pusă la punct. Această situație este creată de diferențele din punct de vedere chimic ale celor două tipuri de materii prime, biomasa fiind considerabil mai complexă, constând dintr-un șir de produse cu mase moleculare mai mari sau mai mici, ca zaharuri, hidroxi și aminoacizi, lipide, biopolimeri, ca celuloza, hemiceluloza, chitina, amidonul, lignina și proteinele [3].

Interesul de a obține polimeri din resurse regenerabile s-a intensificat considerabil în ultimile decenii. Aceste materiale sunt disponibile în cantități mari și au numeroase avantaje; printre altele, polimerii sunt utilizați pentru prepararea produselor biocompatibile și biodegradabile care devin interesante în multe domenii industriale. Totuși, polimerii naturali, adică polizaharidele, constă în molecule rigide, care nu pot fi procesate ușor cu tehnologiile utilizate pentru polimerii termoplastici. Drept consecință, ei sunt adesea modificați pentru a îmbunătăți procesabilitatea și pentru a le modifica proprietățile pentru aplicația dorită. Polimerii naturali pot fi modificați fizic - prin plastifiere - sau chimic - prin reacțiile hidroxililor liberi. Benzilarea lemnului, plastifierea amidonului, grefarea pe celuloză sau acetat de celuloză a poliesterilor alifatici sunt exemplele tipice ale modificărilor ce pot fi realizate în prezent [4].

În ultimii ani, dorința de a obține materiale polimerice cu biocompatibilitate mărită a crescut foarte mult. Definițiile tradiționale pentru biocompatibilitate fac adesea referire la hidrofilicitatea unui material. Odată cu dezvoltarea științei polimerilor, s-au dezvoltat metode noi de sinteză și caracterizare care permit un design controlat al polimerilor destinați aplicațiilor biomaterialelor. Un grup de monomeri potriviți pentru biomateriale ar fi cei care conțin o funcțiune de carbohidrat [5,3]. Copolimerizarea permite crearea unor materiale hidrofile conținând monomeri comuni (ca metacrilatul de metil), rezultând polimeri cu rezistență mare, bune caracteristici de acoperire și abilitatea de a forma hidrogeluri. Copolimerizarea carbohidraților nu numai că le mărește hidrofilicitatea, dar pot rezulta și multe avantaje în ceea ce privește aplicațiile în știința

biomaterialelor. În multe sisteme biologice, carbohidrații pot juca rolul receptorilor pentru proteine, ca sisteme de recunoaștere a moleculelor, permițând astfel legarea de celule. Mai mult, polimerii ce conțin zaharidice pot fi utilizați în anumite tehnici de diagnostic și în terapia de gene [5]. De asemenea, nevoia de materiale polimerice cu arhitectură complexă pentru aplicații specifice a dus la dezvoltarea modificărilor chimice ale polimerilor sintetici. În acest sens, polimerii sintetici ce conțin grupe derivate de la carbohidrați devin materiale importante pentru un număr mare de aplicații din medicină și biotehnologii, datorită rolului esențial pe care zaharidele îl joacă în mecanismele biomoleculare [6].

Glicopolimerii, macromolecule sintetice conținând zaharide, sunt substanțe de interes tot mai crescut pentru comunitatea chimiștilor, datorită rolului lor biomimetic și potențialelor lor aplicații comerciale. Descoperiri recente în tehnicile de polimerizare au permis sinteza glicopolimerilor cu arhitecturi și funcționalități controlate [7].

Trăsăturile acestor biomateriale sunt regăsite pe de-a întregul în clasa glicopolimerilor, care face obiectul de studiu al acestei teze.

## **I.2. Definiția și clasificarea glicopolimerilor**

Datorită diversității aplicațiilor glicopolimerilor, cercetarea în acest domeniu s-a extins în ultimii ani. Termenul glicopolimer nu este bine definit. În sens larg, include atât polimeri naturali și artificiali care conțin carbohidrați, cât și polimeri naturali pe bază de zaharide modificați prin metode chimice. Această definiție implică macromoleculele ce prezintă diferite arhitecturi, polimeri combinați, dendrimeri și hidrogeluri reticulate [8].

Glicopolimerii pot fi definiți în general ca polimeri sintetici având un schelet hidrocarbonat ce prezintă resturi de carbohidrat pe/în catenă sau ca grupă terminală. Acești glicopolimeri prezintă un interes major, nu numai ca modele simplificate ale polimerilor biodegradabili purtători de oligozaharide în structură, cât și pentru utilizări în domeniile biologice, biochimice și biomedicale. Se presupune că polimerii având funcționalități complexe, similare celor ale glicopolimerilor naturali, pot imita sau chiar întrece calitățile acestora în anumite aplicații specifice (teoria biomimetică).

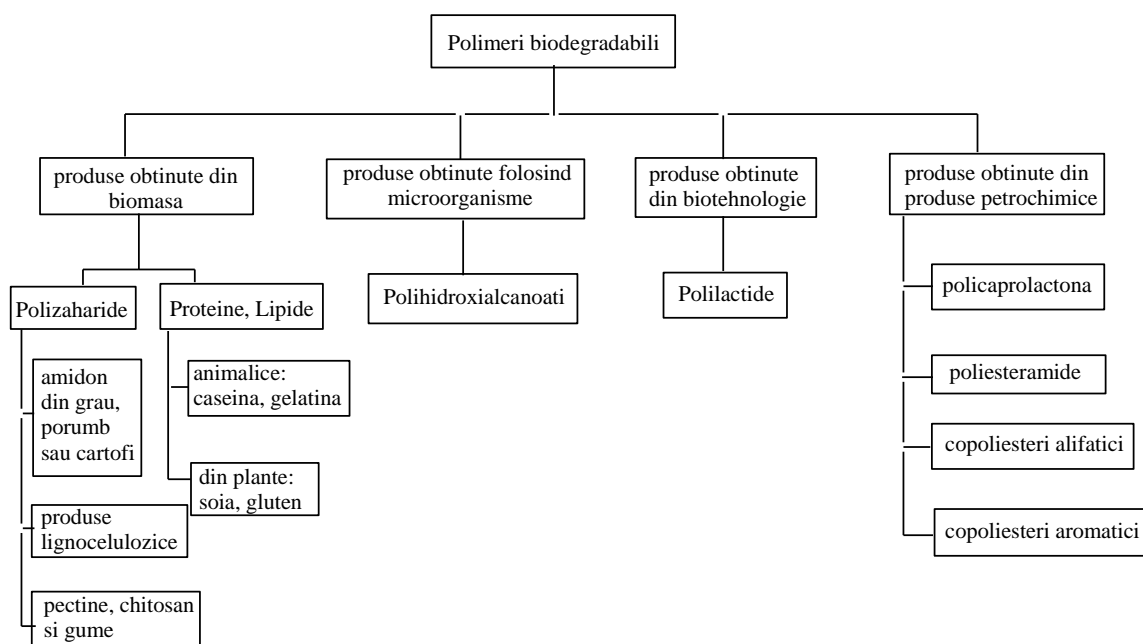
Glicopolimerii au fost studiați în vederea mai multor aplicații: matrice pentru încapsulare, stabilizarea și eliberarea controlată a principiilor active, aditivi alimentari, medicamente macromoleculare, biosenzori, hidrogeluri biocatalitice, matrice pentru cultură celulară, membrane pentru osmoză, fază staționară pentru separări specifice, modificatori de suprafețe, țesuturi artificiale, [9] etc. Pe de altă parte, sinteza glicopolimerilor este un domeniu vast, care poate fi clasificat în două categorii: polimerizarea monomerilor putători de zaharide și modificarea polimerilor preformați cu reactivi pe bază de zaharide. În general, cea de-a doua metodă este mai simplă, deoarece sinteza monomerilor derivați de la zaharide presupune reacții multiple și dificile [10,6].

În 1946, Haworth și colaboratorii au anunțat sinteza unor produse de polimerizare derivate de la carbohidrați substituiți cu resturi acrilat sau metacrilat [11]. Primul glicopolimer a fost sintetizat de Horejsi în 1978; el a copolimerizat acrilamide cu alil glicozide ale unor zaharuri, realizând replici ale polizaharidelor naturale și testându-le apoi proprietățile [12]. Apoi a apărut un număr mare de lucrări despre glicopolimeri pe bază de monozaharide, polizaharide (chitosan [13-15], inulină, etc.) [16,17] și despre potențialele lor aplicații.

Polimerii de natură biologică și sintetică au fost descriși în ultimele decenii în domenii diferite. Această diferență este justificată, de vreme ce aceste două tipuri de molecule diferă în multe aspecte fundamentale. Macromoleculele naturale, ca acizii nucleici, peptidele sau polizaharidele, prezintă structuri aproape ideale, optimizate în decursul a miliarde de ani de evoluție chimică, în timp ce polimerii obținuți de om sunt de obicei mai simpli ca design, dar din punct de vedere chimic mult mai diversificați. În acest context, combinarea polimerilor naturali cu cei sintetici este o strategie modernă pentru sinteza macromoleculelor hibride cu proprietăți inedite. Aceste structuri sunt denumite adesea bioconjuțați polimerici, deși alte denumiri comun întâlnite în literatură sunt: biohibrizi sau himere macromoleculare [18]. Polimerii biodegradabili pot fi clasificați în: polinucleotide, poliamide, polizaharide, polioxoeșteri, politioeșteri, polifosfați, poliizoprenoizi și polifenoli [19].

Clasificarea polimerilor biodegradabili este prezentată în fig. I.2. Cu excepția ultimei categorii, majoritatea polimerilor se obțin din resurse regenerabile (biomasă). Prima categorie este reprezentată de agropolimeri (polizaharide) obținute din biomasă

prin fracționare. Categoriile 2 și 3 sunt poliesterii obținuți prin fermentarea biomasei sau din plante modificate genetic (polihidroxicanoați) și prin sinteza monomerilor obținuți din biomasă (acid polilactic). Cea de-a patra categorie este a poliesterilor, sintetizați prin procese biochimice (policaprolactona, poliesteramidele, copoliesteri alifatici sau aromatici). Un mare număr dintre acești polimeri biodegradabili (biopolimeri) sunt disponibili comercial și prezintă proprietăți foarte bune, putând concura din punct de vedere economic oricând cu polimerii nebiodegradabili.



**Fig. I.2.** Clasificarea polimerilor biodegradabili [20]

### I.3. Chimia carbohidraților

Cea mai importantă clasă de compuși organici în ceea ce privește volumul produs sunt carbohidrații, care reprezintă aproximativ 75% din cele 200 miliarde de tone de biomasă produsă anual în lume. Deci, carbohidrații pot oferi condițiile ideale pentru dezvoltarea unei industrii care să înlocuiască produsele de origine fosilă. Specialiștii

estimează că până în 2040 biomasa va fi o materie primă mai ieftină decât hidrocarburile provenite din țiței [21].

Carbohidrații sunt constituenți importanți ai organismelor vii și au o varietate de funcțiuni: unii sunt componenți ai celulelor sau joacă rolul situsurilor de recunoaștere a diferitelor funcțiuni, alții servesc ca sursă metabolică de energie. Concepția generală despre carbohidrați ca sursă de energie (amidon și glicogen) și materiale structurante (celuloză, colagen și proteoglicani) s-a extins, ei fiind responsabili pentru o gamă largă de funcțiuni biologice: de exemplu, polizaharidele sulfatate, ca heparina, joacă un rol esențial în coagularea sângelui, carbohidrații sub formă de cluster de la suprafața celulelor sunt implicați în recunoașterea celulară, adeziunea și creșterea celulară, metastazele canceroase și inflamare, precum și de situsurile de adeziune pentru bacterii, virusuri, toxine și hormoni rezultați din patogeneză [22].

Studiul carbohidraților a început relativ recent, la sfârșitul secolului al XIX-lea, cu munca lui Emil Fischer. Structura ciclică a carbohidraților a fost descoperită de Haworth și colegii săi în anii 1930 [7]. Natura carbohidraților rezultă din combinarea mai multor blocuri de monozaharide prin legături de natură diferită. Polizaharidele și carbohidrații îndeplinesc funcții biologice complexe în organismele biologice; dintre acestea amintim: transportul energiei (amidon, glicogen) și generarea structurii și suportului (celuloza, chitina, chitosanul). Mai mult, carbohidrații controlează presiunea osmotică în țesuturile conjunctive (proteoglicanii), prezintă proprietăți lubrifiante în matricea extracelulară (glucosaminoglicanii ca hialuronanii), joacă un rol esențial în coagularea sângelui (polizaharidele sulfatate, heparina) și prezintă activitate antiinflamatoare. Carbohidrații cu rol în acoperirea suprafețelor (glicoproteinele și glicolipidele) sunt implicați în numeroase funcții ca recunoașterea celulară, făcând posibilă adeziunea celulară sau creând receptorii necesari pentru toxine sau viruși, participând de asemenea la reglarea creșterii celulare care rezultă în patogeneză.

Carbohidrații se clasifică după numărul, tipul și conectivitatea grupelor zaharidice. Mono-, oligo-, sau polizaharidele sunt disponibile din trei surse: extracția din surse naturale, sinteza chimică și sinteza enzimatică. Complexitatea clasei carbohidraților duce la diversitatea monomerilor, conectivității, stereochemiei, arhitecturii și funcționalității, ceea ce are implicații directe asupra strategiei de sinteză [18].



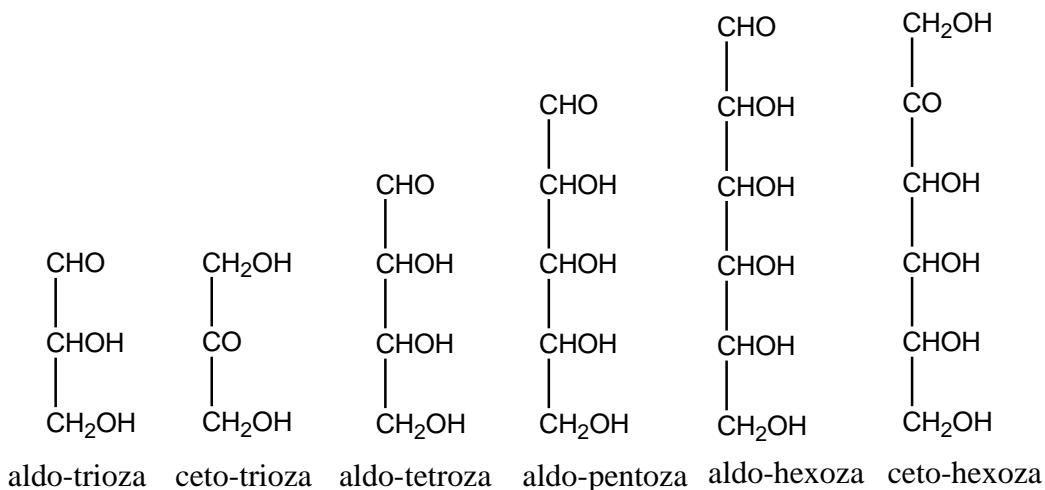
Carbohidrații sunt implicați în numeroase funcții biologice ale sistemelor vii, participând la fenomene de recunoaștere reciprocă, protecție imunologică, infecții virusologice, recunoaștere la nivelul sistemului nervos, etc. Aceste procese sunt bazate pe o interacțiune specifică între carbohidrat și proteine. Odată cu progresul remarcabil al științei carbohidraților, biomacromoleculele sintetice funcționalizate ca glicopolimerii au devenit materiale importante pentru studiul interacțiunii dintre proteine și zaharide. În consecință, noii complecși bazați pe carbohidrați și glicopolimerii devin din ce în ce mai importanți pentru studierea interacțiunilor în care sunt implicați carbohidrații. În ultima vreme, s-a acordat o atenție mărită materialelor biofuncționale care prezintă grupe carbohidrat pe lanțul hidrocarbonat al unor polimeri sintetici; aceștia sunt de obicei derivați ai polistirenului, poliacriilaților și polimetacriilaților. Glicopolimerii de acest tip pot fi obținuți din monomeri conținând zaharide sau prin modificarea unui schelet polimeric, neuitând a menționa însă și metodele chemo-enzimatică [23].

Pe de altă parte, modificarea unei singure grupe hidroxil din moleculă este o adevărată provocare pentru chimiștii organicieni. Un exemplu relevant este acilarea regioselectivă a unei grupe hidroxilice în carbohidrați: chiar și discriminarea dintre hidroxilii primari și secundari presupune multiple etape de sinteză [22]. Molecula carbohidraților conține multe grupe hidroxil care sunt susceptibile unei acilări neselective. O soluție posibilă pentru a evita acest lucru este protejarea/deprotejarea selectivă. Din păcate, această metodă convențională este destul de dificilă și de costisitoare. Metodele enzimatice, mult mai selective, au fost și ele folosite pentru a modifica carbohidrații ce conțin numeroase grupe hidroxil, în vederea obținerii esterilor acestora. Esterii astfel obținuți prezintă activitate tensioactivă, insecticidă, antimicrobiană și anticanceroasă. Proprietățile lor biodegradabile, netoxice, alături de rezistența lor la diferite temperaturi, pH-uri, medii saline, explică interesul tot mai pregnant în sinteza acestor substanțe cu reale aplicații în domeniul industrial. Acilările hidroxililor carbohidraților constă în a găsi condițiile propice de mediu de reacție, în care un substrat polar (zaharul) și un reactant nepolar (donor acil) pot reacționa pentru a forma un produs de reacție dorit cu un randament cât mai mare [21].

## I.3.1. Monozaharidele

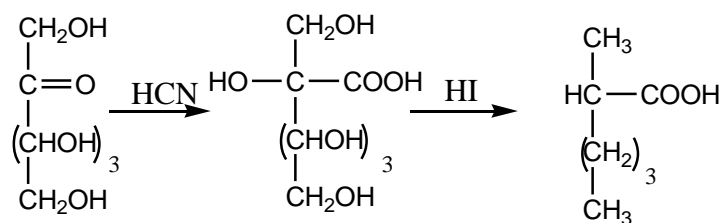
*Monozaharidele* pot fi considerate ca produși de oxidare ai polioliilor alifatici simpli, cum sunt glicerina, tetritolii, pentitolii și hexitolii, în care o grupă de alcool primar este oxidată în aldehydă, sau una de alcool secundar, în cetonă.

Cea mai simplă monozaharidă este glicolaldehida,  $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ . După numărul de atomi de carbon din moleculă, monozaharidele se împart în trioze, tetroze, pentoze, hexoze, etc. (fig. I.3); după funcțiunea grupei carbonil, se disting aldoze și cetoze. De la glicerină va deriva deci o aldo-trioză, gliceraldehida, și o ceto-trioză, dihidroxiacetona. În mod asemănător derivă de la polioliul mai înalți aldoze și cetoze. După cum este ușor de văzut, fiecare grupă  $\text{CHOH}$  din formulele de mai sus conține un atom de carbon asimetric. Se știe că o moleculă cu  $n$  atomi de carbon asimetrici poate exista în forma  $2n$  izomeri optici. Pentozele și hexozele sunt cele mai importante dintre monozaharide, fiindcă unele dintre ele apar în natură, libere sau combinate, în cantități uriașe. Glicolaldehida și tetrozele nu au fost găsite în natură. Triozele (sub formă de derivați) și heptozele apar ca intermediari în procese biochimice de cea mai mare importanță.



**Fig. I.3.** Aldoze și cetoze cu trei până la șase atomi de carbon în moleculă [24]

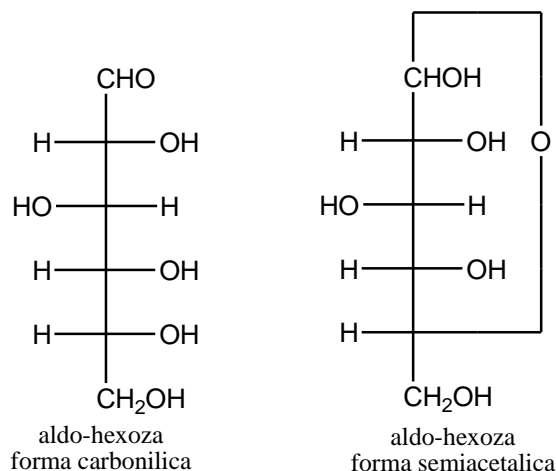
Monozaharidele conțin o catenă neramificată, ceea ce se dovedește prin hidrogenare energetică, după Berthelot, cu acid iodhidric (schema I.1). Din glucoză s-a obținut în modul acesta 2-iodhexanul. Poziția 2 a grupei cetonice, în cetoze, a fost dovedită de Kiliani, pe calea următoare, ușor de înțeles din formule:



**Schema I.1.** Sinteza Berthelot[24]

Existența grupelor alcoolice în monozaharide se recunoaște prin reacții de esterificare și eterificare, caracteristice pentru alcooli. Comportarea grupei carbonil este mai puțin simplă. De obicei această grupă nu se află în stare liberă, ca în aldehydele și cetonile simple, ci formează, cu una dintre grupele alcoolice din moleculă, un semiacetal ciclic (lactol) printr-o adiție intramoleculară (fig. I.4). În structura rezultată astfel, grupa carbonil este mascată și în locul ei apare o nouă grupă hidroxil, numită hidroxil glicozidic.

Formularea ciclică a monozaharidelor a fost propusă de Colley (1870) și de Tollens (1884), admisă în mod general de E. Fischer (1912), iar natura ciclului a fost stabilită de W.N. Haworth (1926).

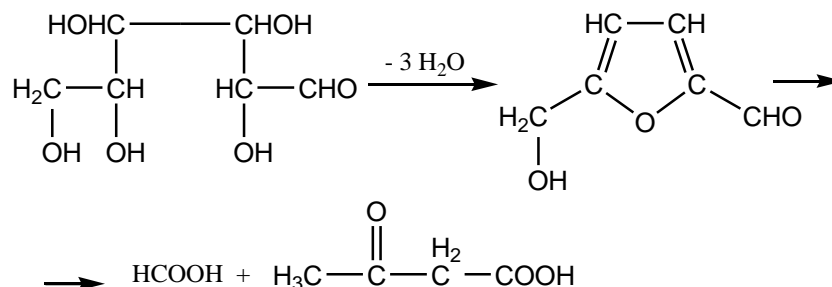


**Fig. I.4.** Formele carbonilică și semiacetalică a aldohexozelor [24]

Monozaharidele (în special pentozele și hexozele) sunt substanțe incolore, cristalizate, ce nu pot fi distilate fără descompunere. Derivații în care grupele hidroxil sunt blocate, cum sunt eterii metilici, pot fi distilați în vid. Din cauza numeroaselor grupe

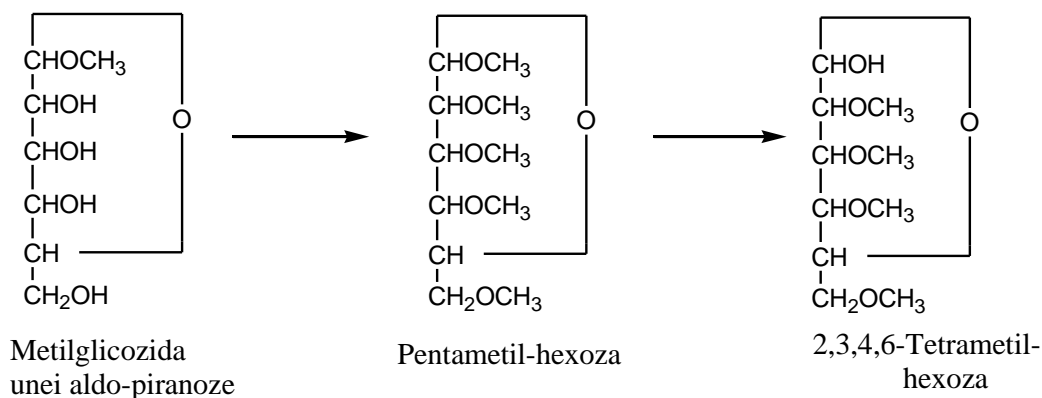
hidroxil din moleculă, monozaharidele sunt ușor solubile în apă, greu solubile în alcool și insolubile în eter, cloroform și în hidrocarburi.

Hexozele, tratate cu acizi minerali (schema I.2), se transformă în acid levulic și în „materii humice” macromoleculare, nedefinite, de culoare brună închisă. Intermediar, se formează hidroximetil-furfurolul, care pierde apoi, într-o reacție complicată de hidroliză, o moleculă de acid formic:



**Schema I.2.** Descompunerea hexozelor în prezența acizilor minerali [24]

Aceste reacții servesc pentru a deosebi pentozele de hexoze. Furfurolul se condensează ușor cu floroglucina și cu alte combinații, dând produși intens colorați.

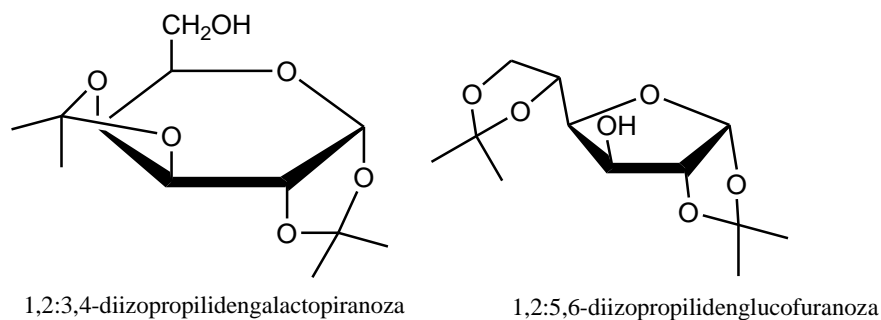


**Schema I. 3.** Metilarea hexozelor

Hidroxilul glicozidic al monozaharidelor se eterifică (schema I.3) prin tratare cu alcool, în prezența unei mici cantități de acid clorhidric uscat, obținându-se glicozide. Ceilalți hidroxili din moleculă nu reacționează în aceste condiții. Ei se pot însă metila cu iodura de metal, în prezența oxidului de argint (după Haworth). Prin aplicarea acestor reacții, de la o metilglicozidă a unei hexoze, se obține o pentametil-hexoza. În asemenea

combinații, grupele alcoolice mutilate sunt, ca în toți eterii, foarte rezistente față de hidroliză; numai metilul legat de grupa glicozidică este mai reactiv și poate fi hidrolizat cu acizi diluați, dând naștere unei tetrametil-hexoze.

Monozaharidele se condensează cu acetonă, în prezență de puțin acid clorhidric sau sulfuric, la rece, dând cetali ciclici, de obicei frumos cristalizați. Iau parte la reacție două grupe hidroxil vecine și situate de aceeași parte a inelului monozaharidei. În molecula D-galactozei există două perechi de grupe OH, în poziția cis; se formează în consecință, prin condensare cu acetone, un diaceton-derivat, numit mai corect un diizopropiliden-derivat (fig. I.5):



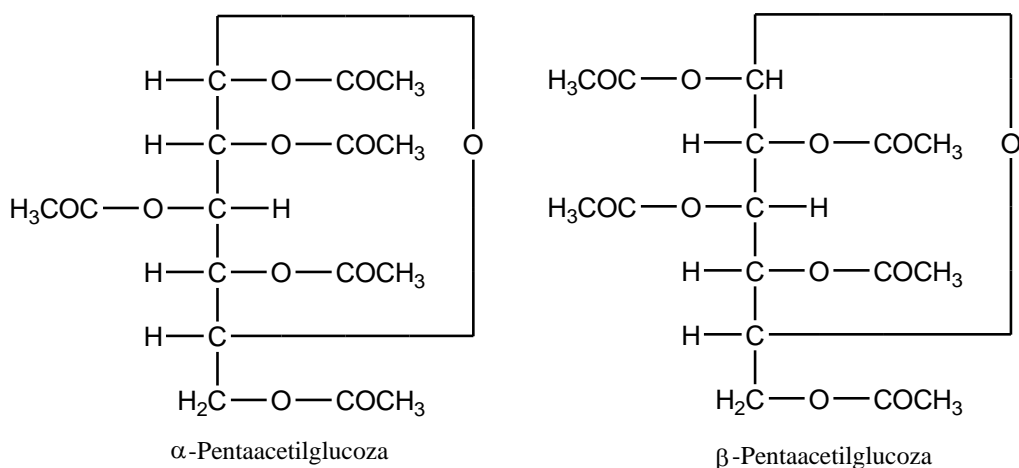
**Fig. I.5.** Formulele diacetongalatozei și diacetonglucozei

D-Glucoza dă și ea un diaceton-derivat (fig.I.5), deși în molecula D-glucopiranozei nu există două perechi de grupe OH cis vecine. Acest diaceton-derivat provine de la forma  $\alpha$ -furanozică. Prin urmare, dintre cinci forme izomere, în echilibru, ale D-glucozei în soluție reacționează numai acea care conține două perechi de grupe OH în poziție sterică favorabilă pentru acetalizare cu acetone. Până la sfârșit, toată glucoza prezentă reacționează în această formă, prin deplasarea continuă a echilibrului.

Un caz similar este acela al D-xilozei, care nu conține decât o singură pereche de grupe OH-1,2-cis, atât în forma piranozică, cât și în cea furanozică, și care totuși dă un diaceton-derivat prin participarea a două grupe OH-1,3 (inelul cetalic cuprinzând aici șase atomi).

Grupele hidroxil din monozaharide și din derivații lor pot fi ușor acetilate cu anhidrida acetică (fig. I.6), de obicei în prezență de baze. Din D-glucoză și anhidrida acetică, în prezență acetatului de sodiu (la cald) sau a piridinei (la temperatura camerei)

se formează izomerul  $\beta$ , iar din aceiași reactanți în prezența clorurii de zinc, la  $0^{\circ}\text{C}$ , se formează izomerul  $\alpha$  al pentaacetatului de D-glucoză (reacție controlată cinetic):



**Fig. I.6.** Formulele  $\alpha$ -pentaacetilglucozei și  $\beta$ -pentaacetilglucozei [24]

Prin hidroliza acestor esteri se regenerează monozaharida inițială. Din cauza sensibilității monozaharidelor față de baze, hidroliza nu poate fi realizată însă, ca la alți esteri, cu alcalii, ci numai cu o soluție de amoniac în alcool sau metoxid de sodiu în cloroform (transesterificare).

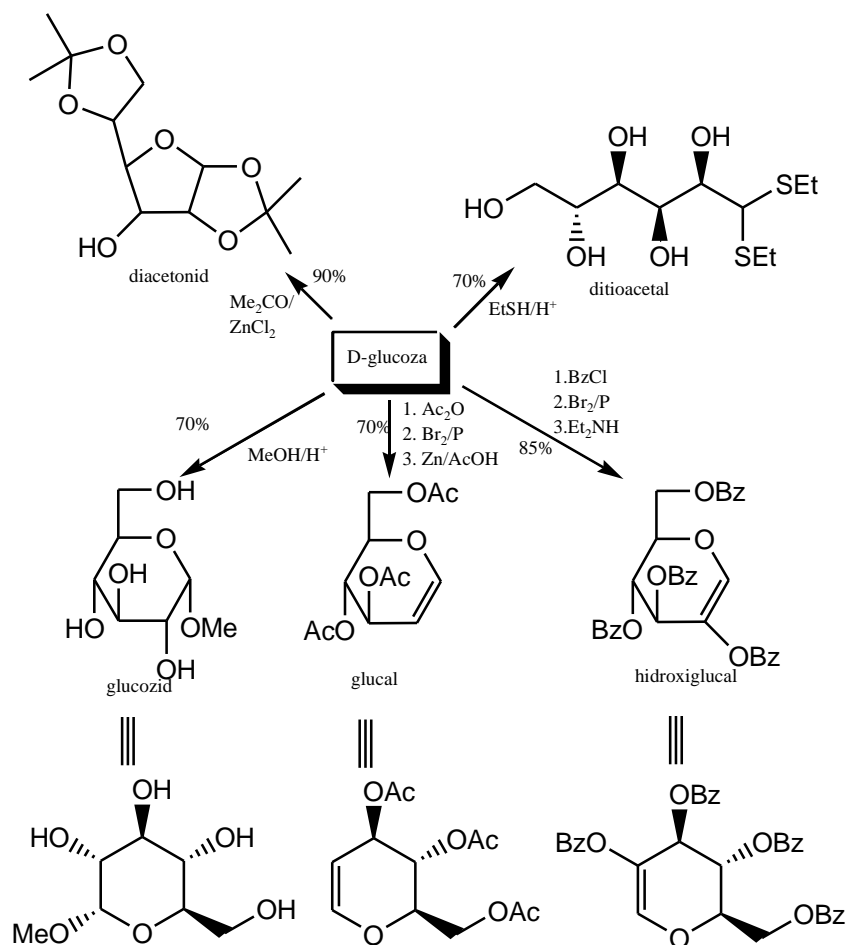
Aldo-hexozele au patru atomi de carbon asimetrici. În consecință, pot exista 16 izomeri optici, astăzi toți cunoscuți. Principalii reprezentanți ai clasei sunt *D-glucoza*, *D-manoza*, *D-galactoza* și *D-fructoza*, care sunt totodată și cele mai răspândite monozaharide. Ele se găsesc în natură, libere, sub formă de glicozide, oligozaharide și de polizaharide.

### 1.3.1.1. Glucoza

D-(+) glucoza este cel mai important dintre zaharuri, în special pentru fiziologia vegetală și animală. D-glucoza se prepară industrial din amidon prin hidroliza cu acid clorhidric diluat, în autoclave la 2 at. Produsele comerciale sunt: sirop de glucoză (32-40%), glucoză solidă (65-70%) și glucoză cristalizată (99%) [24]. Deși D-glucoza este zaharul component al celulozei și al amidonului, doar amidonul este materie primă pentru producția comercială. Siropurile ce conțin glucoză și glucoză cristalină sunt folosite ca nutrienți în multe aplicații alimentare și servesc de asemenea ca materie primă pentru

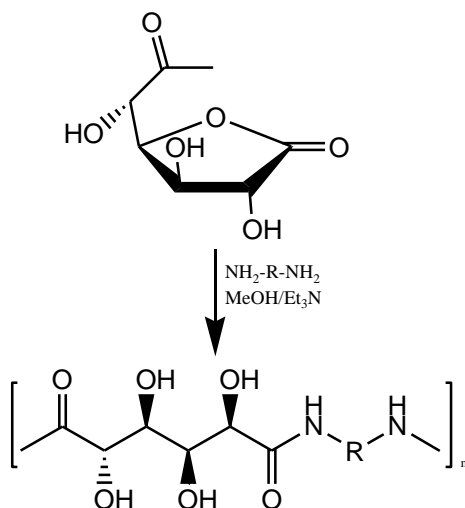
fabricarea sorbitolului, prin hidrogenare, sau a acizilor folosiți în alimentație ca: acizii citrici, lactici sau acetici și aminoacizilor (L-lisina sau acidul L-glutamic), vitaminelor și antibioticelor.

Cea mai frecventă utilizare a glucozei în scop nealimentar este pentru obținerea etanolului prin fermentație, producția anuală ajungând la  $3 \times 10^6$  L. O altă întrebuințare este în producția de alchilpoliglucozide, surfactanți biodegradabili produși în proporție de 50 000 t/an sau acid polilactic, un material folosit în industria ambalajelor. Dintre aplicațiile minore sunt menționate: aditiv în adezivi sau în vopsirea pieilor sau ca derivat metilat în poziția  $\alpha$  în spume izolatoare. Deși aceste aplicații ale glucozei în domenii nealimentare ar putea fi de folos la scară industrială, implementarea tehnologică nu a fost încă realizată.



**Schema I.4.** Valorificarea *D*-glucozei [3]

Principala derivatizare a D-glucozei a fost mercaptalizarea în acetali ditioaciclici, obținerea derivaților izopropilidenici în sisteme furanozice sau generarea structurilor piranozice la glucozide, glucali și hidroxiglucalsteri. În cazul acidului D-glucaric, utilizarea esterului monometilic al 3,6-lactonei este o metodă avantajoasă pentru a genera poliglucaramide stereoregulate cu o serie impresionantă de diamine alifatiche și aromatice (schemele I.4 și I.5).



**Schema I.5.** Obținerea poliglucaramidelor [3]

### I.3.1.2. Manoză

Manoză nu se întâlnește liberă în natură, în schimb sunt frecvente polizaharidele ei, mananii. Unul dintre aceștia, fildeşul vegetal din nuca de fildeş, fructul unui palmier sud-american, este cel mai bun material pentru obținerea D-manozei, prin hidroliză cu acizi; din siropul rezultat, D-manoza nu cristalizează decât greu, de obicei numai prin însămânțare.

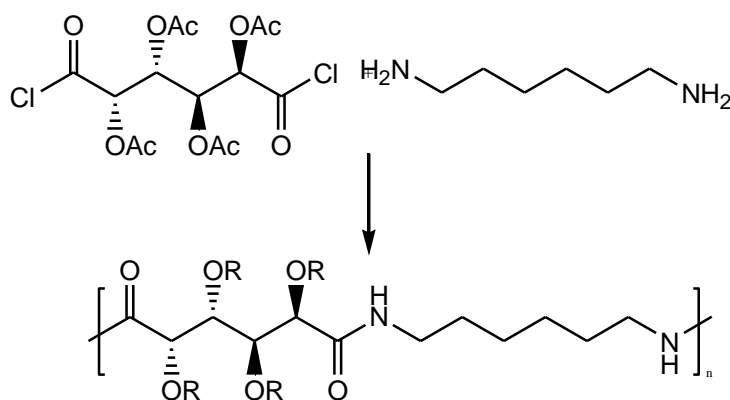
### I.3.1.3. Galactoză

D-(+)-galactoză nu se găsește în stare liberă decât rar, dar adesea întâlnită în dizaharide (lactoză), trizaharide (rafinoză), tetrazaharide (stahioză) și în polizaharide (galactanii, galactoarabanii din guma arabică). De asemenea se găsește în glicozide (galactozide) și fosfatidele din creier (sfingomieline). D-galactoză se obține odată cu



glucoza prin hidroliza lactozei. Țesutul glandei mamare transformă *in vitro* D-glucoza în D-galactoză [24].

Cum producția anuală de poliamide depășește  $5.8 \times 10^6$  t/an, s-a căutat o metodă de înlocuire a monomerilor clasici cu derivați ai zaharurilor. Astfel, policondensarea în soluție sau la interfață a diclorurii acidului galactaric cu diferite diamine alifatiche sau aromatice a dus la diferite poliamide cu structură similară nylon-ului 6.6, în care hidrogenii metilenici ai acidului adipic sunt înlocuiți de grupe acetoxi (schema I.6). Aceștia pot pierde grupele acetyl în prezenta amoniacului pentru a da nylon-66 tetrahidroxilat.



**Schema I.6.** Poliamide derivate de la galatoză [3]

#### I.3.1.4. Fructoza

Fructoza poate fi obținută catalitic din glucoza provenită din amidon, dar poate fi generată și din inulină, o fructooligozaharidă (prin hidroliza acidă cu eliminarea a 3 moli de apă). Cum fructoza (de fapt doar tautomerul β-D-fructopiranozic) este mai dulce decât sucroza (de 1,5 ori), este de multe ori folosită ca îndulcitor pentru băuturi. Utilizarea ei în afara alimentației este relativ scăzută, de vreme ce chimia sa este mai dificilă și mai puțin dezvoltată decât a glucozei. Totuși, derivatul său diacetonat este precursorul unui medicament anticonvulsivant (Topiramate); se folosește și ca materie primă pentru 5-hidroximetil-furfural, care poate fi mai apoi transformat în acid 5-hidroximetil-furoic, din care pot fi obținuți monomeri cu 6 atomi de carbon, ce ar putea înlocui acidul adipic sau hexametildiamina în producția de poliamide sau poliesteri [3].

### I.3.2. Dizaharidele

#### I.3.2.1. Sucroza

Sucoza ( $\beta$ -D-fructopiranozil  $\alpha$ -D-glucopiranoza) (fig. I.7) este un dizaharid nereducător, pentru că monozaharidele sale componente, D-glucoza și D-fructoza sunt legate între ele prin OH-ul glicozidic de la atomul de carbon anomic. Se regăsește în plante ca rezervă de energie și este indispensabilă în dieta oamenilor. Este una dintre cele mai bine reprezentate zaharide, fiind produsă în cantități de  $130 \times 10^6$  t.

Datorită celor 8 grupe hidroxilice, reacțiile chimice la un singur OH ale sucrozei neprotejate sunt dificil de realizat datorită regioselectivității reduse; singura diferențiere între OH-urile sucrozei poate fi făcută din punctul de vedere al hidroxilului primar sau secundar: OH-ul primar este alchilat, acilat, oxidat și dezlocuit de un halogen mai ușor decât cel secundar.

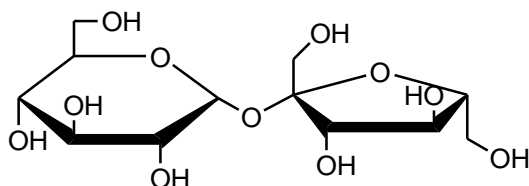
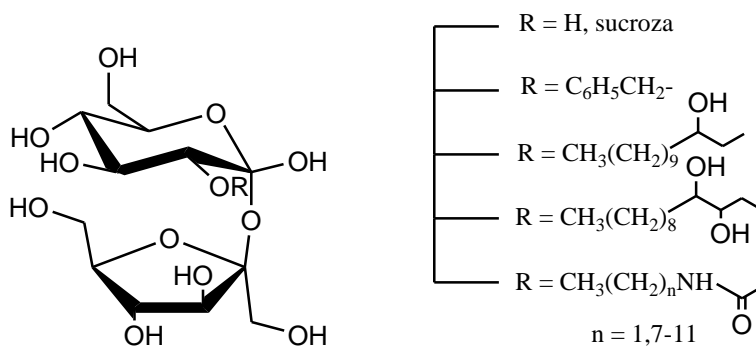


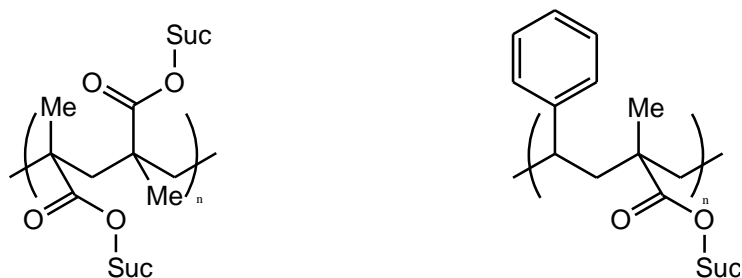
Fig. I.7. Structura sucrozei [3]



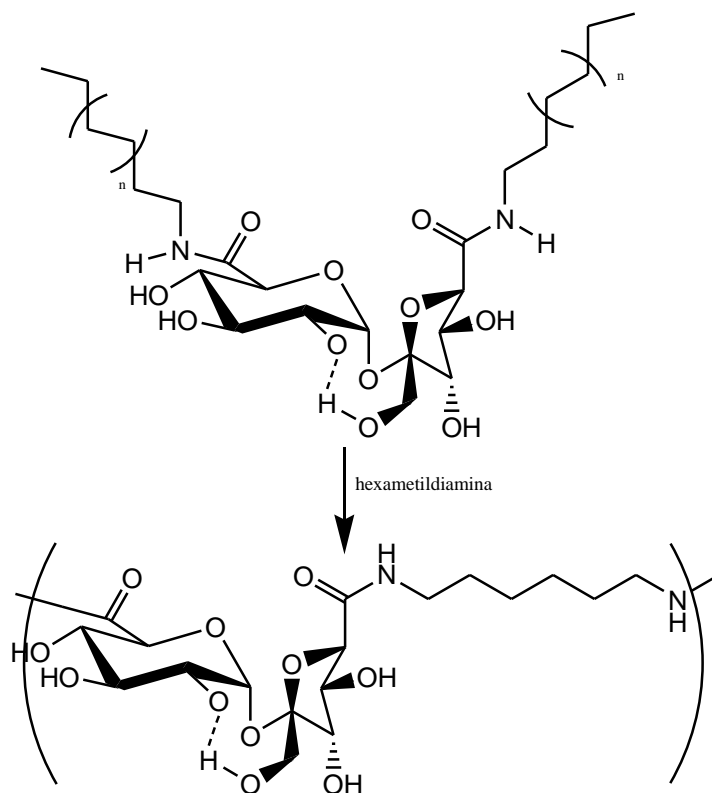
Schema I.7. Eterii sucrozei [3]

Esterii sucrozei cu acizi grași cu opt atomi de carbon sunt folosiți în alimentație ca înlocuitori de grăsimi și sunt cunoscuți ca Olestra sau Olean (US Food and Drug Administration, 1996). Amestecuri de mono-, di- sau triesteri ai sucrozei cu diferiți acizi sunt folosiți în industria cosmetică și alimentară ca emulgatori, capacitatea lor surfactantă depinzând de lungimea lanțului de atomi de carbon ai acidului gras și de gradul de

acilare. Eterii sucrozei cu grupe benzil, obținuți în DMF cu catalizator de NaH sau eteri hidroxiialchilici obținuți prin eterificarea sucrozei cu epoxizi ca 1,2-epoxidodecan sau 1,2-epoxidodecan-3-ol în DMSO și NaOH sau N-metilmorfolină drept catalizator sunt rezistenți în medii alcaline și pot fi utilizați cu succes ca surfactanți neionici sau cristale lichide cu mezofaze depinzând de punctul de legare al lanțului hidrofob (schema I.7).



**Fig. I.8.** Polimeri derivați de la sucroză



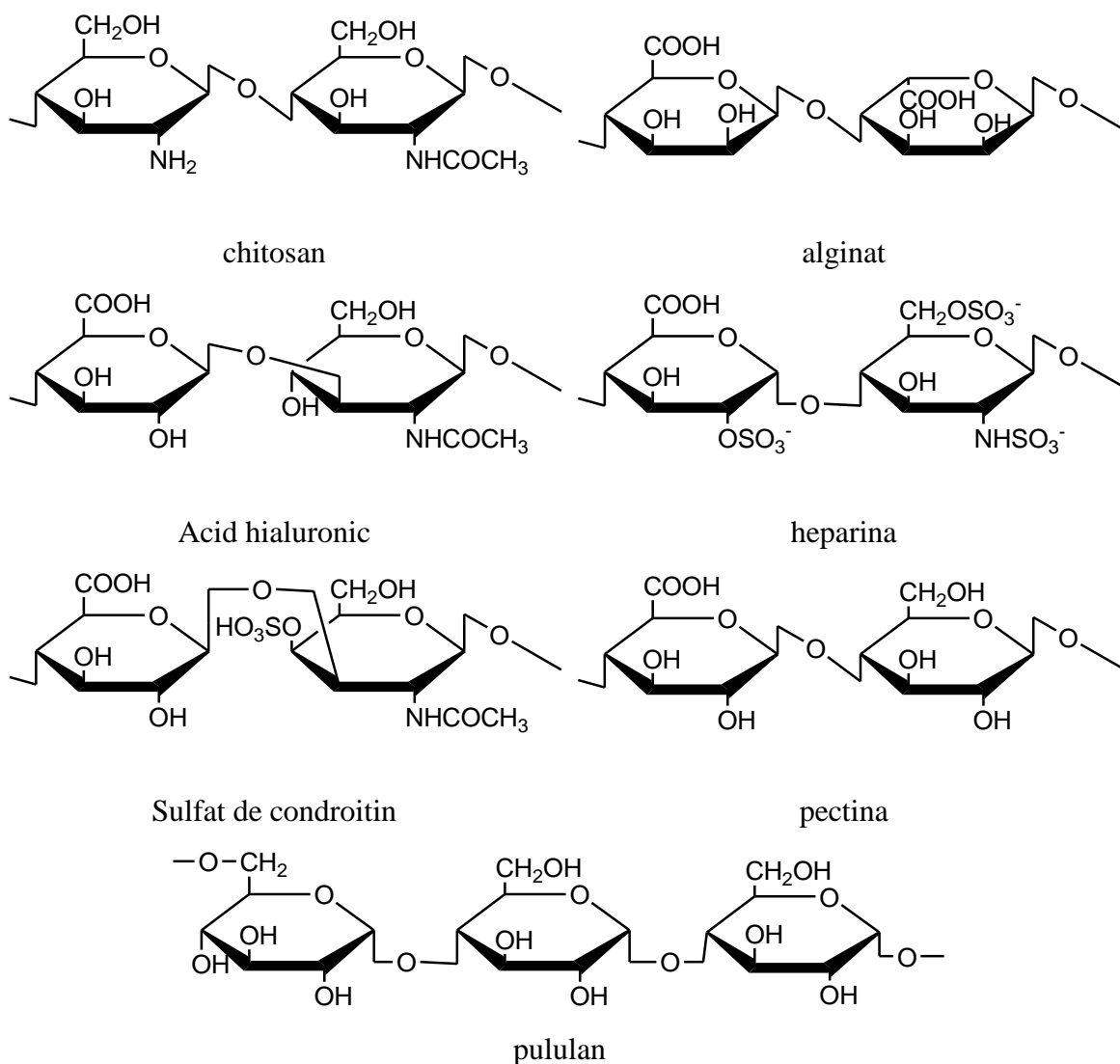
**Schema I.8.** Poliamida derivată de la sucroză [3]

Au fost sintetizați derivați mono și disubstituiți, cu grupe  $-C=C-$  polimerizabile, obținuți prin esterificarea sau eterificarea sucrozei (fig. I.8); se remarcă mai ales esterii acrilici și metacrilici, iar dintre eteri, cei vinilbenzenici. Polimerizarea sau copolimerizarea lor cu stiren a dus la obținerea unor polimeri lineari sau reticulați ce prezintă resturi sucrozice pe catena laterală a scheletului hidrocarbonat. În ciuda proprietăților bune, gelurile și rășinile chelatice derivate de la acești polimeri nu prezintă încă interes industrial.

O utilitate practică similară o au acizii dicarboxilici proveniți de la sucroză, care la amidarea dimetilesterului corespunzător cu amine grase devin agenți activi de suprafață cu proprietăți tensioactive remarcabile de tipul celor prezentați în schema I.8, în care reacția cu hexametildiamina duce la poliamida corespunzătoare.

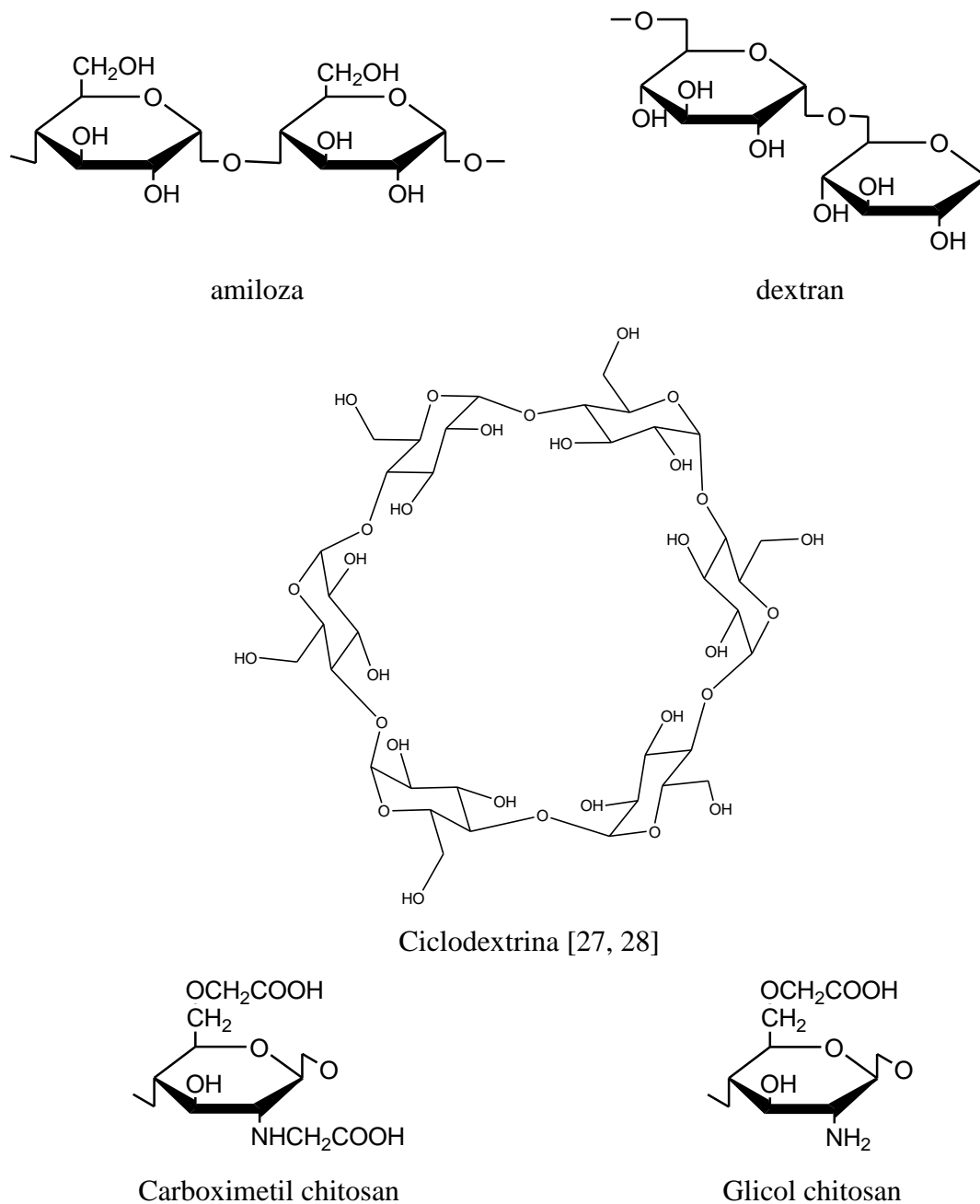
### *1.3.3. Polizaharide*

Polizaharidele sunt macromolecule formate din mai multe monozaharide legate între ele prin legături de tip glicozidic. Polizaharidele au devenit interesante ca biomateriale datorită funcțiunilor lor biologice unice. Acest lucru, coroborat cu noile metode sintetice de modificare ale polizaharidelor sau de sinteză a oligozaharidelor, biodegradabilitatea și capacitatea de a reproduce o anumită structură au făcut din polizaharide unul dintre cele mai studiate biomateriale [25]. Polizaharidele au fost descoperite la scurt timp după monozaharide și au fost identificate în toate organismele vii, atât în vegetale, cât și în animale. Pe lângă determinarea structurii acestei noi categorii de molecule, chimiștii și biologii s-au concentrat pe funcțiile acestor polimeri. Polizaharidele prezintă o mare varietate de funcții biologice, de la sursă naturală de energie (amidon și glicogen) la materiale structurante (celuloză, chitină, colagen, și proteoglicani). Polizaharidele sulfatate, ca heparina, joacă un rol esențial în coagularea sângelui, în timp ce hialuronanii acționează ca lubrifianți ai încheieturilor sau ai lentilelor de contact fabricate din plastic în anii 1980. Mai mult, hialuronanul și condroitin sulfatul prezintă activitatea anti-inflamatoare utilă în tratamentul osteoartritei și artritei reumatoidice [7].



**Fig. I.9.** Structurile chimice ale unor polizaharide [26]

Polizaharidele sunt polimerii monozaharidelor. În natură, polizaharidele au numeroase resurse: din alge (alginat), plante (pectină, guar), microbiene (dextran, xantan), din animale (chitosan, condroitin). Polizaharidele prezintă un mare număr de grupe reactive, o distribuție largă a maselor molare, compoziție chimică variabilă care contribuie la diversitatea lor în structură și proprietăți. Structurile chimice ale polizaharidelor uzuale sunt prezentate în fig. I.9 și I.10 [26].



**Fig. I.10.** *Structurile chimice ale unor polizaharide [26]*

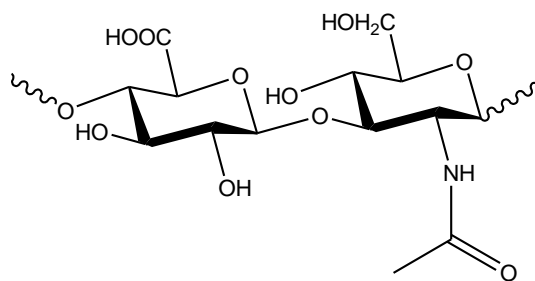
Datorită prezenței diferitelor grupe derivatizabile pe lanțul lor molecular, polizaharidele pot fi modificate chimic ușor prin metode chimice sau biochimice, ducând la numeroși derivați ai polizaharidelor. Ca biomateriale naturale, polizaharidele sunt stabile, sigure, non-toxice, hidrofille și biodegradabile. De asemenea, se pot obține în numeroase forme din natură, iar procesarea lor nu costă mult. Majoritatea polizaharidelor

naturale prezintă grupe hidrofile, ca hidroxil, carboxil, amino, care pot forma legături necovalente cu țesuturile biologice (țesutul epitelial și membranele mucoaselor), fapt ce explică fenomenul de bioadeziune. De exemplu, chitosanul, amidonul, alginatul sunt bune materiale bioadezive. Pentru toate aceste motive, polizaharidele sunt materiale promițătoare pentru viitor [29,30].

### I.3.3.1. Polizaharide de origine umană

#### a. Acidul hialuronic

Acidul hialuronic (fig. I.11) a fost izolat pentru prima dată în 1934 din umoarea vitroasă a ochiului uman de către Meyer și Palmer. Acest biopolimer a suscitat interes ca biomaterial de îndată ce a fost descoperit. Acidul hialuronic este un membru al familiei glucozamin-gluconilor, care sunt polizaharide lineare formate din unități alternante de N-acetil-D-glucozamină și acid glucuronic, și se găsesc în toate țesuturile vertebratelor. Acidul hialuronic poate fi considerat cel mai mare glucozaminoglucon, având mase moleculare de câteva milioane. Spre deosebire de alți membri ai aceleiași familii, condroitin sulfatul, dermatan sulfatul, cheratin sulfatul și heparin sulfatul, acidul hialuronic nu este legat covalent de proteine. Este solubil în apă și formează soluții viscoase cu proprietăți visco-elastice unice; poate forma structuri tridimensionale în soluții, prin intermediul legăturilor de hidrogen intramoleculare. De asemenea, joacă un rol important în diferite țesuturi ca: articulații, piele, cervix, și celule endoteliale.



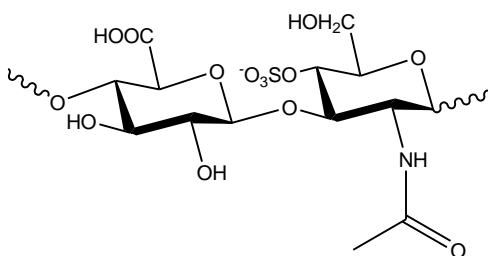
**Fig. I.11.** Structura acidului hialuronic

De vreme ce acidul hialuronic este produs de celule în timpul procesului de vindecare a rănilor, acest polimer a fost studiat pentru aplicații în domeniul tratării leziunilor cutanate. Alte proprietăți unice ale acidului hialuronic constă în abilitatea de a produce angiogeneza, de acționa ca un antioxidant la nivelul rănilor și de a fi recunoscut

de un mare număr de receptori din celulele a căror țesuturi necesită reparații. Astfel, acidul hialuronic poate fi reticulat folosind un mare număr de metode fizico-chimice. Derivați ai acidului hialuronic ca esterii etilici/benzilici și gelurile reticulate au fost studiate pentru proprietățile lor în domeniul vindecării rănilor. Aceste modificări au dus la micșorarea vitezei de degradare a polimerului; esterii benzilici se distrug în câteva săptămâni în funcție de gradul de esterificare.

*b. Condroitin sulfatul (fig. I.12)*

Este un component majoritar al agreganului, cel mai abundent glucozaminoglucon ce se găsește în cartilajul articular; are proprietăți antiinflamatoare. Este format dintr-o unitate de N-acetilgalatozamină și acid glucuronic modificat prin sulfatare (pozițiile 2 și 4 sau 4 și 6 sau 2 și 6). Similar cu acidul hialuronic, condroitin sulfatul a fost reticulat pentru a forma hidrogeluri pentru aplicații biomedicale (ingineria țesuturilor).



**Fig. I.12.** Structura condroitin sulfatului [25]

Alte polizaharide bioactive naturale care pot constitui biomateriale pentru diferite aplicații în domeniul biomedical sunt: heparin sulfatul, cheratin sulfatul și dermatan sulfatul.

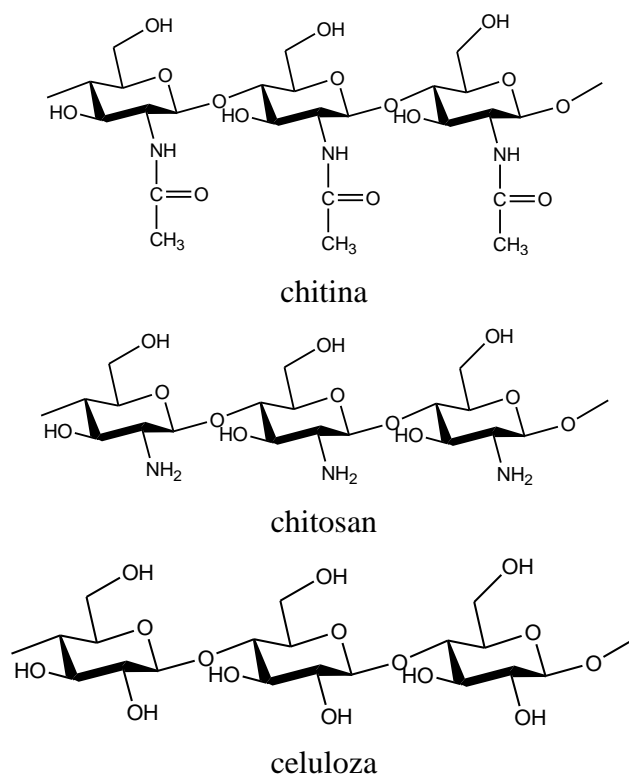
*I.3.3.2. Polizaharide de origine non-umană*

Pe lângă glucozaminogluconii din corpul uman, există alte tipuri de polizaharide care pot constitui biomateriale polimerice. Cea mai importantă clasă de acest tip este a polimerilor cationici (chitosan) și polimerilor anionici (acidul alginic); aceștia au aplicații în domeniul tratării rănilor, ca purtători de medicamente, [25,31] etc..



## a. Chitina

Chitina este al doilea material polimeric natural ca abundență pe Pământ. Este o polizaharidă lineară derivată de la  $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glucoză. Structura chimică este foarte similară cu cea a celulozei, având o grupă hidroxil înlocuită cu a grupă acetamido. Chitina cu acetilare 100% nu există în natură. Chitina tinde să formeze copolimeri cu derivatul său N-deacetilat, chitosanul. Chitosanul este polimerul  $\beta$ -(1-4)-2-amido-2-deoxi-D-glucozei. Structurile chimice ale celulozei, chitinei și chitosanului sunt prezentate în fig. I.13. Atunci când fracția acetamido depășește 50% (între 70-90% cel mai adesea), copolimerul se numește chitină și constă din grupe de chitină și chitosan legate între ele aleator și distribuite de-a lungul lanțului polimeric.



**Fig. I. 13.** Structurile chimice ale chitinei, chitosanului și celulozei [32]

Cele trei structuri polimorfice ale chitinei ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -chitină) pot fi diferențiate datorită structurii lor cristaline diferite:  $\alpha$ -chitina are configurație antiparalelă, iar  $\beta$ -chitina are configurație paralelă;  $\gamma$ -chitina este un amestec al formelor  $\alpha$  și  $\beta$ , iar forma  $\alpha$  este cea mai abundantă din natură. Configurația  $\alpha$  este o formă înalt ordonată datorită

prezenței legăturilor de hidrogen, dar dezavantajul îl constituie insolubilitatea în apă. Chitina se găsește în pereții celulari ai fungilor și drojdiilor, în carapacele moluștelor, în exoscheletul artropodelor și la alte nevertebrate. Aceasta joacă un rol important în structura organismului, conferindu-i protecție [1, 32].

### *b. Celuloza*

Celuloza este cel mai abundent polimer natural și componentă structurală a peretelui celular al plantelor. Este o polizaharidă lineară formată din unități D-anhidroglucopiranozice (adesea menționate ca unități de anhidroglucoză sau chiar simplu glucoză) legate între ele prin legături  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glicozidice. Asemeni amilozei și amilopectinei, polizaharidele amidonului, celuloza moleculară este un homopolizaharid format din 10 000 până la 15 000 de unități D-glucoză.

Diferența majoră dintre celuloză și alte polizaharide bazate pe D-glucoză este faptul că resturile D-glucozei prezintă configurația  $\beta$ , în timp ce în amiloză, amilopectină și glicogen, D-glucoza prezintă configurația  $\alpha$ . Această diferență îi conferă proprietăți fizice și chimice deosebite. Multe animale nu pot digera celuloza, datorită lipsei enzimei ce hidrolizează legăturile  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Unele animale ca rumegătoarele și termitelile pot digera celuloza cu ajutorul unui microorganism. Cea mai stabilă configurație are loc atunci când fiecare conformație scaun este rotită cu 180° față de vecina sa, formând un lanț lung și drept. Când molecula celulozei este perfect dreaptă, grupele hidroxilice pot forma legături de hidrogen inter- și intramoleculare. Celuloza formează zone cu structură înalt ordonată, cristaline și regiuni cu structură dezordonată, amorfă. Celuloza în formă pură nu se găsește în natură; forma ei cea mai pură este fibra de bumbac care conține 95% celuloză și 5% alte substanțe. Celuloza este asociată cu lignina și alte substanțe numite hemiceluloze. În funcție de specie, lemnul conține aproximativ 40-45% celuloză, 15-35% lignină și 25-40% hemiceluloze. Peretele celular al plantelor este un compozit format din celuloză, lignină și hemiceluloză, conferind astfel duritate, rigiditate și prevenind gonflarea peretelui [32-34].

Carbohidrații prezintă un glicocod și sunt de neîntrecut în densitatea de informații pe care o pot conține. În peptide și oligonucleotide, informațiile sunt bazate pe numărul de aminoacizi din secvențe, în vreme ce carbohidrații conțin informațiile codificate în

poziția și configurația ( $\alpha$  și  $\beta$ ) unităților glicozidice și poziția legăturilor dintre unități. Astfel, patru monozaharide diferite pot forma 35 560 tetrazaharide, în timp ce patru aminoacizi sau nucleotide pot forma doar 24 de tetrameri. Mai mult, diversificarea structurală rezultă în funcționalizarea grupelor hidroxilice. Deci, în teorie, un mare număr de oligozaharide pot fi derivate dintr-un număr relativ mic de monozaharide. Odată cu perceperea rolului lor esențial în codificarea informației biologice, carbohidrații au fost regăsiți pe suprafața aproape fiecărei celule, în formă de polizaharide, glicoproteine, glicolipide sau alte glicoconjugate [7].

#### **I.4. Glicopolimeri. Obținere și proprietăți**

Polimerii de origine sintetică și biologică au fost considerați și cercetați în domenii total diferite în ultimii ani, fapt explicabil ținând cont de diferențele fundamentale dintre cele două domenii. Macromoleculele vieții, ca acizii nucleici, peptidele sau polizaharidele prezintă structuri aproape ideale, optimizate de-a lungul miliardelor de ani de evoluție, în vreme ce polimerii sintetizați de om sunt mult mai simpli ca design, dar mult mai diverși din punct de vedere chimic. În acest context, combinarea polimerilor naturali cu cei sintetici devine o strategie modernă de obținere a macromoleculelor hibride cu proprietăți complet noi. Asemenea structuri sunt numite „bioconjugăți polimerici”, dar mai sunt cunoscuți ca „bio-hibrizi” sau „himere macromoleculare”. Acest domeniu de cercetare își are originea în domeniul biologic. Conjugarea peptidelor, proteinelor, enzimelor cu polimeri sintetici este un subiect des întâlnit în chimia farmaceutică a ultimilor ani. Totuși, odată cu recenta dezvoltare a domeniilor nanotehnologiei și biotehnologiei, bioconjugății polimerici au devenind un subiect important pentru știința materialelor. Aplicațiile moderne ale bioconjugăților polimerici depășesc domeniul biomedical și includ biosenzorii, enzimele artificiale, biometrică, sistemele de producere a luminii, fonică și aparate nanoelectronice. De asemenea, construcția de macromolecule hibride din macromolecule sintetice și biologice a devenit o tendință generală în chimia polimerilor [18].

Există o concepție mondială cum că mono-, di-, oligo- și polizaharidele naturale pot deveni materii prime pentru a produce numeroase bunuri de larg consum. Clasa polimerilor bazați pe zaharide, cunoscută mai ales drept clasa poli(vinilzaharidelor) a fost cercetată în detaliu într-o varietate de aplicații, mai ales în domeniul biomedical. Din punct de vedere structural, poli(vinilzaharidele) prezintă un schelet hidrocarbonat C-C cu grupe laterale zaharidice, în vreme ce polizaharidele modificate prezintă un schelet de carbohidrat pe care sunt grefate grupe hidrocarbonate. De vreme ce zaharidele constituie o sursă foarte bună de hrană pentru microorganisme, multe poli(vinilzaharide) au potențial de polimeri biodegradabili. Există patru metode de sinteză a polizaharidelor sintetice: polimerizarea vinilzaharidelor (polivinilzaharide), polimerizarea anhidrozaharidelor (polianhidrozaharide), sinteza enzimatică a polimerilor derivați de la carbohidrați și grefarea resturilor de zahar pe polimeri sintetici prin reacții polimerice analoage. În câteva cazuri, reacțiile de metateză ale olefinelor se folosesc de asemenea pentru sinteza poli(vinilzaharidelor) [8].

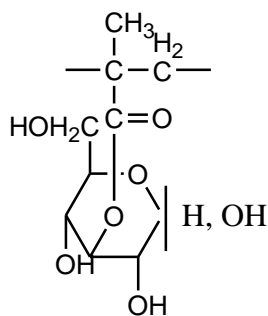
Poli(vinilzaharidele) sunt sintetizate fie prin homopolimerizarea vinilzaharidelor, fie prin copolimerizarea vinil-zaharidelor cu alți monomeri vinilici polimerizabili. Anhidrozaharidele au fost polimerizate cationic prin polimerizare cu deschidere de ciclu pentru a obține polizaharide sintetice stereoregulare. Această strategie a fost extinsă pentru sinteza polimerilor sintetici cu grupe laterale zaharidice, prin copolimerizarea cu grefare a anhidrozaharidelor pe polimerii halogenați. Reacțiile enzimatică au fost utilizate pentru a sintetiza polimeri liniari cu zaharul inclus în lanțul polimeric; acestea sunt reacții specifice și nu presupun etape de protejare/deprotejare a hidroxililor, însă sunt extrem de lente. Deci, în altă ordine de idei, metodele chimico-enzimatice, sau în alte cuvinte, polimerizările catalizate de enzime, se folosesc pentru sinteza poli(vinilzaharidelor) și sunt alternative bune atâta timp cât sinteza polivinilzaharidelor are loc enzimatic, iar polimerizarea chimic. O altă metodă de obținere a polimerilor derivați de la carbohidrați este grefarea zaharidelor pe un polimer sintetic.

Avantajele și limitările metodelor de sinteză vor fi discutate în cele ce urmează[8].

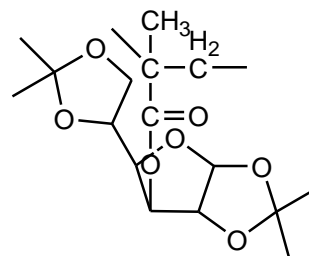
### I.4.1. Istoria polimerilor pe bază de carbohidrați

Sinteza poli(vinilzaharidelor) datează de la începutul anilor 1930. Reppe a fost prima persoană care a sintetizat monomeri vinilici derivați de la zaharide. El a sintetizat eteri vinilici derivați de la glucoză și fructoză prin adiția bazică a zaharurilor protejate la acetilenă; a obținut 1-O-vinil-1,2:5,6-di-O-izopropilidenfructopiranoza și 3-O-vinil-1,2:5,6-di-O-izopropilidenglucofuranaza pe care le-a polimerizat mai apoi pentru a obține polimeri insolubili.

În anii 1940, Yanovsky a studiat sinteza poli(vinilzaharidelor), obținând polimeri reticulați derivați de la pentametacrilat de glucoză și alil glucoză. Haworth, Gregory și Wiggins (1946) au realizat polimerizarea carbohidraților substituiți cu două grupe acrilat sau metacrilat, obținând, de asemenea, produse reticulate. Reacțiile au avut loc fără catalizator. Helferich și Hofmann (1952) și Helferich și Jung (1958) au sintetizat poli(vinilzaharide) solubile în apă, poli(*p*-hidroxistiren- $\alpha$ -D-galactozid) și poli(*p*-hidroxistiren- $\beta$ -D-glucozid). Au studiat absorbția a trei enzime:  $\beta$ -D-glucozidaza,  $\alpha$ -D-galactozidaza și  $\beta$ -D-galactozidaza. Wolfrom, Swan, Ennor și Chaney (1956) au polimerizat pentaazotatul de 3-metacriloil-D-manitol. Se remarcă faptul că până în anii 1950, s-a acordat mai multă atenție sintezei monomerilor decât obținerii de polimeri cu proprietăți specifice pentru anumite aplicații.



**Fig. I.14.** Structura poli(metacriloil D-glucozei)



**Fig. I.15.** Poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-diizopropiliden-D-glucofuranaza)

Sinteza unui polimer liniar vinilzaharidic a fost realizată până în 1960. Primul polimer cu masă moleculară ridicată, solubil în apă, a fost poli(metacriloil glucoza) realizată de Bird, Black, Dewar și Rutherford (1960). Poli(metacriloil glucoza) a fost sintetizată și ca homopolimer și copolimer. În anii 1960, două grupuri Bird (1960) și

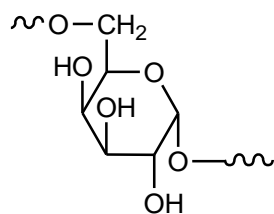
Kimura și Imoto (1961) au lucrat simultan pentru a sintetiza poli(metacriloil glucoza) (fig.I.14). Prin polimerizare radicalică, s-a obținut metilmetacrilatul 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranozei (fig.I.15). Îndepărtarea grupelor izopropilidenice a permis obținere poli(metacriloilglucozei). Acești polimeri pot fi vopsiți cu o vopsea solubilă în apă.

Poli(N-acriloil-D-glucomina) a fost sintetizată pentru prima dată în 1961 și a prezentat toleranță ridicată la electroliți. La începutul anilor 1960, a fost sintetizat 6-O-vinil eterul 1,2:3,4-di-O-izopropilidenglucofuranozei, care a fost polimerizat cationic. Totuși, nu s-a acordat o atenție deosebită caracterizării polimerilor sau proprietăților soluțiilor apoase ale produșilor deprotejați. Klein (1986) a sintetizat poli(6-O-vinil-1,2:3,4-di-O-izopropiliden-D-galactopiranoza) prin polimerizare cationică, produs caracterizat prin  $^{13}\text{CRMN}$ . De asemenea, a studiat viscozitățile soluțiilor polimerice formate după deprotejarea grupelor izopropilidenice.

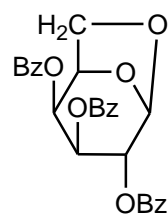
Polimeri cu mase molare de până la 100 000 au fost sintetizați în 1963. Klein (1982) a obținut mase moleculare de până la 715 000, prin polimerizare în soluție. Apoi, s-au sintetizat poli(vinilzaharide) de mase molare și mai ridicate ( $2.9 \times 10^7$ ), prin polimerizare în emulsie. Metodologia de grefare pe suporturi sintetice nu a fost încă studiată îndeaproape, datorită problemelor ce intervin în strategia de sinteză. Derivați polimerici ai acidului metacrilic, conținând glicopiranozide substituie cu grupe aromatice, au fost sintetizați în 1976 de către Carpino.

O altă strategie a fost adoptată pentru obținerea poli(vinilzaharidelor) prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a anhidrozaharidelor folosind halogenuri macromoleculare ca sisteme de inițiere (1981, Uryu). În anii 1990, importanța poli(vinilzaharidelor) în sistemele biologice a început să fie cunoscută în domenii ca procesele de recunoaștere celulară, legarea hepatocitelor, antigeni sintetici, etc. Poli(vinilalcoolul) conținând glucoză legată de acid adipic ca „spacer” a prezentat biodegradabilitate (Tokiwa, 2000). Matsuoka (1995) a sintetizat un mare număr de gliconjugate și a studiat specificitatea de legare de lectine pe baza efectului de cluster. Kobayashi (1986) a prezentat sinteza polistirenului având grupe laterale de tip lactoză prin polimerizarea lactonelor oligozaharidice cu *p*-vinilbenzilamina prin metode radicalice. El a sintetizat de asemenea poli(N-(*p*-vinilbenzil)-4-O-β-D-galactopiranozil-

D-gluconamida) ca substrat pentru cultura celulelor hepatice (Kobayashi 1994). Câteva pseudopolizaharidele, în alte cuvinte, polimeri sintetici cu grupe laterale constituite din carbohidrați, au fost sintetizate în fază solidă, demonstrându-se potențialul lor ca medicamente polimerice (Andresz, 1978). Un glicopolimer amfifilic a fost sintetizat pe seama unui schelet poli(acril(aminofenilic)), prin cataliză enzimatică, cu oligozaharide (Kobayashi, 1994). Într-un articol recent, Kobayashi (2001) descrie diferite aplicații ale polimerilor glicoconjugați în domeniile biologic și biomedical, precum și comportamentul lor micelar în apă. Glicoproteine au fost sintetizate de Uryu pentru a studia legarea lanțurilor oligozaharidice de enzime și proteine, cu scopul descoperirii mecanismelor de activare și stabilizare a proteinelor naturale. Succesul polymerizării anhidrozaharidelor datează de la mijlocul anilor 1960. Lin și Schuerch (1972) au studiat sinteza D-gluconului (fig. I.16) în diferiți solvenți, la temperaturi diferite și efectul diferiților reactanți electrofili.



**Fig. I.16.** 1,6-D-gluconul



**Fig. I.17.** Tribenzileterul 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucoziranozei

Ei au realizat, de asemenea, polymerizarea tribenzil eterului 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucoziranozei (fig. I.17), urmată de reacția de debenzilare pentru a obține polimeri stereoregulari cu randamente foarte bune. Schuerch a realizat, de asemenea, sinteza D-galactanului și D-mananului. Glucomanani au fost sintetizați sub forma lor lineară și stereoregulară. Strategia de polymerizare cu deschidere de ciclu a anhidro-zaharidelor a fost de asemenea extinsă sintezei de glicoconjugate, iar dizaharidele au fost legate de diferite proteine. Anhidro-zaharidele care pot fi sintetizate și polymerizate sunt: 1,2-, 1,3-, 1,4- și 1,6-anhidropiranozele și 1,2-, 1,3-, 1,5- și 1,6-anhidrofuranozele. Prima încercare de polymerizare a 1,6-anhidrozaharidelor datează din anii 1950, când s-au obținut polizaharide lineare; s-au sintetizat atunci perbenzil eterii și peracetații levoglucosanului folosind halogenuri organice și perclorați de argint. Glucani similari au fost sintetizați din

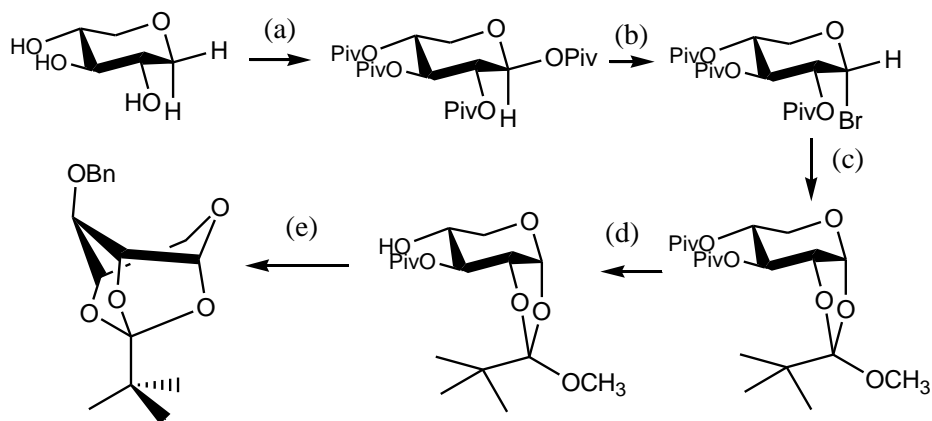
1,6-anhidromaltoză și 1,6-anhidrocelobioză. Au fost studiate reactivitățile la polimerizare a formelor izomere derivate de la 1,6-anhidroaldeze, iar viteza maximă s-a înregistrat în cazul derivaților de la manoză (Schuerch 1981; Uryu 1984). 1,6-anhidrozaharidele (1,6-anhidro-2,3,4-tri-O-benzil- $\beta$ -D-glucopiranoza și trimetil derivatul analog) nu numai că au fost homopolimerizate, dar au fost și copolimerizate cu alți monomeri ca epilorhidrina, 3,3-bis(clorometil)oxetan și 1,3-dioxolan (Uryu, 1980). 1,6-anhidro- $\beta$ -D-galactopiranoza și 1,6-anhidro- $\beta$ -D-manopiranoza au fost copolimerizate, de asemenea, pentru a obține heteropolizaharide reticulate (de tipul dextranilor) (Ito & Schuerch 1979). Activitatea precipitantă a mananilor sintetici a fost comparată cu cea a mananului izolat din *S.cerevisiae*, iar activitățile lor au fost corelate cu conținutul lor în fosfați (Okubo, 1980). Polimerizarea cu deschidere de ciclu a 1,6-anhidrozaharidelor a fost realizată folosind halogenuri macromoleculare, acizi Lewis sau hexafluorofosfat de argint pentru a genera ioni carboniu sau oxoniu care să inițieze reacția de polimerizare (Uryu, 1981).

Sinteza 2,3-O-benziliden-(1 $\rightarrow$ 5)- $\alpha$ -D-ribofuranului și 2,3-O-benziliden-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-ribopirananului prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a 1,5-anhidro-2,3-O-benziliden- $\alpha$ -D-ribofuranoei și respectiv, 1,4-anhidro-2,3-O-benziliden- $\alpha$ -D-ribopiranozei a fost realizată de Uryu în 1979 și 1981. Primele cercetări despre polimerizarea 1,4-anhidrozaharidelor datează din 1965 (Schuerch) și constă în polimerizarea 1,4-anhidro-2,3,6-tri-O-metil- $\beta$ -D-galactopiranozei și 1,4-anhidro-2,3-tri-O-metil- $\alpha$ -L-arabinopiranozei. Se întâmpină greutăți în timpul polimerizării 1,4-anhidrozaharidelor, de vreme ce acestea conțin sisteme ciclice policondensate: 1,3-dioxolani, tetrahidrofuran și tetrahidropiran (Mark & Bikales, 1988). (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-ribopirananul a fost sintetizat folosind derivați benzilidenici ai 1,4-anhidroribozei (Uryu, 1981), în timp ce forma furanică a fost sintetizată din dibenzil eteri ai 1,4-anhidro- $\alpha$ -D-ribopiranozei (Uryu, 1983). Mai recent, arabinofurananii și xilofurananii au fost obținuți din 1,4-anhidrozaharidele corespunzătoare, prin polimerizarea și sulfonarea anumitor zone; derivații înalt sulfonați (grad de sulfonare 1,4 până la 1,9) prezintă potențială activitate anti-HIV și anticoagulantă.

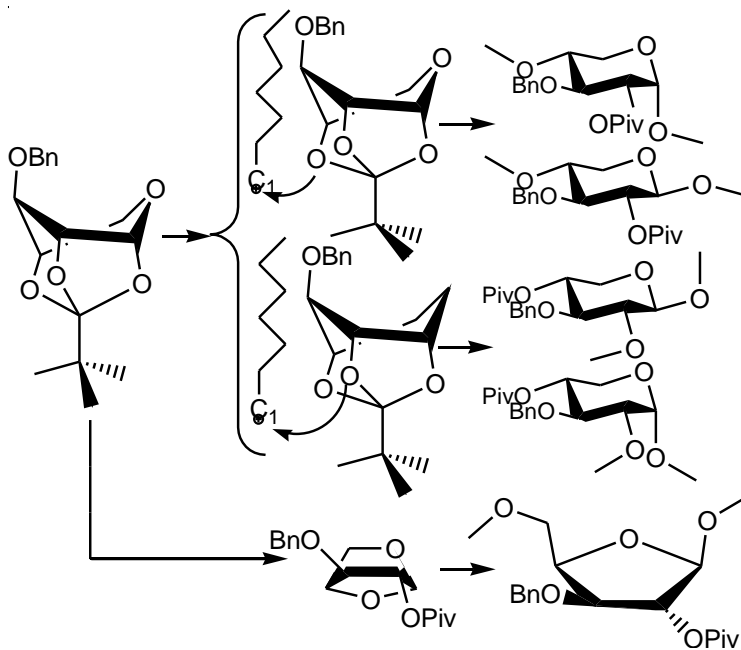
1,2,4-ortopivalatul 3-O-benzil- $\alpha$ -D-xilopiranozei (schema I.9) a fost sintetizat și polimerizat în condiții cationice pentru a obține (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -xilopirananul. Deși polimerizarea ortopivalatului (schema I.10) a fost realizată în diferite condiții, s-a obținut



un polimer nestereoregular; comparând rezultatele cu derivați similari ai D-glucozei, s-a observat că substituenții din pozițiile 2 și 3, dar și grupele CH<sub>2</sub>OR din ortopivalat contribuie la formarea legăturilor glicozidice prin polymerizarea cu deschidere de ciclu. Reacția de polymerizare a avut loc în diferite condiții, utilizând inițiatori diferiți: Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, SbCl<sub>5</sub>, PF<sub>5</sub>, într-o concentrație de aproximativ 5%, randamentele fiind cuprinse între 75 și 92% [35,36].

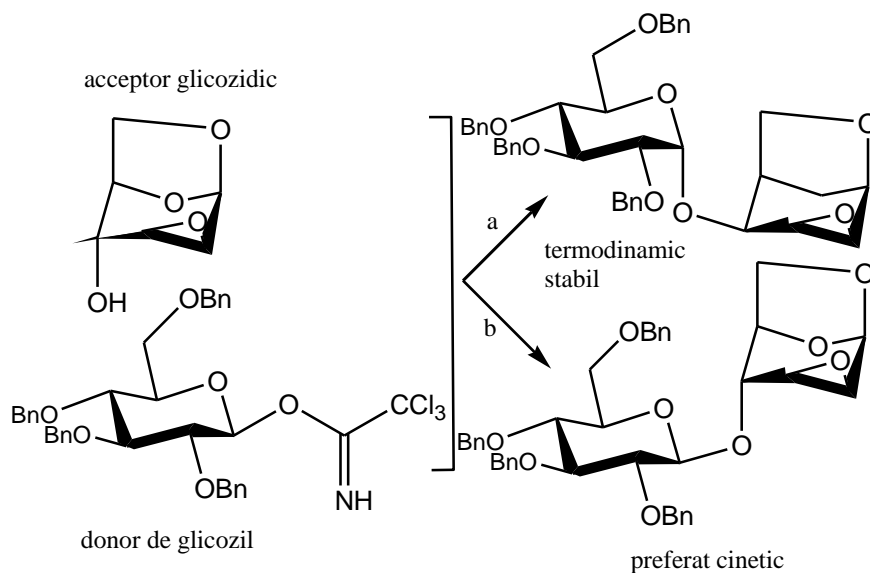


**Schema I. 9.** Obținerea 1,2,4-ortopivalatului 3-O-benzil- $\alpha$ -D-xilopiranozei; (a)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCl}$ , piridină, 80°C, peste noapte, 92%; (b) HBr (30% în AcOH) CHCl<sub>3</sub>, 0°C, 4h; (c) Et<sub>3</sub>N, MeOH, dicloroetan, 50°C, 8 h, 97%; (d) DBU, MeOH, rt, peste noapte; (e) *p*-TsOH, dicloroetan, rt, 3h, 95%, apoi C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br, NaH, Bu<sub>4</sub>NI, THF, 80°C, 4h, 82%.



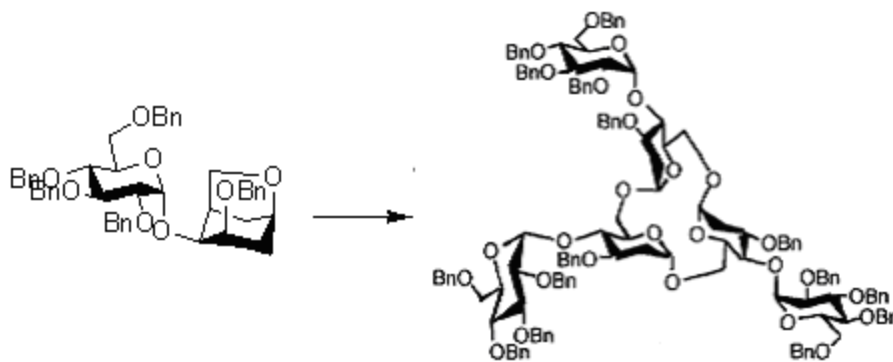
**Schema I.10.** Posibile structuri obținute la polymerizarea cu deschidere de ciclu a ortopivalatului

O oligozaharidă ciclică a fost sintetizată prin polimerizarea cationică cu deschidere de ciclu a unui derivat a unei anhidrozaharide, la vid înaintat, în clorură de metilen, având ca inițiator pentafluorură de fosfor 20%. Lanțul oligomeric este format din 3 unități de glucoză, conectate prin legături  $\alpha$ -1,6 cu o unitate glucopiranozil, la fiecare atom în poziția 4. Acceptorul glicozilic, 1,6:2,3-dianhidro- $\beta$ -D-manopiranoza, a fost sintetizat din tricloroacetimidat de 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glucopiranoză, în clorură de metilen, cu triflat de *t*-butildimetilsilil drept catalizator (schema I.11). Polimerizarea cu deschidere de ciclu a anhidrozaharidelor (schema I.12) a fost realizată în clorură de metilen, la vid înalt, cu pentafluorură de fosfor ca inițiator. Folosind temperaturi scăzute ( $-60 \div -40^\circ\text{C}$ ) și un timp de reacție de 15 minute până la 24 de ore a dus la un amestec de produși; la temperaturi mai înalte, de  $0^\circ\text{C}$ , și la timpuri de reacție de 48 de ore, s-a obținut doar la un oligomer. Polimerizarea s-a sfârșit la adausul de MeOH, iar produsul a fost purificat prin reprecipitare în soluție de cloroform.



**Schema I.11.** Glicozilarea; (a) triflat de *t*-butildimetilsilil,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , *r.t.*, 5 h, (b) triflat de *t*-butildimetilsilil,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , 5 h

1,3-anhidro-2,4,6-tri-O-benzil și 1,3-anhidro-2,4,6-tri-O-(*p*-bromobenzil)- $\beta$ -D-manopiranoza au fost sintetizați de Varma și Schuerch (1981) și apoi polimerizați pentru a obține manani stereoregulari. (1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -D-glucopirananul și manopirananul au fost sintetizați, de asemenea, folosind anhidrida triflică sau triflatul de argint drept catalizatori (Good și Schuerch 1985).



**Schema I.12.** Formarea oligomerului prin polimerizare cu deschidere de ciclu [37]

Schuerch a descris sinteza glucopirananilor și manopirananilor prin polimerizarea 1,2-anhidro-zaharidelor; au fost propuse și câteva mecanisme de reacție posibile. 5,6-anhidro-1,2-O-izopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranosa a fost polimerizată prin deschidere de ciclu (Uryu, 1978). Uryu, Ito și Matsuzaki (1979) au realizat polimerizarea 3,5-anhidro-zaharidelor, de exemplu 3,5-anhidro-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranosa [38].

#### I.4.2. Polimerizarea monomerilor vinilzaharidici

În ultimii ani, s-a acordat un interes tot mai mare monomerilor vinilici ce conțin carbohidrați. S-a realizat acilarea selectivă a unor carbohidrați comuni pentru a ajunge la intermediarii sintetici necesari obținerii glicopolimerilor. Totuși, pentru chimiștii sinteticieni care lucrează cu carbohidrați, o importanță majoră în design-ul oricărei reacții este protejarea grupelor funcționale. Procesul de protejare/deprotejare necesită alegerea unei grupe care poate fi adăugată cu un randament ridicat și îndepărtată în același mod fără a afecta restul moleculei. De asemenea, grupele funcționale trebuie să fie stabile în timpul celorlalte reacții din strategia de sinteză. Aceste cerințe sunt dificil de realizat, deoarece hidroxilii primari ai carbohidraților sunt mult mai reactivi în prezența electrofililor decât cei secundari [22, 39].

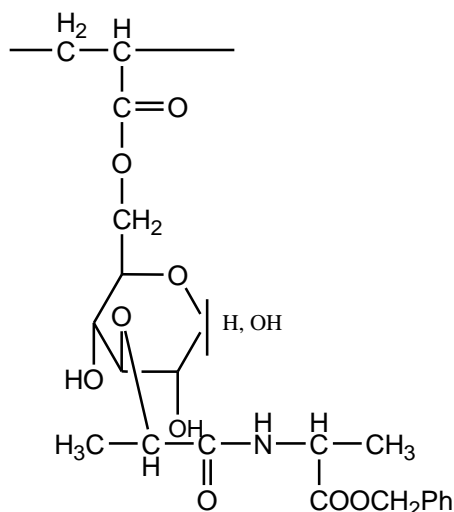
Există patru metode de sinteză a polizaharidelor sintetice. Acestea sunt:

1. polimerizarea monomerilor vinilzaharidici pentru a obține poli(vinilzaharide);
2. polimerizarea cationică a anhidrozaharidelor pentru a obține polizaharide sintetice;

3. polimerizările enzimatică sau chemoenzimatică ce duc la polimeri ce conțin hidrați de carbon;
4. grefarea zaharidelor pe lanțurile polimerice prin reacții polimerice analoge.

Polimerizarea cationică este folosită la polimerizarea eterilor vinilici ai hidraților de carbon. Un astfel de exemplu este polimerizarea 6-O-vinil eterului 1,2;3,4-di-O-izopropiliden-D-galactopiranozei (Beerboom, 1983) și 6-O-vinil eterului 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranozei (Black, 1962). Acești eteri au fost sintetizați prin barbotarea acetilenei într-un amestec ce conține diizopropiliden derivații corespunzători zaharidelor și hidroxid de potasiu. Polimerizările au fost realizate folosind drept catalizator trifluoro-eteratul în diferite hidrocarburi, iar îndepărtarea parțială a grupelor izopropilidenice a avut loc în prezență de acid formic 80%.

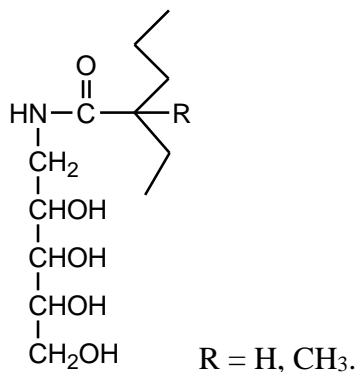
Cea mai utilizată metodă de sinteză a poli(vinilzaharidelor) este polimerizarea radicalică a vinilzaharidelor. Carbohidratul este legat de lanțul polimeric prin mai multe tipuri de legături: eterică, amidică, ureică sau esterică, el putând fi de asemenea separat de scheletul hidrocarbonat printr-un spacer. Polimerizările radicalice au fost realizate atât în mediu apos, cât și în hidrocarburi nepolare. Primele polimerizări au fost încercate în medii neapoase folosind AIBN (fig.I.18) sau peroxid de benzoil ca inițiator.



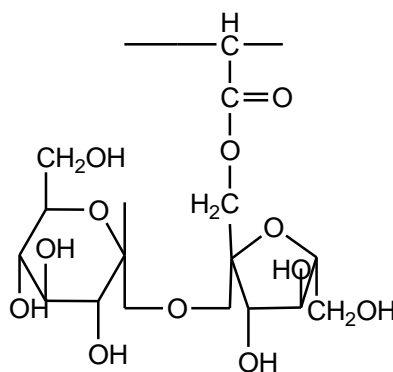
**Fig. I.18.** Poli{1-[3-O-[1-(benziloxycarboniletilaminocarbonil)etil]-6-O-D-glucopiranozilcarbonil]etilen}

Folosirea peroxidului de benzoil duce la polimeri cu procente de monozaharid mai ridicate decât în cazul AIBN. În medii neapoase, se poate folosi alcoxiamina di-*t*-butil nitroxidului ca inițiator, folosind peroxid de dicumil ca accelerator. Peroxizii terțiari au fost de asemenea folosiți pentru polimerizarea poli(vinilzaharidelor). Mai recent, majoritatea polimerizărilor vinilzaharidelor s-a realizat în sisteme apoase, folosind persulfat de amoniu sau de potasiu și tetraetilendiamina drept catalizator. Peroxidisulfatul de amoniu a fost utilizat drept catalizator radicalic pentru polimerizarea în emulsie a 3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranoei.

Inițiatorii redox:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  au fost utilizați în medii apoase. Diferiți monomeri vinilzaharidici prezentând funcțiuni variate au fost sintetizați, iar apoi fie homopolimerizați, fie copolimerizați cu alți monomeri vinilici polimerizabili. Polimerizarea radicalică cu transfer de atomi a zaharidelor conținând monomeri polimerizabili (metacrilatul D-glucofuranoei protejate cu grupe acetonid) a fost realizată în prezența inițiatorului de tip bromo-carbohidrat, a unui ligand și CuBr. Pentru polimerizarea 1-acrilamido și 1-metacrilamido-1-deoxi-glucitolului s-a folosit radiație de energie ridicată. Descompunerea catalizatorilor de tip azo sau peroxidic a fost de asemenea studiată (fig.I.19).



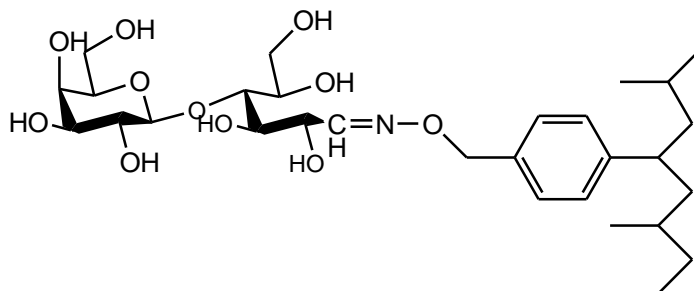
**Fig.I.19.** Poli(1-acrilamido/1-metacrilamido-1-deoxi-glucitol)



**Fig.I.20.** Poli(sucroz acrilatul)

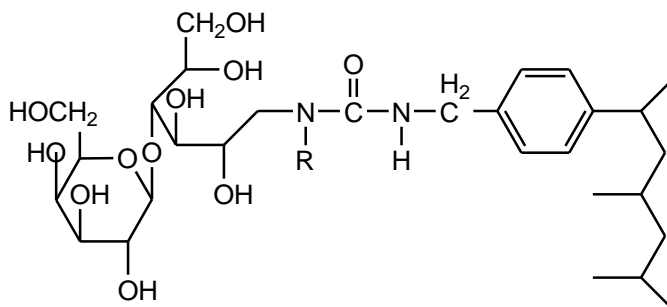
Există mai multe metode de a obține monomeri vinilzaharidici, astfel încât pot fi legați de polimeri prin mai multe tipuri de legături. Acestea sunt prezentate mai jos:

- încorporarea esterului acrilic pe un schelet zaharidic și homopolimerizarea sau copolimerizarea cu un acrilat folosind un catalizator radicalic. Esterul acrilic este obținut fie chimic, fie enzimatic (fig.I.20);
- convertirea carbohidratului într-o oximă și homopolimerizarea ei protejând grupele hidroxilice (fig. I.21);

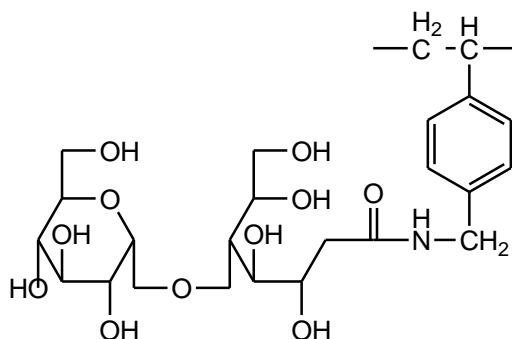


**Fig. I.21.** Homopolimerul oximei D-lactoz-O-(p-vinilbenzil)ului

- condensarea alchilizocianatului cu amina unui carbohidrat și polimerizarea sa radicalică pentru a obține poli(vinil zaharide) cu legături ureice (fig I.22);

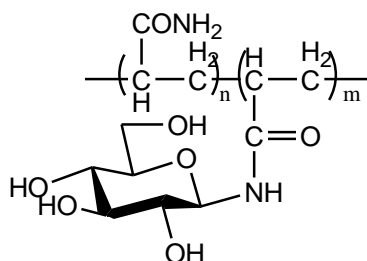


**Fig.I.22.** Polistirenul legat de lactoză prin legături de tip ureic

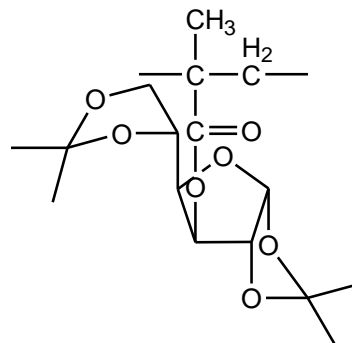


**Fig. I.23.** Maltoză legată de polistiren prin legături de tip amidic

- oxidarea zaharidelor la lactonele corespunzătoare, apoi reacția acestora cu *p*-vinilbenzilamina și polimerizarea radicalică a compusului rezultat (fig. I.23);
- conversia zaharidelor la aminele glicozilice corespunzătoare, urmată de conversia lor la N-acriiloil derivați și apoi de polimerizarea radicalică (fig. I.24);



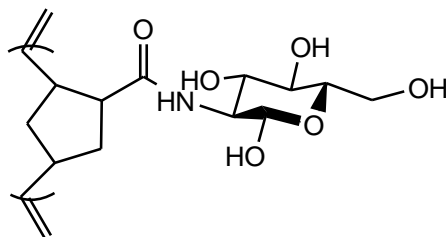
**Fig. I.24.** Copolimerul *N*-acriiloil-4-*O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil) cu acrilamida



**Fig. I.25.** Poli(3-*O*-metacriiloil-1,2:5,6-diizopropiliden-*D*-glucofuranaza )

- polimerizarea în masă a vinil zaharidelor protejate cu grupe izopropilidenice (fig. I.25).

Deși metateza olefinelor nu este o metodă generală de sinteză a poli(vinilzaharidelor), ea a fost utilizată în unele cazuri pentru sinteza lor (fig. I.26).



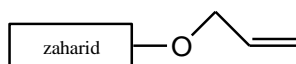
**Fig. I.26.** Poli2-((±)-*exo*-5-norbornen-2-carboxamido)-2-deoxi-*D*-glucopiranoza [8].

#### I.4.3. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare radicalică

Polimerizarea radicalică este o metodă de sinteză foarte comună, având avantajul robusteții; solventul sau puritatea monomerului nu sunt întotdeauna esențiale, fiind o metodă tolerantă la diferite condiții de reacție și funcționalități monomerice. Cum a fost adesea folosită comercial, inițiatorii de polimerizare sunt relativ ieftini. Unul dintre dezavantajele asociate acestei tehnici este dificultatea de control al masei molare a polimerului rezultat, fără utilizarea unor inițiatori relativ toxici sau a agenților de

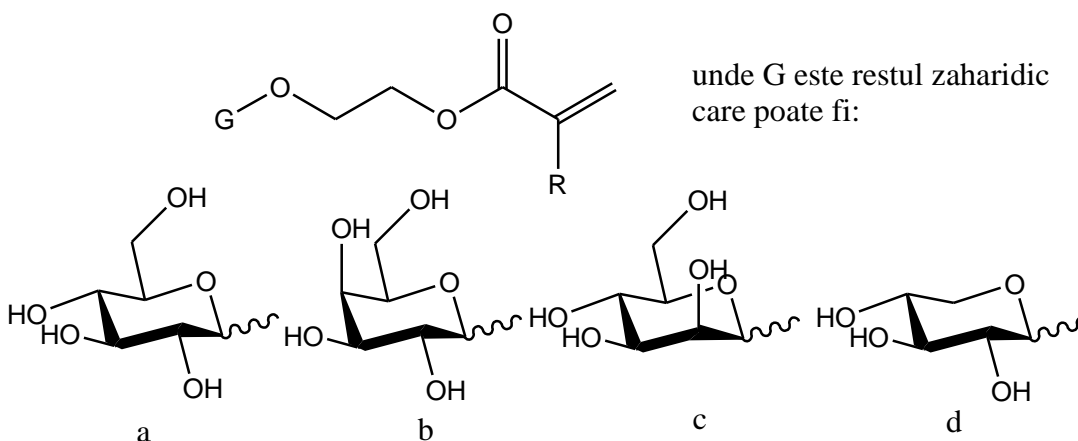
transfer de lanț. Polidispersia maselor molare ale produselor tinde să fie ridicată ( $> 2,0$ ) și este relativ imposibil controlul funcțiilor terminale. Numărul glicopolimerilor sintetizați prin polimerizare radicalică este foarte ridicat.

Sinteza primului glicopolimer a fost realizată de Horejsi în 1978; el a copolimerizat acrilamida și alil glicozide a diferitelor zaharide în apă, folosind persulfat de amoniu ca inițiator și tetrametiletildiamina drept catalizator (fig. I.27). Derivații O-glicozilici copolimerizați cu acrilamide sunt poli(acrilamide) ce prezintă activități similare polizaharidelor naturale când se leagă de lectine. Derivații poli(acrilamidelor) sunt populari datorită legăturilor amidice, ceea ce conferă solubilitate în apă și îi face relativ stabili la hidroliză.



**Fig. I.27.** Alil glucozide

În 1990, Kitazawa a prezentat o metodă elegantă pentru a obține noi monomeri acrilici, conținând monozaharide în lanțul lateral, prin glicozidarea metilglicozidelor cu acrilat sau metacrilat de 2-hidroxietil în prezența unui catalizator heteropoliacid (fig. I.28). Polimerizarea și copolimerizarea cu diferiți comonomeri au fost realizate ușor în condiții radicalice.

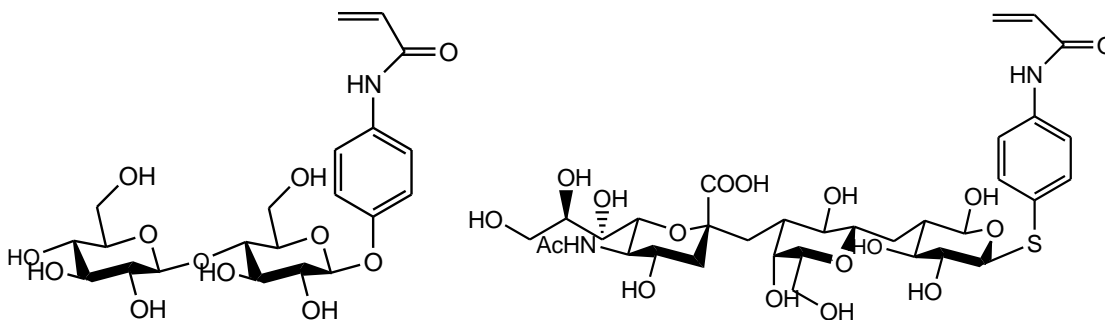


**Fig. 28.** a. Acrilat și metacrilat de glucopiranoziloxietil; b. Acrilat și metacrilat de galactopiranoziloxietil; c. Acrilat și metacrilat de manopiranoziloxietil; d. Acrilat și metacrilat de xilopiranoziloxietil

În 1992, Roy a raportat o nouă metodă de sinteză a monomerilor acrilamidici conținând resturi de zaharide. Derivații bromo-glicozidici și *p*-nitrofenolici au fost

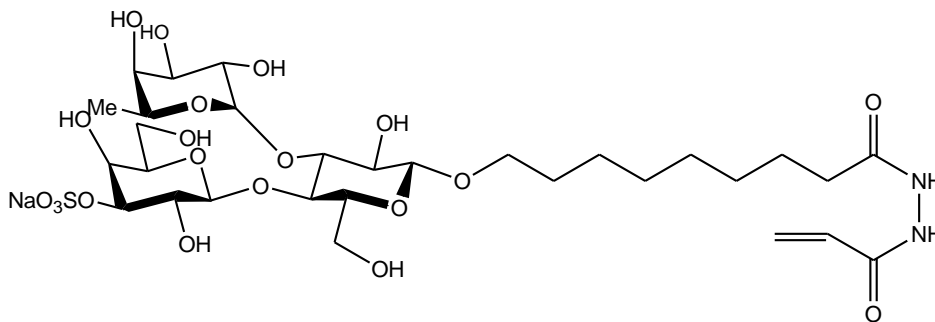


reacționați în condiții de cataliză cu transfer de fază, obținând astfel 4-nitrofenil- $\beta$ -glicozid cu stereocontrol anomic. Derivatul nitrofenilic a fost transformat în monomerul acrilamidic prin reacția cu amina corespunzătoare. Prin această metodă s-a realizat sinteza 4-acrilamido- $\beta$ -lactozidului și monomerii GM<sub>3</sub> trizaharidici biomimetici (fig. I.29); apoi aceștia au fost copolimerizați cu acrilamidă în apă la 90°C, în prezența persulfatului de amoniu.

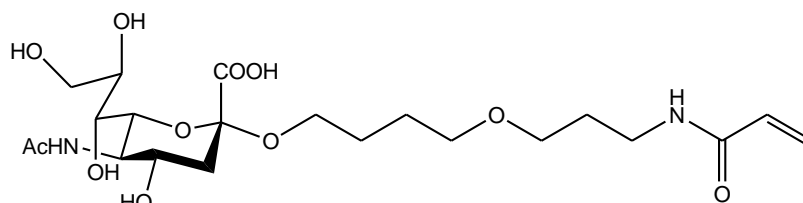


**Fig I.29.** 4-acrilamidofenil- $\beta$ -lactozid; monomer GM<sub>3</sub>

Acești copolimeri s-au dovedit a fi susceptibili legării de lectine. În alte experimente, Roy a sintetizat o poli-acrilamidă conținând reziduuri 3-sulfo-Lewis (fig. I.30 prezintă monomerul corespunzător).



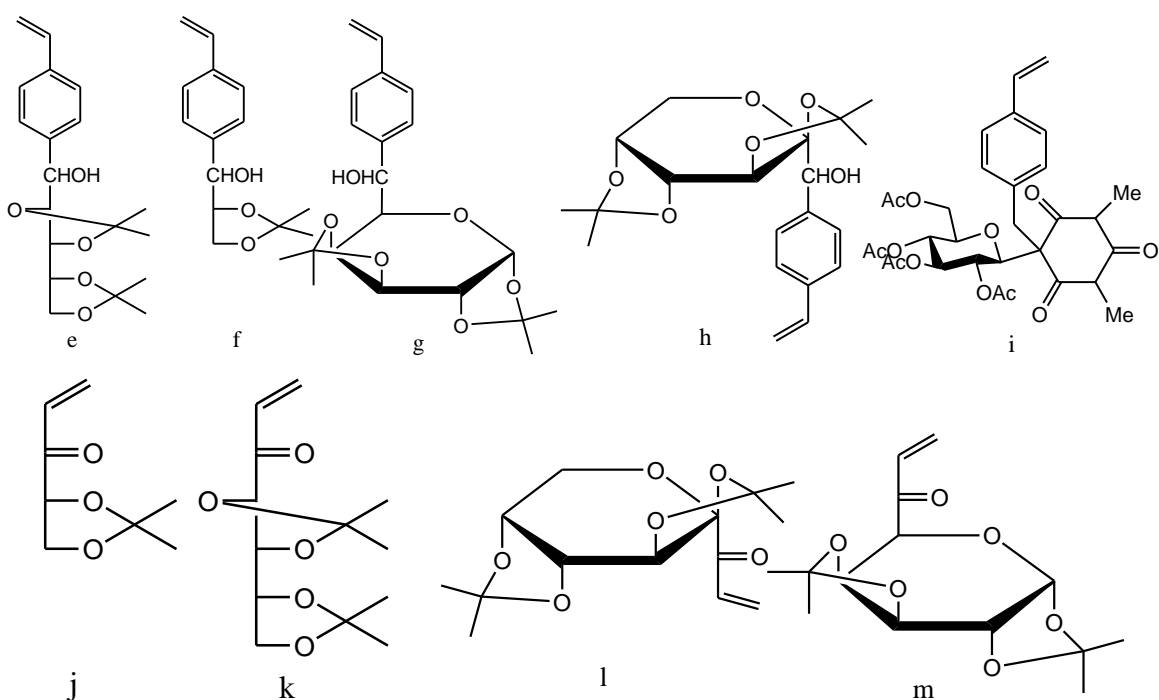
**Fig. I.30.** Monomerul N-acriloil 3-sulfo-Lewis-Glc



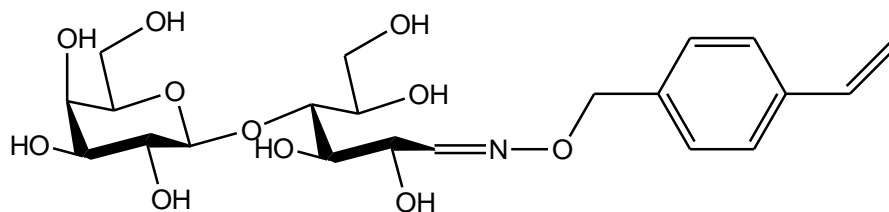
**Fig. I.31.**  $\alpha$ -sialozid acrilamida

Sinteza biotinei marcate și poliacrilamidei marcate cu fluoresceină purtătoare de grupe  $\alpha$ -sialozid a fost realizată în 1996; acești polimeri au fost obținuți prin două metode: copolimerizarea acrilamidei și  $\alpha$ -sialozid acrilamidei (fig. I.31) și grefarea  $\alpha$ -sialozidului pe un schelet poliacrilamidic.

Polimerizarea radicalică a monomerilor zaharidelor (fig.I.32), protejate cu grupe izopropilidenice sau acetilice, legați prin legături de tip C-C a fost realizată de Wulff prin copolimerizarea lor cu stiren, metacrilat de metil și acrilonitril.

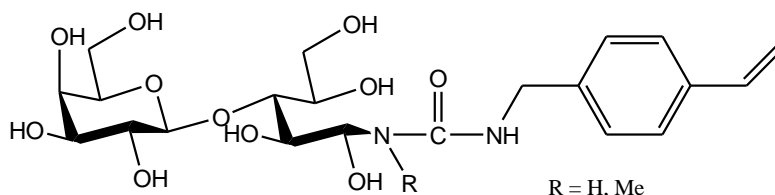


**Fig. I.32.** (e) 2,3:4,5-di-*O*-izopropiliden-1-(4-vinilfenil)-*D*-gluco(*D*-mano)pentitol; (f) 2,3-izopropiliden-1-(4-vinilfenil)-*D*-treo(*D*-eritro)triol; (g) 1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden-1-(4-vinilfenil)-*D*-gliro(*L*-gliro)- $\alpha$ -*D*-galactopiranoza; (h) 2,3:4,5-di-*O*-izopropiliden-1-(4-vinilfenil)-*D*-mano(*gluco*)hexulo-2,6-piranoza; (i) 1,3-dimetil-5-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetilglucopiranozil)-5-(4-vinilbenzil)barbiturat; (j) 1,2-dideoxi-4,5-*O*-izopropiliden-ceto-*D*-glicero-pent-1-en-3-uloza; (k) 1,2-dideoxi-4,5:6,7-di-*O*-izopropiliden-ceto-*D*-arabino-hept-1-en-3-uloza; (l) 7,8-dideoxi-1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*D*-galactono-oct-7-en-1,5-piranoz-6-uloza; (m) 1,2-dideoxi-4,5:6,7-di-*O*-izopropiliden- $\beta$ -*D*-arabino-oct-1-en-3,4-diulo-4,8-piranoza

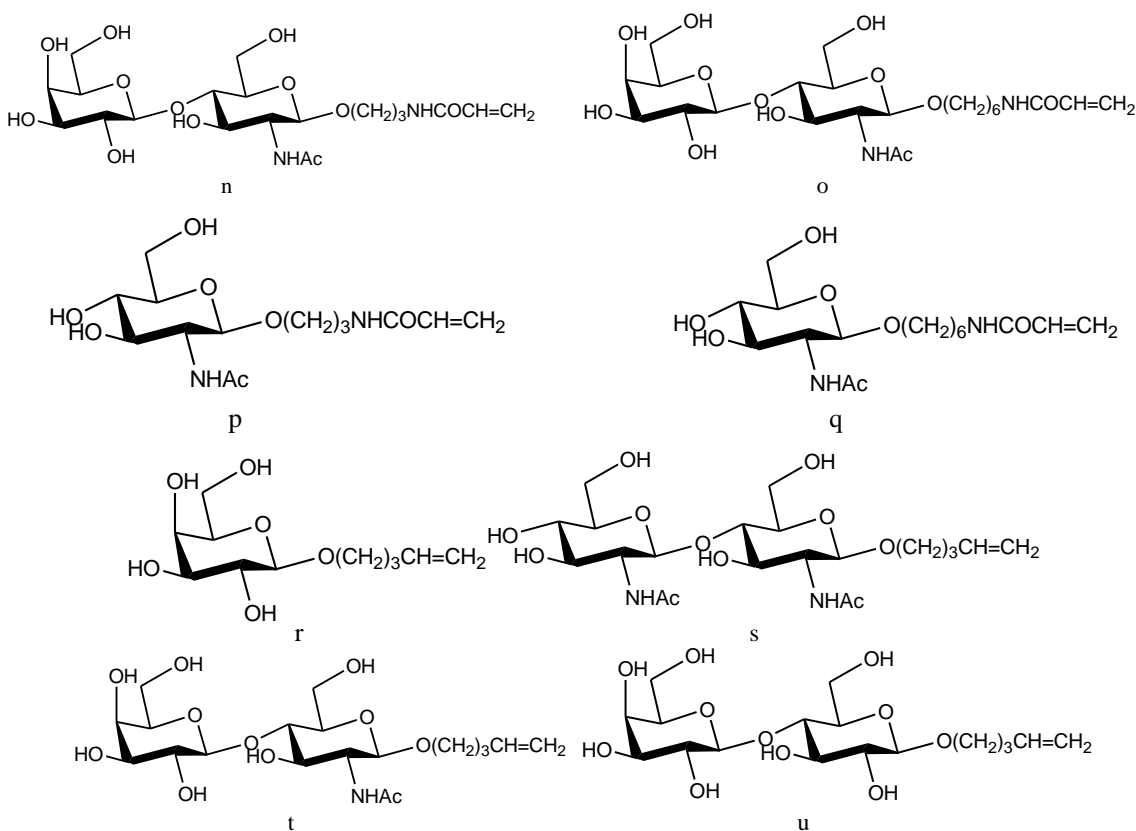


**Fig. I.33.** *D*-lactoz-*O*-(*p*-vinilbenziloxima)

Zhou a sintetizat un nou monomer bazat pe lactoză, D-lactoz-O-(*p*-vinilbenziloxima) (fig.I.33), pe care apoi l-a polimerizat în apă, folosind persulfatul de potasiu drept inițiator. Polimerul astfel obținut prezintă masă molară ridicată, polidispersități reduse, probabil datorită fracționării din timpul precipitării în metanol și degradării termice ce are loc în două etape.

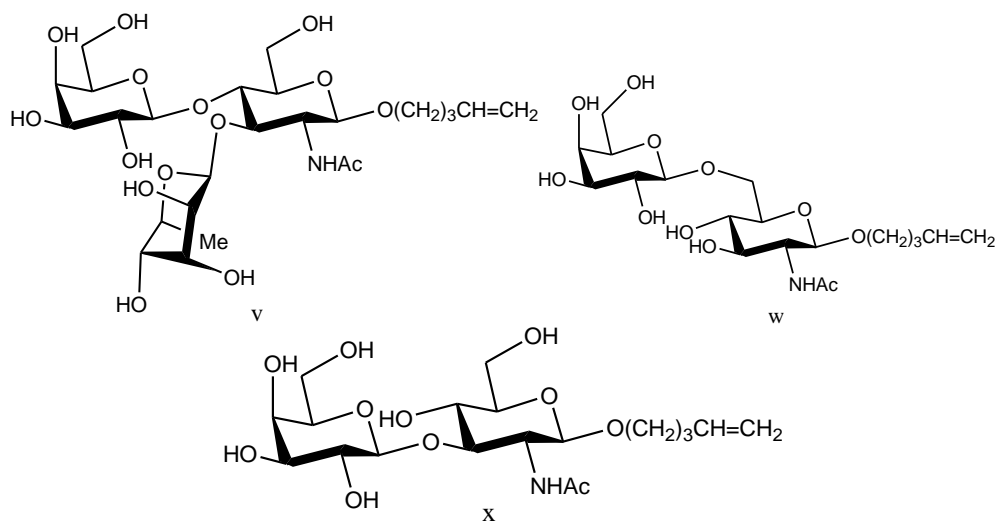


**Fig. I.34.** *N*-lactozil-*N*-(4-vinilbenzil)urea/*N*-lactozil-*N,N*-metil(4-vinilbenzil)urea



**Fig.I.35.** (n) 3-(*N*-acrilamino)propil-*O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (o) 6-(*N*-acrilamino)hexil-*O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (p) 3-(*N*-acrilamino)propil-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (q) 6-(*N*-acrilamino)hexil-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (r) *n*-pentenil- $\beta$ -*D*-galactopiranozid; (s) *n*-pentenil-*O*-(2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (t) *n*-pentenil-*O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid; (u) *n*-pentenil-*O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)-[*O*-( $\alpha$ -*L*-fucopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)]-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozid

Același autor a sintetizat monomeri pe bază de lactoză care prezintă legături ureice (fig.I.34). Homopolimerii obținuți prin polymerizarea în soluție apoasă cu inițiator de tip persulfat de potasiu prezintă distribuții ale maselor moleculare multimodale și temperaturi de tranziție vitrosă foarte ridicate, datorate legăturilor de tip ureic.



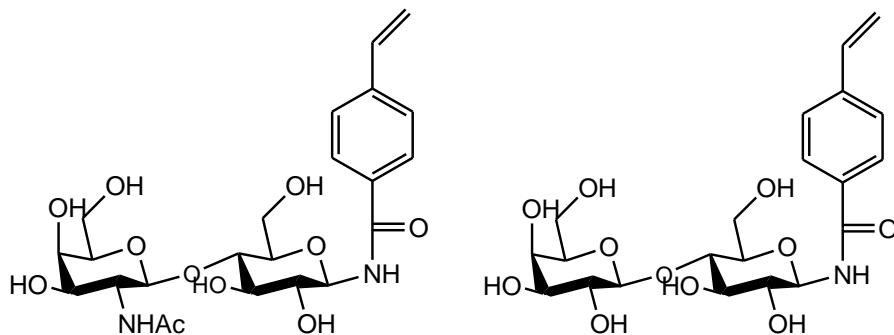
**Fig.I.36.** (v) *n*-pentenil *O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 6)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozil; (w) *n*-pentenil *O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 6)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozil; (x) *n*-pentenil *O*-( $\beta$ -*D*-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -*D*-glucopiranozil

Un sistem catalitic similar a fost utilizat și de Nishimura pentru sinteza glicopolimerilor de tip cluster bazați pe  $\omega$ -acrilamidoalchil și *n*-pentenil glicozide (fig. I.35 și I.36) obținute prin reacția dintre derivați oxazolinici cu agliconii polymerizabili în prezența trifluorometansulfonatului de trimetilsilil.

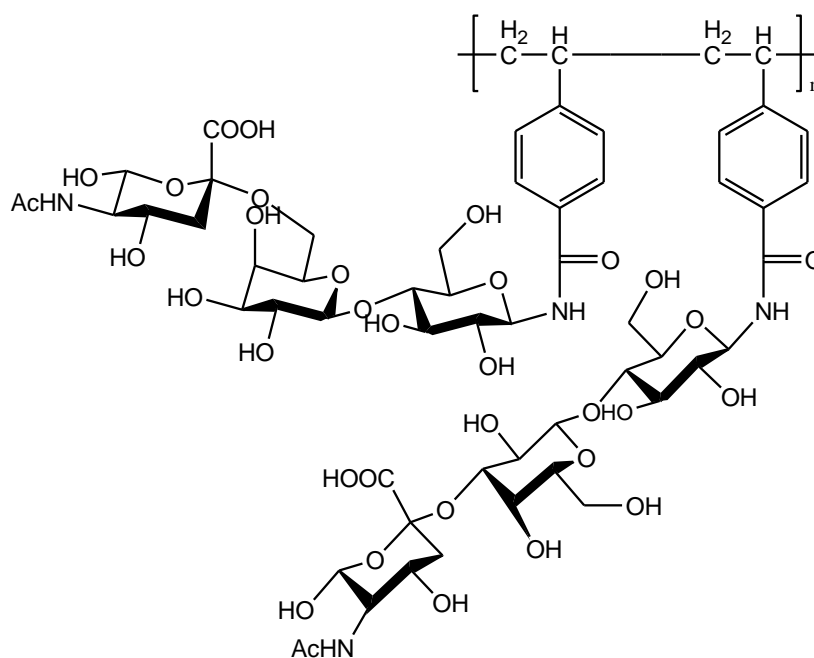
Cei 11 monomeri, diferind ca funcțiune zaharidică, agliconul și lungimea spacerului alchilic (dintre restul zaharidic și acrilamidă) au fost homopolimerizați pentru a rezulta lanțuri cu densități diferite ale carbohidraților. S-a determinat constanta de legare a carbohidraților pe baza diferenței intensității fluorescente și variației spre albastru a maximului de emisie.

Kobayashi a sintetizat și polymerizat (*p*-vinilbenzamido)- $\beta$ -chitobioza și (*p*-vinilbenzamido)- $\beta$ -lactoza (fig. I.37) cu acrilamida în DMSO la 60°C folosind AIBN ca inițiator. Poli(*p*-vinil-benzoil- $\beta$ -sialillactozilamina) (fig. I.38) a fost sintetizată de Tsuchida în 1998, folosind peroxidisulfatul de amoniu în apă la 30°C. Polymerul are efect inhibitor asupra virusului gripal.

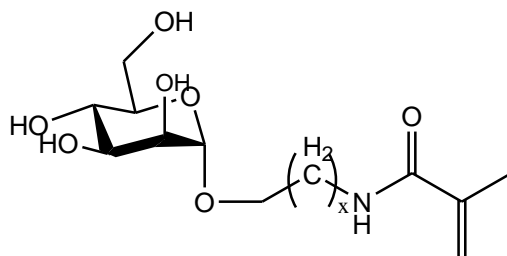
Sinteza lipoglicopolimerilor care prezintă resturi de manoză a fost realizată de Tagawa, folosind un inițiator radicalic lipofil; polimerizarea N-metacriiloilaminoalchil-D-manopiranozidelor (fig. I.39) a fost realizată în metanol la 70°C. Acești polimeri amfifilici s-au format în lipozomi.



**Fig. I.37.** *(p-vinilbenzamido)-β-chitobioza și (p-vinilbenzamido)-β-lactoză*

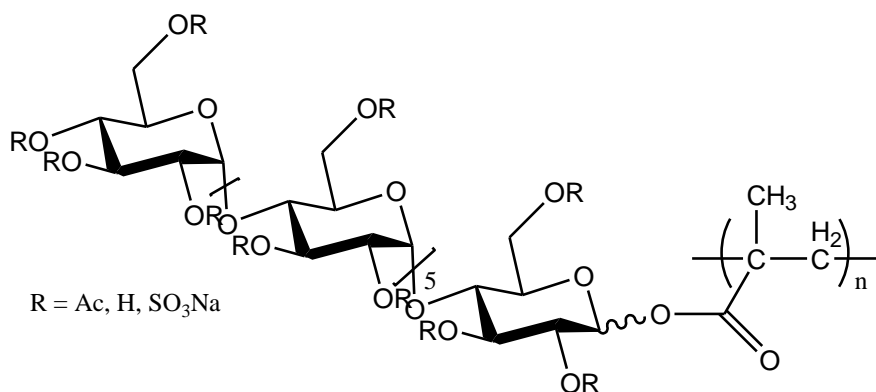


**Fig. I.38.** *Poli(p-vinilbenzoil-β-sialillactozilamina)*



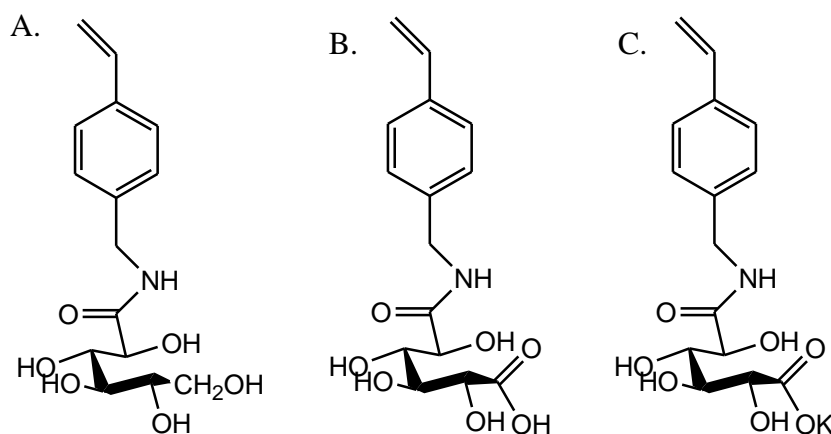
**Fig. I.39.** *N-metacriiloilaminoalchil D-manopiranozidul*

În 1999, Yoshida a sintetizat polimetacriilați cu resturi de maltoheptaoză (fig. I.40) ce prezintă activitate anti-HIV. Homopolimerizarea 1-O-metacriiloil maltoheptaozidul și copolimerizarea sa cu metacrilat de metil au fost realizate în benzen la 60°C, cu AIBN ca inițiator. Activitatea biologică a acestor compuși a fost puternic influențată de distanța dintre oligozaharid și grupele sulfatate, precum și de poziția și conformația lanțurilor laterale.



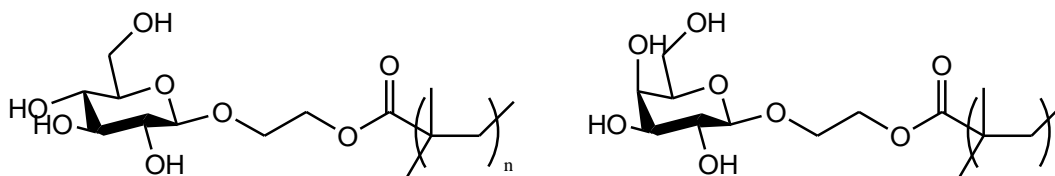
**Fig. I.40.** 1-O-metacrioloil maltoheptaozid

Sinteza unor noi monomeri vinilici ce conțin resturi zaharidice (fig. I.41) prin reacția D-glucaro-6,3-lactonei sau L-gulono-1,4-lactonei cu *p*-vinilbenzilamina a fost realizată de Hashimoto. Acești monomeri au fost homopolimerizați și copolimerizați cu acrilamidă și acid acrilic în condiții radicalice. Copolimerii cu acid acrilic prezintă activitate inhibantă în ce privește enzimele.



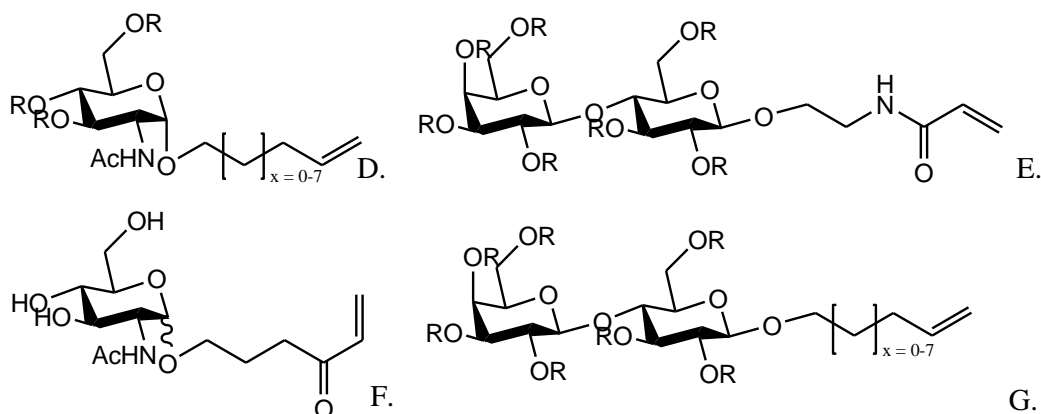
**Fig. I.41.** A. *N*-(*p*-vinilbenzil)-*L*-gulonamida; B. *N*-*p*-vinilbenzil-6-*D*-glucaramida; C. *N*-*p*-vinilbenzil-6-glucaramid-1-at

Polimetacriilații cu grupe  $\beta$ -GLc și  $\beta$ -Gal (fig. I.42) au fost sintetizați de Ambrosi și colaboratorii. Monomerii au fost sintetizați prin glicozilarea hidroxi-etil metacrilatului cu 1-bromo-2,3,4,6-O-acetil- $\alpha$ -D-gluconopiranozil și 1-bromo-2,3,4,6-O-acetil- $\alpha$ -D-galactonopiranozil cu selectivitate totală în  $\beta$ , asigurată de vecinătatea grupelor acetilice din 2. Monomerii protejați au fost polimerizați în cloroform la 65°C cu AIBN, apoi deprotejați cu metoxid de sodiu. Ca alternativă, monomerii pot fi mai întâi deacetițați cu metoxid de sodiu și apoi polimerizați în apă/metanol la 65°C, folosind persulfatul de sodiu ca inițiator. A doua metodă duce la compoziții bine definite.



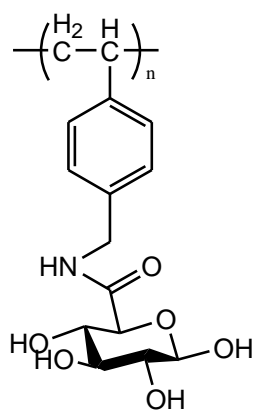
**Fig. I.42.** Poli[2-( $\beta$ -glucoziloxy)etil metacrilat]; poli[2-( $\beta$ -D-galactoziloxy)etil metacrilat]

Diferiți glicomonomeri acrilici și vinilici (fig. I.43), cu sau fără grupe sulfatate, au fost sintetizați de Grande și colaboratorii; ei au studiat homopolimerizarea și copolimerizarea lor cu acrilamida, în apă, folosind un radical cianoxil drept moderator de polimerizare. Acest sistem conferă un anumit grad de control asupra procesului de polimerizare și duce la glicopolimeri cu polidispersitate redusă. Lactoza sulfatată, substituită cu o grupă acrilică prezintă activitate anticoagulantă și poate mima heparina.

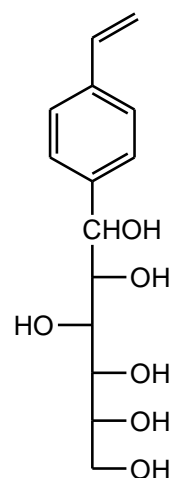


**Fig. I.43.** D.N-alchenil-2-acetmido-2-deoxi- $\alpha$ -D-glucozilozidele; E.2-N-acriloil-aminoetil-4-O-( $\beta$ -D-galactopiranozil)- $\beta$ -D-glucozilozida; F. acrilat de (4,5-dihidroxi-6-hidroxi-3-metilcarboxamidotetrahidro-2H-2-piranozil)etil; G. n-alchenil-O-( $\beta$ -D-galactopiranozil)-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucozilozidele (R = H sau SO<sub>4</sub>)

Kim și colaboratorii au utilizat AIBN pentru polimerizarea *N-p*-vinilbenzil-1,2-izopropiliden-*D*-glucuronamidei în DMSO, obținând, după acidoliză, un polistiren ce prezintă o grupă *D*-glucofuranozică legată de poziția 6 a zaharidului (fig. I.44). În 2001, Wulff și colegii au sintetizat un nou monomer zaharidic, 4-vinilfenil-*D*-gluco(*D*-mano)hexitolul (fig. I.45); homopolimerizarea a avut loc atât în mediu apos, dar și de acetonă, folosind peroxodisulfatul de amoniu, respectiv AIBN drept inițiatori. S-a încercat și copolimerizarea sa cu acrilamida în apă, în prezența dihidroclorurii de 2,2'-azobis-(2-amidinopropan) și cu stiren în DMF folosind AIBN ca inițiator. Proprietățile termice ale polimerilor au fost studiate folosind tehnica DSC.

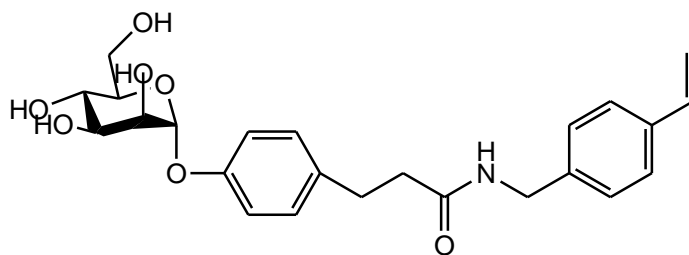


**Fig. I.44.** Poli[*N-p*-vinilbenzil-*D*-glucuronamida]



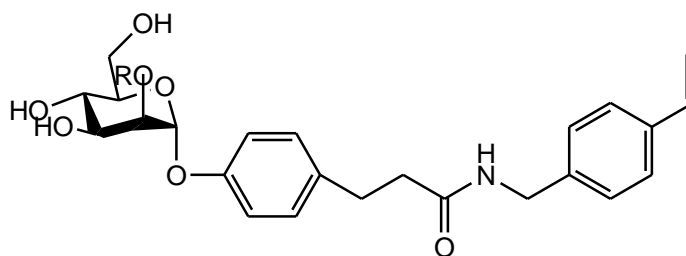
**Fig. I.45.** 4-vinilbenzil-*D*-gluco(*D*-mano)hexitol

Akai și colaboratorii, folosind chimia sofisticată a protejărilor și deprotejărilor controlate, au sintetizat glicomonomeri cu stiren atașat la  $\alpha$ -manopiranozid (fig. I.46 a și b) și diferite  $\beta$ -manopiranozide substituie în poziția 2. Polimerizarea radicalică a acestora folosind AIBN în DMSO a dus la glicopolimerii respectivi.



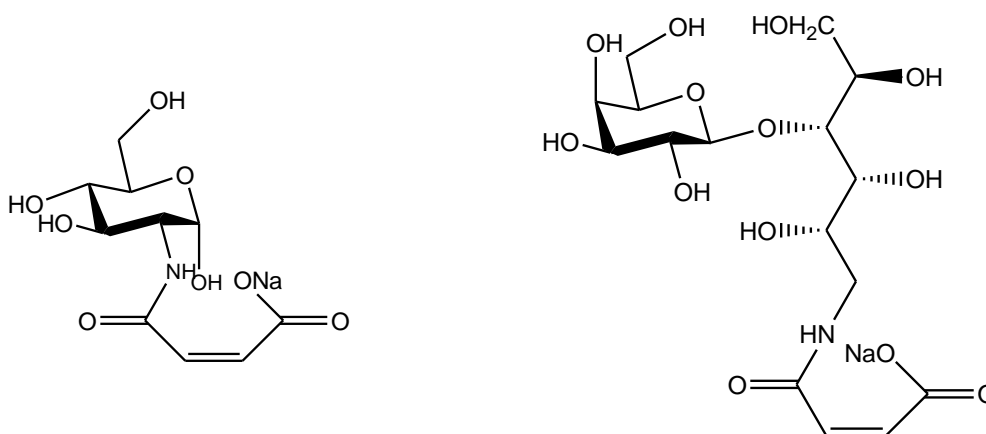
**Fig. I.46a.** *p*-[2-[*N*-(*p*-vinilbenzil)carbamoil]etil]fenil  $\alpha$ -*D*-manopiranozid





**Fig. I.46b.** *p*-[2-[*N*-(*p*-vinilbenzil)carbamoil]etil]phenil  $\beta$ -*D*-manopiranozid și derivații ( $R = OH, NHAc, H, F$ )

Mai recent, Klein și colaboratorii au sintetizat monomeri zaharidici anionici de tip maleicamido (fig.I.47). Deși nu au putut fi homopolimerizați, aceștia au fost copolimerizați în apă cu diferite acrilamide, folosind un azo-inițiator.



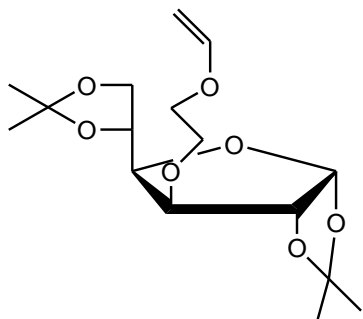
**Fig. I.47.** Sarea de sodiu a *N*-maleicamido-2-deoxi-glucozei și *N*-maleicamido-1-deoxi-lactitolului

#### I.4.4. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare ionică

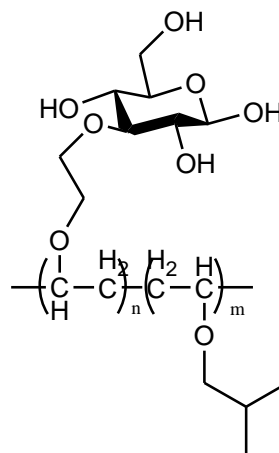
Polimerizarea anionică și cationică este extrem de selectivă; prin aceste metode se pot obține polimeri cu polidispersități foarte reduse și foarte specifici, cu mase moleculare predeterminate. Folosind ambele metode se pot sintetiza polimeri cu arhitecturi și stereochemii specifice. Totuși, există și câteva inconveniente ale metodelor: polimerizarea anionică necesită solvenți aprotici, iar toți reactanții trebuie să prezinte o puritate ridicată, monomerii nu trebuie să aibă protoni acizici sau funcționalități electrofile; reacțiile sunt foarte sensibile la oxigen și au loc la temperaturi scăzute; tehnica este relativ scumpă și relativ dificilă din punct de vedere industrial de a fi

aplicată la scară industrială. Polimerizările cationice prezintă probleme similare, însă sunt tarate și de instabilitatea mediului de reacție, deci apar produse secundare.

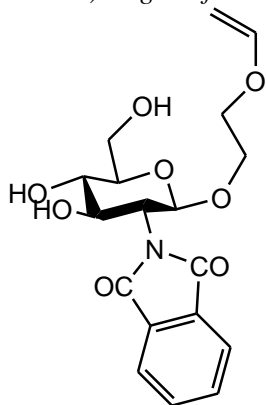
Un grup japonez de cercetători a realizat sinteza glicopolimerilor bine definiți prin polimerizare cationică. Aductul clorhidratului izobutilvinileterului a fost utilizat în conjuncție cu iodura de zinc pentru a sintetiza copolimeri de tip bloc ai izobutilvinileterului și 1,2:5,6-diizopropiliden-3-(2-viniloxietil)-D-glucofuranozei, care a fost mai apoi deprotejată pentru a rezulta copolimeri amfifilici (fig. I.48a și b). 3,4,6-tri-O-acetil-2-deoxi-2-ftalimido-1-(2-viniloxietil)-D-glucopiranoza a fost homopolimerizată și apoi copolimerizată cu izobutilvinil eter folosind  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{EtAlCl}_2$  ca sistem de inițiere în prezența 1,4-dioxanului, ca bază. Deprotejarea duce la polimeri cu grupe laterale zaharidice (D-glucozamina) (fig. I. 49a și b) [40-43].



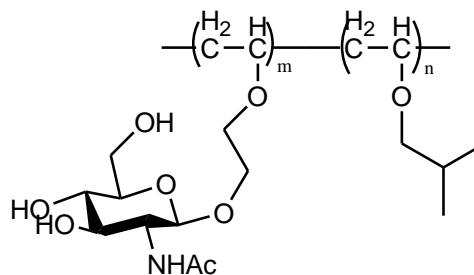
**Fig. I.48a.** 1,2:5,6-diizopropiliden-3-(2-viniloxietil)-D-glucofuranaza



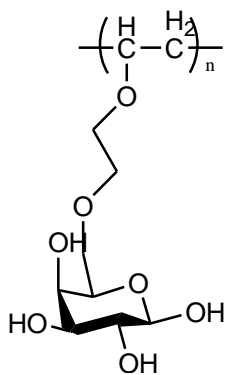
**Fig. I48b.** Poli(3-(2-viniloxietil)-D-glucopiranoza)-co-(izobutilvinil eter)



**Fig. I.49a.** 2,4,6-tri-O-acetil-2-deoxi-2-ftalimido-1-(2-viniloxietil)-D-glucopiranoza



**Fig. I.49b.** Poli(1-(2-viniloxietil)-2-acetamido-2-deoxi-beta-D-glucopiranoza)-co-(izobutilvinil eter)



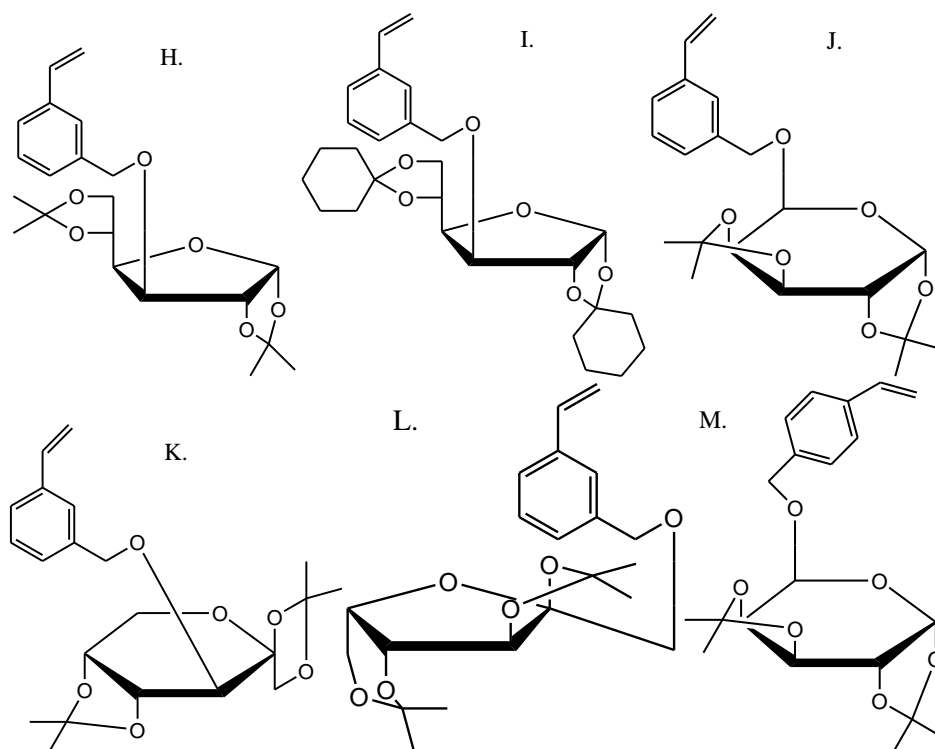
**Fig. I.50.** *Poli[6-O-(2-viniloxy)-D-galactopiranoza]*

Copolimeri similari, cu lungimea lanțului bine controlată, au fost sintetizați prin metoda cationică în 1998. Funcționalizarea capetelor polistiril litiului cu derivați de tip cloroacetalic duce cantitativ la iodo-eteri prin adiția iodurii de trimetilsilil. Acești iodo-eteri constituie macroinițiatori pentru polimerizarea cationică a 1,2:5,6-diizopropiliden-3-(2-viniloxietil)-D-glucofuranozei (fig. I.49b) în prezența clorurii de zinc. Astfel, Labeau și colaboratorii au sintetizat copolimeri de tip bloc cu mase molare de la 2100 la 8800. Deprotejarea grupelor zaharidice cu acid trifluoroacetic a dus la polistiren-b-poliglucopiranozil vinil eter.

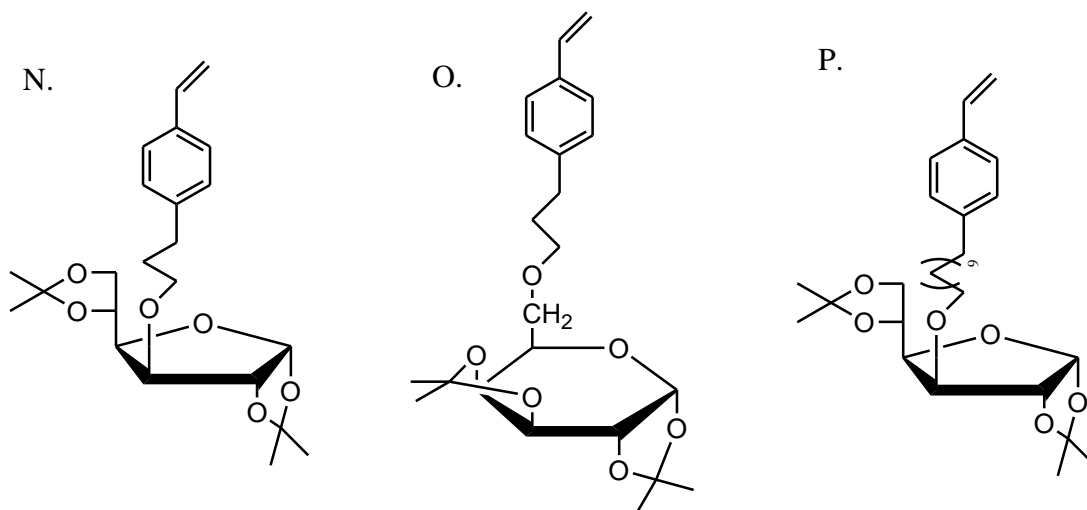
D'Agosto și colaboratorii au studiat cinetica de polimerizare a 1,2:3,4-di-O-izopropiliden-6-O-(2-viniloxy)-D-galactopiranozei folosind drept inițiator acetalul dietilic al acetaldehidei/iodură de trimetilsilil și clorură de zinc (coinițiator); polimerii prezintă distribuții reduse ale maselor moleculare. După deprotejare, polimerii prezintă grupe zaharidice laterale legate de poziția 6 a ciclului zaharidic (fig. I.50).

Cinci derivați ai stirenului au fost substituiți cu monozaharide protejate prin metoda Williamson (fig. I.51). Aceștia au fost homopolimerizați în THF la  $-78^{\circ}\text{C}$  folosind *sec*-BuLi. Polimerii rezultați prezintă polidispersități ale maselor moleculare foarte reduse.

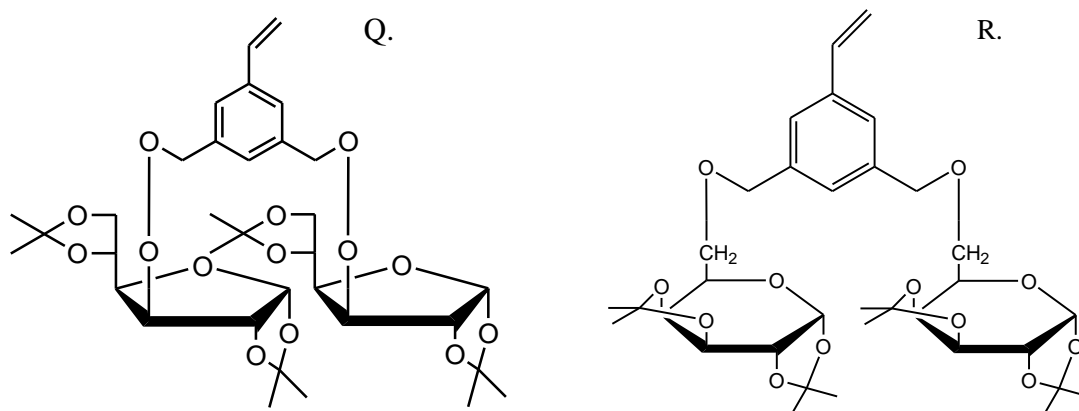
Au fost sintetizați copolimeri-bloc bine definiți ai stirenului cu *m*-(1,2:5,6-di-O-izopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranoz-3-oximetil)stiren; datorită formării unui intermediar biradicalic, ce a dus la reticulare și a terminat copolimerizarea, compusul *m*-(1,2:5,6-di-O-izopropiliden- $\alpha$ -glucofuranoz-3-oximetil)stiren nu s-a putut polimeriza anionic. Pentru a studia această problemă s-au sintetizat trei derivați ai stirenului *p*-substituiți cu zaharide protejate și cu spacer format dintr-un lanț alchilic (fig. I.52).



**Fig. I.51.** H. *m*-(1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*D*-glucofuranoz-3-oximetil)stiren; I. *m*-(1,2:5,6-di-*O*-ciclohexiliden- $\alpha$ -*D*-glucofuranoz-3-oximetil)stiren; J. *m*-(1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*G*-galactopiranoz-6-oximetil)stiren; K. *m*-(1,2:4,5-di-*O*-izopropiliden- $\beta$ -*D*-fructopiranoz-3-oximetil)stiren; L. *m*-(2,3:4,6-di-*O*-izopropiliden- $\beta$ -*L*-sorboz-1-oximetil)stiren; M. *m*-(1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -glucofuranoz-3-oximetil)stiren



**Fig. I.52.** N. *p*-[3-(1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*D*-glucofuranoz-3-oxi)propil]stiren; O. *p*-[3-(1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*D*-galactopiranoz-6-oxi)propil]stiren; P. *p*-[11-(1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- $\alpha$ -*D*-glucofuranoz-3-oxi)undecil]stiren



**Fig. I.53.** Q. 3,5-bis(1,2:5,6-di-O-izopropiliden- $\alpha$ -D-glucofuranoz-3-oximetil)stiren; R. 3,5-bis(1,2:3,4-di-O-izopropiliden- $\alpha$ -D-galactopiranoz-6-oximetil)stiren

Acești derivați au fost supuși polimerizării anionice, iar rezultatele au arătat un bun control asupra maselor moleculare. În aceleași condiții, doi derivați disubstituiți stirenici (fig. I.53),  $m$ ,  $m'$  având monozaharide protejate cu grupe acetalice au fost homopolimerizați și copolimerizați cu stirenul; deprotejarea totală s-a realizat cu acid trifluoroacetic [44].

#### I.4.5. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare enzimatică sau chemo-enzimatică

Enzimele sunt catalizatori înalt stereoselectivi, utilizați eficient în sintezele polimerilor pe bază de zaharide și în particular a poli(vinilzaharidelor), fără a necesita protejarea grupelor hidroxilice ale carbohidraților. Sucroza conține opt grupe hidroxilice care sunt susceptibile reacției de esterificare; policondensarea sucrozei cu diacizi s-a realizat în condiții enzimatică, obținând polimeri liniari, în care doar două grupe hidroxilice au fost esterificate. Avantajele asociate reacțiilor enzimatică constă în faptul că reacțiile pot avea loc atât în mediu apos, cât și hidrocarbonat, iar reacțiile secundare de protejare/deprotejare nu sunt necesare. Există însă câteva limitări în ceea ce privește folosirea enzimelor drept catalizatori: enzimele cunoscute catalizează doar reacții selective ale unor zaharide, existând astfel o limitare a vinilzaharidelor care pot fi sintetizate astfel. Exemple de vinilzaharide sintetizate astfel sunt: sucroz-1-acrilatul (Patil, 1991), metil-6-acrioloil- $\beta$ -galactozidul (Martin, 1992). O altă limitare a utilizării enzimelor constă în faptul că viteza de reacție este redusă, problemă care poate fi însă rezolvată prin folosirea metodelor chemo-enzimatică, în care vinilzaharidul este sintetizat într-o singură etapă fără protejarea hidroxililor, datorată selectivității enzimatică, iar apoi

polimerizarea are loc prin metode chimice clasice. Astfel, metodele chemo-enzimatice coroborează selectivitatea enzimatică cu metodele chimice clasice de polimerizare. Acrilatul sucrozei a fost sintetizat enzimatic folosind o protează, apoi a fost polimerizat folosind persulfatul de potasiu și apă oxigenată pentru a obține poli(sucroz acrilatul) (Patil, 1991). Metoda chemo-enzimatică a fost folosită de asemenea pentru sinteza unui glicopolimer cu schelet poli(acril(aminofenil))ic pe care a fost grefat un zaharid (Kobayashi, 1994). Tokiwa (2000) a realizat esterificarea glucozei cu acid adipic prin metode enzimatice, după care derivatul a fost polimerizat prin metode convenționale, pentru a obține polimeri biodegradabili. De asemenea,  $\alpha$ -D-galatoza a fost acilată cu acrilat de vinil printr-o reacție enzimatică, după care s-a obținut poli(vinilzaharida) corespunzătoare. Martin (1992) a sintetizat diferiți acriilați ai unor monozaharide în piridină, după care a realizat polimerizarea lor în DMF, folosind AIBN drept inițiator de polimerizare; au rezultat produsele poli(acrilate).

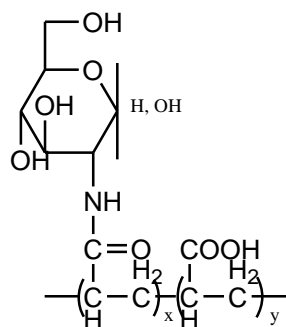
#### *1.4.6. Sinteza glicopolimerilor prin reacții polimerice analoage*

Deși există multe informații în literatură despre sinteza poli(vinilzaharidelor) prin metode clasice, reacțiile polimerice analoage sunt relativ rar tratate și abordate. În acest domeniu, Beate Pfannemuller are o contribuție majoră. Metoda de grefare a zaharidelor pe suporturi sintetice nu a fost studiată intens datorită dificultăților de atunci de grefare a moleculelor monomerice de dimensiuni relativ mari pe polimeri. Totuși, această metodă prezintă numeroase avantaje, iar metodologia de obținere oferă numeroase beneficii în domeniul sintezei polimerilor cu proprietăți controlate. Astfel, carbohidrații cu grupele hidroxilice parțial/neprotejate pot fi grefați pe polimeri (Galgali și Varma, 2002), însă condițiile de reacție trebuie să fie blânde, pentru a evita formarea produselor reticulate. Un avantaj este mai ales posibilitatea controlării numărului de grupe zaharidice, precum și gradul lor de dezordine; de asemenea, acești polimeri prezintă viteze de biodegradabilitate ridicate. În ciuda acestor avantaje, există dificultăți în analiza compozițională a acestor polimeri.

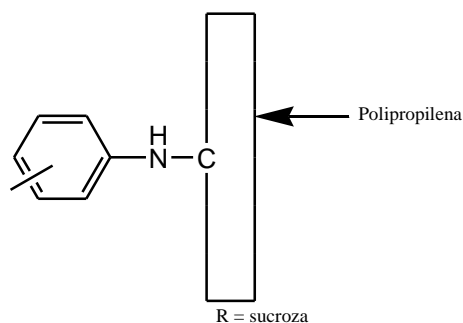
Pfannemuller (1978) a reușit grefarea gluco și maltooligomerilor pe polimeri liniari ca: poli(etilen glicolul) ce prezintă grupe terminale de tip carboxietil și poli(acril acidul) prin legături de tip hidrazonic. Mono-, di- și oligozaharidele sunt de asemenea

legate prin legături amidice pe polimeri sintetici și naturali ce prezintă grupe  $-\text{COOH}$  sau  $-\text{NH}_2$ , poli(acrilacidul), poli(vinilamida) și polizaharide (chitosanul). Numărul și lungimea legăturilor zaharidice sunt variate pentru a obține polimeri cu proprietăți de polielectroliți. Un patent japonez din 1981 descrie grefarea glucozei pe cauciuc stiren-butadienic prin reacție în emulsie, dar produsele obținute au fost reticulate (Showa 1981). Galactoza a fost legată covalent de copolimerul 2-hidroxietil metacrilat – etilen metacrilat (Jiri, 1978), obținându-se un polimer ce poate fi folosit ca fază staționară pentru cromatografierea pe coloană a proteinelor.

Un patent japonez din 1985 descrie grefarea bromhidratului  $\alpha$ -bromo-3,4,6-tri-O-acetil-D-glucozaminei (Koyama, 1986). Produsul deacetilat este bactericid și este eficient în tratamentul oțelului. Usmani și Salyer (1983) au reușit grefarea sucrozei pe poli(vinil alcool). Bahulekar (1998) a sintetizat poli(vinilzaharide) prin reacții polimerice analoge; din clorhidratul glucozaminei și cu poli(clorura de acriloil) s-au obținut poliacrilamide cu grupe zaharidice (fig. I.54).



**Fig. I.54.** Poli(acrilamida) cu grupe laterale de glucoz/galactozamină

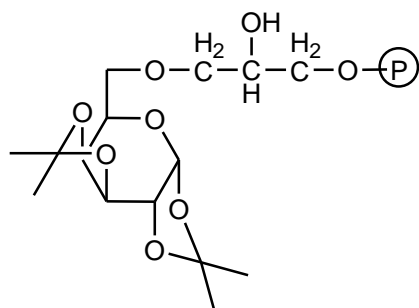


**Fig. I.55.** Suprafețe de polipropilenă modificate cu carbohidrați

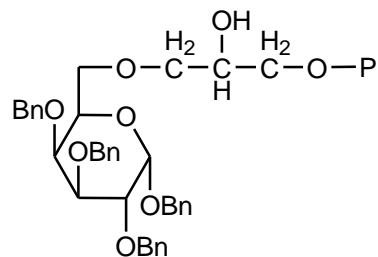
Sucroza a fost grefată pe copolimeri butadien-acid acrilic și poli butadien carboxilat (Alvarez, 1988). Derivații clorurilor acide ai polimerului au fost reacționați cu sucroză, în DMF anhidru, folosind trietilamina drept catalizator. Polimerii esterificați au fost reacționați mai departe cu diizocianat pentru a obține poliuretani (Gruber, 2000) (fig. I.55).

Esteri ai sucrozei parțial substituiți cu clorură de 4-azidobenzoil, alături de filme de polipropilenă gonflabile, au fost introduse în acetonă și iradiate cu lumină UV. Suprafața policlorurii de vinil a fost modificată prin reacții polimerice analoge (Rios, 1997). Filmul polimeric a fost suspendat în acetonă conținând inițiatorii (benzofenonă și AIBN)

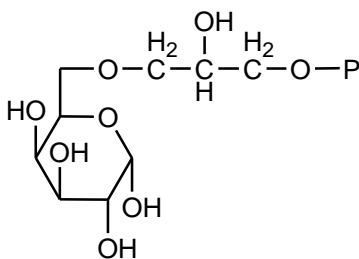
și sucrozacilat; grefarea a fost inițiată prin radiație ultravioletă. Modificarea a fost făcută pentru a îmbunătăți fenomenele de suprafață dintre PVC și microorganisme.



**Fig. I.56a.** Polivinilalcoolul 1,2:3,4-diizopropiliden galactozei



**Fig. I.56b.** Polivinil eterul benzil galactozidului



**Fig. I.56c.** Polivinil eterul galactozei

Kraska (1978) a realizat adsorbția catalitică a poli(vinil alcoolului) în DMSO (cu urme de KOH) pentru a obține pseudopolizaharide prin legături eterice inerte din punct de vedere enzimatic (fig. I.56 a,b,c). Acești compuși sunt utili în sintezele în fază solidă a glicozidelor, ca potențiali putători de medicamente și pentru studiul interacțiunilor dintre proteine și carbohidrați. Derivatul 6-O-epoxipropilic al D-galactoz-6-alil-eterului a fost studiat în acest sens. Hemocompatibilitatea suprafeței polimerice a fost obținută prin grefarea monomerilor ( $\alpha$ -amino acizii, peptide și aminozaharide ca glucamina sau D-glucozamina) (Bamford, 1990).

Prin grefarea D-glucozaminei pe poli-peletan rezultă un material inert la plachete. Maltamina, care este un amestec al  $\alpha$ -D-glicopiranozil-(1,6)-amino-2-deoxi-D-sorbitolului și  $\alpha$ -D-glicopiranozil-(1,6)-amino-2-deoxi-D-manitolului a fost legată de poli(g-Me L-glutamatului) cloroetilic, iar membrana astfel obținută a prezentat proprietăți optice (Nakagawa, 1994). Un prepolimer preparat din 2-etil-2-butil-1,3-propan-diol și hexametilen diizocianat a fost copolimerizat cu oligomeri ai etil galactomananului (Mueller, 1991). Anhidrida maleică și izoamilena au fost copolimerizate cu  $\text{Me}_3\text{COOCMe}_3$

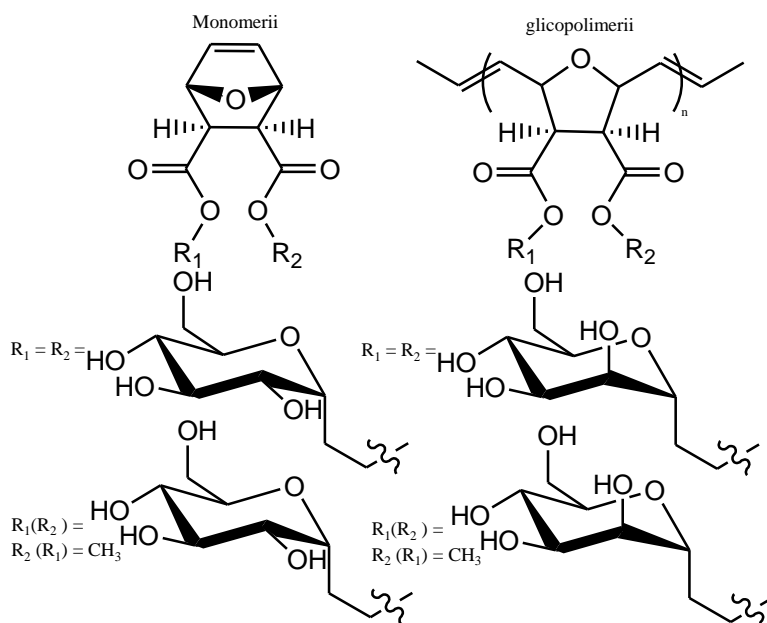


și amestecate cu D-sorbitol, care prezintă dispersabilitate bună în abilitatea de formare a chelaților cu Fe. Zaharidele au fost legate de suporturi polimerice ca tiosemicarbazide și servesc ca medii pentru imobilizarea enzimelor (Tweeddale, 1994). Hidrazonele glucozei și N-acetil glucozaminei au fost reacționate cu polistiren substituit cu izotiocianat. 3-azido-stirenul și N-*p*-vinilbenzil-(O-β-D-galactopiranozil-(1→4)-D-gluconamida) au fost copolimerizate, iar polimerul rezultat a fost depus pe suport de PVC și iradiat cu lumină UV pentru a obține PVC fixat cu zahar pentru a preveni adeziunea plateletelor sângelui. Tehnica de evaporare a solventului a fost utilizată pentru a prepara nanoparticule ce prezintă lanțuri polimerice pe suprafață [8, 45, 46].

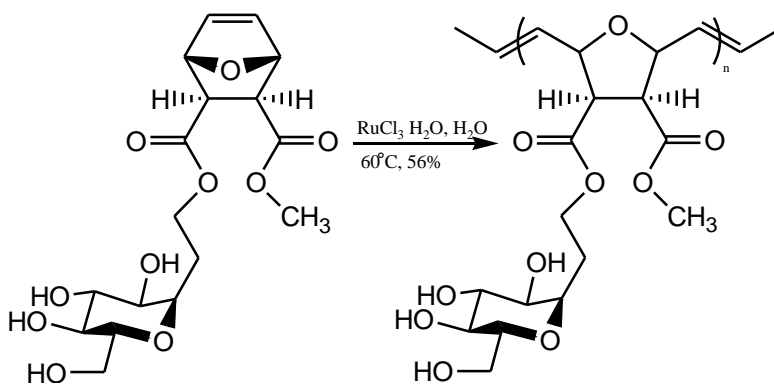
#### *1.4.7. Sinteza glicopolimerilor prin polimerizare cu deschidere de ciclu*

Polizaharidele naturale prezintă o arhitectură complexă, iar această trăsătură joacă un rol important în activitatea lor biologică, fie ea fiziologică sau biochimică [7]. Există un interes crescut pentru a obține macromolecule sintetice care încearcă să imite structura glicopolimerilor. Glicopolimeri sintetici cu o structură bine definită au fost sintetizați prin polimerizare metatetică cu deschidere de ciclu (ROMP), polimerizare reversibilă cu transfer de lanț de tip adiție-fragmentare (RAFT) [47,48], polimerizare radicalică cu transfer de atomi (ATRP), polimerizare radicalică mediată de grupări cianoxil sau „click chemistry” pentru obținerea de zaharide cu terminații dendritice [49].

Polimerii nenaturali care conțin carbohidrați devin materiale importante pentru studierea interacțiunilor dintre zaharide și proteine. Schuster și colaboratorii au sintetizat neoglicopolimeri prin polimerizare metatetică cu deschidere de ciclu în mediu apos, folosind un catalizator pe bază de ruteniu (tratarea monomerului cu o mică cantitate de RuCl<sub>3</sub> și contaminarea produselor cu metale). Derivații 7-oxanorbonenei cu două resturi de glucoză sau manoză au fost sintetizați conform schemei I.13. Oxanorbonena monosubstituită a fost generată ca un amestec de diastereoizomeri 1:1, folosind o procedură de cuplare secvențială: esterificarea anhidridei 3,6-oxi-1,2,3,6-tetrahidroftalice cu un echivalent de alcool în prezenta cantităților catalitice de 4-dimetilaminopiridină. Reacția diazometanului proaspăt distilat duce la formarea esterilor. Îndepărtarea grupelor protectoare trietilsilil cu HF/piridină duce la formarea oxanorbonenelor nesimetric substituie. Polimerizarea a fost generată în două seturi diferite de condiții (schema I.14).



**Schema I.13.** Monomerii derivați de oxanorbornen și polimerii corespunzători produși în prezența ruteniului în mediu apos prin polimerizare metatetica cu deschidere de ciclu



**Schema I.14.** Reacția de polimerizare

În prima metodă, apa deoxigenată a fost adăugată monomerului și tricolorii de ruteniu, iar amestecul a fost menținut la 60°C sub atmosferă de N<sub>2</sub> timp de 12ore. O altă metodă, bazată pe o metodă brevetată de Novak și Grubbs, presupune inițierea polimerizării cu o soluție care conține catalizatorul preformat. Pentru a genera catalizatorul activ, o parte a monomerului a fost încălzită în prezență de RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O în apă timp de 12 ore. Catalizatorul rezultat a fost diluat cu apă deoxigenată, iar soluția verde obținută a fost amestecată cu monomerul. După încălzirea timp de 2 ore, la 60°C

polimerizarea a fost completă. Polimerii obținuți au fost izolați și purificați prin precipitare. Mai întâi, materialele generate prin ROMP au fost precipitate și spălate cu metanol. Neoglicopolimerii au fost izolați ca solide albe. Acești polimeri au fost testați pentru abilitatea lor de a inhiba activitatea aglutinantă a eritrocitelor [50-52].

Capacitatea chimiștilor ce lucrează în știința polimerilor de a controla proprietățile macromoleculilor sintetice, ca masa molară, distribuția maselor molare și funcționalitatea capătului terminal devine o cerință din ce în ce mai importantă pentru materialele funcționale cu proprietăți bine definite. Din fericire, astăzi există instrumentele necesare atingerii acestui scop; dintre acestea, amintim polimerizarea radicalică controlată, care devine tot mai versatilă și mai ușor de utilizat în cazul unui mare număr de monomeri olefinici. 3-O-metacrilolil-1,2:3,4-di-O-izopropiliden-D-galactopiranoza este un glicomonomer cunoscut încă din anii 1960; el poate fi polimerizat în condiții radicalice, rezultând homopolimeri ce joacă rolul precursorilor solubili în apă, poli(3-O-metacrilolil-D-galactopiranoza) [53].

Acetalii dialchilstanilenici pot constitui intermediari convenabili pentru a atinge regioselectivități ridicate în substituția diolilor și poliolorilor. Reacțiile acetalilor dibutilstanilenici ai metil-4,6-benziliden- $\alpha$ -D-galactopiranozei și metil-4,6-O-benziliden- $\alpha$ -D-galactopiranozei cu clorură de acrilolil și metacrilolil în prezența TEA sau piridinei au loc într-o oră la temperatura camerei și duc la monomerii metil 2-O, 3-O și 2,3-O-4,6-O-benziliden-diacrilolil- $\alpha$ -D-galactopiranoza sau galactopiranoza, cu selectivitate bună și randament mare [39].

Ladmiral a obținut și caracterizat un număr de glicopolimeri terminați în N-(hidroxi)succinimidil; acești glicopolimeri erau obținuți prin polimerizare radicalică catalizată de săruri de Cu(I). Monomerii folosiți au fost derivați de la glucoză și galactoză protejate sau nu cu resturi izopropilidenice (deprotejarea lor cu acid formic). Distribuțiile moleculare sunt relativ restrânse în intervalul 1,1 și 1,31 și masa molară medie este plasată între 4,5 și 10,2 kDa [54].

În anul 1991, Dordick și colaboratorii au prezentat sinteza poli(sucrozacrilatului) și poli(sucrozadipamidei) cu ajutorul unei enzime (Proleather, o protează alcalină derivată de la *Bacillus sp.*). Chen și colaboratorii au folosit de asemenea calea enzimatică de sinteză, în timp ce Deffieux a preparat esteri monometacrilolilici ai sucrozei în două

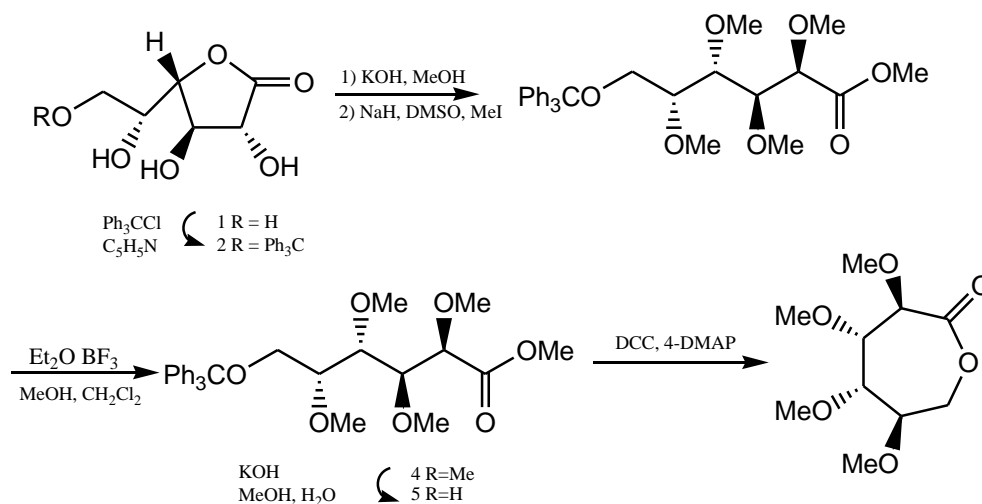
moduri: în mediu apos și în solvenți organici, precum și acetali etilenici ai sucrozei, studiind homopolimerizarea lor, dar și copolimerizarea cu stiren. Akashi a sintetizat monomeri vinilici ai glucozei (acriilați și metacriilați) și a arătat că este posibilă obținerea lor la scară industrială. De asemenea, a obținut hidrogeluri ale acestora și a arătat posibile aplicații practice ale acestora. În literatură găsim și sinteza monomerului solubil în apă, derivat de la D-gluconolactonă. Homopolimerizarea derivatului vinilic al zaharului a fost realizată atât în mediu apos, cât și în mediu organic, folosind radicali liberi drept inițiatori; au rezultat polimeri solubili în apă cu mase molare ridicate. S-au obținut, de asemenea, hidrogeluri derivate de la zaharuri, geluri super poroase ușor gonflabile, obținute prin modificarea neselectivă a sucrozei prin introducerea grupelor vinilice; apoi s-a realizat sinteza monomerului esterului metacrilic al D-galactopiranozei și copolimerizarea sa cu acrilat de etil. Ca aplicații ale polimerilor pe bază de zaharuri sunt menționate: sisteme purtătoare de medicamente, medicina dentară, bioimplanturi, lentile de contact și ingineria țesuturilor umane. Sunt potrivite pentru asemenea aplicații datorită biodegradabilității potențiale [11, 55].

Recent, au fost sintetizați glicopolimeri funcționali cu grupe de legare dispuse de-a lungul scheletului polimeric pentru a genera o glicosuprafață cu utilitate potențială în determinările biochimice și imunologice. Kiesling și colegii au sintetizat polimeri ai 3,6-disulfogalactozei funcționalizate prin polimerizare metatetică cu deschidere de ciclu. Aceste materiale au fost imobilizate pe suprafețe specifice interacționării cu P și L-selectina solubilă. Chaikof și colaboratorii au sintetizat glicopolimeri terminați la un capăt cu biotină prin polimerizare radicalică de tip cianoxil în scopul glicoingineriei de suprafață [56-58].

Alchil poli- $\beta$ -D-glucopiranozidele sunt surfactanți utili în alimentație ca agenți stabilizatori, emusifianți, ca adezivi, ca materiale și filme plastice biodegradabile, noi fibre, etc. Chaubal a realizat sinteza selectivă a alchil poli- $\beta$ -D-glucopiranozidelor cu catalizatori metalici. Reacția de glicozilare este întâlnită adeseori în natură, însă în laborator ea este realizată în prezența unui acid Lewis, HF, AlCl<sub>3</sub> sau acizi minerali. Totuși, din considerente legate de protecția mediului, acești catalizatori se vor a fi înlocuiți. Astfel, Chaubal a realizat formarea legăturii glicozidice cu ajutorul spinelilor oxidici (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10% ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suportat de SiO<sub>2</sub> sau

ZrO<sub>2</sub>) la temperatură scăzută, reușind legarea diferiților acizi grași (C8-C14) la OH-ul glicozidic al D-glucozei [59].

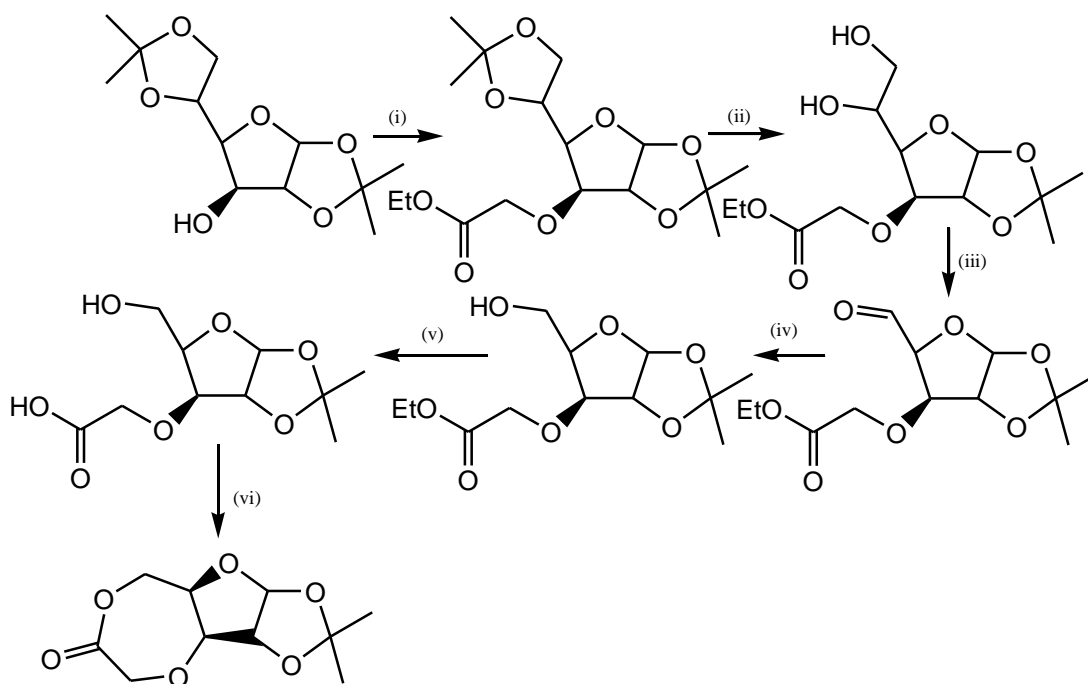
Romero Caliz și colaboratorii au sintetizat poliamide derivate de la D- și L-galactono-1,4-lactone. Astfel, acidul 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactonic a fost preparat din D-galactono-1,4-lactone cu randament de 47%, într-o schemă de reacție ce presupune tritilarea OH-ului din poziția 6, urmată de permetilare și apoi deprotejarea selectivă a poziției 6. Lactonizarea a dus la formarea per-O-metil-D-galactono-1,6-lactonei, care a fost mai apoi copolimerizată cu ε-caprolactona prin polimerizare cu deschidere de ciclu catalizată de triflat de scandiu; încorporarea comonomerului zaharidic în lanțul poliesteric este de aproximativ 10% (schema I.15).



**Schema I.15.** Sinteza lactonei [60, 61]

Sinteza și caracterizarea unei noi oxacaprolactone chirale biciclice a fost realizată pornind de la diizopropiliden-D-glucofuranosa (schema I.16). Ciclul de 7 a fost realizat prin lactonizare intramoleculară, iar carbonul 6 al glucozei a fost îndepărtat pentru a introduce în poziția 5 o grupă hidroxilică primară. Astfel, diacetonglucoza a reacționat cu NaH în THF uscat la 0°C pentru a da alcoxidul în poziția 3, care apoi a reacționat cu bromoacetat de etil la reflux, timp de 2,5 ore. Îndepărtarea grupei izopropilidenice din pozițiile 5 și 6 are loc cu acid acetic 75%, la 45 °C; oxidarea are loc cu periodat de sodiu în mediu apos de MeOH la 0°C pentru a rezulta D-xilo-dialdofuranosa, instabilă la temperatura camerei, așa că este imediat supusă reacției de reducere în EtOH cu NaBH<sub>4</sub>.

S-a obținut astfel derivatul D-xilofuranozei. La expunerea prelungită în mediu reducător se formează diolul prin îndepărtarea grupei etilice, apoi este supus ciclizării intramoleculare în prezența cantităților catalitice de acid *p*-toluensulfonic în toluen la reflux, formându-se oxacaprolactona ciclică [62].

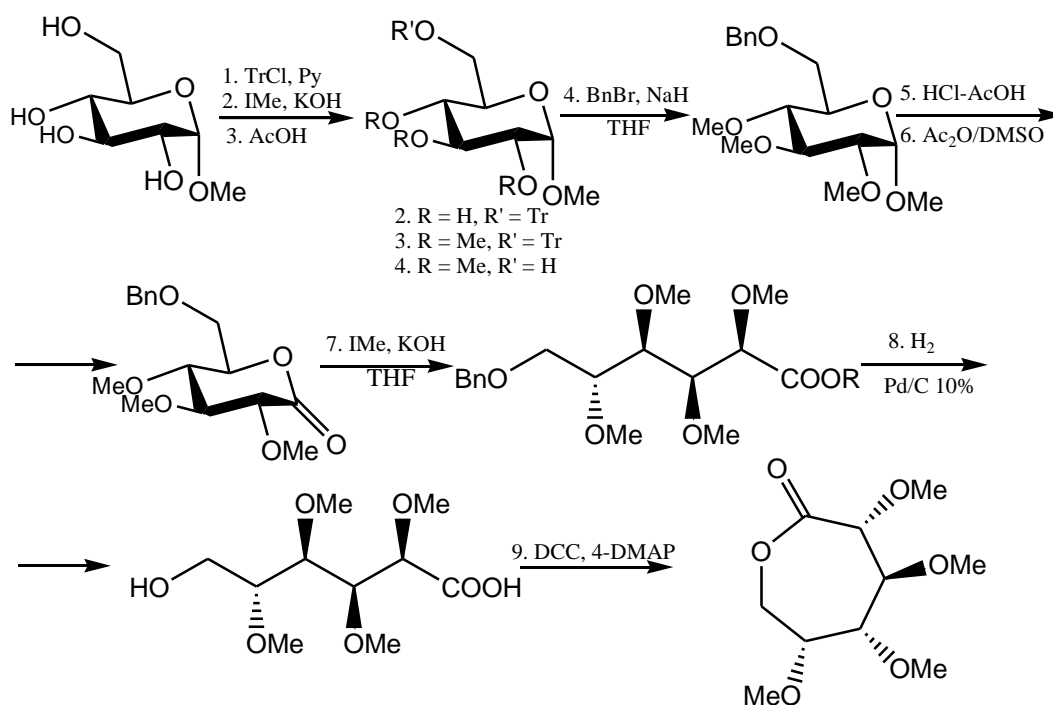


**Schema I.16.** Sinteza oxacaprolactonei chirale biciclice; (i) NaH, 0°C, apoi BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, THF, reflux; (ii) AcOH, 75%, 40°C; (iii) NaIO<sub>4</sub>, MeOH, 0°C; (iv) NaBH<sub>4</sub>, EtOH, rt; (v) NaOH, reflux, apoi acidulare, (vi) acid *p*-toulensulfonic, toluen, reflux

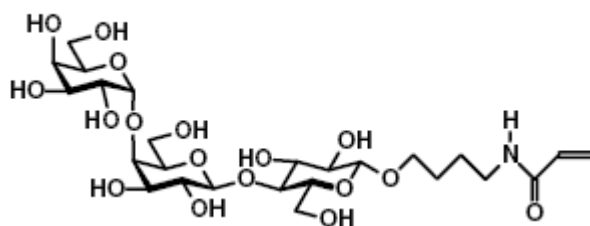
2,3,4,5-tetra-O-metil-D-glucono-1,6-lactona a fost obținută în formă cristalină pe două căi; compusul a fost apoi copolimerizat cu L-lactida prin polimerizare cu deschidere de ciclu. Încorporarea monomerului carbohidrat în lanțul polimeric a fost de aproximativ 2% (schema I.17).

În ceea ce privește meodologia de modificare chimică, copolimerii alcoolului etilen-vinilic pot fi candidați foarte buni ca purtători ai resturilor de carbohidrați, datorită stabilității lor chimice, dar și proprietăților lor mecanice foarte bune. Există numeroase studii care descriu funcționalizarea grupelor hidroxil din copolimerii poli(vinilalcool)-ului și alcoolului etilenvinilic. Copolimerii alcoolului etilenvinilic sunt materiale polimerice unice care prezintă o bună compatibilitate cu sângele, dar și proprietăți excelente de barieră, care depind însă de compoziția lor. S-au sintetizat astfel

glicopolimeri solubili în apă prin copolimerizarea alcoolului etilvinilic ce conține D-(+)-glucoză, D-(+)-galactoză și D-(+)-manoză, iar aceștia au fost caracterizați prin diferite metode specifice [10].



**Schema I.17.** Obținerea 2,3,4,5-tetra-*O*-metil-*D*-glucono-1,6-lactonei [63]



**Fig. I.57.** Trizaharida sintetizată [63]

Matsuoka și colaboratorii au reușit să realizeze o metodă utilă pentru construcția unei trizaharide (fig. I.57) a globotriaosil ceramidei prin metoda Ogawa modificată. Pentru a evalua eficiența acestei noi clase de glicopolimeri, s-au realizat alte transformări chimice ale trizaharidei pentru a obține monomerul globotriaosil; homopolimerizarea monomerului a fost realizată prin metoda radicalică, pentru a obține un glicopolimer cu o

densitate ridicată. S-a realizat, de asemenea, copolimerizarea cu acrilamidă, tot prin polimerizare radicalică.

Glicocusterii sintetici prezintă un interes crescut în domeniile biochimic și biomedical, datorită compușilor multivalenți care au numeroase avantaje ca: simplitatea procesului de sinteză, structuri epitope în molecule și stabilități chimice și biochimice. Printre glicocusteri, glicopolimerii pot fi candidați atractivi pentru fabricarea reactivilor terapeutici. S-au obținut glicopolimeri ce prezintă epitopi trizaharidici ai glucotriazolil ceramidei ( $\text{Gb3}$ ;  $\text{Gal}\alpha 1 \rightarrow 4\text{Gal}\beta 1 \rightarrow 4\text{Glc}\beta 1 \rightarrow \text{Cer}$ ). Activitatea produșilor astfel obținuți a fost îmbunătățită de prezența efectului de cluster manifestat de glucoză [64-66].

S-au obținut diferite tipuri de matrice hidrofilice cu copolimeri de amidon și monomeri acrilici care prezintă proprietăți fizico-chimice care au proprietatea eliberării controlate a medicamentelor. De vreme ce costul sintetizării și testării unei noi substanțe polimerice este enorm, amestecurile fizice de polimeri sunt utilizate ca excipienți în sistemele de livrare a medicamentelor, datorită versatilității lor. Astfel, din amiloza obținută din amidon pe care au fost grefați doi acriilați: acidul metacrilic și metacrilatul de 2-hidroxietyl, s-a obținut un material polimeric cu proprietăți bune în eliberarea medicamentelor, care prezintă o consistență ce permite traversarea barierelor din organism [67-70].

#### *1.4.8. Sinteza glicopolimerilor derivați de la polizaharide naturale*

Câteva zaharuri naturale și sintetice au atras atenția ca precursori de medicamente în domeniul biomedical; dintre acestea, se remarcă mai ales dextranul și chitosanul. Dextranul are o structură mai compactă decât alți polimeri, datorită grupelor hidroxilice libere, primare și secundare. Tot din acest motiv, prezintă o bună susceptibilitate de a fi conjugat cu proteine și grupe reactive, fie prin conjugare directă, fie prin încorporarea într-un spacer. După administrarea orală, polimerul nu este absorbit semnificativ; de aceea, cea mai eficientă aplicație este sub formă de injecții, dar și ca medicamente pentru colon administrate pe cale orală; de asemenea, se fac cercetări asidue în domeniul cancerului, dar și al livrării corticoidelor [71].



A fost realizată copolimerizarea prin grefare a acrilatului de butil pe chitosan printr-un intermediar de tip ftaloilchitosanic. Pentru că ftaloilchitosanul este solubil în solvenți organici, copolimerizarea prin grefare poate fi realizată în soluție omogenă, ajungându-se până la un grad de grefare de 838%. Copolimerii au prezentat grade de gonflare ridicate, atât în medii apoase acide, cât și în solvenți organici. Datorită lanțurilor laterale de poli(butilacrilat), copolimerii rezultați au prezentat o tranziție vitrosă și stabilitate chimică bună [72].

Structura chitosanului prezintă grupe glucozaminice și N-acetilglucozaminice, deci poate forma materiale cu proprietăți fizice și de degradare ajustabile, în funcție de scopul dorit. Kurita a arătat posibilitatea preparării complecșilor chitină-proteine, prin copolimerizarea prin grefare a unui amino-acid de tip N-carboxianhidridă pe chitină. Ma și colaboratorii au prezentat grefarea poli(l-leucinei) pe chitosan. Chi a realizat sinteza unui material hibrid polizaharid/polipeptidă, derivat de la chitosan, care, în urma sintezei, prezintă lanțuri laterale de tip polipeptidic, prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a N-carbobenziloxi-l-lisina în mediu apos, urmată de îndepărtarea grupelor protectoare [73-76].

Copolimeri amfifilici ai chitooligozaharidelor grefate pe poli( $\epsilon$ -caprolactona) au fost sintetizați prin metode de sinteză controlată, folosind tehnici de protejare/deprotejare, folosind grupele trimetilsilil și polimerizarea cu deschidere a ciclu a caprolactonei. Proprietățile lor amfifile au fost studiate folosind calorimetria diferențială [77].

Jayakumar și colaboratorii au obținut copolimerul chitin-g-poli( $\epsilon$ -caprolactonei) prin polimerizarea cu deschidere de ciclu a  $\epsilon$ -caprolactonei pe gelul de chitină în prezența 2-etilhexanoatului de staniu (II) prin polimerizarea în masă în mediu omogen. Copolimerii preparați au fost caracterizați prin spectroscopie IR,  $^{13}\text{CRMN}$ , analiză termogravimetrică, analiză termică diferențială, SEM, solubilitate și difracție de raze X. Gradul de substituție al chitinei a fost de 0,48. Analiza TG a arătat faptul că produsul polimeric este mai puțin stabil decât chitina, datorită modificării cristaline [78-82].

Acetatul de celuloză cu un grad de substituție de 1,7 a fost modificat cu caprolactonă la temperaturi variind între 120 și 220°C și timpi de reacție între 5 și 45 de minute. Compozițiile și structurile polimerilor au fost analizate prin spectroscopie FTIR, RMN și spectroscopie de masă (MALDI-TOF), iar proprietățile mecanice prin analiză

mecanică dinamică. Rezultatele au indicat că homopolimerizarea are loc în condiții relativ blânde, în timp ce grefarea necesită temperaturi mai ridicate și perioade mai îndelungate de timp. Lanțurile de caprolactonă sunt atașate mai ales în pozițiile 2 și 6 ale glucozei, iar lungimea lor crește odată cu creșterea timpului de reacție și a temperaturii. Grefarea are loc mai ușor în cazul acetatului de celuloză cu un grad mare de substituție, în ciuda numeroaselor grupe hidroxil libere. Gradul de plastifiere internă este mai eficient, plasticitatea apărând ca o descreștere a durității, deformabilitatea intensificându-se doar în măsură redusă [4, 83].

Poli[(R)-3-hidroxi-butiratul] este unul dintre cei mai studiați polioxoesteri și este un material plastic biodegradabil promițător, datorită proprietăților sale care îl fac comparabil cu polipropilena. Poli(hidroxi-butiratul) poate fi degradat ușor în diferite condiții de mediu, atât aerobe, cât și anaerobe, și poate fi obținut ușor din resurse regenerabile ca: zaharidele, acizii grași și uleiurile [19, 84].

**Tabelul I.1.** Polimeri biodegradabili naturali și sintetici

Polimer	Natura chimică	Origine
polizaharide	Legături eterice	naturală
proteine	Legături amidice	naturală
Acizi nucleici	nucleotide	sintetică
poliesteri	$\text{---O---}\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}$	sintetică
polianhidride	$\left( \text{R---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---O---O---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---R} \right)_n$	sintetică
Poli(uree)	$\left( \text{RNCONR} \right)_n$	Sintetică [85]

Acidul polilactic (polilactidul) a generat un mare interes ca nou material util pentru o gamă largă de aplicații. Polimerul este termoplastic și biodegradabil, ceea ce îl face atractiv pentru o gamă largă de aplicații din domeniul biomedical. Poate fi transformat în filamente, ce pot fi supuse mai apoi fabricării de textile. Aplicațiile medicale derivă din biocompatibilitatea lor: degradarea produsului în acid lactic este metabolic nepericuloasă. Fibrele pot fi fabricate în forme diferite și pot fi folosite la

implanturi sau suturi în medicină. Ingineria țesuturilor este un alt domeniu unde acidul polilactic este extreme de util [86].

Cargill Inc. a fost compania implicată cel mai activ în sinteza acidului polilactic. După 9 ani de dezvoltare, polimerii LLC au fost creați în 1997 de Cargill Dow, iar comercializarea lor a început în 2002. Tabelul I.1 ilustrează diferiți polimeri biodegradabili naturali și sintetici [87-89].

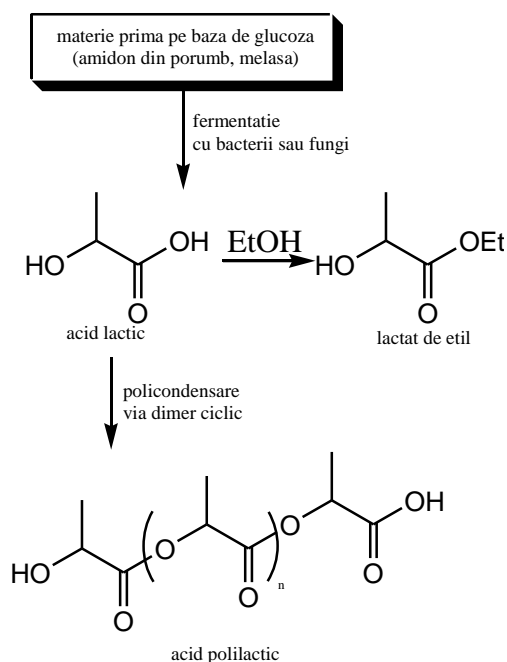
Polilactidul este un poliester alifatic degradabil care poate fi obținut din amidon. Prezența celor două centre stereogenice din monomer permite obținerea formelor amorfe și semicristaline ale polilactidului. Polilactidul se folosește în medicină sub formă de ață resorbabilă pentru suturi. Poli(lactidul) prezintă proprietăți mecanice similare cu polietilentereftalatul și proprietăți de prelucrare similare cu polistirenul [90-92].

Acidul polilactic obținut din procese fermentative (schema I.18) poate fi fabricat în fibre, filme care sunt biodegradabile, transformându-se în acid lactic și CO<sub>2</sub> în doar 45-60 zile. Deci, acidul polilactic și copolimerii acidului lactic și glicolic prezintă interes mărit în industria ambalajelor, aplicații în agricultură sau grădinărit, dar pot fi utilizați și ca materiale de sutură sau implanturi în medicină, fiind complet resorbabili de către corpul uman. Cargill Dow a investit aproximativ 750 milioane de dolari din 1989 pentru a dezvolta tehnologia acidului polilactic și a-l face comercial, iar fabrica sa din Nebraska s-a deschis în 2001 și produce 140 000 tone/an.

Datorită profitabilității economice și caracterului biodegradabil, acidul polilactic va completa piața polimerilor termoplaști derivați din materii prime petrochimice. Un alt derivat cu potențiale aplicații economice este esterul etilic al acidului lactic care și-a găsit aplicații în domeniul vopselurilor, cernelurilor; poate fi utilizat și ca solvent „verde” și poate înlocui cu succes solvenți petrochimici ca: DMF, acetonă, toluen sau N-metilpirolidonă în procesele industriale [3].

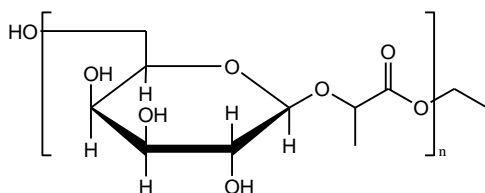
De câțiva ani, polimerii biodegradabili au devenit un subiect de interes, mai ales pentru a înlocui materialele poluante de tip petrochimic. Sinteza copolimerilor biodegradabili pe bază de acid polilactic grefat pe amiloză a fost realizată în trei pași pentru a putea controla arhitectura lor. Mai întâi, amiloza a fost parțial protejată cu agenți silici (N,O-bis-(trimetilsilil)acetamida), apoi legăturile polilactidice au fost generate prin

polimerizare cu deschidere de ciclu a D,L-lactidei legată de grupele OH rămase libere [93-96].



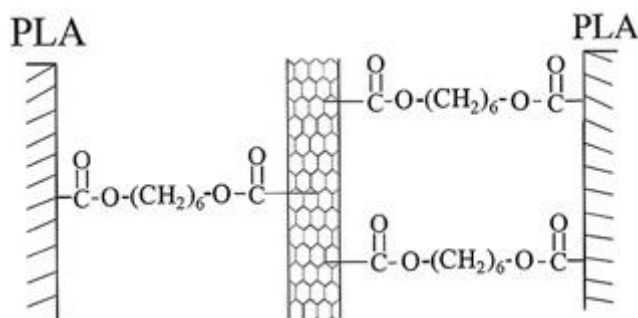
**Schema I.18.** *Sinteza acidului polilactic*

Chimicalele pe bază de lactide și polimerii incluzând acid polilactic sunt materiale foarte folositoare pentru domeniul biomedical, alimentar și alte domenii. Sinteza chimică duce la formarea de reziduuri care nu trebuie să fie prezente în materiale destinate scopului alimentar, datorită problemelor legate de siguranță și sănătate. Astfel, s-a realizat sinteza enzimatică a esterului etilic al acidului β-D-galactozil-L-lactic (fig. I.58), produs care poate găsi aplicații în domeniul alimentar sau cosmetic. Masa molară a produsului obținut s-a situat între 800 și 2000, rezultat obținut folosind ESI-MS.

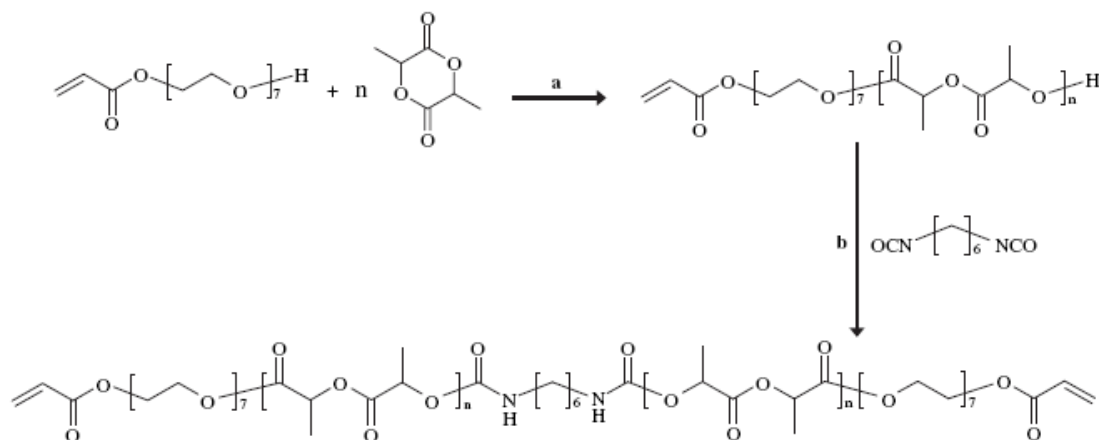


**Fig. I.58.** *Structura poli(esterului etilic al acidului β-D-galactozil-L-lactic) [98-100]*

Wu și colaboratorii au sintetizat hibridi polilactid/nanotuburi de carbon (fig. I.59) cu ajutorul unei metode în topitură. Pentru a îmbunătăți compatibilitatea dintre cei doi membri ai hibridului, pe polilactid a fost grefat acidul acrilic, iar nanotuburile mutifațetate au fost oxidate cu un amestec de acid sulfuric și azotic, apoi reacționate cu clorură de tionil pentru a-i conferi grupe clorocarbonilice. Datorită grupelor esterice ale polilactidului și grupelor hidroxilice ale nanotuburilor, proprietățile mecanice și termice ale hibridului au fost mult mai bune decât ale celor doi monomeri.



**Fig. I.59.** Structura hibridului polilactid/nanotuburi de carbon multifacțetate [101-105]



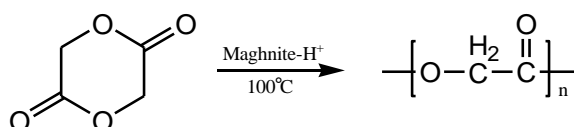
**Schema I.19.** Sinteza monomerilor [105]

Copolimerii tip bloc sunt materiale promițătoare atunci când vine vorba de proprietățile lor fizice și fiziologice, căci acestea pot fi ușor controlate prin manipularea tipului și organizării blocurilor în scheletul polimeric. Clapper și colaboratorii au încorporat poli(etilen glicolul) și acidul poli(lactic) în macromonomeri tip bloc cu funcțiuni de tip (met)acrilat pentru a forma polimeri reticulați fotopolimerizabili (schema

I.19). Prin controlul raportului acid polilactic / polietilenglicol a fost controlată hidrofobicitatea, comportarea fizică, degradarea și biocompatibilitatea polimerilor.

În afară de acidul polilactic, care se folosește ca ambalaj, alți polieșteri pe bază de carbohidrați nu au fost deocamdată comercializați, cu toate că sunt destui reprezentanți care prezintă potențial. [3,106]

Polimerizarea cu deschidere de ciclu a glicolidului (schema I.20) a fost catalizată de Maghnite- $H^+$ , care este o foaie montmorilonitică de argilă silicatică, capabilă de a schimba protoni. Odată cu creșterea proporției de montmorilonit, conversia în poli(glicolid) a crescut.



**Schema I.20.** Sinteza poli(glicolidului) [107,108]

Polizaharide artificiale au fost obținute prin sinteza *in vitro* enzimatică și prezintă noi biomateriale cu structuri definite care fie mimează polizaharidele naturale, fie au structuri și funcționalități nenaturale. Polizaharidele sunt obținute prin polimerizarea enzimatică a donatorilor glicozilici simpli prin condensare repetitivă, abordare ce duce la obținerea polizaharidelor cu morfologii și structuri bine definite, dar și cu proprietăți mecanice bune [109].

## I.5. Aplicații practice ale glicopolimerilor

Glicopolimerii care au un schelet format din polistiren cu grupe laterale de mono sau oligozaharide prezintă o interacțiune cu lectinele și virusul gripei și pot fi utile ca materiale de acoperire a culturilor de hepatocite. Nanosferele de polistiren pe care sunt grefate grupe zaharidice au fost preparate și utilizate în domeniul interacțiunilor proteinice dintre celule și în transportul medicamentelor. Caracterul amfifil al polimerilor polistirenici pe care sunt grefate grupe zaharice face ca structura acestora în apă să fie una ordonată, acolo unde grupele hidrofile ale zaharului se extind pe suprafața apei; aceasta duce la potențiala aplicație ca materiale nanostructurate [9].

În ultimii ani, formarea miceliilor polimerice prin asocierea copolimerilor dibloc constând în segmente hidrofile și hidrofobe solubilizate în medii apoase a cunoscut o mare atenție mai ales datorită utilizării lor ca purtător de substanțe active în organismul uman (drug-carrier), detergenți, în scopul recuperării uleiurilor, vopseluri, etc. În domeniul biomedical, micellele polimerice trebuie să îndeplinească anumite criterii ca: biocompatibilitatea, biodegradabilitatea, specificitatea zonei situsului și stabilitatea în corpul uman. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) hidrofobă constituie unul dintre cei mai comuni poliesteri cu bună compatibilitate și biodegradabilitate [110].

Ca macromolecule importante în sistemele biologice, oligo și polizaharidele și-au arătat caracteristicile lor multifuncționale în aceste sisteme vii pentru construcția pereților celulari, pentru diferențierea celulară, imunitate și depozitare [111]. Polizaharidele sunt biopolimeri foarte utilizați în multe domenii industriale, acționând ca stabilizatori, emulgatori, agenți de îngroșare pentru industria alimentară, cosmetică sau a vopselurilor [110]. În particular, recombinația lor cu macromolecule sintetice poate duce la obținerea unei importante clase de glicopolimeri care prezintă proprietăți structurale și fiziologice îmbunătățite, cu potențiale aplicații biotehnologice și farmaceutice [112].

Biomaterialele reprezintă un termen generic care se referă la o mare varietate de materiale medicale care sunt sintetizate pentru a fi compatibile cu țesuturile vii. Deci, biomaterialele trebuie să fie sintetizate cu atenție pentru a fi acceptate de organismele vii, atât în sens structural, cât și funcțional. Biomaterialele cuprind, de asemenea, și materialele folosite la fabricarea cateterelor, lentilelor de contact și inimilor umane artificiale. În ultimul timp, se vorbește chiar de sisteme de livrare a medicamentelor în corpul uman bazate pe biomateriale. Zaharidele, ca grup de compuși multifuncționali, pot constitui un grup atractiv de substanțe pentru studiul biomaterialelor; sunt relevante atât din punct de vedere biologic, cât și datorită grupelor funcționale multiple de tip OH. Multe aplicații ale materialelor polimerice ce conțin esteri ai zaharidelor au fost descoperite în ultimul timp. Esterii zaharidelor sau esterii ce conțin molecule de carbohidrat în moleculă au devenit importante în domeniile industriale ca: aromatizanți, emulsifianți, lubrifianți, detergenți și aditivi cosmetici. Acești esteri sunt biodegradabili, biocompatibili și netoxici [113].

Tehnologia de sintetizare a oligozaharidelor pentru celulele mamare a fost realizată prin elucidarea rolului lor în funcționarea celulelor. Sato și colaboratorii au sintetizat oligozaharide folosind sistemul de biosinteză al glicanilor aplicat în celule cu ajutorul zaharidelor „primer”. O zaharidă „primer” este o glicolipidă analoagă celor glicozilate de celulele de cultură. Glicozilarea primerilor zaharidici este dependentă de liniile celulelor, datorită diferitelor tipuri de biosinteză a glicanilor întâlnite la celule de tip diferit [114].

Microgelurile/nanogelurile sunt particule polimerice reticulate, care pot fi considerate hidrogeluri dacă sunt compuse din lanțuri polimerice solubile/gonflabile. Ele conțin un procent ridicat de apă, sunt biocompatibile și prezintă bune proprietăți mecanice. De asemenea, au bune avantaje ca sisteme polimerice de transport al medicamentelor: mărime reglabilă de la nanometri la micrometri, o suprafață mare pentru bioconjugare multivalentă și o rețea internă pentru încorporarea biomoleculilor. Microgelurile sunt stabile la circulația prelungită în sistemul sanguin, pot fi bioconjugate cu noi funcționalități, biodegradabilitate suficientă pentru transportul medicamentelor și apoi ușurința în înlăturare după terminarea sarcinii [115].

Polizaharidele naturale sunt folosite din ce în ce mai mult în domeniul materialelor biomedicale. Filmele bazate pe polizaharide naturale polisulfatate au îmbunătățit hemocompatibilitatea acestor materiale. Polizaharide ca chitosanul produc geluri ce pot fi utilizate în ingineria țesuturilor biocompatibile. Modele simplificate ale biopolimerilor naturali pot fi considerați a fi glicopolimerii. S-a dezvoltat o strategie de obținere de gel de acoperire bazat pe 2-aminoetoxil- $\beta$ -D-glucopiranozid care modifică un substrat polimeric bazat pe anhidridă maleică. Filmele copolimere bazate în special pe anhidrida maleică sunt folosite mai ales în ingineria moleculară de bio-acoperiri [116].

## **I.6. Degradarea polimerilor. Aspecte de biodegradabilitate**

Materialele plastice au devenit un „ingredient” indispensabil al vieții omului. Utilizarea lor pe scară largă devine o problemă importantă atât din punctul de vedere al protecției mediului, cât și din punct de vedere economic, fapt ce i-a motivat pe cercetători și tehnologi să introducă diferite grade de degradare în materialele plastice. Acestea pot fi induse într-un mod în care să nu afecteze proprietățile lor mecanice. O înțelegere mai



bună a mecanismelor de degradare este necesară mai ales pentru strategiile de valorificare a deșeurilor; există mai multe tipuri de degradări: foto-oxidative, termice, în prezența ozonului, catalitice, mecano-chimice și biodegradabile.

Degradarea foto-oxidativă este procesul de descompunere al unui material în prezența luminii, care este considerată una dintre principalele surse de distrugere a polimerilor în condițiile mediului ambiant. Cei mai mulți polimeri sunt susceptibili la degradarea inițiată de radiațiile UV și vizibile. Degradările polimerilor pot apărea mai ales la părțile eterice, dar radiațiile UV sunt suficient de puternice pentru a ataca legăturile C-C. Fotodegradarea modifică proprietățile fizice și optice ale materialului; cele mai vizibile sunt: culoarea (ele devin galbene), pierderea proprietăților mecanice, modificarea maselor molare.

Degradarea termică este similară celei fotochimice, dar diferența dintre ele constă în ceea ce privește mecanismul de desfășurare și felul în care reacțiile termice influențează masa polimerului, în timp ce radiația acționează doar la suprafața materialului. Degradarea termică produce o distrugere aleatoare a lanțului polimeric (reacție de depolimerizare) inițiată de radiațiile termice și UV. Reacția de depolimerizare nu trebuie inițiată la capătul macromoleculii, însă imperfecțiunile din lanț (fragmente peroxidice sau legături eterice) sunt susceptibile la această reacție. Un mare număr de polimeri formați prin reacții de poliadiție pot fi depolimerizați la temperaturi ridicate (polimetilmetacrilatul). Degradarea termică la temperaturi mai ridicate de 200°C duce la scindări ale lanțurilor și depinde de prezenta impurităților, nesaturărilor, etc. Poliiolefinele sunt cele mai susceptibile la oxidarea termică.

În prezența ozonului din aer, chiar în concentrații mici, materialele polimerice se degradează, datorită formării de derivați oxigenați, ce pot duce la ruperea lanțurilor polimerice; se formează astfel produși carbonilici nesaturați bazați pe esteri alifatici, cetone, lactone. Ozonul atacă mai ales legăturile C=C, ciclurile aromatice sau lanțurile hidrocarbonate saturate.

Biodegradarea este o transformare biochimică a unor compuși în minerale, realizată de microorganisme. Mineralizarea unui compus organic duce la formarea de dioxid de carbon și apă în condiții aerobe, și metan și dioxid de carbon în condiții anaerobe. Hidroliza abiotică, fotooxidarea și dezintegrarea fizică a polimerilor poate

crește biodegradabilitatea lor, prin mărirea suprafeței de contact pentru coloniile de microorganisme sau prin reducerea maselor lor moleculare. Biodegradarea a fost definită în mai multe feluri:

- modificarea proprietăților de suprafață sau pierderea durității mecanice;
- asimilarea de către microorganisme;
- degradarea de către enzime;
- ruperea lanțului hidrocarbonat și reducerea imediată a masei moleculare.

Standardul ASTM D-5488-94d definește biodegradarea ca procesul prin care are loc descompunerea materialelor în dioxid de carbon, metan, apă, compuși anorganici sau biomasă în care mecanismul predominant este acțiunea enzimatică a microorganismelor, care poate fi măsurată prin metode standard, într-o anumită perioadă de timp, arătând condițiile de degradare disponibile. Biodegradabilitatea este definită ca fiind susceptibilitatea unui material de a fi descompus în moleculele constituente prin procese naturale. Metaboliții eliminați în urma degradării sunt de asemenea non-toxici pentru mediu, fiind redistribuiți sub formă de carbon, azot și sulf.

Biodegradabilitatea poate avea loc la diferite nivele: moleculare, macromoleculare, microscopice și macroscopice, în funcție de mecanism. Biodegradarea polimerilor poate avea loc după 4 tipuri de mecanisme:

- solubilizare;
- ionizare urmată de solubilizare;
- hidroliză;
- degradare enzimatică [117-121].

## II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

### II.1. Introducere

În această lucrare se propune obținerea unor oligomeri ce conțin hidrați de carbon în catenă și valorificarea lor prin copolimerizare cu diferiți acrilati și metacrilati în vederea obținerii de materiale plastice cu proprietăți similare celor folosite pe scară largă în viața de zi cu zi, dar cu o biodegradabilitate mult îmbunătățită. S-a pornit de la materiile prime, D-glucoza și D-manoza, două dintre cele mai răspândite monozaharide și, pe baza unei serii de transformări chimice, s-au obținut oligomeri nesaturați, ce conțin scheletul zaharidic în secvența lanțului polimeric. Este de așteptat ca această trăsătură să confere caracterul de biodegradabilitate dorit, iar copolimerii acestora cu diferiți acrilati și metacrilati să prezinte și ei această trăsătură.

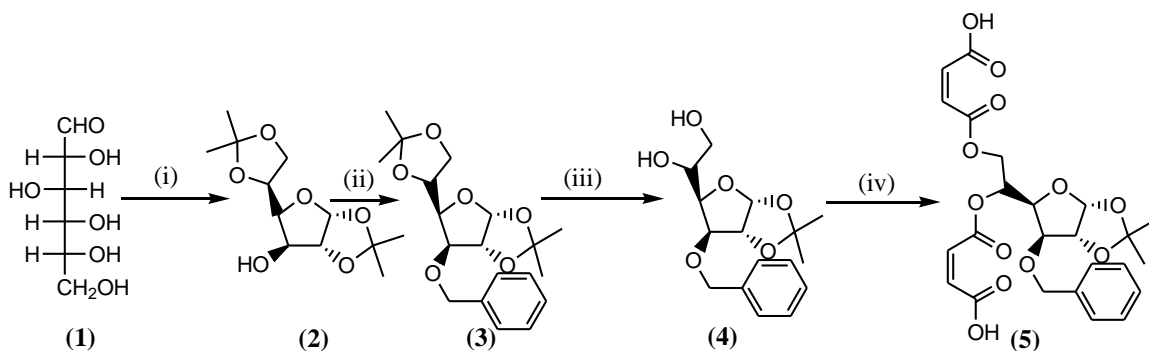
Structurile oligomerilor, precum și a intermediarilor implicați în lanțul de reacții chimice, au fost analizate folosind tehnicile fizico-chimice disponibile: spectroscopie FTIR, RMN, spectrometrie de masă, analizele DSC și TG (numai pentru oligomeri). Studiul copolimerizării oligomerilor cu acrilat și metacrilat de 2-hidroxi-propil a fost realizat cu ajutorul tehnicii DSC. Glicopolimerii obținuți au fost analizați prin spectroscopie FTIR, analiză termogravimetrică, analiză dinamic-mecanică și microscopie electronică de baleiaj. Biodegradabilitatea oligomerilor și copolimerilor a fost studiată *in vitro* folosind culturi pure de microorganisme.

### II.2. Sinteza și caracterizarea oligomerilor

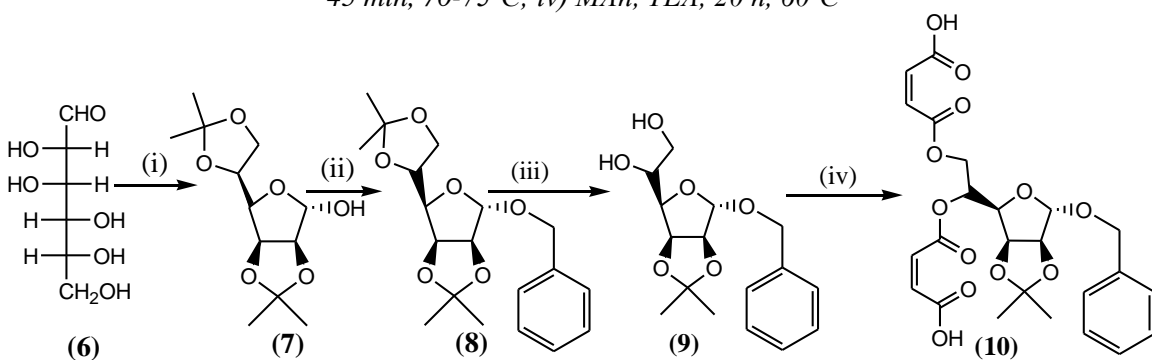
Pentru obținerea oligomerilor ce conțin hidrați de carbon în catenă, s-a pornit de la ideea policondensării unui diacid derivat de la zaharide cu un diol; oligomerii vor conține legăturile duble susceptibile copolimerizării cu diferiți acrilati și metacrilati.

Schema de reacții (schema II.1 și II.2) ce s-a avut în vedere pornește de la D-glucoză (1) / D-manoză (6) și presupune diacetonarea în cataliză acidă (acid sulfuric concentrat) pentru a obține derivatul diizopropilidenic al monozaharidelor (2) și respectiv (7). Grupa hidroxilică rămasă liberă în poziția 3, respectiv 1, a inelului furanozic este protejată cu grupa benzil, după care se realizează o deprotejare selectivă pentru a elibera cei doi hidroxili din pozițiile 5 și 6 (compușii (4) și (9)). Grupele hidroxilice eliberate

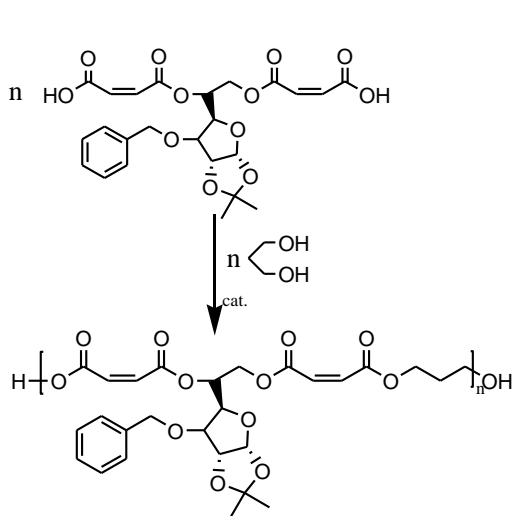
sunt supuse esterificării cu anhidridă maleică obținându-se astfel diacidul (5) / (10) pe bază de monozaharide, necesar etapei de policondensare.



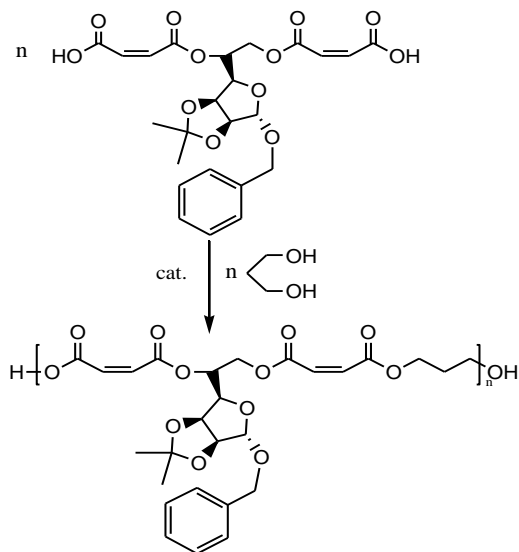
**Schema II.1.** Obținerea 3-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriiloil)-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranozei i) acetonă,  $H_2SO_4$ ,  $0^\circ$ -r.t., 5h; ii)  $BnBr$ ,  $NaH$ ,  $DMF$ ,  $MeOH$ ; iii)  $CH_3COOH$ , 80%, 45 min,  $70-75^\circ C$ ; iv)  $MAh$ ,  $TEA$ , 20 h,  $60^\circ C$



**Schema II.2.** Obținerea 1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriiloil)-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranozei



**Schema II.3.** Sinteza oligomerului pe bază de D-glucoză



**Schema II.4.** Sinteza oligomerului pe bază de D-manoză

Policondensarea diacidului cu propan-1,3-diol s-a realizat în prezență de acid *p*-toluensulfonic, în toluen, folosind un dispozitiv Dean-Starck pentru colectarea apei rezultate din reacție (schemele II.3 și II.4). Fiecare etapă de sinteză a fost monitorizată folosind cromatografia în strat subțire, iar intermediarii de reacție au fost analizați prin metode fizico-chimice (spectroscopie IR, RMN) specifice substanțelor organice pentru a le confirma structurile propuse.

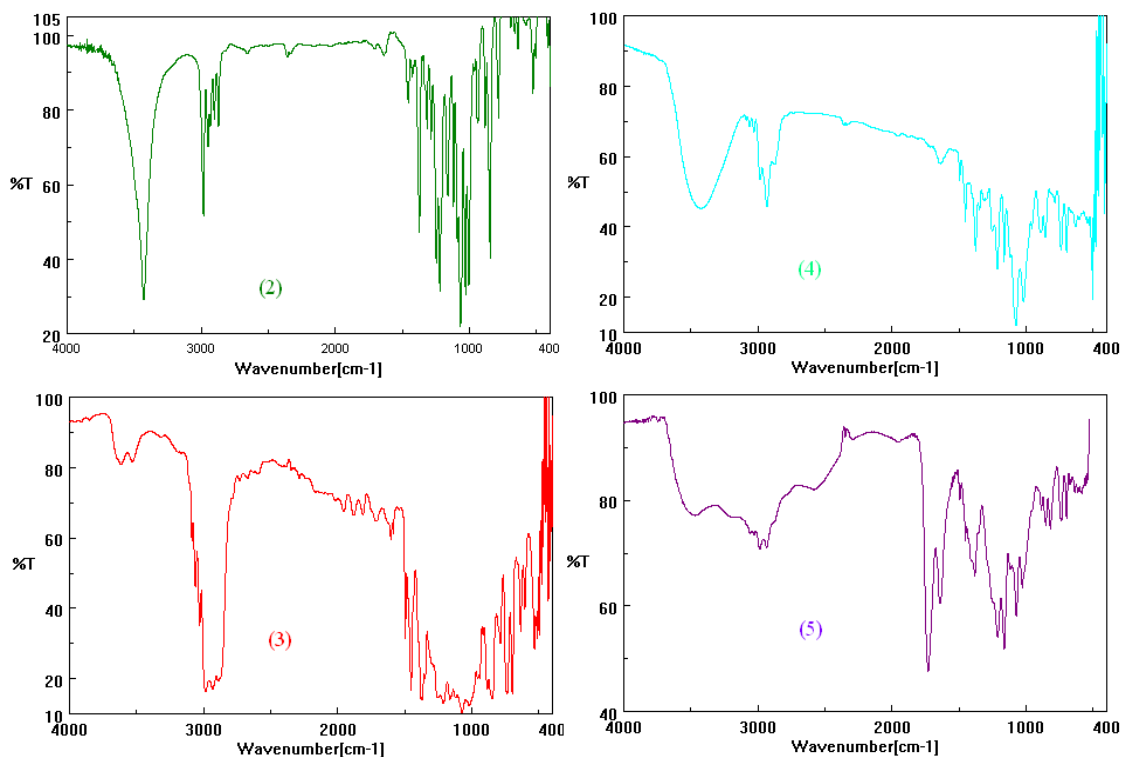
### II.2.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție

Intermediarii de reacție obținuți conform schemelor II.1 și II.2 au fost caracterizați folosind cromatografia în strat subțire, spectroscopia IR și RMN. S-a pornit de la D-glucoză (1) /D-manoză (6) care a fost supusă reacției de diacetonare obținându-se 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-glucofuranoza (2) și respectiv 2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-manofuranoza (7). Grupa hidroxilică liberă din poziția 3, respectiv 1, a inelului furanozic a fost protejată cu grupa benzilică, reacție desfășurată în condiții bazice (NaH), pentru a evita o eventuală deprotejare neselectivă a grupelor protectoare izopropilidenice; mediul acid ar fi dus probabil la deprotejarea neselectivă a grupelor izopropilidenice, reacție inversă celei de formare a diaceton derivaților. Se observă din spectrul IR al 3-*O*-benzil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-glucofuranozei (3) / 1-*O*-benzil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-manofuranozei dispariția grupei hidroxilice, care exprima o vibrație de valență în jur de 3400 cm<sup>-1</sup>, concomitent cu apariția semnalelor specifice nucleului aromatic, pe la 3000-3100 cm<sup>-1</sup>, fapt ce confirmă structura propusă.

Reacția de deprotejare selectivă a grupei izopropilidenice din pozițiile 5 și 6 ale inelului furanozic s-a realizat în mediul acid, cu o soluție de acid acetic 80%, la o temperatură de 70-75°C și o monitorizare atentă cu ajutorul plăcuțelor de cromatografie în strat subțire (hexan:acetat de etil = 1:1). Prin această reacție se obțin 3-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-D-glucofuranoza (4) / 1-*O*-benzil-2,3-*O*-izopropiliden-D-manofuranoza, ce prezintă câte două grupe hidroxilice libere, compuși ce vor fi supuși unei *O*-acilări, cu anhidridă maleică în mediu bazic (trietilamină). Se obțin astfel diacizii derivați de la D-glucoză și D-manoză ce vor fi apoi policondenșați cu propan-1,3-diol pentru a rezulta oligomeri zaharidici.

*II.2.1.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție prin spectroscopie FTIR*

Figura II.1. prezintă comparativ spectrele intermediarilor de reacție implicați în obținerea diacidului derivat de la D-glucoză. Dacă compusul (2), 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-glucofuranosa prezintă un semnal intens la aproximativ 3400 cm<sup>-1</sup>, corespunzând hidroxilului liber din poziția 3 a ciclului furanozic, la benzilarea acestei poziții se remarcă dispariția totală a acestei benzi, concomitent cu apariția semnalelor caracteristice nucleului aromatic dintre 3000 și 3100 cm<sup>-1</sup>. Produsul parțial deprotejat, 3-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-D-glucofuranosa (4) / 1-*O*-benzil-2,3-*O*-izopropiliden-D-manofuranosa, purificat în prealabil cu ajutorul cromatografiei pe coloană gravitațională cu silicagel, prezintă în spectrul FTIR o bandă largă și intensă, la aproximativ 3400 cm<sup>-1</sup>, care corespunde vibrației de valență a grupelor hidroxilice asociate, confirmând deprotejarea celor două OH-uri din pozițiile 5 și 6 ale nucleului furanozic. Se poate observa însă remanența semnalelor de la 3000-3100 cm<sup>-1</sup>, ceea ce confirmă grupa benzilică din poziția 3 a glucofuranozei, respectiv 1 a manofuranozei.



**Fig.II.1.** *Prezentarea comparativă a spectrelor FTIR ale intermediarilor de reacție implicați în obținerea oligomerului pe bază de D-glucoză*

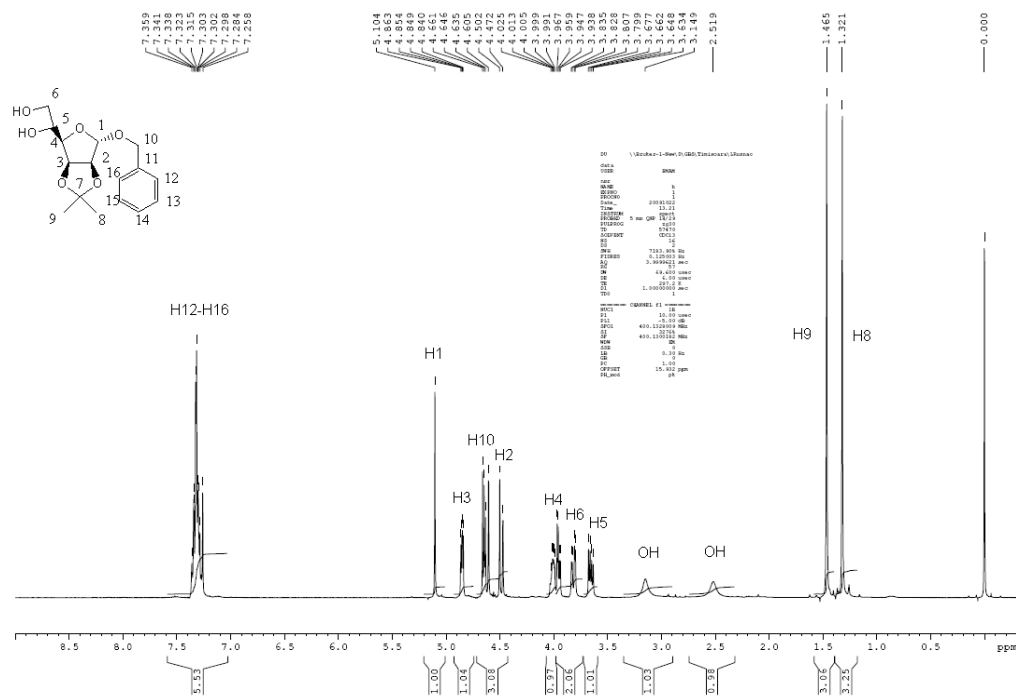
Reacția de esterificare a compușilor (4) / (9) a fost realizată în mediu bazic (trietilamină), pentru a evita eventualele reacții secundare, datorate eventualelor deprotejări ale grupelor izopropilidenice. Reacția a fost monitorizată folosind cromatografia în strat subțire, iar spotul corespunzător diacidului apare după aproximativ o oră de la startul sintezei, însă se remarcă și prezența altuia, mai puțin polar, corespunzător probabil produsului mono-esterificat. După aproximativ 20 de ore de la începutul sintezei, spotul diacidului este predominant, reacția este oprită prin adăugarea unui exces de apă. Diacidul, 3-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacrilolil)-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranosa (5) / 1-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacrilolil)-2,3-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranosa (10) este purificat prin cromatografie pe coloană cu silicagel (AcOEt:MeOH = 1:1, v/v). Spectrul IR al diacidului (5) / (10) prezintă vibrațiile de valență ale grupei C=O esterice la aproximativ 1730 cm<sup>-1</sup>, de asemenea vibrațiile de valență ale legăturii C-O esterice la 1180 cm<sup>-1</sup>. Vibrațiile de valență simetrice și asimetrice ale legăturilor duble C=C din scheletul anhidridei maleice sunt remarcate în spectru la aproximativ 1650 cm<sup>-1</sup>, iar hidroxilii carboxilici prezintă o vibrație de valență la 3450 cm<sup>-1</sup> [122]. Pentru o bună exemplificare a acestor modificări apărute în urma schemei de reacție propuse, spectrele FTIR sunt prezentate comparativ în figura II.1 pentru sintezele efectuate pe *D*-glucoză. Rezultate similare au fost obținute și la caracterizarea intermediarilor implicați în sinteza oligomerului pe bază de manoză, datele spectrale fiind prezentate în detaliu la partea experimentală (vezi Anexe, fig.1).

#### *1.2.1.2. Caracterizarea intermediarilor de reacție folosind spectroscopia RMN*

În vederea confirmării structurii propuse, s-au efectuat analizele RMN pentru diaceton derivații (2) și (7), pentru intermediarii deprotejați și pentru diacizi (vezi Anexe, fig.2-5). Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al diaceton derivaților prezintă semnalele caracteristice grupelor metilice aparținând izopropilidenului protector între 1,32-1,37 și respectiv 1,44-1,50 ppm (singlete). Hidrogenul aparținând grupei O-H neprotejate apare la 2,06 ppm în cazul manozei (hidroxil glicozidic) și respectiv 3,24 ppm în cazul glucozei (poziția 3). Semnalele aparținând protonilor aflați în inelul furanozic apar între 4,01 și 5,94 ppm, în cazul glucozei, respectiv 4,06 și 5,38 ppm, în cazul manozei, și au fost atribuite atomilor de carbon corespunzători, pe baza diferențelor de dezecranare ale pozițiilor din nucleu.

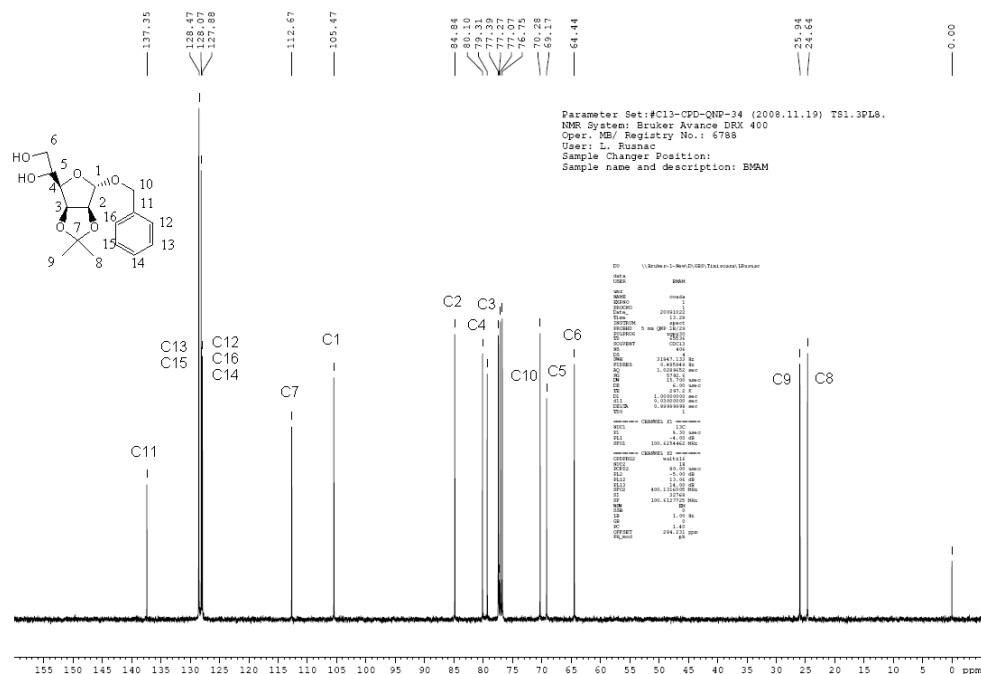
Spectrele  $^{13}\text{C}$ -RMN confirmă prezența grupei izopropilidenice prin semnalul caracteristic carbonului cuaternar de la aproximativ 112 ppm și semnalele metililor plasate între 24 și 27 ppm. Semnalele specifice inelului furanozic sunt prezente în spectru între 65 și 105 ppm, cel mai dezecranat dintre ele fiind atribuit carbonului anomic (poziția 1 a ciclului furanozic).

Spectrele RMN ale compușilor (4) (anexe, fig. 6 și 7) și respectiv (9) (fig. II.2 și II.3) confirmă structura propusă conform schemelor II.1 și II.2. Semnalele caracteristice metililor izopropilidenici apar în spectrul  $^1\text{H}$ -RMN între 1,3 și 1,47 ppm, în timp ce, hidroxilii liberi prezintă semnale la 2,85 (glucoză) și 2,51 (manoză). Grupa protectoare benzilidenică prezintă semnale între 7,27 și 7,35 ppm datorate legăturilor C-H aromatice și 4,56 ppm corespunzătoare legăturii C-H metilenice. Semnalele caracteristice legăturilor C-H aflate pe inelul furanozic se află între 3,6 și 5,9 ppm.



**Fig. II.2.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al 1-O-benzil-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranozei ( $\text{CDCl}_3$ )





**Fig. II.3.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al 1-O-benzil-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranozei ( $\text{CDCl}_3$ )

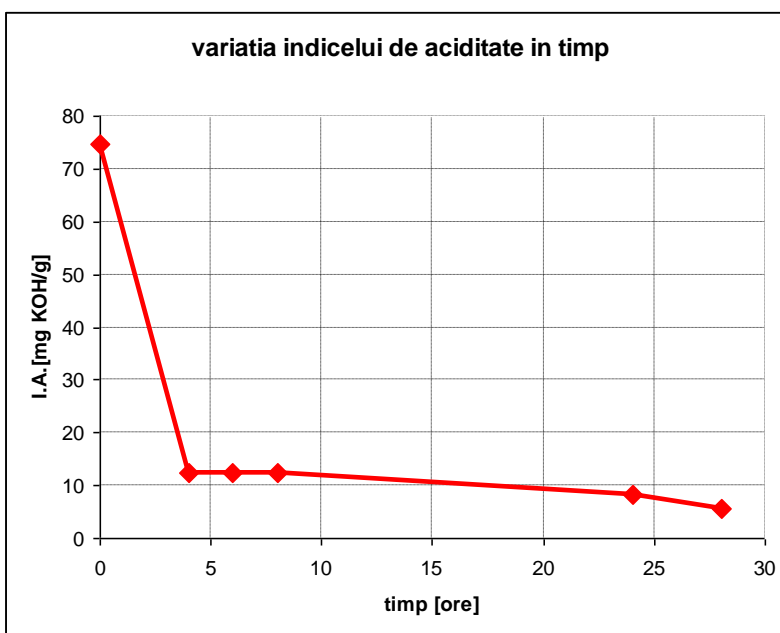
Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN confirmă atribuirile semnalelor pentru proton, prin prezența grupei izopropilidenice ce exprimă deplasările de la 24-26 ppm atribuite  $\text{CH}_3$ -ului și prin semnalul caracteristic carbonului cuaternar de la 112 ppm. Grupa benzilică se remarcă mai ales prin semnalele carbonului aromatic dintre 127 și 137 ppm, în timp ce semnalele carbonilor aparținând inelului zaharidic apar între 64 și 105 ppm, cel mai dezecranat fiind atribuit carbonului de la centrul anomic al structurii.

Compușii (5) și (10) prezintă în spectrele lor  $^1\text{H}$ -RMN (anexe, fig. 8 - 11) semnale specifice  $\text{H-C}=\text{C-H}$  între 6,26 și 6,30 ppm, arătând astfel formarea celor doi diacizi nesaturați derivați de la zaharide și anhidridă maleică. Semnalele specifice grupei izopropilidenice (1,38-1,41 ppm), cele ale grupei benzilidenice (7,30-7,31 ppm, respectiv 4,16 ppm) sunt prezente în spectru, ceea ce confirmă păstrarea grupelor protectoare pe structură în timpul sintezei diacidului. Protonii aparținând inelului furanozic prezintă semnale între 4,06 și 4,8 ppm. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN confirmă atribuirile făcute cu ajutorul spectrului de proton, semnalele specifice  $\text{C}=\text{C}$  sunt exprimate între 131 și 135 ppm, iar cele specifice grupării esterice  $\text{C}=\text{O}$  sunt exprimate între 163 și 167 ppm. Grupele protectoare izopropilidenice prezintă semnale între 24,5 și 25 ppm ( $\text{CH}_3$ ) și 112 ppm

(carbon cuaternar), iar cele benzilidenice între 127 și 129 ppm (C-C aromatic). Semnalele specifice legăturilor C-C ale ciclului furanozic sunt exprimate între 63 și 104 ppm.

### II.2.2. Caracterizarea oligomerilor

Reacția de policondensare a diacizilor (5), respectiv (10) cu propan-1,3-diol a fost realizată în toluen, folosind drept catalizator acidul *p*-toluensulfonic. Policondensarea a fost monitorizată folosind indicii de aciditate. În figura II.4 este prezentat profilul indicilor de aciditate în timp, în cazul obținerii oligomerului derivat de la D-glucoză (pentru oligomerul derivat de la D-manoză vezi anexă, fig. 12). Se poate observa tendința descrescătoare a indicelui până la o valoare constantă, moment în care s-a decis oprirea reacției. Reacția de policondensare are loc la interfață, oligomerul rezultat fiind insolubil în toluen și se depune la partea inferioară a balonului de reacție, după care se suspendă în cloroform; solventul este evaporat, iar oligomerul are o natură semisolidă.



**Fig. II.4.** Variația indicelui de aciditate în timp pentru reacția de policondensare a 3-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranozei cu propan-1,3-diol

### I.2.2.1. Caracterizarea oligomerilor prin spectroscopie FTIR

Oligomerii au fost analizați folosind spectroscopia FTIR (fig. II.5). Spectrele IR prezintă o bandă largă, intensă la  $3400\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare hidroxililor de la capetele terminale ale structurii oligomerice. Vibrațiile de valență ale nucleului aromatic apar între  $3000$  și  $3100\text{ cm}^{-1}$ , în timp ce grupele metilice și metilenice aflate în structură prezintă semnale între  $2800$  și  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Vibrația de valență intensă a grupeii C=O esterice se regăsește la aproximativ  $1720\text{ cm}^{-1}$ , iar vibrațiile medii ale legăturii C-O esterice apar între  $1380$  și  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Vibrațiile C=C aparținând scheletului provenit din anhidrida maleică sunt reprezentate prin semnale la aproximativ  $1640\text{ cm}^{-1}$  [123].

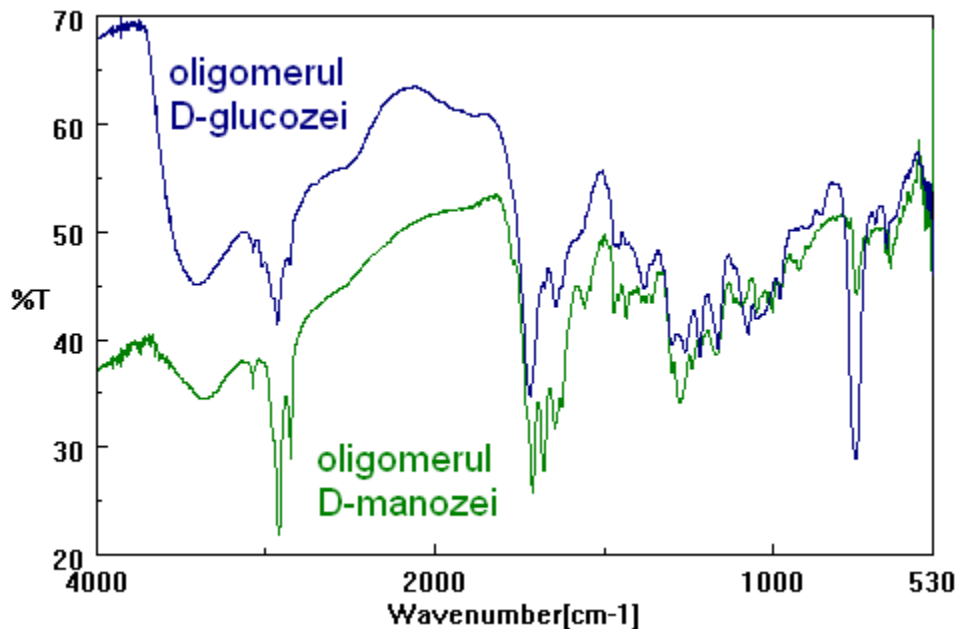
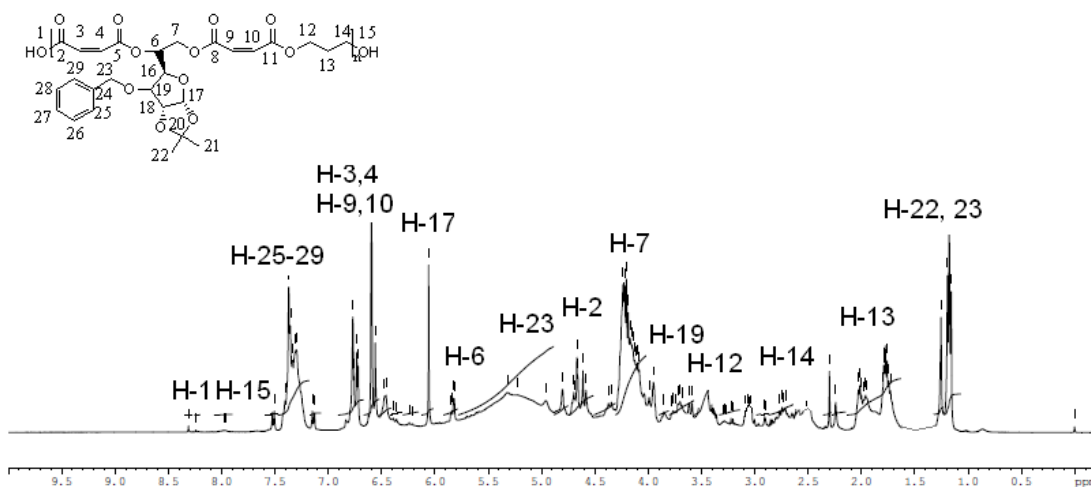


Fig. II.5. Spectrele FTIR ale oligomerilor derivați de la D-glucoză și D-manoză

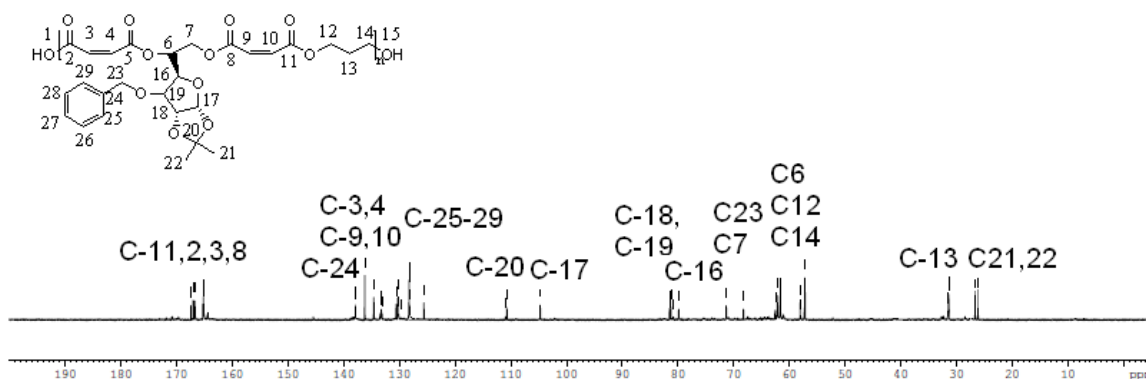
### I.2.2.2. Caracterizarea oligomerilor prin spectroscopie RMN

Spectrele RMN confirmă de asemenea structurile propuse pentru cei doi oligomeri. Spectrele  $^1\text{H}$ -RMN (fig. II.6 și II.8) prezintă semnalele protonilor izopropilidenici între 1,2 și 1,4 ppm, dovedind că, deși s-a folosit un catalizator acid pentru reacția de policondensare, acesta nu a provocat îndepărtarea acestei grupe protectoare. De asemenea, semnalele dintre 7,2 și 7,5 ppm sunt atribuite protonilor

aromatici ai grupeii benzilice. Grupele metilenice și metinice ale zaharidelor prezintă semnale între 4,5 și 5,8 ppm, fiind adesea intercalate cu cele ale scheletului metilenic provenit de la propandiol. Semnalele aparținând grupeii H-C=C-H se regăsesc între 6,5 și 7 ppm, iar grupa hidroxil carboxilică terminală apare la aproximativ 8,5 ppm.



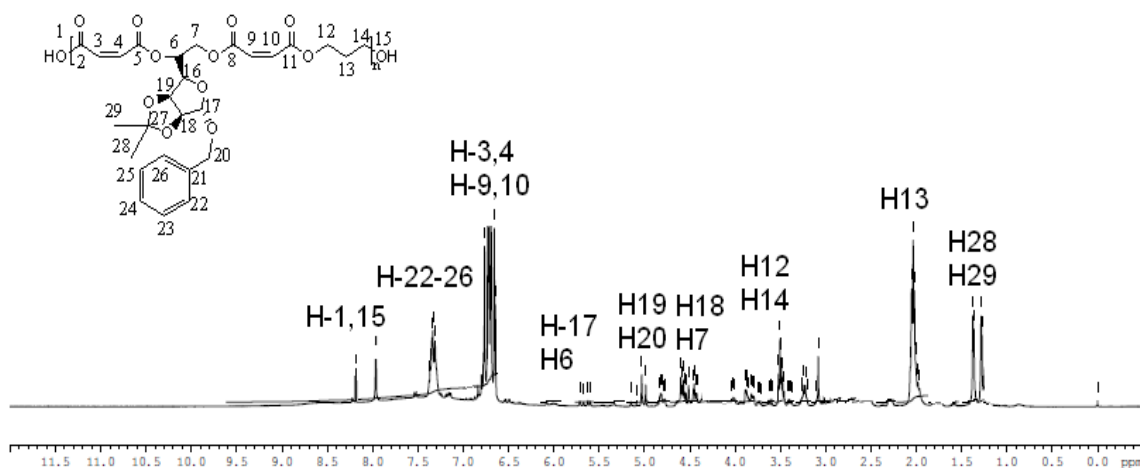
**Fig. II. 6.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al oligomerului pe bază de *D*-glucoză ( $\text{DMSO-}d_6$ )



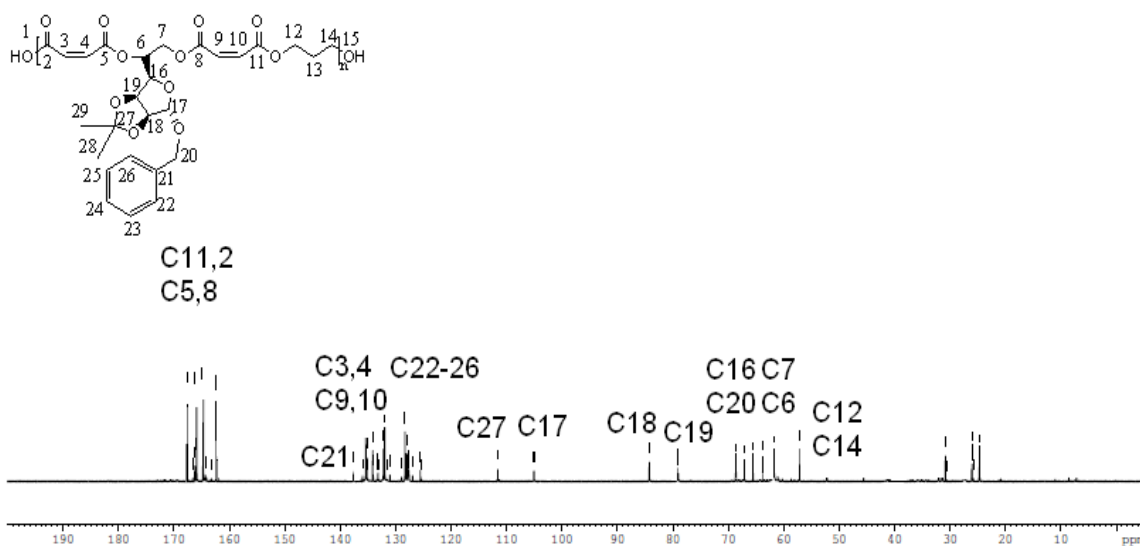
**Fig. II. 7.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al oligomerului pe bază de *D*-glucoză ( $\text{DMSO-}d_6$ )

Spectrele  $^{13}\text{C}$ -RMN (fig. II.7 și II.9) confirmă de asemenea structurile propuse conform schemelor de reacție II.3 și II.4. Semnalul metilului provenit de la grupa izopropilidenică apare la aproximativ 26 ppm, în timp ce, semnalele aparținând C-H aromatic se regăsesc între 127 și 137 ppm. Legăturile duble C=C apar între 132 și 136

ppm, iar legăturile duble C=O esterice între 165 și 168 ppm. Carbonul cuaternar izopropilidenic este plasat la aproximativ 112 ppm, iar cel anomic de pe ciclul furanozic la 107 ppm. Semnalele dintre 59 și 87 ppm sunt atribuite carbonilor aflați în ciclul furanozic, intercalate cu semnalele provenite de la metilenii scheletului provenit de la propandiol [124-129].



**Fig. II. 8.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al oligomerului pe bază de *D*-manoză ( $\text{DMSO-d}_6$ )

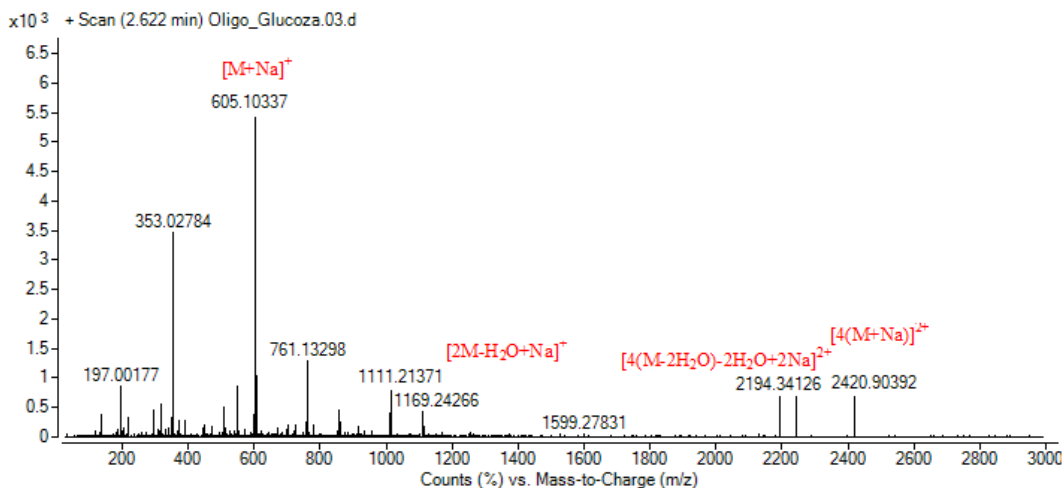


**Fig. II. 9.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al oligomerului pe bază de *D*-manoză ( $\text{DMSO-d}_6$ )

### II.2.2.3. Caracterizarea oligomerilor prin spectrometrie de masă

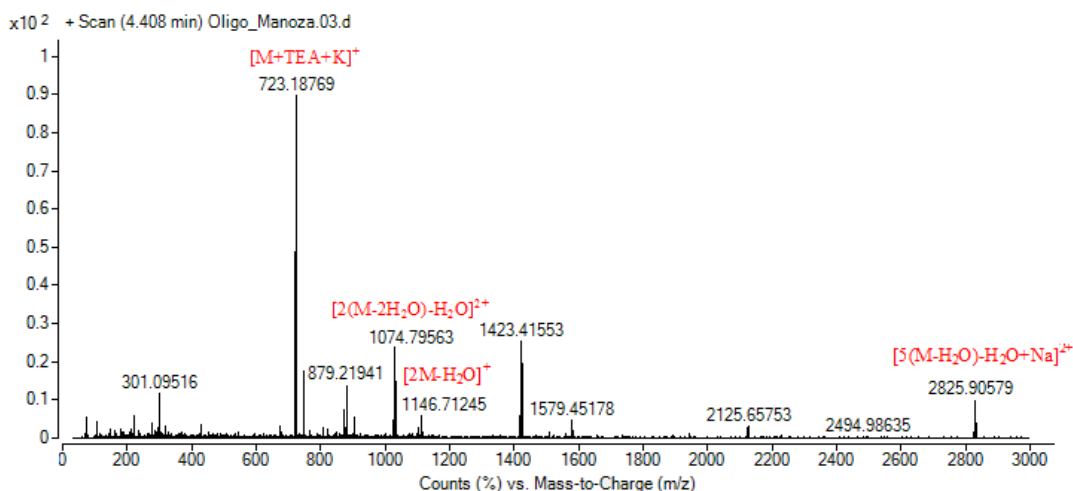
Analiza HPLC-ESI-MS a fost realizată pentru a determina masa molară a oligomerilor sintetizați prin policondensare. Un volum de 5  $\mu\text{L}$  soluție de concentrație 100  $\mu\text{g/mL}$  în MeOH a fost injectată în HPLC. Timpii de retenție au fost 2,622 min pentru oligomerul pe bază de glucoză și 4,408 min pentru oligomerul pe bază de manoză.

Spectrul de masă al oligomerului pe bază de glucoză este prezentat în figura II.10. Picul de la  $m/z = 605,103$  este atribuit unui aduct monovalent al sodiului care corespunde  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (unde M este masa molară a oligomerului pentru  $n = 1$ ). Mai mult, alți ioni având  $m/z = 547,067$  corespunzând aductului  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$  și respectiv  $m/z = 565,090$  corespunzând  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$  se regăsesc de asemenea în spectrul de masă. Aceștia apar probabil prin deshidratările succesive pe care picul de bază le poate suferi la ionizarea în modul pozitiv. Picurile de la  $m/z = 1169,242$  ( $[\text{2M}-\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ ) și  $m/z = 1111,213$  ( $[\text{2(M}-\text{H}_2\text{O})-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ ) corespund ionilor monovalenți formați din doi meri. Picul de la  $m/z = 2194,341$  este asociat unui aduct divalent al oligomerului pentru  $n = 4$  ( $[\text{4(M}-\text{2H}_2\text{O})-\text{2H}_2\text{O}+\text{2Na}]^{2+}$ ), iar picul de la  $m/z = 2243,827$  corespunde unui aduct monovalent al oligomerului pentru  $n = 4$  ( $[\text{4(M}-\text{H}_2\text{O})-\text{2H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ ). De asemenea, un alt ion divalent de la  $m/z = 2420$  corespunde unui aduct format din patru meri ( $[\text{4(M}+\text{Na})]^{2+}$ ), ceea ce demonstrează faptul că oligomerul pe bază de glucoză are  $n = 8$  meri în structură.

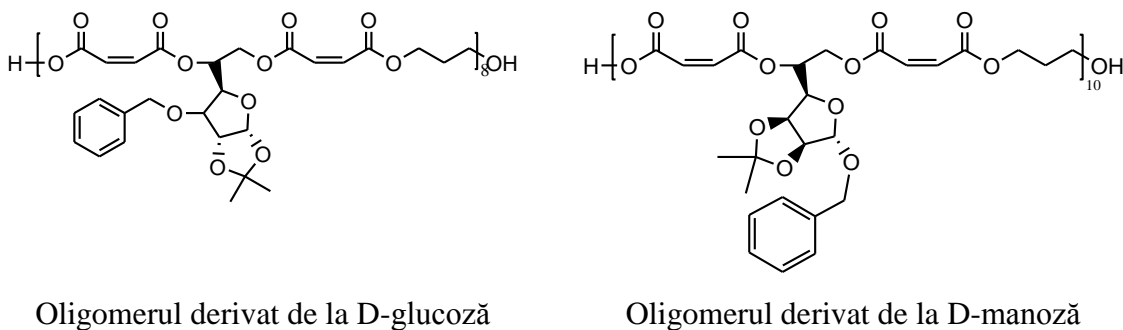


**Fig. II.10.** Spectrul de masă al oligomerului derivat de la D-glucoză

Timpul de retenție al oligomerului pe bază de D-manoză a fost de 4,408 min. Spectrul de masă complet al oligomerului este prezentat în figura II.11. Picul de bază apare la  $m/z = 723,187$  și este asociat cu prezența unui aduct cu sarcină simplă  $[M+TEA+K]^+$  al oligomerului, pentru  $n = 1$ , asociat cu potasiu și urme de trietilamină, urme provenite fie din coloana HPLC, fie din sinteza diacidului. Peakurile ce însoțesc peakul de bază sunt  $[2(M-2H_2O)-H_2O]^{2+}$  la  $m/z = 1074,795$  și  $[2M-H_2O]^+$  la  $m/z = 1146,712$ , reprezentând doi meri ce au pierdut una sau două molecule de apă prin deshidratare. Peakul de la  $m/z = 2825$  corespunde unui aduct cu sarcină dublă al sodiului, cu formula  $([5(M-H_2O)-H_2O+Na]^{2+})$  care confirmă formarea unui oligomer ce conține 10 meri.



**Fig. II.11.** Spectrul de masă al oligomerului derivat de la D-manoză

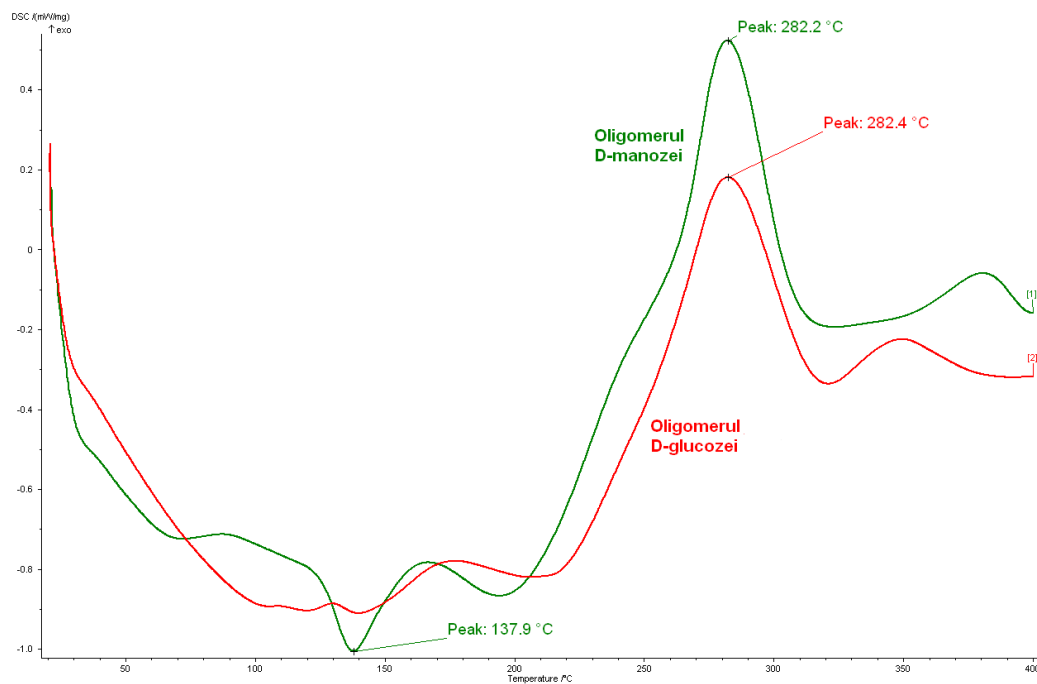


**Fig. II.12.** Formulele oligomerilor derivați de la D-glucoză, respectiv D-manoză

Aceste rezultate indică faptul că masa molară a oligomerului pe bază D-glucoză este de 4656 Da și conține 8 meri, în timp ce masa molară a oligomerului pe bază de D-manoză este 5820 Da și corespunde celor 10 meri legați în structură. Se pot presupune deci următoarele formule pentru cei doi oligomeri (fig. II.12) [130-133].

#### II.2.2.4. Caracterizarea oligomerilor prin DSC

Analizele DSC ale oligomerilor s-au desfășurat la o viteză de încălzire de 5 K/min, iar temperatura a variat între 20 și 400°C. Din diagramele suprapuse DSC se poate observa că oligomerul derivat de la D-manoză prezintă o tranziție la aproximativ 137°C, ceea ce ar explica natura relativ solidă a acestui material, în timp ce, oligomerul derivat de la D-glucoză nu prezintă acest peak, fapt corespunzător naturii semi-solide a acestuia. Ambii oligomeri prezintă un peak la aproximativ 282°C care ar corespunde homopolimerizării cauzate de prezența legăturilor duble din cadrul structurii oligomerilor.



**Fig. II.13.** Diagramele DSC ale oligomerilor pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză



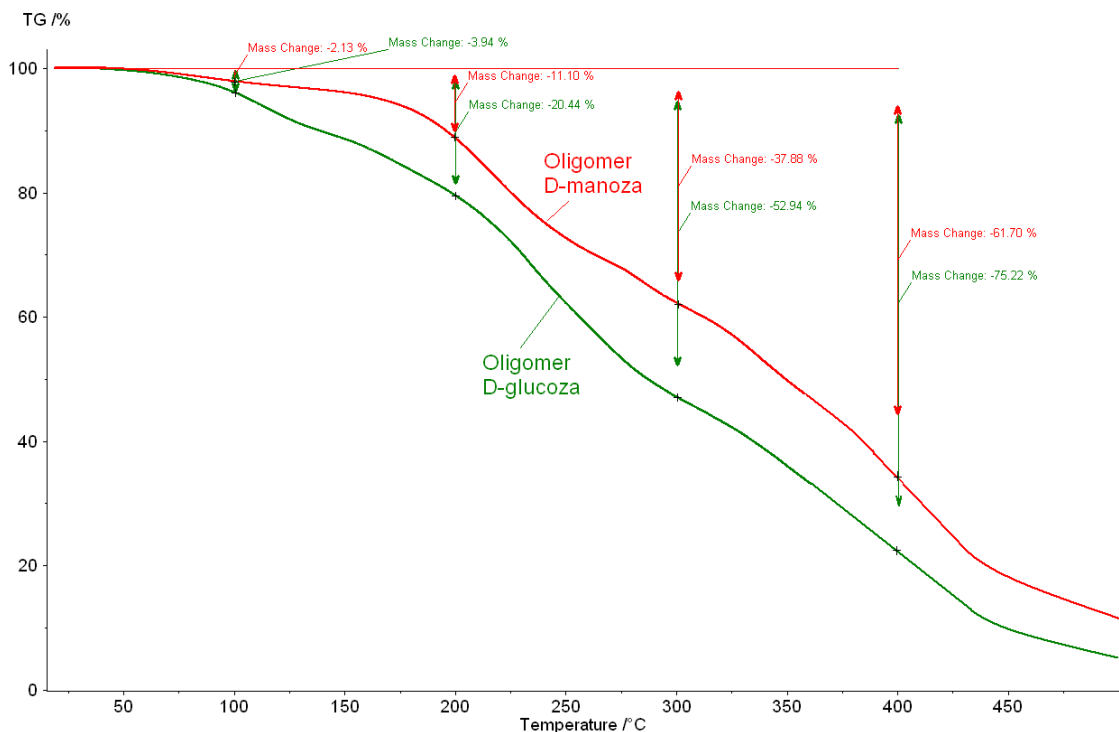
Diagramele DSC confirmă caracterul de polimerizabilitate al oligomerului, însă, datorită naturii fizice (lichide viscoase), aceste materiale nu pot fi utilizate ca atare în practică, din cauza faptului că nu îndeplinesc cerințele de rezistență mecanică, de stabilitate termică ce trebuie în general respectate de orice material plastic. O soluție viabilă ar fi copolimerizarea acestor oligomeri cu diferiți monomeri acrilici sau metacrilici, ieftini și utilizați pe scară largă în practică. În vederea acestui lucru, s-a studiat solubilitatea acestor oligomeri în diferiți solvenți reactivi polimerizabili, pentru obținerea copolimerilor alegându-se acrilatul de 2-hidroxiopropil și metacrilatul de 2-hidroxiopropil [134].

#### II.2.2.5. Caracterizarea oligomerilor prin termogravimetrie

Analiza termică a oligomerilor s-a desfășurat la o viteză de încălzire de 5 K/min, în intervalul 20 ÷ 500°C. Stabilitatea termică a oligomerilor a fost analizată pe intervale de temperatură (tabelul II.1). Se poate observa că până la 100°C pierderea de masă a oligomerilor nu depășește 5%, însă totuși nu se poate aprecia că aceste materiale prezintă o stabilitate termică bună, în condițiile în care până la aproximativ 300°C se descompune până la 50% din întreaga masă. În condițiile în care, pierderea de masă la încălzirea oligomerilor până la 200°C, duce la o reducere de aproximativ 20% în cazul oligomerului pe bază de D-glucoză, și respectiv mai bine de 11% în cazul oligomerului pe bază de D-manoză, se poate concluziona că aceste materiale nu pot fi utile ca atare în practică (fig.II.14). Stabilitatea termică mai bună a oligomerului pe bază de D-manoză, față de cel pe bază de D-glucoză poate fi explicată prin prisma masei molare mai ridicate a celui dintâi, lanțul oligomeric mai lung defavorizând descompunerea la temperaturi moderate.

**Tabelul II.1.** Stabilitatea termică a oligomerilor pe diferite intervale de temperatură

proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	20 - 200°C	20 - 300°C	20 - 400°C	20 - 500°C
Oligomer D-glucoză	2,13	20,44	52,94	75,22	98,86
Oligomer D-manoză	3,94	11,1	37,88	61,7	97,62



**Fig. II.14.** Pierderile de masă suferite de oligomeri pe intervalele de temperatură considerate

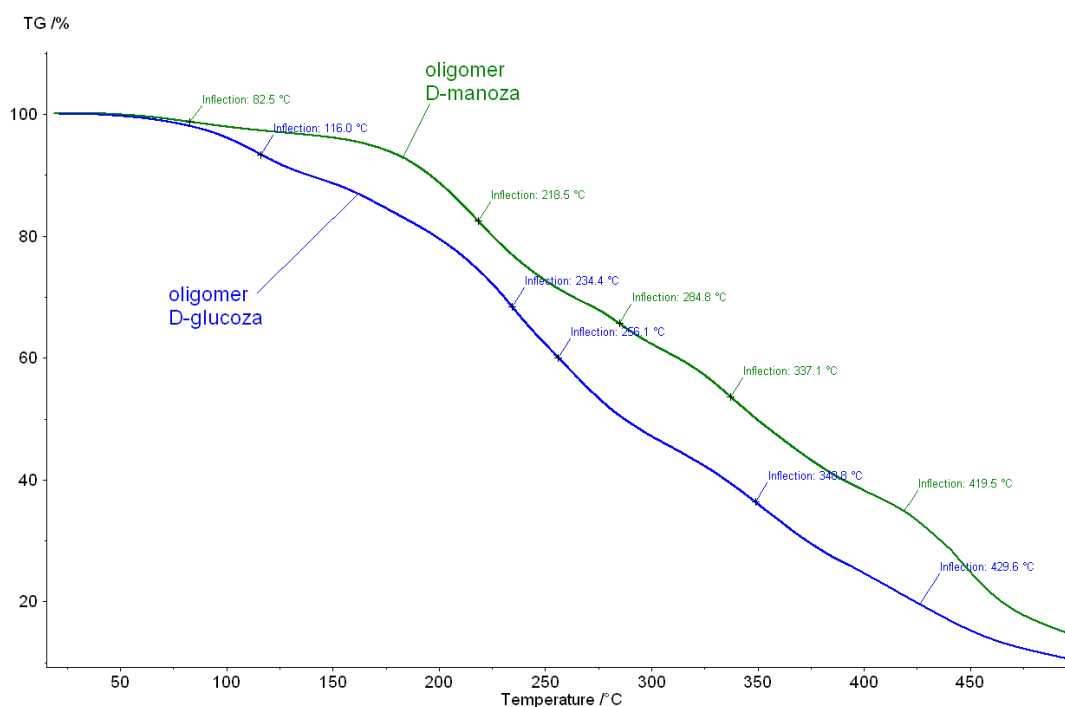
De asemenea, din diagramele TG (fig. II.15) se poate observa că descompunerea oligomerilor pe intervalul 20-500°C are loc în etape, curbele termogravimetrice prezentând 5 puncte de inflexiune (tabelul II.2). Cele 5 puncte de inflexiune corespund pierderii de masă a unor fragmente importante din molecula oligomerilor, însă faptul că ambele curbe prezintă același număr de puncte și temperatura acestora este relativ apropiată ne sugerează similitudinea structurii acestor compuși, fapt exemplificat deja prin analizele fizico-chimice deja prezentate (spectroscopie FTIR, RMN și de masă).

Primul punct de inflexiune este plasat în jur de 100°C și poate fi atribuit urmelor de apă rămase în structură, neantrenate de toluen în timpul reacției de policondensare, sau deshidratărilor ce pot apărea în cadrul moleculei și pot duce la ruperea lanțurilor în diferite fragmente. Cel de-al doilea punct de inflexiune, plasat în jurul valorii de 220°C, poate fi atribuit pierderii unui fragment similar din structură, posibil unui rest de propandiol. La aproximativ 280°C este plasat cel de-al treilea punct de inflexiune, corespunzând, prin comparație cu diagramele DSC, polimerizării dublelor legături existente în structură. Cel de-al patrulea punct de inflexiune este plasat în jurul a 340°C și corespunde probabil

pierderii din structura oligomerilor a unei părți importante, posibil unei / mai multor secvențe de tip mer. Acest punct de inflexiune va fi regăsit mai ales la descompunerea copolimerilor derivați de la oligomeri și acrilat / metacrilat de 2-hidroxiopropil.

**Tabelul II.2.** Intevalele de temperatură pe care curba TG prezintă inflexiuni

proba	Puncte de inflexiune (°C)				
	I	II	III	IV	V
Oligomer D-glucoză	82,5	218,5	284,8	337,1	419,5
Oligomer D-manoză	116	234,4	256,1	348,8	429,6



**Fig. II.15.** Inflexiunile de pe termogramele oligomerilor pe bază de D-glucoză și respectiv D-manoză

#### II.2.2.6. Caracteristici de solubilitate ale oligomerilor în diferiți monomeri sintetici

Pe baza proprietăților termice (TG și DSC) se poate aprecia faptul că oligomerii nou sintetizați nu constituie materiale potrivite pentru aplicații practice. De aceea, pentru valorificarea lor în scopul obținerii unor materiale cu bune caracteristici mecanice și termice, se dorește copolimerizare lor cu diferiți monomeri sintetici.

Pentru realizarea copolimerizării radicalice în masă, soluție ieftină și la îndemână, trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- solubilitate reciprocă bună a comonomerilor;
- solubilitate bună a inițiatorului de polimerizare radicalică în amestecul de comonomeri;
- temperatura de activare a inițiatorului mai scăzută decât punctul de fierbere a comonomerilor [135].

Solubilitatea oligomerilor în diferiți solvenți reactivi (comonomeri) este prezentată în tabelul II.3.

**Tabelul II.3.** Solubilitatea oligomerilor în diferiți solvenți reactivi

<b>Solvent reactiv</b>	Acrilat de butil	Metacrilat de metil	stiren	Acrilat de 2-hidroxiopropil	Metacrilat de 2-hidroxiopropil
Solubilitatea Oligomerului pe bază de <b>D-glucoză</b>	-	Foarte slabă	-	bună	Foarte bună
Solubilitatea Oligomerului pe bază de <b>D-manoză</b>	-	-	-	bună	bună

Determinarea solubilității s-a făcut la temperatura camerei; în cazul în care solubilitatea a fost redusă în aceste condiții, s-a încercat creșterea temperaturii până la 40-45°C, dar nici aceste condiții nu au dus la solubilizarea oligomerilor.

Se poate concluziona faptul că oligomerii prezintă solubilitate bună în solvenții reactivi cu polaritate mai ridicată (acrilat / metacrilat de 2-hidroxiopropil), fapt explicabil deoarece, oligomerii prezintă și ei în structură grupe polare (grupele hidroxilice terminale, evidente mai ales în spectroscopia FTIR) [136].

#### *II.2.2.7. Caracteristici de biodegradabilitate a oligomerilor*

Se consideră că oligomerii prezintă caracteristici de biodegradabilitate dacă microorganismele sunt capabile să se dezvolte pe suprafața acestora. Testarea

caracteristicilor biodegradabile ale oligomerilor s-a făcut pe mediu de cultură solid, folosind culturi pure de *Zymomonas mobilis*, *Trichoderma reesei* și *Proteus mirabilis*.

*Zymomonas mobilis* este o bacterie anaerobă Gram-negativă, larg răspândită în natură. Aceasta este cunoscută mai ales pentru capacitatea sa de a produce etanol ca produs de degradare aproape cantitativă a glucozei, pe calea de biosinteză Entner-Doudoroff (ED), acetaldehida fiind penultumul produs înainte de formarea etanolului. Această bacterie este singura care utilizează calea anaerobă pentru a transforma în etanol glucoza, fructoza și câteodată sucroza ca surse de carbon. *Z.mobilis* este de asemenea un microorganism regăsit în bere și cidru. În bere, abundența *Z.mobilis* a fost corelată mai ales cu producția de acetaldehidă și/sau H<sub>2</sub>S, dar și o turbiditate crescută a băuturii, ceea ce o face neutilizabilă pentru comercializare. Pe de altă parte, această bacterie este utilizată ca floră tehnologică pentru fermentația naturală a trestiei de zahăr, a siropului de agavă și de palmier.

Din punct de vedere taxonomic, *Z.mobilis* este singura specie din genul *Zymomonas* și a fost divizată în două subspecii în anul 1976 de Swings și Deley: *Z.mobilis* subsp. *mobilis* și *Z.mobilis* subsp. *pomaceae*. Diferențierea între cele două subspecii se bazează pe teste fiziologice care includ creșterea la 36°C sau în prezența a 0,5 g/100 mL NaCl, 0,0075 g/100 mL KCN sau 0,2 g/100 mL săruri [137-142].

*Trichoderma reesei* (cunoscută și ca *Hypocrea jecorina*), un fung, este unul dintre cele mai studiate organisme celulolitice datorită abilității de a produce un set complet de enzime celulolitice. *T.reesei* este cunoscută mai ales pentru producerea a două exoglucanaze (celobiohidrolaze), cinci endoglucanaze și două β-glucozidaze pentru degradarea celulozei. Multe dintre aceste celulaze prezintă o structură modulară cu modul catalitic și un modul ce leagă celuloza, separate unul de celălalt printr-o regiune numită spacer [143, 144]. Celulazele produse de funghi ca *Trichoderma reesei* sunt cele mai eficiente sisteme enzimaticice pentru hidroliza completă a substraturilor celulozice la monomerul glucoză, care este un zahar fermentabil. *T.reesei* crește rapid în prezența zaharurilor simple ca glucoza, fructoza și în medii bogate în azot ca peptona, și mai încet, cu întârziere pronunțată, în medii ce conțin lactoză sau celuloză sau medii saline în care se găsesc dizolvate săruri de amoniu. De asemenea, *T.reesei* poate asimila o mare gamă

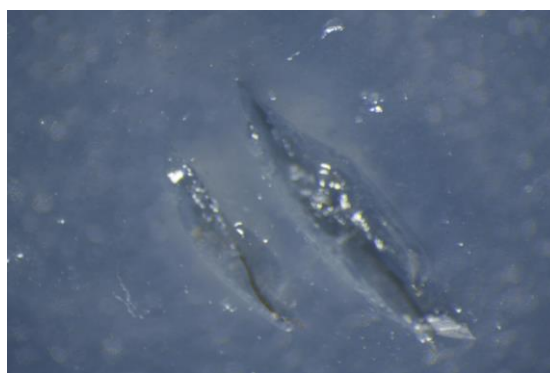
de surse de carbon și crește bine pe sulfat de amoniu, fosfat de amoniu dar nu poate folosi azotați ca sursă de hrană [145-147].

*Proteus mirabilis* este o bacterie larg răspândită în sol și apă în mediul natural; face parte din familia Enterobacteriaceae a bacililor Gram-negativi și trăiește în flora normală a intestinului uman. *Proteus* este o bacterie anaerobă Gram-negativă, ce prezintă motilitate în grup și activitate enzimatică de tip urează. Subspecia *P.mirabilis* cauzează circa 90% dintre infecțiile umane cu *Proteus*. Această bacterie de forma unui bastonaș are capacitatea de a produce cantități ridicate de urează, care are rolul de a hidroliza urea la amoniac, având ca efect imediat alcalinizarea urinei. Alcalinitatea ridicată duce la formarea cristalelor de carbonat de calciu și/sau apatită. *P.mirabilis* poate utiliza ca sursă de carbon urea și citratul; prin metabolism produce hidrogen sulfurat și formează film transparent pe mediul de cultură. Prezintă motilitate datorată flagelilor și capacitate de roire; se găsește în tractul intestinal al oamenilor [148-154].

După aplicarea mediului de cultură pe cutiile Petri sterilizate, s-au aplicat cu ajutorul ansei sterile câteva doze de oligomeri, după care s-au inoculat culturile de microorganisme. Timp de 20 de zile, s-a lăsat la incubator, fără agitare, după care s-au studiat cu atenție culturile obținute.



Oligomerul D-glucozei

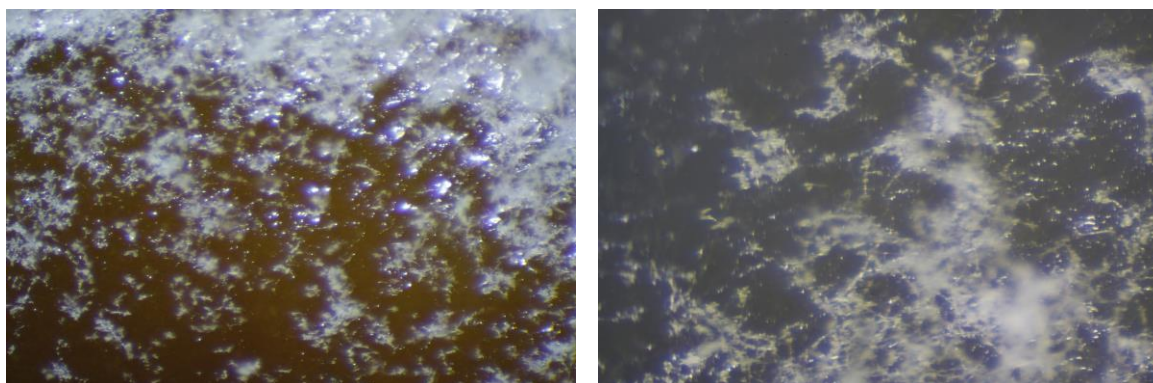


Oligomerul D-manozei

**Figura II.16.** Oligomerii pe bază de D-glucoză și D-manoză după 20 de zile la incubare în prezența *Z.mobilis*, 20x

Figurile II.16 - II.18 prezintă comparativ creșterea microorganismelor pe oligomerii derivați de la zaharide. După 20 de zile este vizibilă dezvoltarea microorganismelor într-un stadiu mai mult sau mai puțin avansat. Trebuie remarcat că

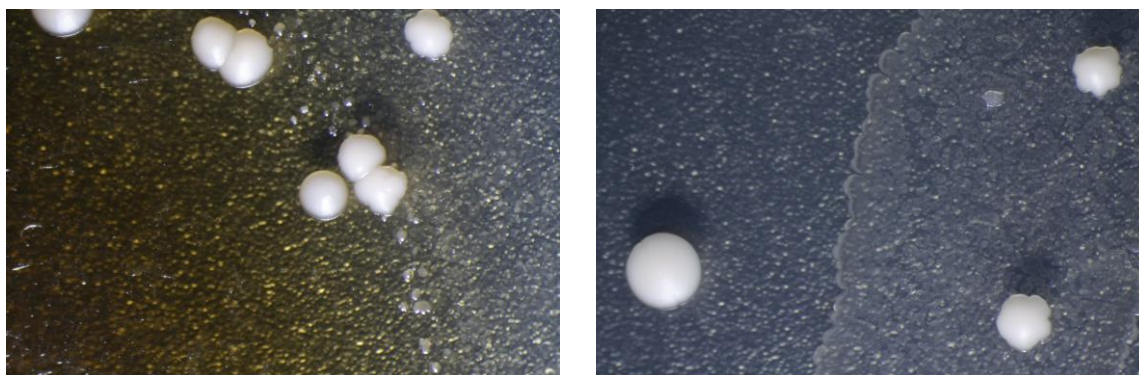
cea mai spectaculoasă este dezvoltarea fungului, a cărui colonii s-au răspândit pe suprafața celor doi oligomeri; de asemenea, *Proteus* cunoaște o creștere însemnată de colonii pe suprafața oligomerilor zaharidici. Se poate demonstra astfel că noile materiale derivate de la zaharide nu sunt toxice pentru microorganisme, dimpotrivă, culturile încep să își dezvolte colonii pe suprafața oligomerilor.



Oligomerul D-glucozei

Oligomerul D-manozei

**Figura II.17.** Oligomerii pe bază de D-glucoză și D-manoză după 20 de zile la incubare în prezența *T.reesei*, 30x



Oligomerul D-glucozei

Oligomerul D-manozei

**Figura II.18.** Oligomerii pe bază de D-glucoză și D-manoză după 20 de zile la incubare în prezența *P.mirabilis*, 6x

Dacă s-ar fi reușit tragerea oligomerilor în filme, procesul de biodegradabilitate s-ar fi putut aprecia și la modul cantitativ. Însă, în condițiile date, practic nu se pot îndepărta microorganismele de pe suprafața oligomerilor, dezinfecta și apoi cântări

materialele după incubare. Creșterea microorganismelor pe suprafața oligomerilor demonstrează că aceștia sunt susceptibili biodegradării în mediul natural.

### **II.2.3. Concluzii la sinteza și caracterizarea oligomerilor**

Pentru obținerea oligomerilor derivați de la D-glucoză și D-manoză, s-a pornit de la materia primă și s-a urmat o serie de transformări chimice, în urma cărora s-a ajuns la acizii dicarboxilici derivați. Intermediarii obținuți au fost caracterizați prin metode fizico-chimice specifice, iar sintezele au fost urmărite folosind cromatografia în strat subțire.

Reacția de policondesare prin care se obține oligomerul a fost monitorizată în paralel, atât prin cromatografie în strat subțire, cât și prin indici de aciditate. Reacția a fost oprită atunci când s-a ajuns la indici de aciditate constanți. Oligomerii izolați au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR, RMN și de masă, structura propusă fiind confirmată prin toate cele trei metode. Spectroscopia de masă a oferit o informație suplimentară, masa molară determinată a oligomerilor ajungând la 4656 Da pentru derivatul glucozei, și respectiv 5820 Da, pentru derivatul manozei, ceea ce corespunde unei structuri cu 8, respectiv 10 meri.

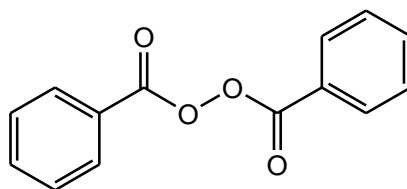
Analizele termice au evidențiat faptul că noile materiale obținute nu sunt potrivite pentru aplicații practice, deoarece au o stabilitate termică modestă, dar sunt susceptibile copolimerizării, datorită prezenței dublelor legături în structură. Pornind de la această premisă, s-au căutat comonomeri în care oligomerii să prezinte o solubilitate ridicată, în vederea obținerii de materiale plastice. Comonomerii aleși au fost acrilatul și metacrilatul de 2-hidroxipropil (HPA și respectiv HPMa), iar ca metodă de obținere polimerizarea radicalică în masă.

Oligomerii obținuți prin policondensare sunt susceptibili la biodegradare, fapt explicat prin creșterea și dezvoltarea microorganismelor pe suprafața acestora. Cu toate că etapele de sinteză presupun folosirea unor substanțe toxice pentru microorganisme (acetonă, DMF, toluen, trietilamină, acetat de etil, hexan), scheletul polimeric ce conține restul zaharidic este probabil atacat de acestea și folosit cel mai posibil ca sursă de carbon.



### II.3. Sinteza și caracterizarea glicopolimerilor

Datorită caracteristicilor termice și mecanice modeste ale oligomerilor, s-a ales ca metodă de valorificare a acestora în practică copolimerizarea cu diferiți monomeri sintetici. Una dintre cele mai ieftine și accesibile metode de polimerizare este polimerizarea radicalică în masă. Ca inițiator de polimerizare s-a ales peroxidul de benzoil (fig. II.19), care prezintă temperatura de disociere în radicali liberi la aproximativ 60°C [135].



**Fig. II.19.** Structura chimică a peroxidului de benzoil

Procedura de copolimerizare aleasă presupune mai întâi o dizolvare a oligomerului în solventul reactiv ales, într-un anumit raport masic, după care se introduce peroxidul de benzoil într-o proporție relativă față de masa amestecului de comonomeri (1%, procent de masă) și se mai agită încă jumătate de oră. După ce acest amestec devine perfect omogen, este transvazat în tuburi de sticlă cu diametrul de aproximativ 4,5 mm și încălzit gradual cu aproximativ 10°C pe oră, până la 110°C, pentru a se asigura desăvârșirea procesului de polimerizare. Copolimerii sunt extrași din aceste tuburi prin spargerea sticlei, eșantioanele obținute fiind analizate și caracterizate prin metode specifice.

#### II.3.1. Studiul copolimerizării oligomerilor cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxiopropil prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

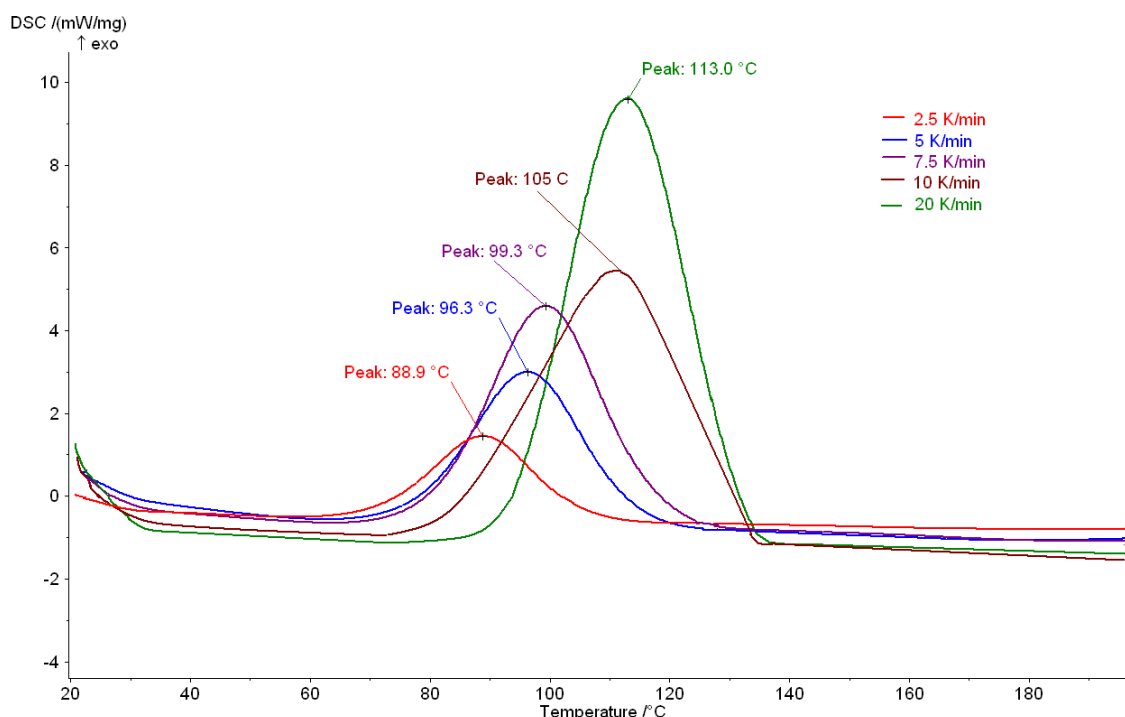
Copolimerizarea oligomerilor cu HPA, respectiv HPMA a fost studiată prin tehnica DSC, folosind un program dinamic, cu viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min, în intervalul de temperatură 20÷200°C, în mediu inert (N<sub>2</sub>). Probele au fost pregătite după cum urmează: o cantitate de oligomer a fost dizolvată în cantitatea stabilită de comonomer (conform raportului masic specificat în tabelul II.4), iar după dizolvarea

completă s-a adăgat peroxid de benzoil 1% (procente de masă) din masa de reacție. Din amestecul omogen rezultat s-au prelevat probe care s-au analizat la DSC folosind diferite viteze de încălzire.

**Tabelul II.4.** Glicopolimerii sintetizați

copolimer	copolimer	copolimer	copolimer	Raport de masă Oligomer: solvent reactiv
G_HPA1	G_HPMA1	M_HPA1	M_HPMA1	1 : 1
G_HPA2	G_HPMA2	M_HPA2	M_HPMA2	1 : 2
G_HPA3	G_HPMA3	M_HPA3	M_HPMA3	1 : 3
G_HPA4	G_HPMA4	M_HPA4	M_HPMA4	1 : 4

\* Unde G simbolizează oligomerul pe bază de D-glucoză și respectiv M reprezintă oligomerul pe bază de D-manoză, HPA – acrilat de 2-hidroxiopril, HPMA – metacrilatul de 2-hidroxiopril.

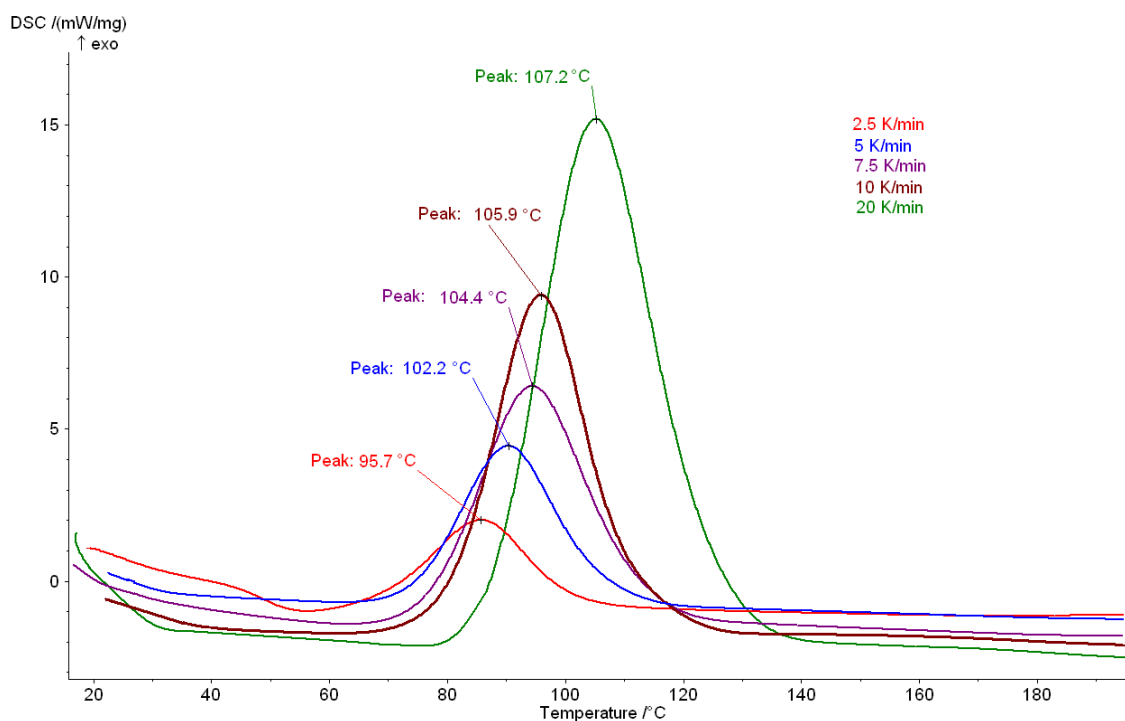


**Fig. II.20.** Curbele DSC pentru procesul de polymerizare a G\_HPA1 la diferite viteze de încălzire

Se poate remarca că procesul de polymerizare începe în general în jurul temperaturii de 60°C și se desăvârșește până la 130°C. Această informație va fi utilă pentru realizarea eșantioanelor de copolimeri necesare analizelor termice succesive (termogravimetrie, DMA) dar și studiului biodegradabilității și analizelor SEM. Fig.

II.20. prezintă curbele de copolimerizare în cazul copolimerilor obținuți pe baza oligomerului derivat de la oligomerul D-glucozei și HPA, care conțin cel mai mare conținut de HPA. Se poate observa faptul că amestecul de copolimerizare este perfect omogen, curbele prezentând un singur peak. De asemenea, temperatura la peak crește odată cu creșterea vitezei de încălzire.

Prin comparație, curbele DSC pentru M\_HPMA3 (fig. II.21) prezintă temperaturi la peak mai mici decât pentru G\_HPA1. Se poate deduce că procesul de copolimerizare pentru oligomerul derivat de la D-manoză decurge la temperaturi mai scăzute decât pentru oligomerul derivat de la D-glucoză, fapt regăsit și în energiile de activare ale acestei reacții chimice.



**Fig. II.21.** Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a M\_HPMA1 la diferite viteze de încălzire

Tabelele II.5 și II.6 prezintă succint temperaturile la peak pentru procesul de copolimerizare a oligomerilor D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA, respectiv HPMA. Se poate observa că în cazul oligomerului derivat de la D-manoză, temperaturile la peak sunt mai scăzute, deci acest oligomer este mai susceptibil la copolimerizare decât omologul său derivat de la D-glucoză.

**Tabelul II.5.** Temperaturile la peak pentru procesul de copolimerizare în cazul oligomerului D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA

Proba	Temperatura la peak (°C)	Proba	Temperatura la peak (°C)
G_HPA1	96,3	M_HPA1	88,6
G_HPA2	97,3	M_HPA2	90,2
G_HPA3	102,7	M_HPA3	92,4
G_HPA4	106,4	M_HPA4	96,9

\* viteza de încălzire 5 K/min

**Tabelul II.6.** Temperaturile la peak pentru procesul de copolimerizare în cazul oligomerului D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPMA

Proba	Temperatura la peak (°C)	Proba	Temperatura la peak (°C)
G_HPMA1	102,4	M_HPMA1	102,2
G_HPMA2	105,7	M_HPMA2	106,6
G_HPMA3	107,7	M_HPMA3	108,5
G_HPMA4	113,5	M_HPMA4	112,2

\* viteza de încălzire 5 K/min

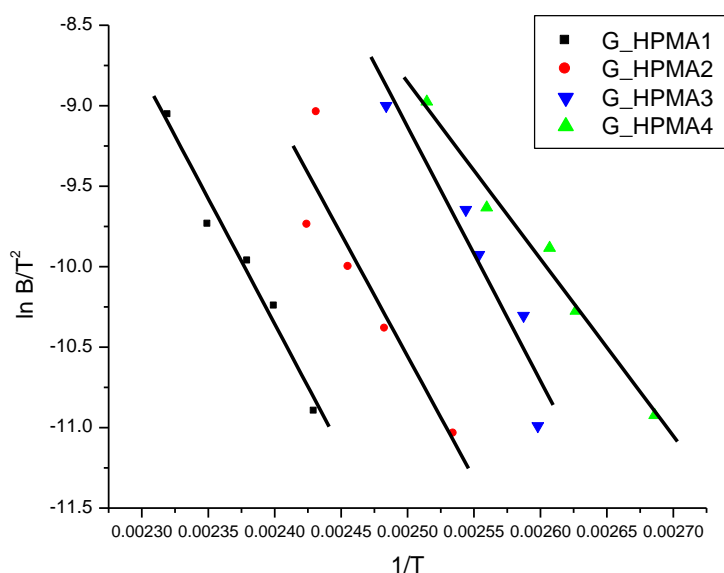
Aceeași situație descrisă mai sus se întâmplă și pentru copolimerizarea cu HPMA, temperaturile la peak în cazul oligomerului derivat de la D-manoză sunt puțin mai scăzute decât pentru procesul de copolimerizare al oligomerului D-glucozei. Procesul de copolimerizare al oligomerilor cu HPMA necesită temperaturi mai ridicate decât cel pentru derivații ce conțin HPA.

Pentru a avea o imagine concretă asupra procesului de copolimerizare a celor doi oligomeri cu HPA și HPMA, s-a decis efectuarea unui studiu cinetic al procesului. Astfel, analiza DSC s-a efectuat în condițiile descrise mai sus, dar luând în considerare cinci viteze diferite de încălzire. Prin studiul cinetic s-a evaluat energia de activare a procesului de copolimerizare prin trei metode izoconversionale diferite: Kissinger, Ozawa și Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS), descrise în detaliu la partea experimentală.

Prima metodă de evaluare a energiei de activare este metoda **Kissinger**. Aceasta presupune determinare energiei de activare din panta dreptei obținute prin reprezentarea grafică a  $\ln(\beta / T^2)$  ca funcție de  $1/T$ , unde  $\beta$  este viteza de încălzire, iar  $T$  este temperatura la peak, exprimată în grade Kelvin.

Pentru copolimerizarea oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPMA s-au obținut dependențele liniare ilustrate în figura II.22 [155]. Coeficientul de regresie liniară depășește 0,8 în toate cele 4 cazuri prezentate în această figură. Un grafic similar a fost obținut pentru procesul de copolimerizare al oligomerului D-manozei cu HPMA. Valorile energiilor de activare obținute pe baza acestor grafice sunt prezentate în tabelul II.7.

Se poate observa că energiile de activare a procesului de copolimerizare pentru oligomerii pe bază de D-glucoză sunt mai mari decât pentru oligomerii pe bază de D-manoză. Totodată, energiile de activare cresc odată cu procentul de HPMA din probă; în concluzie, cea mai mare valoare înregistrată este pentru oligomerul derivat de la D-glucoză și HPMA care conține cel mai mic procent de oligomer zaharidic.



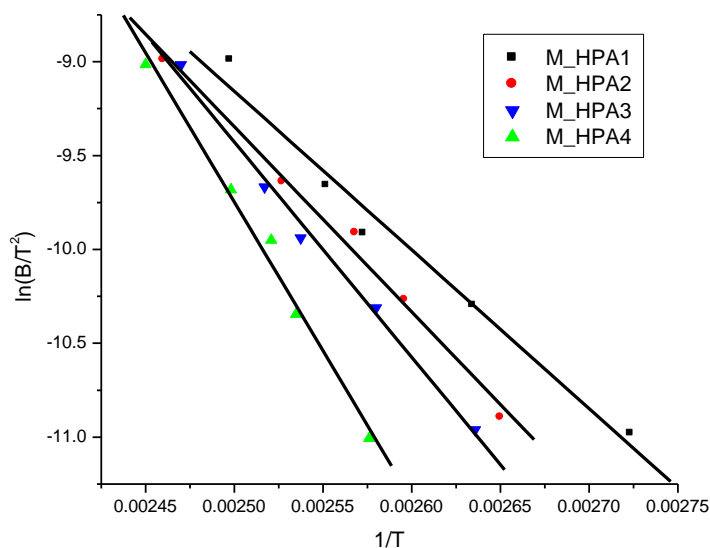
**Fig. II.22.** Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPMA

**Tabelul II.7.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerilor cu HPMA

proba	Ea (kJ/mol)	proba	Ea (kJ/mol)
G_HPMA1	74,32	M_HPMA1	67,29
G_HPMA2	91,37	M_HPMA2	72,86
G_HPMA3	126,26	M_HPMA3	92,79
G_HPMA4	131,21	M_HPMA4	110,26

Similar, pentru copolimerii derivați de la HPA s-au obținut dreptele de dependență conform ecuației lui Kissinger. Fig. II.23 prezintă dependențele liniare a copolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA, în toate rapoarte de masă; coeficienții de regresie liniară depășesc 0,8, deci aproximația Kissinger este concludentă pentru modelarea procesului de copolimerizare. Energiile de activare obținute pe baza dreptelor sunt prezentate în tabelul II.8.

Din tabelul II.8 se poate observa că valorile energiilor de activare sunt mai mari în cazul derivațiilor oligomerului pe bază de D-glucoză, decât pentru cei pe bază de D-manoză. Cea mai mare valoare a energiei de activare este înregistrată pentru copolimerul derivat de la D-manoză, care conține cel mai mic procent de HPA, iar cea mai mare valoare se înregistrează pentru copolimerul derivat de la D-glucoză cu cel mai mic procent de oligomer.



**Fig. II.23.** Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-manoză cu HPA

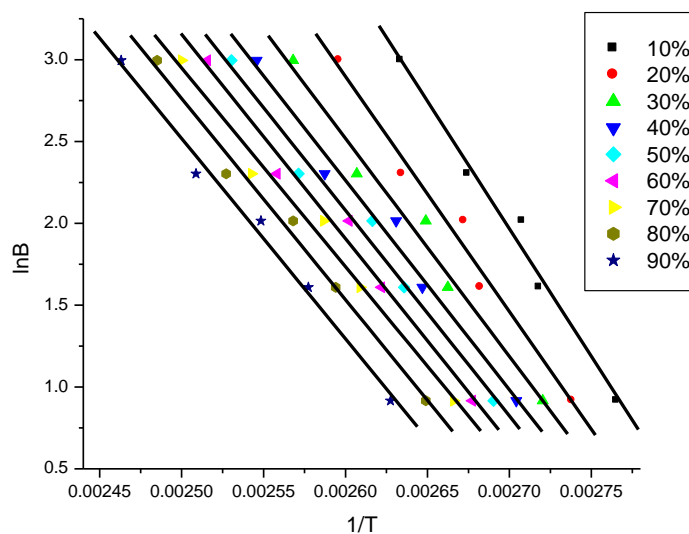
**Tabelul II.8.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerilor cu HPA

proba	Ea (kJ/mol)	proba	Ea (kJ/mol)
G_HPA1	71,75	M_HPA1	64,94
G_HPA2	90,07	M_HPA2	95,22
G_HPA3	119,82	M_HPA3	100,83
G_HPA4	121,91	M_HPA4	121,85

Comparând valorile energiilor de activare ale derivaților aceluiași oligomer cu HPA și HPMA, putem spune că în cazul derivaților HPMA acestea sunt relativ mai mari, totuși, per ansamblu, cea mai mare valoare înregistrată apare pentru glicopolimerul pe bază de D-glucoză cu HPMA, conținând cel mai mic procent de oligomer.

Cea de-a doua metodă de determinare a energiilor de activare este **Ozawa**. Această metodă se bazează pe reprezentarea grafică a dependenței liniare  $\ln \beta = f(1/T\%)$ , unde  $T\%$  reprezintă temperatura la o anumită conversie, exprimată în grade Kelvin.

Figura II.24 prezintă dependențele liniare ale procesului de copolimerizare oligomerului derivat de la D-glucoză cu HPMA, în raportul masic 1:3. Din grafic se poate observa că valoarea coeficientului de regresie liniară depășește 0,8 (în multe cazuri fiind chiar 0,99). Grafice similare s-au obținut și în cazul celorlalte procese de copolimerizare a căror energie de activare a fost evaluată prin această metodă.



**Fig. II.24.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPMA (raport masic 1:3)

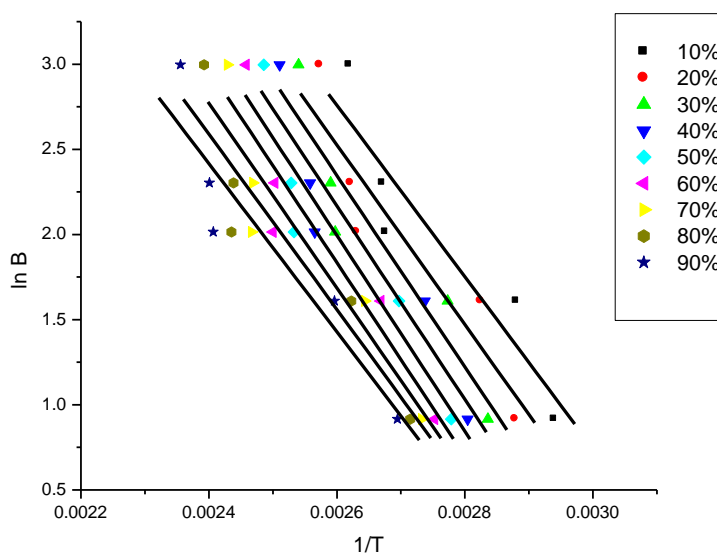
În cazul metodei Ozawa, ecuația de dependență duce la valori independente pentru energia de activare la toate conversiile considerate (10...90%). Astfel, energia de activare a procesului de copolimerizare se estimează ca medie a celor nouă valori obținute. Tabelul II.9 prezintă valorile energiilor de activare ale copolimerizării oligomerului D-glucozei și HPMA în toate rapoartele masice considerate. Se poate

observa că valorile energiilor de activare cresc în general cu conversia și cu raportul de HPMA.

**Tabelul II.9.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPMA

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4
10	58,64	79,19	123,24	114,60
20	63,05	80,21	113,59	135,45
30	62,38	78,47	105,22	141,86
40	62,98	113,03	101,07	145,73
50	61,83	132,68	99,23	146,88
60	61,10	132,68	98,05	155,34
70	61,32	146,22	96,02	159,62
80	63,12	137,41	97,19	167,54
90	63,81	118,14	96,78	158,97
<b>Ea<sub>medie</sub> (kJ/mol)</b>	<b>62,03</b>	<b>113,11</b>	<b>103,38</b>	<b>147,33</b>

Figura II.25 prezintă dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-manoză cu HPMA în raport masic de 1:2. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPMA sunt prezentate în tabelul II.10.



**Fig. II.25.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-manoză cu HPMA (raport masic 1:2)



**Tabelul II.10.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPMA

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4
10	39,81	82,36	133,81	142,77
20	41,71	79,24	113,66	127,041
30	44,44	78,97	108,35	119,62
40	44,92	73,79	100,58	111,82
50	45,43	72,61	94,03	103,94
60	44,91	72,39	89,92	100,22
70	42,89	74,91	85,06	88,67
80	40,68	79,55	79,23	80,46
90	39,04	81,73	93,56	77,07
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>42,65</b>	<b>77,28</b>	<b>99,80</b>	<b>105,74</b>

Comparând datele prezentate în tabelul II.9 cu cele din tabelul II.10, se poate spune că pentru derivații oligomerului D-manozei, energiile de activare sunt semnificativ mai reduse decât pentru derivații D-glucozei, deci în concordanță cu tendința stabilită de metoda Kissinger de evaluare.

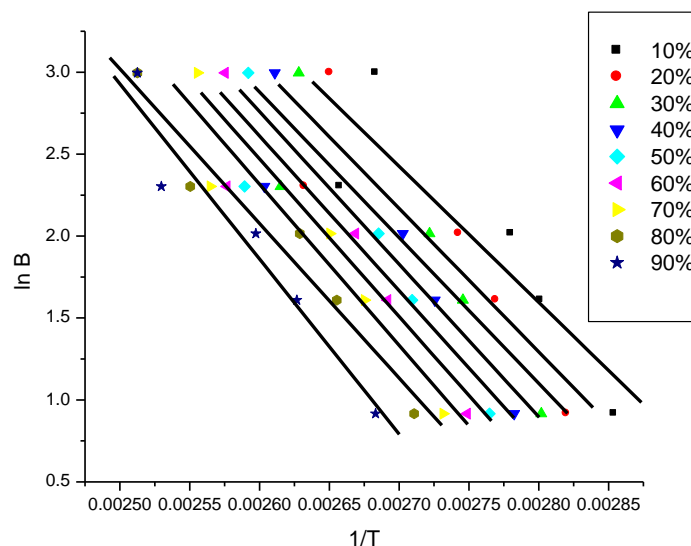
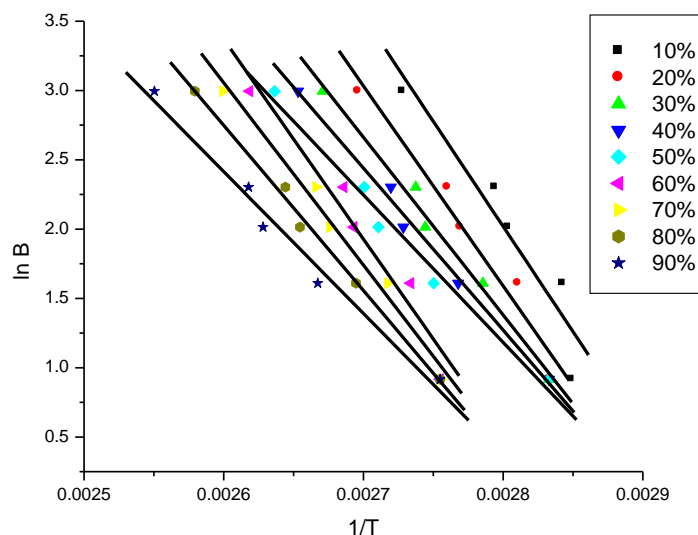
**Fig. II.26.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPA (raport masic 1:1)

Figura II.26. prezintă dependența liniară a exprimată de relația Ozawa pentru diferite conversii ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPA, în

raport masic 1:1. Dependențe similare s-au obținut și procesul de copolimerizare al oligomerului derivat de la D-manoză cu HPA în raportul masic 1:2 (fig. II.27). Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a acestor oligomeri cu HPA sunt detaliate în tabelele II.11. și II.12 [156].



**Fig. II.27.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-manoză cu HPA (raport masic 1:2)

**Tabelul II.11.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPA obținute prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4
10	65,58	81,75	73,7	127,38
20	69,14	83,41	79,82	132,41
30	70,22	84,24	82,72	139,81
40	73,59	83,09	89,54	148,9
50	74,59	83,68	93,41	136,14
60	76,05	85,55	99,3	129,18
70	77,7	85,21	103,03	115,38
80	74,53	84,43	110,87	99,83
90	74,42	86,01	114,68	120,15
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>72,86</b>	<b>84,15</b>	<b>94,11</b>	<b>127,79</b>

Se poate concluziona că energiile de activare ale procesului de copolimerizare în cazul oligomerilor derivați de la D-glucoză și D-manoză, determinate folosind metoda

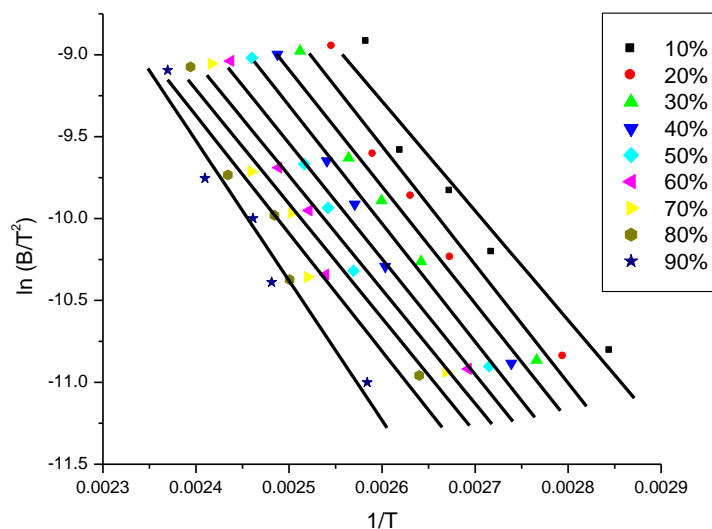
Ozawa, cresc odată cu creșterea conversiei și a conținutului de comonomer HPA. De asemenea, se remarcă și aici tendința anterioară, prin care energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPA prezintă în general valori mai scăzute decât cele obținute pentru oligomerul D-glucozei, valoarea maximă înregistrată fiind pentru G\_HPA4, iar valoarea minimă pentru M\_HPA1.

**Tabelul II.12.** *Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPA obținute prin metoda Ozawa*

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4
10	60,241	85,32	119,86	105,96
20	63,87	103,71	114,07	107,95
30	63,87	99,03	101,29	108,17
40	66,49	101,41	92,34	108,83
50	67,48	103,56	84,04	107,21
60	68,58	89,98	113,97	109,29
70	69,16	100,41	109,38	108,65
80	69,63	106,86	94,19	104,79
90	70,94	102,62	80,90	103,73
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>66,69</b>	<b>99,21</b>	<b>101,12</b>	<b>107,18</b>

Cea de-a treia metodă considerată pentru calculul energiei de activare a procesului de copolimerizare a oligomerilor pe bază de zaharide cu HPA și respectiv HPMA a fost metoda **Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS)**. Această metodă presupune calcularea energiei de activare din panta dreptei  $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$ , unde  $T_{\%}$  reprezintă temperatura la o anumită conversie a procesului de copolimerizare. Pentru calculul energiilor de activare ale procesului de copolimerizare s-au considerat conversii de 10, 20, ...90%, iar energia de activare a procesului a fost estimată ca medie a celor nouă energii de activare astfel calculate.

Dependențele liniare KAS pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPMA în raportul masic 1:1 sunt redată în figura II.28. Grafice similare s-au obținut și pentru celelalte rapoarte masice, iar din pantele dreptelor s-au putut calcula energiile de activare pentru copolimerizarea oligomerului D-glucozei cu HPMA la toate conversiile considerate și toate rapoartele masice la care s-a lucrat (tabelul II.13).

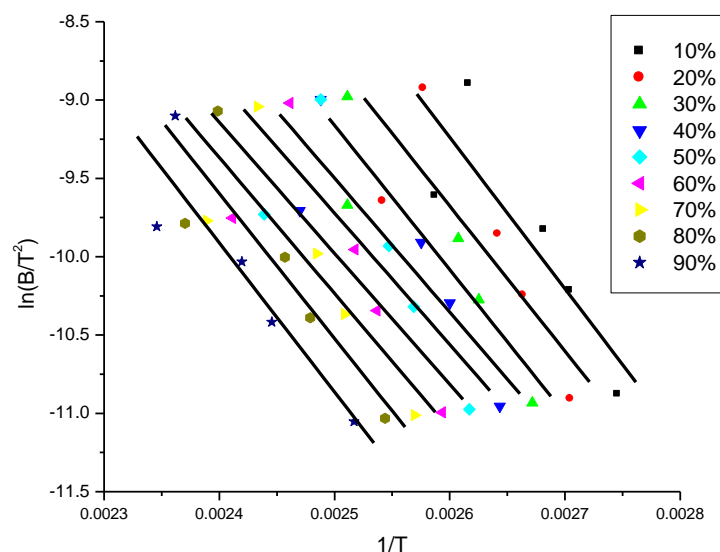


**Fig.II.28.** Dependentele KAS pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPMA în raportul masic 1:1

**Tabelul II.13.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPMA obținute prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4
10	55,57	76,65	123,48	114,26
20	60,12	77,67	113,26	136,11
30	59,34	75,91	104,41	142,80
40	59,91	112,22	100	146,80
50	58,65	132,86	98,03	147,98
60	57,82	132,86	97,57	156,84
70	57,99	147,06	94,57	161,30
80	59,81	137,76	95,78	169,50
90	60,94	117,43	95,28	152,57
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>58,9</b>	<b>112,27</b>	<b>102,48</b>	<b>147,57</b>

Pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPMA, aplicându-se metoda KAS de evaluare a energiei de activare, s-au obținut dependențe liniare de tipul celei redată în figura II.29, pentru M\_HPMA1. Dependențe liniare similare s-au obținut și pentru celelalte rapoarte masice considerate, iar din panta acestor drepte s-au calculat energiile de activare redată în tabelul II.14.



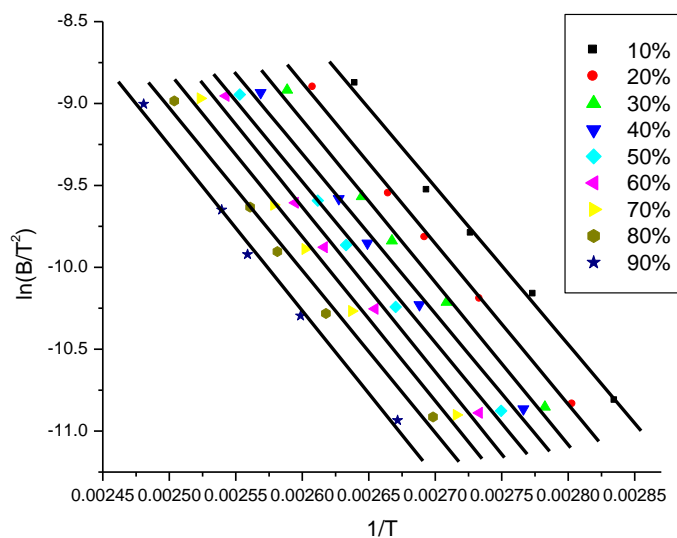
**Fig.II.29.** Dependentele KAS pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPMA în raportul masic 1:1

**Tabelul II.14.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPMA obținute prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4
10	35,91	80,41	134,54	143,85
20	37,78	77,02	113,24	127,22
30	40,57	76,64	107,24	119,35
40	41,01	71,11	99,36	111,09
50	41,47	69,8	92,41	102,75
60	40,86	69,51	88,05	91,56
70	38,67	72,09	82,89	86,58
80	36,27	76,92	76,69	77,85
90	34,47	79,13	90,52	74,21
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>38,55</b>	<b>74,73</b>	<b>98,33</b>	<b>103,83</b>

Comparând energiile de activare a procesului de copolimerizare obținute de la oligomerii pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză cu HPMA, se poate observa că derivații D-manozei prezintă valori considerabil mai reduse decât pentru cei ai D-glucozei. Energiile de activare cresc cu creșterea proporției de HPMA și a conversiei considerate. Cea mai mare valoare este înregistrată în acest caz pentru copolimerizarea

oligomerului D-glucozei cu cel mai mare procent de HPMA, iar cea mai mică valoare pentru oligomerul derivat de la D-manoză cu cel mai scăzut procent de HPMA.



**Fig.II.30.** Dependentele KAS pentru procesul de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPA în raportul masic 1:2

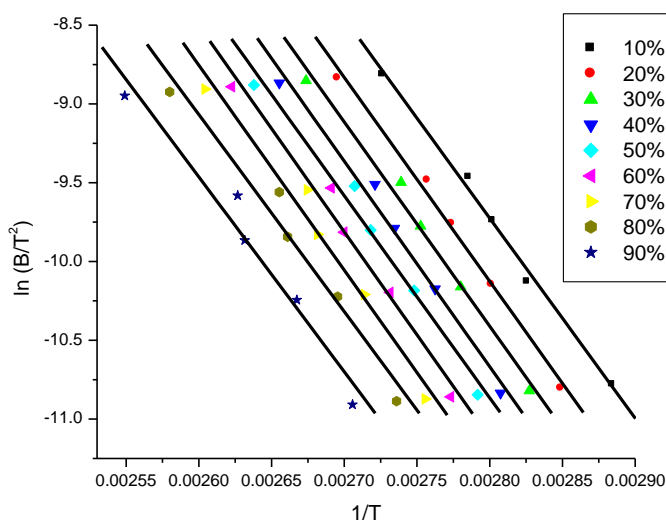
**Tabelul II.15.** Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei cu HPA obținute prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4
10	62,95	79,93	71,49	138,33
20	66,62	81,6	77,87	164,6
30	67,72	82,43	81,93	151,31
40	71,23	81,18	88,02	160,83
50	72,24	81,76	92,17	147,68
60	73,74	83,7	98,23	129,53
70	75,43	83,3	102,14	114,9
80	72,03	82,43	110,34	98,62
90	72,4	84,03	114,3	151,42
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>70,48</b>	<b>82,26</b>	<b>92,94</b>	<b>139,69</b>

Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a celor doi noi oligomeri sintetizați cu HPA au fost investigate și prin metoda KAS. Energiile de activare au fost calculate din pantele dreptelor corespunzătoare celor nouă conversii considerate, iar energia de activare a procesului de copolimerizare a fost evaluată ca medie aritmetică a

celor nouă valori obținute. Figura II.30 prezintă dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare al oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPA în raportul masic 1:2. Se poate observa din grafic că aproximația liniară propusă conferă un coeficient de corelație liniară foarte bun (depășește chiar 0,9). Rezultate similare s-au obținut și pentru copolimerizarea aceluiași oligomer cu HPA în celelalte rapoarte masice considerate. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare al oligomerului D-glucozei cu HPA în toate cazurile considerate sunt prezentate în tabelul II.15.

Figura II.31. prezintă dependențele liniare obținute aplicând metoda KAS pentru procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-manoză cu HPA în raportul masic 1:3, iar valorile energiilor de activare ale procesului de copolimerizare la toate rapoartele masice considerate sunt sumarizate în tabelul II.16. Se poate observa din aceste date, că valorile energiilor de activare ale procesului de copolimerizare în cazul oligomerului derivat de la D-manoză sunt mai reduse decât cele corespunzătoare oligomerului D-glucozei, valorile crescând odată cu creșterea conținutului în HPA și odată cu creșterea conversiei considerate.



**Fig.II.31.** Dependentele KAS pentru procesul de copolimerizare al oligomerului D-manozei cu HPA în raportul masic 1:3

Cea mai ridicată valoare a energiei de activare se înregistrează pentru procesul de copolimerizare a oligomerului derivat de la D-glucoză cu HPA, în raportul masic 1:4, iar

cea mai scăzută valoare pentru copolimerizarea oligomerului D-manozei cu HPA cu cel mai mic conținut în HPA.

**Tabelul II.16.** *Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-manozei cu HPA obținute prin metoda KAS*

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4
10	57,23	83,82	120,13	105,54
20	60,99	103,08	113,98	107,56
30	60,99	98,12	100,52	107,74
40	63,63	100,56	91,08	108,39
50	64,69	102,8	82,33	106,66
60	65,82	88,45	113,71	108,81
70	66,41	99,39	103,16	108,09
80	66,79	106,14	92,85	103,98
90	68,19	101,62	78,84	102,78
<b>Eamedie (kJ/mol)</b>	<b>63,86</b>	<b>98,22</b>	<b>99,62</b>	<b>106,62</b>

*Concluzii la studiul copolimerizării oligomerilor pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză cu HPA și respectiv HPMA*

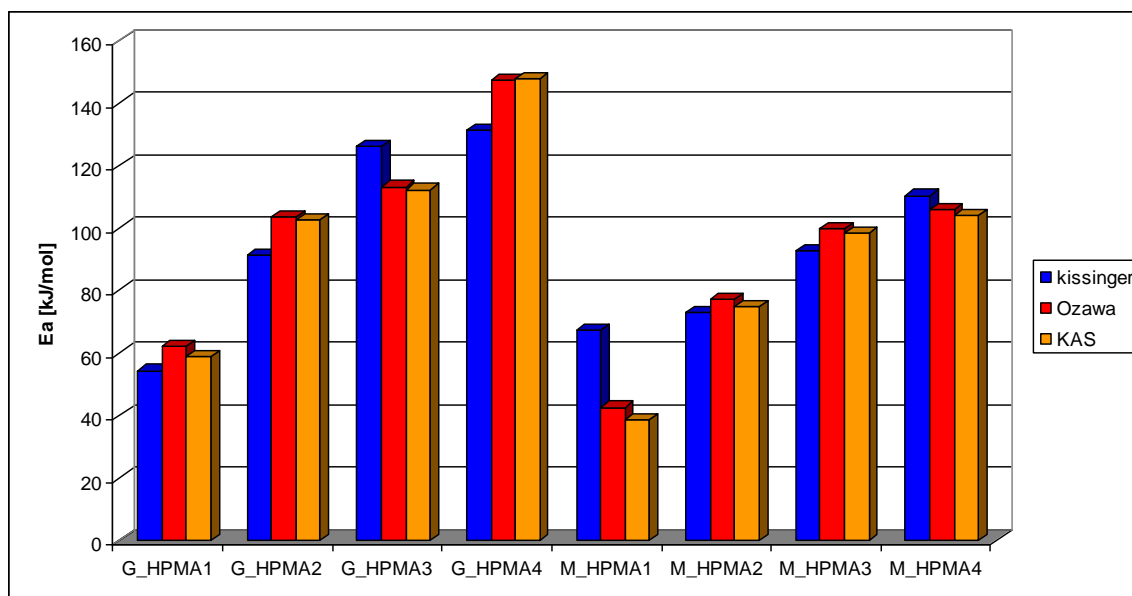
Procesul de copolimerizare al oligomerilor pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză cu HPA și HPMA decurge într-o singură etapă, fapt ilustrat de prezența unui singur peak al curbei DSC. Acest singur peak explică și omogenitatea amestecului oligomer / comonomer / inițiator radicalic de polimerizare. Temperatura la peak crește odată cu creșterea vitezei de încălzire și cu proporția de comonomer a amestecului. De asemenea, se constată că temperatura la peak pentru derivații D-manozei este mai mică decât pentru aceiași derivați pe bază de D-glucoză.

Energia de activare a procesului de copolimerizare dintre oligomeri și respectiv comonomeri a fost evaluată folosind trei metode izoconversionale diferite: Kissinger, Ozawa și KAS, toate ducând la valori similare.

Figura II.32 prezintă comparativ valorile energiilor de activare ale procesului de copolimerizare dintre oligomerul pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză cu HPMA, calculate prin cele trei metode izoconversionale. Este evident că valorile energiilor de activare corespunzătoare oligomerului D-glucozei prezintă valori semnificativ mai mari decât omoloagele lor. De asemenea, se poate observa că valorile calculate cu metodele ce



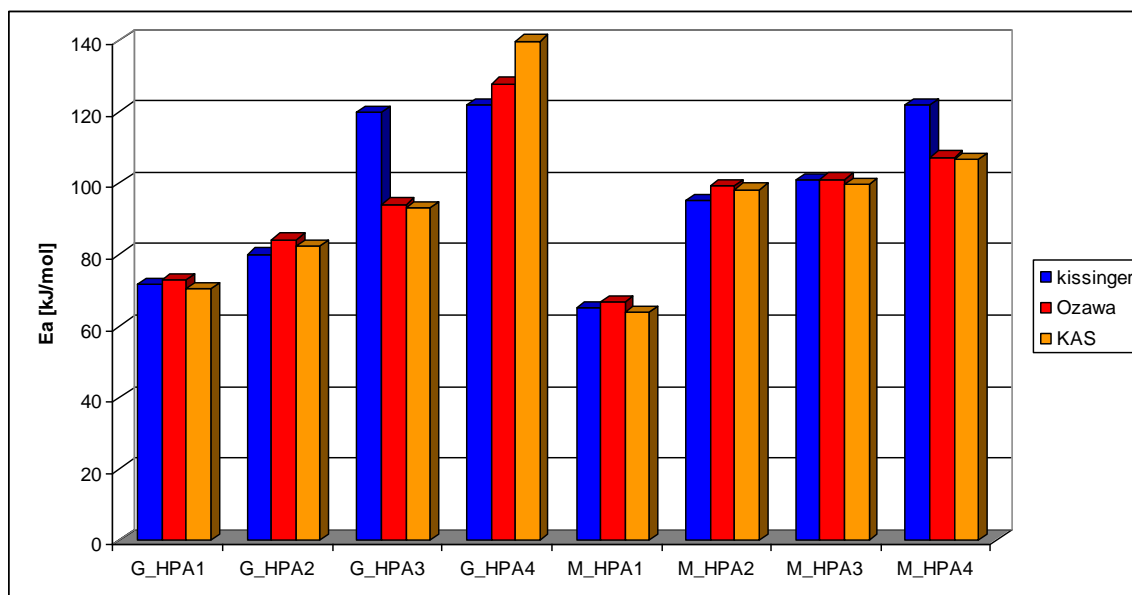
implică calculul energiei de activare la diferite conversii prezintă valori foarte apropiate, dar care se corelează foarte bine și cu valorile obținute considerând doar energia corespunzătoare temperaturii la peak a curbei DSC. Valorile cele mai ridicate ale energiei de activare corespund procesului de copolimerizare al oligomerului D-glucozei cu HPMA, în cazul raportului masic 1:4, iar valorile cele mai scăzute pentru copolimerizarea oligomerului D-manozei cu HPMA în raport masic 1:1. Cea mai bună corelație a valorilor apare pentru copolimerizarea oligomerului D-manozei, excepție făcând doar raportul masic 1:1. Totuși, se poate aprecia că diferențele între valorile calculate cu cele trei metode sunt relativ scăzute, nedepășind în general 10%.



**Fig. II.32.** Valorile energiilor de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerilor D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA calculate cu toate cele trei metode izoconversionale

Similar, figura II.33 prezintă comparativ energiile de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerului D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA. Graficul ilustrează faptul că valorile energiilor de activare pentru același proces, calculate cu trei metode diferite, sunt similare. În general, valorile energiilor de activare pentru copolimerizarea oligomerilor pe bază de D-glucoză cu HPA sunt mai ridicate decât valorile omologilor pe bază de D-manoză. Din nou, cele mai ridicate valori se obțin pentru copolimerizarea oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPA, la cel mai ridicat

conținut în comonomer, iar cele mai scăzute valori pentru copolimerizarea oligomerului D-manozei cu HPA, în raport masic 1:1.



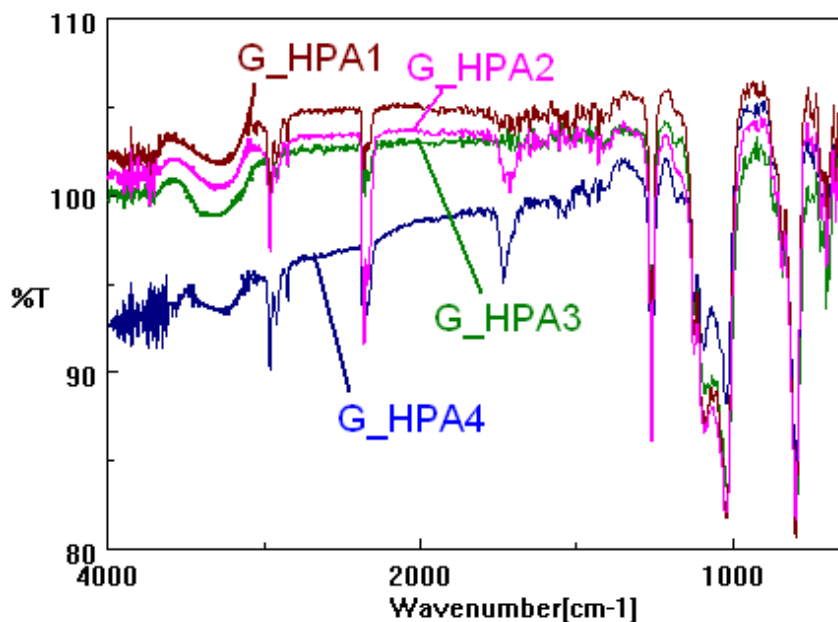
**Fig. II.33.** Valorile energiilor de activare ale procesului de copolimerizare a oligomerilor D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA calculate cu toate cele trei metode izoconversionale

### II.3.2. Caracterizarea glicopolimerilor derivați de la oligomerii zaharidici cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil prin spectroscopie de infraroșu (FTIR)

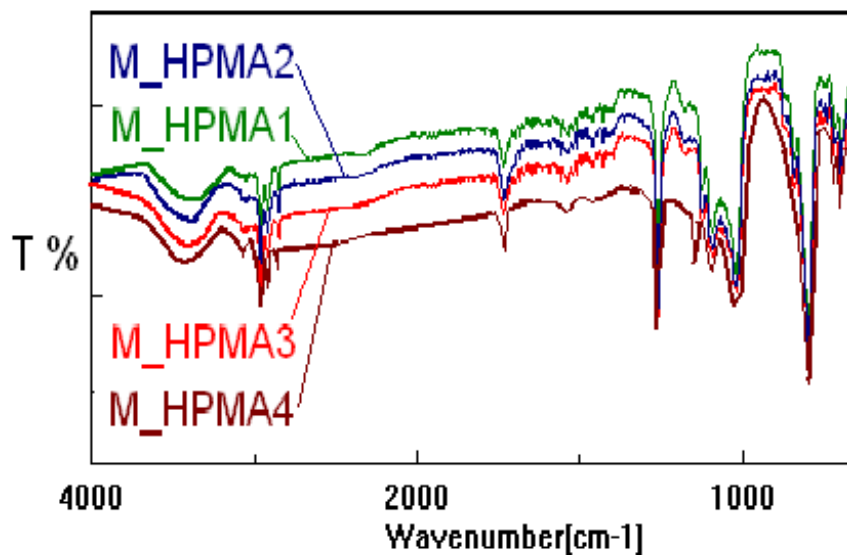
Pe baza studiilor de copolimerizare realizate cu ajutorul calorimetriei diferențiale de baleiaj, s-a ajuns la concluzia că oligomerii pe bază de D-glucoză, respectiv D-manoză pot duce la obținerea de glicopolimeri derivați. Acești glicopolimeri au fost obținuți conform procedurii de polymerizare radicalică în masă. Amestecul omogen de oligomer și comonomer în raportul masic prestabilit, la care s-a adăugat inițiatorul de polymerizare (peroxidul de benzoil) a fost introdus în tuburi de sticlă și temperatura a fost crescută gradual până la încetarea procesului de copolimerizare. Tuburile de sticlă sunt îndepărtate de suprafața copolimerului prin spargere, iar eșantioanele se folosesc pentru toate analizele următoare.

Glicopolimerii obținuți au o natură cauciucosă în cazul derivaților de la HPA, respectiv sticloasă, pentru derivații de la HPMA. De aceea, analizarea lor prin FTIR se

realizează folosind dispozitivul ATR. Spectrele FTIR astfel obținute pentru copolimerii derivați de la D-glucoză și HPA sunt redată în figura II.34.



**Fig. II.34.** Spectrele FTIR ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA



**Fig. II.35.** Spectrele FTIR ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA

Spectrele FTIR confirmă structura copolimerilor reticulați obținuți, regăsindu-se semnalele caracteristice ale oligomerului și respectiv comonomerului. Astfel, la aproximativ  $3400\text{ cm}^{-1}$  se regăsește vibrația de valență corespunzătoare grupelor O-H,

provenind atât din scheletul HPA cât și din grupele terminale ale structurii oligomerice. Alte semnale corespunzând oligomerului pe bază de D-glucoză se remarcă între 3000 și 3100  $\text{cm}^{-1}$  și sunt vibrații de valență ale grupelor C-H din scheletul aromatic al grupei protectoare benzilice, de pe inelul furanozic al glucozei modificate. Vibrații ce pot fi atribuite atât oligomerului, cât și comonomerului sunt cele ale grupelor metilenice și metilice plasate între 2800 și 3000  $\text{cm}^{-1}$ , dar și cele specifice legăturii duble C=O, de la aproximativ 1730  $\text{cm}^{-1}$ , provenind atât din legătura esterică a acrilatului dar și de la legăturile esterice din structura oligomerică. Ca dovadă că reacția de copolimerizare a avut loc integral, semnalele de la aproximativ 1640  $\text{cm}^{-1}$  corespunzătoare vibrației legăturii duble C=C au dispărut în spectrul prezentat în fig. II.34. Spectre similare acestora s-au obținut și pentru copolimerii derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMa.

**Tabelul II.17.** Semnalele FTIR caracteristice oligomerului și glicopolimerilor derivați de la D-glucoză

Proba	$\nu$ O-H	$\nu$ C-H		$\nu$ C=O	$\nu$ C=C
Oligomer D-glucoză	3443,28	3090 3055 3025	2965 2930 2882	1725	1646
G_HPMA1	3351,68	3073 3051	2960 2921 2847	1734	-
G_HPMA2	3338	3077 3051	2956 2921,6 2847	1729	-
G_HPMA3	3343	3073 3043	2960 2916 2842	1734	-
G_HPMA4	3373	3075 3043	2960 2912 2847	1731	-
G_HPA1	3347	3069 3046	2965 2916,81 2851	1731,76	-
G_HPA2	3351	3069,16 3051,8	2965 2921 2847	1725	-
G_HPA3	3351,68	3069 3046	2956 2916 2851	1734,66	-
G_HPA4	3320	3077 3043	2965 2916 2857	1725	-

Spectrele FTIR ale copolimerilor derivați de la oligomerul pe bază de D-manoză și HPMA sunt prezentate în figura II.35. Semnalele cele mai semnificative pentru grupările funcționale ale glicopolimerilor sunt cele ale vibrației de valență ale hidroxilului provenit din scheletul metacrilic dar și oligomeric (aproximativ  $3400\text{ cm}^{-1}$ ), carbonilul esteric, de la aproximativ  $1740\text{ cm}^{-1}$  și metilenii și metilii care prezintă benzi de valență între  $2800$  și  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Tabelele II.17 și II.18 prezintă sintetic semnalele caracteristice pentru glicopolimeri, prin comparație cu oligomerii de la care s-a pornit.

**Tabelul II.18.** Semnalele FTIR caracteristice oligomerului și glicopolimerilor derivați de la D-manoză

Proba	$\nu$ O-H	$\nu$ C-H		$\nu$ C=O	$\nu$ C=C
Oligomer D-manoză	3367.1	3075 3018	2923.56 2857,9	1712	1642
M_HPMA1	3378.2	3073 3042,1	2960 2917,2 2856	1729	-
M_HPMA2	3365.2	3078 3032,1	2956,4 2921,2 2865	1732	-
M_HPMA3	3349.2	3074 3046,1	2954 2915 2854	1728,3	-
M_HPMA4	3351.3	3069 3043	2958 2914 2845	1729,5	-
M_HPA1	3326	3072 3039	2957 2916 2851	1731,6	-
M_HPA2	3345	3056 3026	2956 2917 2856	1734,5	-
M_HPA3	3335	3078 3042	2963 2914 2853	1726	-
M_HPA4	3354	3085 3043	2965 2914 2854	1725	-

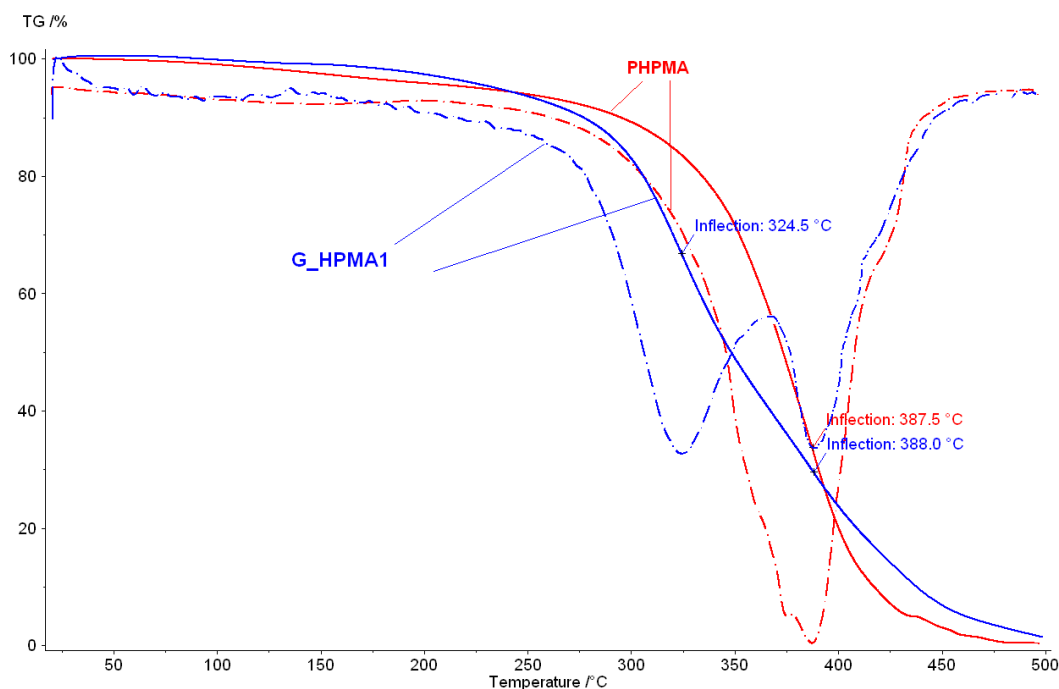
#### *Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor prin spectroscopie de infraroșu (FTIR)*

Spectroscopia FTIR a confirmat structurile glicopolimerilor reticulați obținuți de la oligomerii zaharidici și comonomerii HPA și HPMA. Atât figurile ce redau spectrele FTIR ale copolimerilor, cât și tabelele ce prezintă sintetic semnalele cele mai

caracteristicile ale structurilor analizate confirmă foarte bine structurile propuse. De remarcat este mai ales prezența semnalului grupei O-H, care ne poate sugera afinitatea spre solvenți polari (apă) a glicopolimerilor.

### II.3.3. Caracterizarea glicopolimerilor oligomerilor zaharidici cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxiopropil prin termogravimetrie (TG)

Analiza termogravimetrică vizează evaluarea stabilității termice a copolimerilor pe diferite intervale de temperatură. Fiind vorba despre substanțe organice, intervalul de temperatură pe care s-a efectuat analiza termogravimetrică este 20-500°C, în schimb vitezele de încălzire alese pentru studiul cineticii de descompunere termică au fost 2,5; 5; 7,5; 10 și 12,5 K/min.

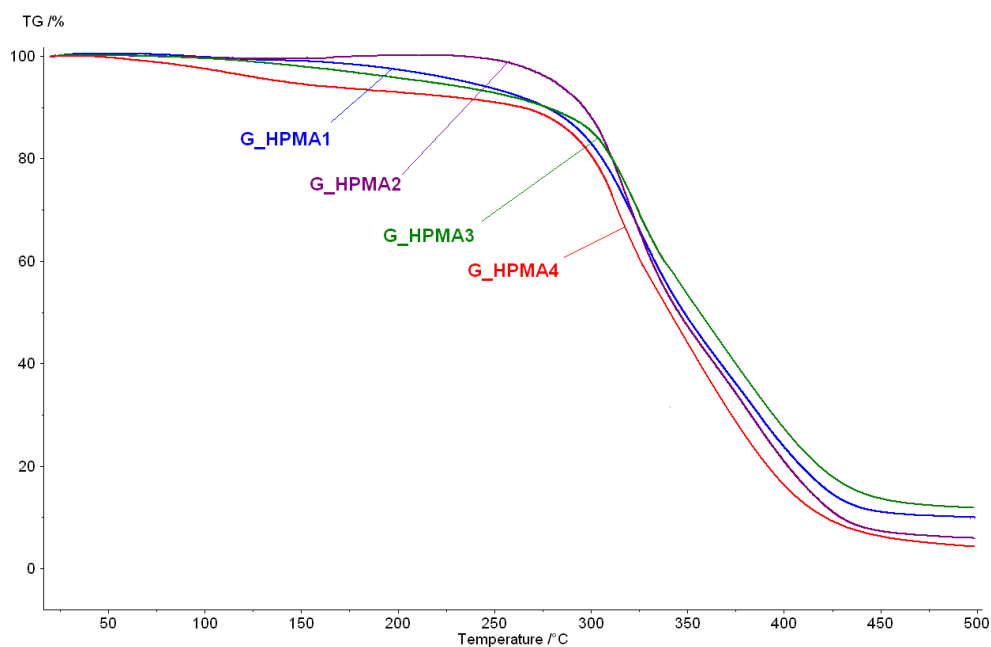


**Fig. II.36.** Termogramele și derivatele lor de ordinul I pentru homopolimerul HPMA (PHPMA) și un copolimer ( $G_{HPMA1}$ )

Figura II.36. prezintă ca exemplu termogramele copolimerului  $G_{HPMA1}$  și a homopolimerului PHPMA, alături de derivatele acestora de ordinul I, la viteza de încălzire de 5 K/min. Din alura curbelor termogravimetrice, dar și a derivatelor lor, se poate observa că descompunerea glicopolimerilor prezintă două puncte de inflexiune, în

timp ce homopolimerul se descompune într-o singură etapă, corespunzând unui singur punct de inflexiune. Prima inflexiune a curbei TG a glicopolimerului apare în jur de 325°C și corespunde descompunerii unui fragment important din restul oligomeric al structurii, iar cea de-a doua apare la 387,5°C și poate fi atribuită degradării lanțului metacrilic al structurii reticulate. Curba TG a homopolimerului prezintă un singur punct de inflexiune la aproximativ 388°C, similar cu cea de-a doua inflexiune a curbei TG a glicopolimerului, confirmând astfel descompunerea în această regiune a scheletului metacrilic a structurii copolimerice.

Se poate aprecia o stabilitate termică bună a copolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMA. Figura II.37 prezintă curbele TG ale copolimerilor derivați de la HPMA și D-glucoză.



**Fig. II.37.** Termogramele glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMA

Pierderile de masă pe diferite intervale de temperatură sunt prezentate în tabelul II.19; se poate observa din acest tabel că cel mai stabil este homopolimerul PHPMA, iar apoi glicopolimerii. Cel mai puțin stabil la temperaturi ridicate este oligomerul, fapt pentru care s-a considerat de la bun început valorificarea acestui material în practică prin copolimerizare. Dintre glicopolimeri, cel mai stabil din punct de vedere termic este

glicopolimerul ce conțin cel mai ridicat procent de HPMA. Pe intervalul 20-100°C, pierderea de masă este neglijabilă pentru homopolimer (sub 0,1%), iar cel mai ridicat grad de descompunere este înregistrat pentru oligomer, însă nici o pierdere nu depășește 4%. Tendința pierderii de masă este crescătoare odată cu creșterea ponderii de oligomer, cei mai stabili din punct de vedere termic, fiind glicopolimerii ce conțin cel mai ridicat raport de comonomer.

Pe intervalul de temperatură 100 - 200°C, pierderea de masă este semnificativă pentru oligomer, acesta diminuându-și masa cu 16,53%, în vreme ce toți polimerii nu pierd mai mult de 4% fiecare. Tendința pierderii de masă este crescătoare odată cu temperatura, pe intervalul 200 - 300°C, oligomerul își diminuează masa cu peste 32 %, în timp ce copolimerii și homopolimerul pierd până la 15 procente de masă, această temperatură fiind resimțită cel mai pregnant de glicopolimerul cu cel mai ridicat conținut de oligomer zaharidic. Intervalul 300 - 400°C este determinant mai ales în ce privește stabilitatea termică a copolimerilor, deteriorarea lor termică atingând până la 74%, în contextul în care oligomerul pierde numai 32,3 %; acest lucru este explicabil deoarece până în acest punct oligomerul a pierdut deja mai bine de jumătate din masa sa inițială. Între 400 și 500°C copolimerii pierd restul de masă până la 100%, cel mai semnificativ procent fiind înregistrat de homopolimer, urmat de glicopolimerul G\_HPMA3.

**Tabelul II.19.** Pierderile de masă ale Oligomerului D-glucozei, glicopolimerilor și PHPMA

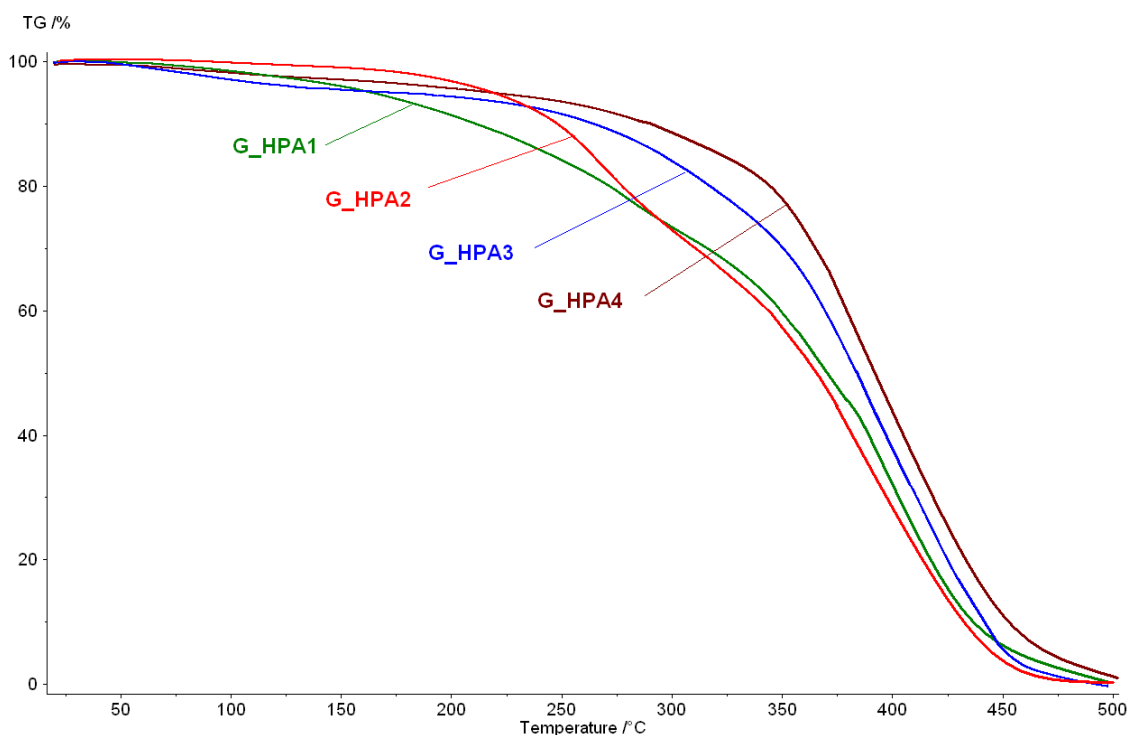
Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C
Oligomer D-glucoză	3,86	16,53	32,43	32,3	14,53
PHPMA	0,08	2,19	10,56	67,88	19,01
G_HPMA1	0,2	2,5	14,82	68,57	12,95
G_HPMA2	0,15	3,7	14,28	67,01	14,76
G_HPMA3	0,12	3,8	11,29	68,9	15,82
G_HPMA4	0,1	3,5	12,39	74,08	9,28

\* viteza de încălzire 5 K/min

Figura II.38 prezintă termogramele glicopolimerilor obținuți prin procesul de copolimerizare a oligomerului pe bază de D-glucoză cu HPA, pe intervalul de temperatură 20 - 500°C și cu viteza de încălzire de 5 K/min. Similar, curbele TG a acestor glicopolimerii înregistrează tot două puncte de inflexiune, în mod similar, primul



corespunzând descompunerii oligomerului zaharidic și respectiv al doilea, scheletului acrilic (vezi fig. 27, Anexe).



**Fig. II.38.** Termogramele glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA

Tabelul II.20 prezintă pierderile de masă ale oligomerului pe bază de D-glucoză, homopolimerului HPA, PHPA, și copolimerilor corespunzători. Primul interval pe care este analizată pierderea de masă este 20 - 100°C; cea mai semnificativă descompunere termică corespunde oligomerului, glicopolimerii și homopolimerul prezentând o diminuare a masei lor mai mică de 0,5%. La o temperatură cuprinsă între 100 și 200°C, glicopolimerii pierd circa 2%, procentul de masă pierdut crescând însă odată cu procentul de oligomer din compoziția acestora, în timp ce oligomerul se depreciază cu aproximativ 17%.

Pe intervalul 200 - 300°C, glicopolimerii pierd prin descompunere termică aproximativ 22%, cea mai mare pierdere de masă între glicopolimeri fiind înregistrată pentru G\_HPA2, în timp ce oligomerul D-glucozei se degradează în proporție de 32,5%. Intervalul 300 - 400°C marchează cea mai însemnată pierdere de masă în rândul copolimerilor, de ordinul a 60%, în timp ce homopolimerul se depreciază cu până la 69%.

Restul de până la 100% din masa glicopolimerilor este pierdut pe intervalul 400 - 500°C, dar nu depășește 17%, cel mai ridicat procent corespunzând copolimerului cu cel mai ridicat procent de HPA.

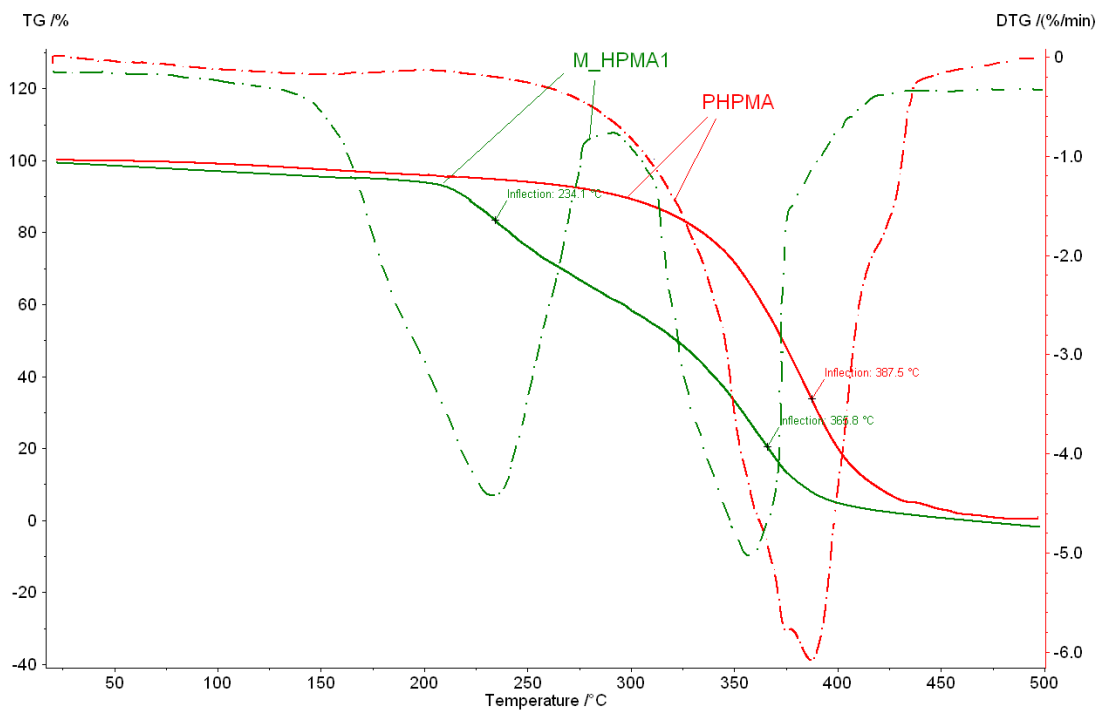
**Tabelul II.20.** Pierderile de masă ale oligomerului D-glucozei, copolimerilor și PHPA

Proba	Pierdere de masă (%)				
	20 - 100°C	100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C
Oligomer D-glucoză	3,86	16,53	32,43	32,3	14,53
PHPA	0,12	1,51	12,53	68,85	15,23
G_HPA1	0,25	2,96	20,42	59,72	12,99
G_HPA2	0,22	2,24	23,48	61,23	13,05
G_HPA3	0,22	2,05	21,72	60,23	15,68
G_HPA4	0,15	1,96	20,75	58,93	16,89

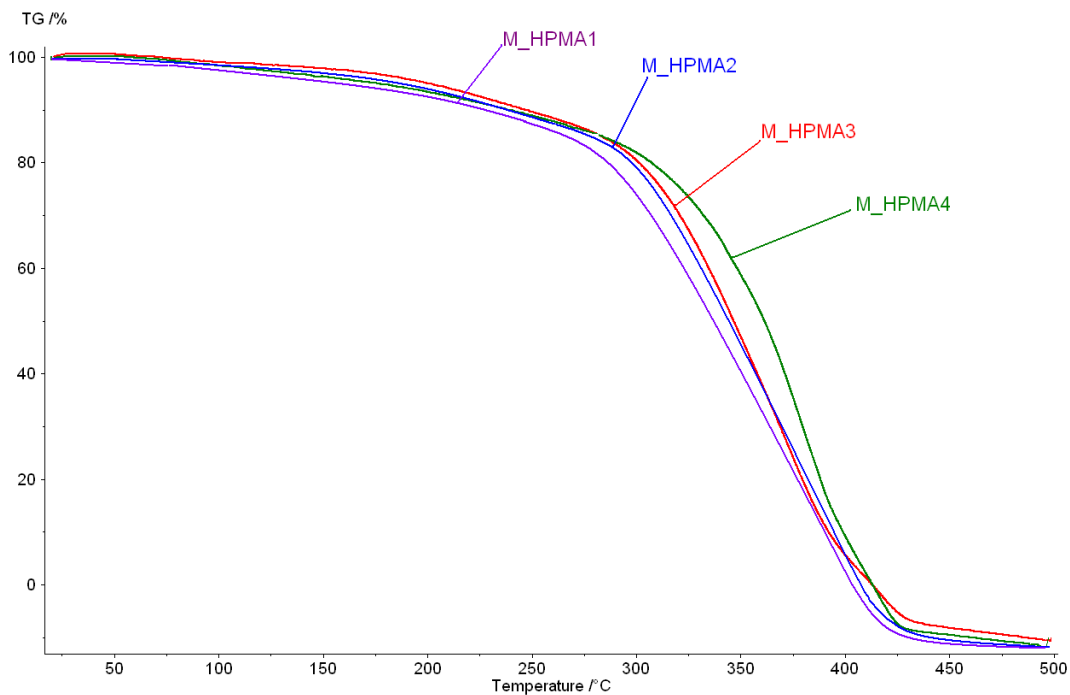
\* viteza de încălzire 5 K/min

Analog cu analiza termogravimetrică a glicopolimerilor pe bază de D-glucoză, s-a realizat studiul descompunerii termice a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA. Din nou, s-a apelat la corelația cu homopolimerul PHPMA pentru a sesiza diferențele pe care acești glicopolimeri le suferă la amestecul în diferite proporții cu un oligomer zaharidic. Figura II.39 prezintă termograma și derivata sa de ordinul I pentru homopolimerul HPMA dar și pentru glicopolimerul derivat de la oligomerul D-manozei cu cel mai scăzut conținut de HPMA. De pe figură se poate observa că termograma glicopolimerului prezintă două temperaturi de inflexiune, la 234°C și respectiv 368°C, în vreme ce, homopolimerul una singură la 387,5°C. Se poate astfel aprecia astfel că prima inflexiune corespunde descompunerii termice a unor fragmente aparținând scheletului oligomerului zaharidic, iar cea de-a doua temperatură, fiind atât de apropiată de temperatura la inflexiune a PHPMA, poate fi atribuită descompunerii punților metacrilice ale structurii reticulate.

Descompuneri termice similare se regăsesc la toți glicopolimerii obținuți pe baza oligomerului D-manozei și HPMA, toate curbele TG prezentând două puncte de inflexiune. Se poate aprecia o bună stabilitate termică a glicopolimerilor, de pe curbele TG putând sesiza o pierdere de masă foarte redusă pentru intervalul de temperatură 20 - 200°C. Figura II.40 prezintă termogramele glicopolimerilor obținuți pe baza oligomerului D-manozei și HPMA.



**Fig. II.39.** Termogramele și derivatele de ordinul I ale glicopolimerului M\_HPMA1 și a homopolimerului PHPMA



**Fig. II.40.** Termogramele glicopolimerilor obținuți pe baza oligomerului D-manozei și HPMA

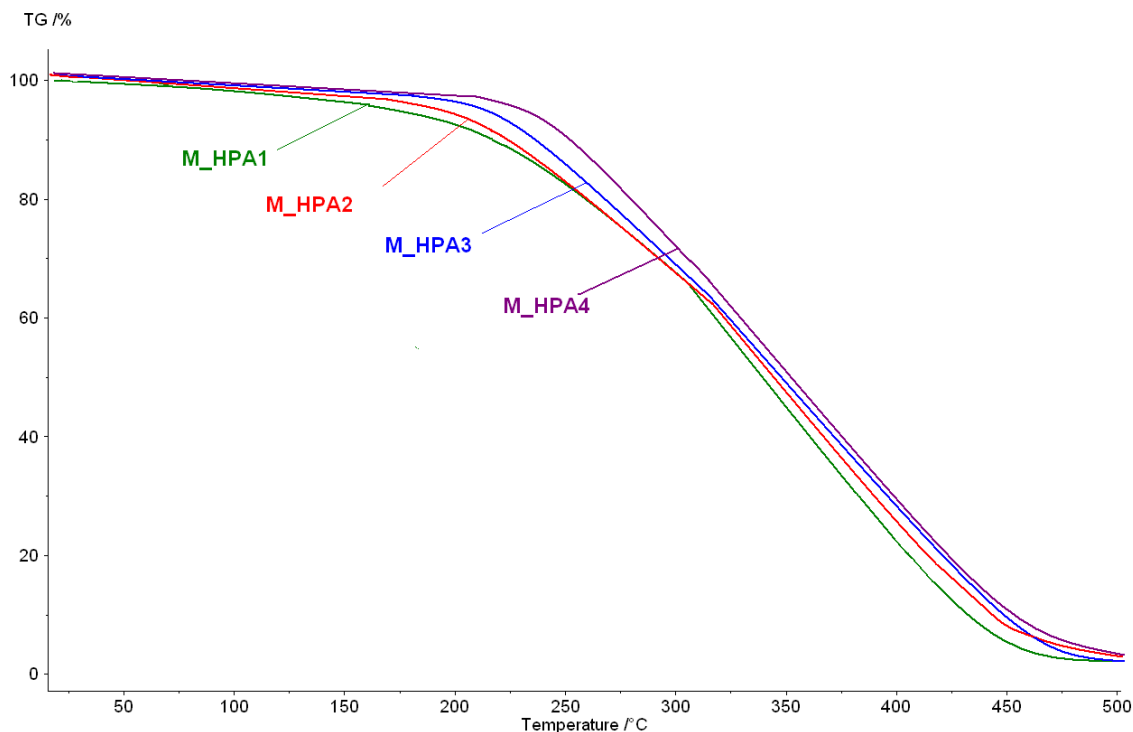
Glicopolimerii prezintă stabilități termice bune (tabelul II.21). Pierderea lor de masă pe intervalul 20 - 100°C nu depășește 0,5%, dar o depășește pe cea a homopolimerului care se deteriorează cu mai puțin de 0,1%, oligomerul D-manozei, însă, înregistrează o descompunere pe acest interval de aproximativ 2,15%. Cel de-al doilea interval studiat, 100 - 200°C marchează pierderea a circa 3% din masa copolimerilor, în timp ce oligomerul se deteriorează cu mai mult de 18% din masa inițială. Se poate demonstra astfel, prin copolimerizare, o drastică îmbunătățire a stabilității termice pentru aceste materiale bazate pe zaharide. Glicopolimerii se deteriorează, în general, cu atât mai mult cu cât crește procentul în oligomer zaharidic conținut.

Pe intervalul 200 - 300°C glicopolimerii se descompun cu circa 20% din masa lor, în timp ce pierderea survenită în masa homopolimerului nu depășește 11%; oligomerul D-manozei cunoaște pe acest interval cea mai drastică depreciere a masei sale. Intervalul 300 - 400°C marchează pierderea celui mai mare conținut în ce privește masa glicopolimerilor, aceștia descompunându-se cu până la 60%; totuși, homopolimerul este cel care înregistrează cea mai însemnată depreciere pe acest interval, de mai bine de 67%, în vreme ce oligomerul pierde doar mai puțin de 23%. Intervalul 400 - 500°C corespunde desăvârșirii descompunerii acestor materiale, care fiind de natură organică, nu necesită temperaturi mai ridicate pentru a pierde 99% din masa lor. Remarcabil este faptul că oligomerul D-manozei este acela care pierde cel mai semnificativ procent de masă pe acest interval.

**Tabelul II.21.** Pierderile de masă ale Oligomerului D-manozei, glicopolimerilor și PHPMA

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C
Oligomer D-manoză	2,13	18,31	32,5	22,28	23,64
PHPMA	0,08	2,19	10,56	67,88	19,01
M_HPMA1	0,34	3,5	21,52	59,78	14,78
M_HPMA2	0,32	3,6	19,54	56,23	20,12
M_HPMA3	0,28	3,1	19,78	58,45	17,98
M_HPMA4	0,21	2,7	20,54	53,78	21,95

\* viteza de încălzire 5 K/min



**Fig. II.41.** Termogramele glicopolimerilor obținuți pe baza oligomerului D-manozei și HPA

Descompunerea glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA are loc în mod similar, în două etape marcate distinct de cele două puncte de inflexiune (vezi anexe, fig. 27). Termogramele glicopolimerilor M\_HPAX la toate rapoartele masice considerate sunt prezentate în figura II.41.

Stabilitatea termică a acestor copolimeri este foarte bună, fapt dovedit și de pierderile de masă defalcate pe intervalele de temperaturi (tabelul II.22). Pentru temperaturi de până la 100°C, pierderea de masă a glicopolimerilor este foarte scăzută și depășește 0,4%, în timp ce oligomerul suferă o depreciere a masei de aproximativ 2,20%. Intervalul 100 - 200°C marchează descompunerea a până la 4% din masa glicopolimerilor, dar homopolimerul PHPA se descompune cu doar 1,51%, acest lucru are loc în contextul în care oligomerul D-manozei pierde pe acest interval aproape 19%. Această depreciere accentuată a masei oligomerul la temperaturi de până la 200°C face ca materialul să nu poată fi utilizat în practică ca atare și necesită copolimerizarea pentru a crea un material plastic competitiv. Cea mai însemnată pierdere a masei oligomerului are loc însă pe intervalul 200 - 300°C, în contextul în care glicopolimerii acestuia cu HPA pierd doar până la 25%, iar homopolimerul mai puțin de 13%. La temperaturi cuprinse

între 300 și 400°C, glicopolimerii înregistrează cea mai ridicată deprecie a masei lor, de până la 62%, însă homopolimerul pierde mai mult de 68%; oligomerul pe bază de D-manoză se descompune pe acest interval cu circa 23%. Pe intervalul 400 - 500°C, glicopolimerii mai pierd în jur 12% din masa lor, în timp ce homopolimerul își depreciază masa prin efect termic cu până la 15,23%, iar oligomerul se descompune în cea mai mare măsură, cu aproximativ 24%.

**Tabelul II.22.** Pierderile de masă ale Oligomerului D-manozei, glicopolimerilor și PHPA

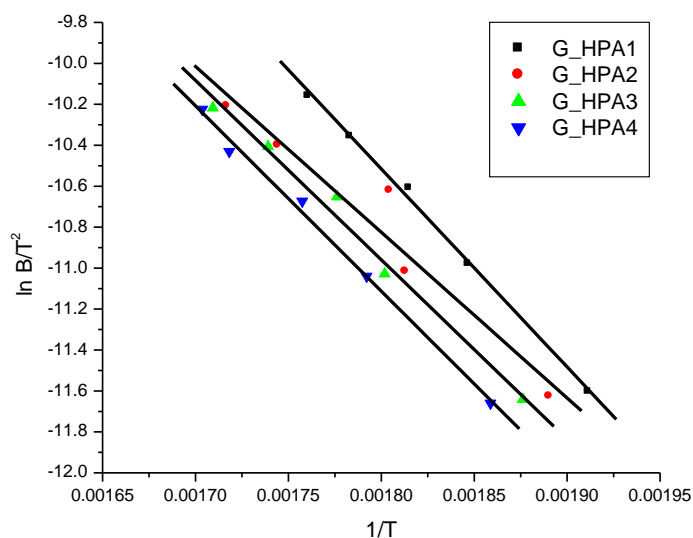
Proba	Pierdere de masă (%)				
	20 - 100°C	100 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C
Oligomer D-manoză	2,13	18,31	32,5	22,28	23,64
PHPA	0,12	1,51	12,53	68,85	15,23
M_HPA1	0,38	3,85	23,45	60,23	12,06
M_HPA2	0,32	3,62	22,56	61,58	11,91
M_HPA3	0,33	3,91	24,25	58,84	12,65
M_HPA4	0,29	3,44	24,41	59,45	12,39

\* viteza de încălzire 5 K/min

Descompunerea termică a glicopolimerilor obținuți de la oligomerii D-glucozei, respectiv D-manozei, are loc în două etape de descompunere marcate de prezența a două puncte de inflexiune pe curbele TG. Stabilitatea termică a glicopolimerilor este foarte bună, până la 200°C ei pierzând doar mai puțin de 4%.

Cinetica degradării termice a glicopolimerilor a fost studiată aplicând trei metode de evaluare a energiei de activare a acestui proces. Prima metodă considerată este **metoda Kissinger**. Pentru că procesul de descompunere prezintă două etape distincte, fiecare cu punctul de inflexiune corespunzător, energia de activare procesului de degradare termică a fost evaluată pentru fiecare etapă în parte.

Dependențele liniare obținute pe baza aplicării ecuației Kissinger pentru prima etapă de descompunere termică a copolimerilor G\_HPAX este prezentată în figura II.42. Un grafic similar s-a obținut și pentru derivații G\_HPMAX, atât în prima etapă de descompunere termică, cât și în a doua.



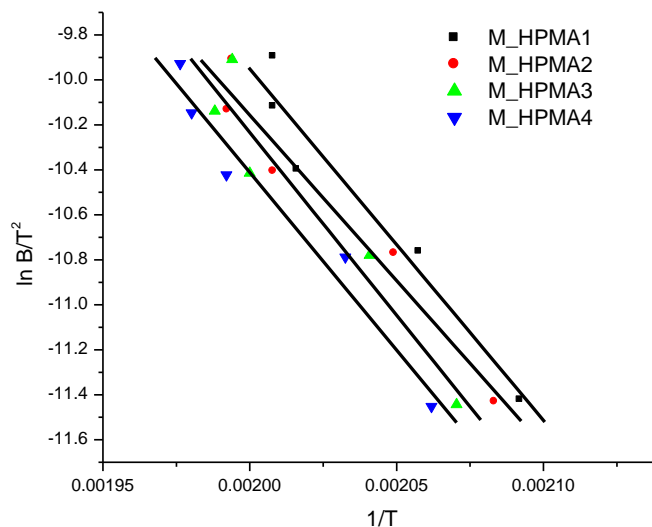
**Fig. II. 42.** Dependentele liniare Kissinger pentru prima etapă de descompunere termică a glicopolimerilor  $G_{HPA}x$

**Tabelul II.23.** Energiile de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la Oligomerul D-glucozei și HPMA, respectiv HPA

Proba	Energia de activare (kJ/mol)	
	Prima etapă	A doua etapă
G_HPMA1	81,07	140,05
G_HPMA2	93,58	150,05
G_HPMA3	137,7	151,4
G_HPMA4	150,15	158,3
G_HPA1	80,5	106,6
G_HPA2	97,32	157,94
G_HPA3	103,8	168,9
G_HPA4	110,7	170,3

Energiile de activare a procesului de descompunere termică calculate folosind ecuația Kissinger sunt prezentate în tabelul II.23. Se poate observa că energiile de activare calculate pentru prima etapă de descompunere termică au valori mai reduse decât cele corespunzătoare celei de-a doua etape de degradare. De asemenea, valorile energiilor de activare pentru derivații HPA sunt mai mici decât acelea obținute pentru derivații HPMA, în prima etapă de degradare, în timp ce, în a doua etapă situația se inversează. Energiile de activare cresc, în general, cu creșterea conținutului de comonomer în structura glicopolimerilor. Cea mai scăzută valoare a energiei de activare este obținută

pentru glicopolimerul G\_HPA1 în prima etapă de descompunere termică, în timp ce valoarea maximă este înregistrată de glicopolimerul G\_HPA4 în a doua etapă a degradării [157, 158].



**Fig. II.43.** *Dependentele liniare Kissinger pentru prima etapă de descompunere termică a glicopolimerilor M\_HPMAx*

Pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul D-manozei și cei doi comonomeri s-au obținut dependențe liniare aplicând relația Kissinger similare cu cele obținute pentru descompunerea termică a copolimerilor pe bază oligomerul D-glucozei. Și pentru acești copolimeri se poate observa că degradarea termică are loc în două etape distincte, marcate prin prezența a două puncte de inflexiune pe curbele TG. Dependentele liniare obținute pe baza ecuației Kissinger pentru prima etapă de descompunere termică sunt redate în figura II.43, pentru glicopolimerii M\_HPMAx.

Energiile de activare a procesului de descompunere termică, în ambele etape, calculate cu ecuația Kissinger sunt prezentate în tabelul II.24. Din nou, energiile de activare pentru prima etapă de descompunere termică sunt mai mici decât cele corespunzătoare celei de-a doua etape de degradare. În acest caz, se poate observa că energiile de activare pentru glicopolimerii cu HPA sunt mai ridicate decât cele pentru compuşii cu HPMA, în ambele etape de degradare, cea mai mică valoare a energiei de activare corespunde primei etape de descompunere a glicopolimerului M\_HPMA1, iar cea mai mare, celei de-a doua etape de degradare a glicopolimerului M\_HPA4. Energiile



de activare ale procesului de descompunere termică cresc odată cu creșterea conținutului de comonomer.

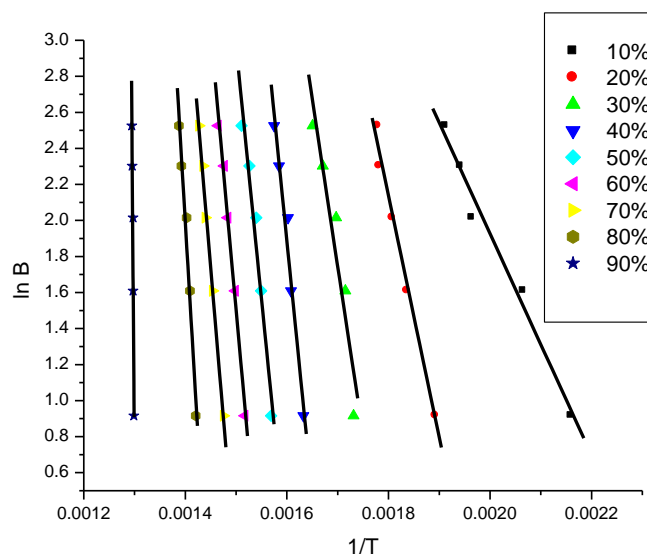
**Tabelul II.24.** *Energiile de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la Oligomerul D-manozei și HPMA, respectiv HPA*

Proba	Energia de activare (kJ/mol)	
	Prima etapă	A doua etapă
M_HPMA1	79,56	145,23
M_HPMA2	95,89	156,2
M_HPMA3	105,59	154,4
M_HPMA4	115,63	163,5
M_HPA1	84,56	148,23
M_HPA2	98,53	146,25
M_HPA3	116,2	175,23
M_HPA4	121,5	167,24

Comparativ, valorile energiilor de activare calculate prin metoda Kissinger pentru toți cei 16 glicopolimeri sintetizați prezintă valori similare; tendința crescătoare a energiei odată cu creșterea conținutului de comonomer este menținută pentru toate valorile obținute. Derivații oligomerului pe bază de D-manoză prezintă, în general, valori ale energiilor de activare a procesului de degradare termică sensibil mai scăzute decât cele ale oligomerului pe bază de D-glucoză.

Cea de-a doua metodă de evaluare a energiilor de activare a procesului de descompunere termică este **Ozawa**. Din nou, procesul de descompunere este divizat în două etape, funcție de punctele de inflexiune de pe curbele TG. Pentru aplicarea metodei Ozawa, s-au considerat 9 conversii diferite, corespunzând pierderilor de masă din structurile glicopolimerilor, respectiv: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 și 90%, pentru prima etapă de descompunere și respectiv pentru cea de-a doua. Se calculează valorile energiilor de activare pentru fiecare conversie în parte, valoarea medie obținută fiind energia de activare a procesului de descompunere termică studiat.

Dependențele liniare obținute aplicând metoda Ozawa pentru prima etapă de descompunere termică a copolimerului G\_HPA1 sunt prezentate în figura II.44. Dependențe similare s-au obținut și pentru ceilalți glicopolimeri, în ambele etape de descompunere termică considerate.



**Fig. II.44.** Dependentele liniare Ozawa pentru prima etapă de descompunere termică a glicopolimerului G\_HPMA1

**Tabelul II.25.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a copolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMA, calculate prin metoda Ozawa

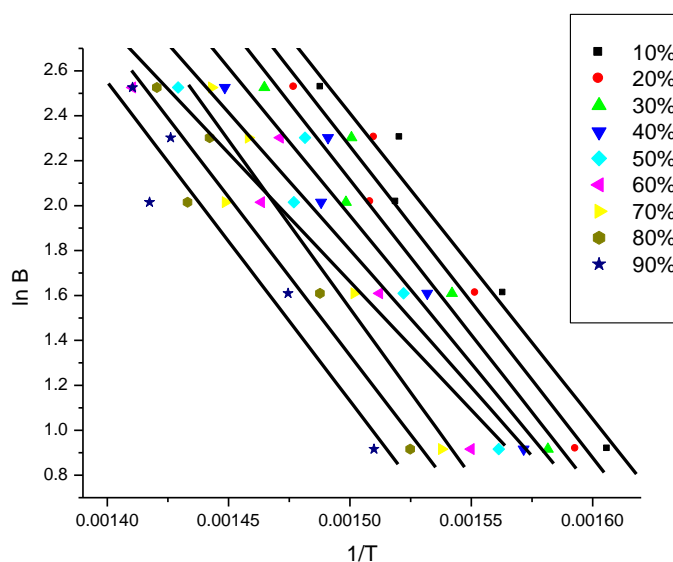
Conversia (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4
10	67,95	71,5	91,5	107,55	140,03	138,23	157,45	150,45
20	85,34	96,28	92,45	107,7	150,2	137	173,53	144,1
30	97	99,72	91,01	81,18	135,82	141,23	143,62	156,65
40	84,83	108,79	85,597	140,97	171,38	150,1	140,61	167,075
50	85,12	110,72	99,6	96,32	173,14	160,35	144,13	185,4
60	86,23	109,148	105,97	96,6	116,79	149,288	133,65	160,3
70	89,53	106,148	109,85	91,97	149,75	146,89	143,95	143,77
80	83,25	103,34	114	97,98	127,84	140,144	165,23	168,73
90	95,3	99,47	117,42	109,48	153,36	165,3	175,35	165,73
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>86,06</b>	<b>100,56</b>	<b>100,82</b>	<b>103,30</b>	<b>146,47</b>	<b>147,61</b>	<b>153,05</b>	<b>160,24</b>

Energiile de activare determinate folosind metoda Ozawa sunt prezentate în tabelele II.25 și II.26. În general, energia de activare crește odată cu creșterea conversiei, iar valoarea energiei de activare a procesului de descompunere pentru copolimerul considerat este o medie a celor 9 energii de activare calculate astfel. La fel, energiile de activare pentru prima etapă de descompunere sunt relativ mai mici decât pentru cea de-a doua etapă și cresc odată cu creșterea raportului de acrilat / metacrilat din structură. Cea mai mare valoare a energiei de activare este înregistrată pentru procesul de descompunere

termică a glicopolimerului G\_HPA4, în a doua etapă, iar cea mai mică pentru prima etapă de degradare a glicopolimerului G\_HPA1. Din nou, valorile energiilor de activare pentru glicopolimerii cu HPA au valori mai scăzute decât cele ale celor cu HPMa pentru prima etapă de descompunere termică, dar în a doua etapă, această tendință se inversează.

**Tabelul II.26.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA, calculate prin metoda Ozawa

Conversia (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4
10	53,53	66,58	80,851	109,15	112,15	127,73	97,04	142,3
20	57,19	72,77	92,671	104,43	120,3	140,32	108,16	147,56
30	71,82	81,32	92,67	103,47	130,56	144,11	118,4	156,3
40	73,65	92,79	100,48	118,54	141,3	152,92	130,74	162,8
50	73,95	95,79	97,61	109,84	145,2	161,34	141,63	175,2
60	80,89	98,02	99,82	96,5	150,6	181,89	151,9	177,3
70	89,3	102,04	109,15	115,95	160,2	197,78	163,31	167,2
80	99,36	118,04	117,5	110,72	158,3	204,18	172,57	180,2
90	107,43	134,18	123,73	113,2	146,52	210,25	182,16	195,3
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>78,57</b>	<b>95,73</b>	<b>101,609</b>	<b>109,09</b>	<b>140,57</b>	<b>168,95</b>	<b>140,66</b>	<b>167,13</b>



**Fig. II.45.** Dependentele liniare Ozawa pentru a doua etapă de descompunere termică a glicopolimerului M\_HPMa4

Similar, s-a evaluat și energia de activare a procesului de descompunere termică a copolimerilor derivați de la oligomerul pe bază de D-manoză și cei doi comonomeri. Figura II.45 prezintă dependentele liniare conform ecuației Ozawa pentru a doua etapă de

descompunere termică a glicopolimerului M\_HPMA4. Coeficienții de corelație liniară, atât pentru acest exemplu, cât și pentru toți ceilalți copolimeri depășesc 0,8, astfel putând aprecia aproximația Ozawa drept potrivită pentru a modela procesul de degradare termică.

**Tabelul II.27.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA, calculate prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4
10	67,95	71,5	91,5	107,55	140,03	138,23	157,45	150,45
20	75,89	86,85	92,45	107,7	150,2	137,02	173,53	144,1
30	83,85	89,72	93,25	108,81	135,82	141,23	143,62	156,65
40	84,83	98,85	95,59	140,97	171,38	150,1	140,61	167,075
50	85,12	103,26	99,6	106,32	173,14	149,85	144,13	185,4
60	86,52	105,23	105,97	106,85	116,79	155,69	133,65	160,3
70	89,46	106,148	109,85	111,25	149,75	156,23	143,95	143,77
80	83,86	105,85	114	117,94	127,84	160,14	165,23	168,73
90	95,35	106,25	117,42	109,48	153,36	165,3	175,35	165,73
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>81,83</b>	<b>97,02</b>	<b>102,18</b>	<b>112,98</b>	<b>146,47</b>	<b>150,42</b>	<b>153,05</b>	<b>160,24</b>

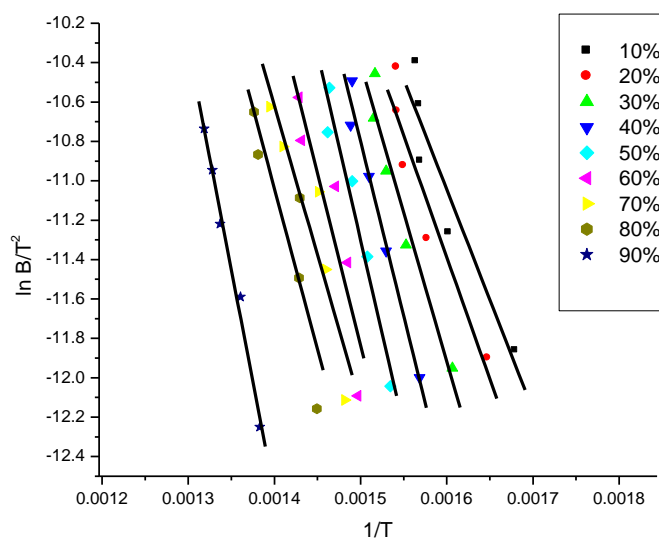
**Tabelul II.28.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA, calculate prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4
10	99,91	84,78	95,74	98,62	141,23	145,26	158,96	157,56
20	81,28	92,72	96,72	99,75	140,25	149,53	159,63	158,23
30	82,93	98,79	99,81	103,26	139,58	141,58	163,25	159,25
40	89,45	101,25	103,84	105,32	138,47	152,69	158,95	165,23
50	84,54	89,22	103,25	107,57	143,53	155,48	167,25	162,45
60	87,72	103,27	105,27	108,95	145,85	158,23	154,96	163,48
70	84,95	105,97	108,54	110,37	148,58	157,56	156,24	166,58
80	85,61	101,94	109,37	120,92	143,75	154,89	158,69	165,24
90	93,72	95,25	108,45	109,32	144,58	158,96	156,48	162,14
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>87,79</b>	<b>97,76</b>	<b>103,44</b>	<b>107,12</b>	<b>142,87</b>	<b>152,69</b>	<b>159,38</b>	<b>162,24</b>

Energiile de activare evaluate pentru toți glicopolimerii derivați de la oligomerul D-manozei sunt prezentate în tabelele II.27 și II.28. Energiile de activare pentru prima etapă de descompunere termică sunt mai reduse decât pentru cea de-a doua și cresc odată cu creșterea conținutului de acrilat / metacrilat din proba respectivă. Cea mai mare valoare este înregistrată pentru cea de-a doua etapă de descompunere termică a

glicopolimerului M\_HPA4, în timp ce valoarea cea mai redusă a energiei de activare a procesului de degradare se obține pentru glicopolimerul M\_HPMA1, în prima etapă. În general, valorile energiei de activare pentru glicopolimerii cu HPA sunt relativ mai ridicate decât pentru cei cu HPMA, excepție făcând doar M\_HPA4, care prezintă o valoare a energiei de activare mai ridicată decât omologul său ce conține HPA în același raport masic [159].

Cea de-a treia metodă de evaluare a energiei de activare considerată este **metoda KAS**. Similar cu metoda Ozawa, și această metodă se bazează pe evaluarea energiei de activare a procesului de descompunere termică la diferite conversii, energia de activare a procesului fiind estimată ca medie aritmetică a valorilor obținute. Ținând cont că procesul de descompunere termică are loc în două etape distincte, energiile de activare vor fi calculate separat pe cele două etape considerate.



**Fig. II.46.** Dependentele liniare KAS pentru a doua etapă de descompunere termică a glicopolimerului G\_HPMA2

Figura II.46 prezintă dependențele liniare bazate pe ecuația KAS pentru a doua etapă de descompunere termică a glicopolimerului G\_HPMA2. Corelația KAS pentru evaluarea energiei de activare este potrivită, deoarece coeficienții de regresie liniară, atât pentru acest grafic, dar și pentru toate celelalte depășesc 0,8. Valorile energiilor de activare pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA, respectiv HPMA sunt redată în tabelele II.29 și II.30. Energiile de activare pentru toți copolimerii

prezintă valori similare cu cele obținute folosind celelalte metode de evaluare. Valorile energiilor de activare pentru prima etapă a procesului de descompunere termică sunt semnificativ mai reduse decât pentru cea de-a doua etapă. De asemenea, energiile de activare cresc odată cu creșterea conținutului de acrilat / metacrilat din compoziția glicopolimerului, cea mai mare valoare a energiei de activare a procesului de descompunere termică se înregistrează pentru glicopolimerul G\_HPA4, în a doua etapă, în timp ce, valoarea cea mai redusă este obținută pentru prima etapă de degradare a G\_HPMA1.

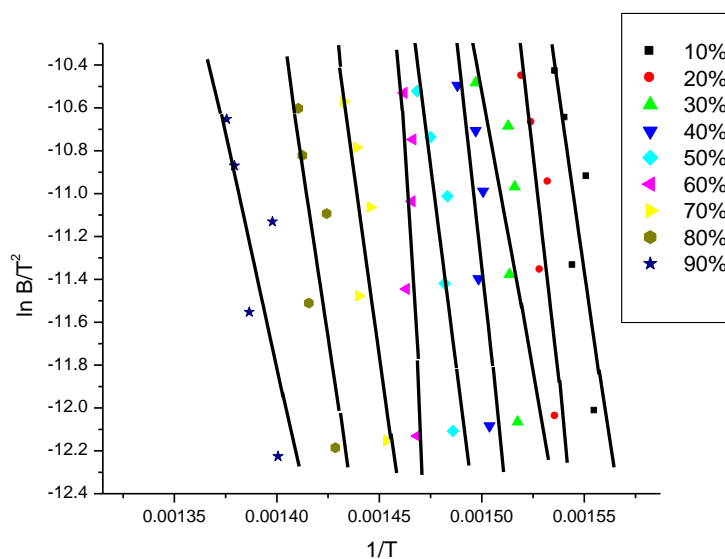
**Tabelul II.29.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA, calculate prin metoda KAS

Conversia (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4	G_HPA1	G_HPA2	G_HPA3	G_HPA4
10	82,45	50,6	70,02	86,46	106,84	117,16	111,25	126,62
20	82,01	67,4	80,06	88,66	101,38	123,56	123,74	136,56
30	87,3	65,9	84,2	98,66	110,63	125,56	113,32	156,44
40	94,5	87,56	86,19	96,1	115,8	124,85	126,16	158,5
50	82,5	70,48	96,32	92,81	117,02	128,95	137,47	171,65
60	86,96	94,13	93,65	94,92	117,85	145,87	148,13	158,79
70	80,5	98,16	102,35	104,58	116,81	130	159,98	140,07
80	75,6	114,76	112,63	113,22	117,43	124,59	169,53	189,63
90	85,23	131,49	120,74	119,65	119,67	156,2	186,23	196,88
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>84,11</b>	<b>86,72</b>	<b>94,01</b>	<b>99,45</b>	<b>113,71</b>	<b>130,74</b>	<b>141,75</b>	<b>159,46</b>

**Tabelul II.30.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMA, calculate prin metoda KAS

Conversia (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4	G_HPMA1	G_HPMA2	G_HPMA3	G_HPMA4
10	63,17	66,19	91,26	106,27	149,85	135,6	158,74	115,07
20	80,82	91,94	85,35	101,81	135,26	132,85	172,15	128,3
30	84,12	95,02	95,9	76,31	101,63	80,41	154,72	158,1
40	81,1	104,8	89,63	104,15	136,5	147,01	152,44	158,16
50	82,1	106,75	95,02	99,74	146,39	157,57	145,26	168,25
60	95,74	105	101,63	90,38	165,28	145,66	134,82	169,26
70	88,98	102,47	105,63	95,93	158,4	126,15	145,17	157,86
80	80,12	92,03	109,92	93,32	130,2	135,64	146,47	174,59
90	83,52	94,6	113,44	93,72	167,8	188,61	175,41	182,59
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>82,18</b>	<b>95,42</b>	<b>98,64</b>	<b>95,73</b>	<b>143,47</b>	<b>138,83</b>	<b>153,9</b>	<b>156,9</b>

Aplicând ecuația KAS pentru procesul de descompunere termică a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea oligomerului D-manozei și HPA în raportul masic 1:1 s-au obținut următoarele dependențe liniare, prezentate în figura II.47. Grafice similare s-au obținut și pentru procesele de degradare termică a celorlalți glicopolimeri, atât în prima etapă, cât și în cea de-a doua. La fel ca în celelalte cazuri, aproximația KAS este potrivită pentru modelarea procesului de descompunere termică, deoarece coeficienții de corelație liniară depășesc 0,8.



**Fig. II.47.** Dependentele liniare KAS pentru prima etapă de descompunere termică a glicopolimerului M\_HPMA1

**Tabelul II.31.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA, calculate prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4	M_HPMA1	M_HPMA2	M_HPMA3	M_HPMA4
10	69,23	73,56	95,86	108,62	141,52	142,89	158,46	158,72
20	78,56	87,96	96,53	109,52	145,82	144,85	160,23	158,94
30	85,23	90,52	97,85	107,15	145,25	147,16	161,74	161,25
40	83,56	99,58	96,58	112,58	147,63	150,25	161,25	163,43
50	86,59	99,56	99,73	113,89	149,78	151,84	163,24	164,58
60	87,96	104,85	104,53	114,36	151,49	153,48	165,85	166,47
70	88,54	105,53	105,96	115,72	154,62	154,95	168,49	167,25
80	89,23	107,84	107,96	118,95	155,41	159,85	165,74	169,98
90	93,56	108,64	109,51	119,52	156,84	163,47	166,95	168,13
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>84,72</b>	<b>97,02</b>	<b>101,61</b>	<b>113,37</b>	<b>149,82</b>	<b>152,08</b>	<b>163,55</b>	<b>165,53</b>

**Tabelul II.32.** Valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA, calculate prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea [kJ/mol]							
	Prima etapă				A doua etapă			
	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4	M_HPA1	M_HPA2	M_HPA3	M_HPA4
10	82,56	85,62	96,25	99,41	142,58	149,85	142,62	159,24
20	82,48	87,43	97,13	101,42	143,87	148,72	164,25	162,05
30	82,93	89,54	98,53	100,05	146,95	140,62	166,97	158,16
40	83,49	84,76	105,42	102,62	146,05	152,18	168,51	162,35
50	84,57	88,41	104,72	104,87	139,04	156,09	165,28	168,05
60	89,54	89,64	106,71	105,48	140,27	157,24	154,98	164,28
70	88,42	101,42	107,32	111,06	142,71	157,62	162,94	168,45
80	87,92	95,84	108,95	115,41	143,64	160,02	166,05	167,24
90	90,45	103,26	110,04	110,51	140,95	154,25	169,24	165,94
<b>Ea medie (kJ/mol)</b>	<b>82,82</b>	<b>91,77</b>	<b>103,89</b>	<b>105,64</b>	<b>142,89</b>	<b>152,95</b>	<b>162,32</b>	<b>163,97</b>

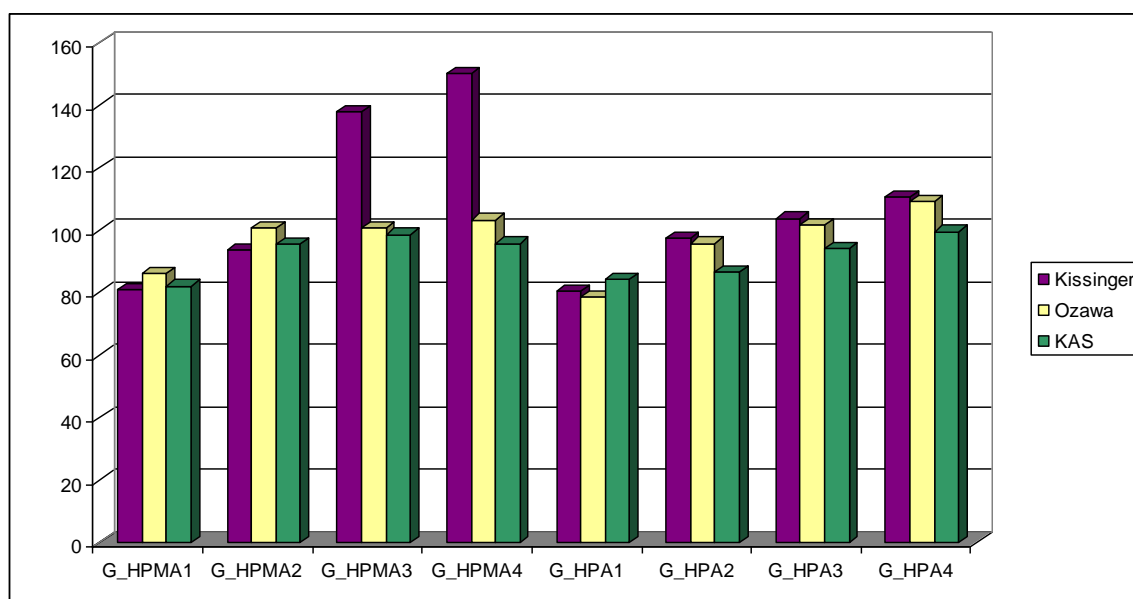
Tabelele II.31 și II.32 prezintă energiile de activare ale procesului de descompunere termică, calculate cu ajutorul ecuației KAS pentru ambele etape de degradare. Valorile sunt obținute pentru 9 conversii considerate, energia de activare a procesului fiind considerată o medie aritmetică a celor nouă valori calculate. În general, se remarcă o tendință crescătoare a energiei de activare funcție de conversie și faptul că pentru a doua etapă de descompunere termică energiile sunt sensibil mai ridicate decât în prima etapă. Cea mai ridicată valoare este înregistrată pentru glicopolimerul M\_HPMA4, în a doua etapă de descompunere termică, în timp ce, valoarea cea mai scăzută a energiei de activare este obținută pentru glicopolimerul M\_HPA1 în prima etapă de degradare. Prin comparație cu energiile de activare obținute pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul D-glucozei, putem spune că s-au obținut valori apropiate, uneori puțin mai ridicate, cum este și cazul celei de-a doua etape de degradare pentru glicopolimerii oligomerului D-manozei [160-163].

Determinarea energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a glicopolimerilor sintetizați s-a făcut independent, prin trei metode izoconversionale diferite, rezultatele indicând că procesul de degradare la tratament termic a glicopolimerilor are loc mai ușor în prima etapă, după care procesul necesită o energie suplimentară, deseori aproape dublă față de prima etapă.



*Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor derivați de la oligomerii D-glucozei și D-manozei și acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil prin termogravimetrie (TG)*

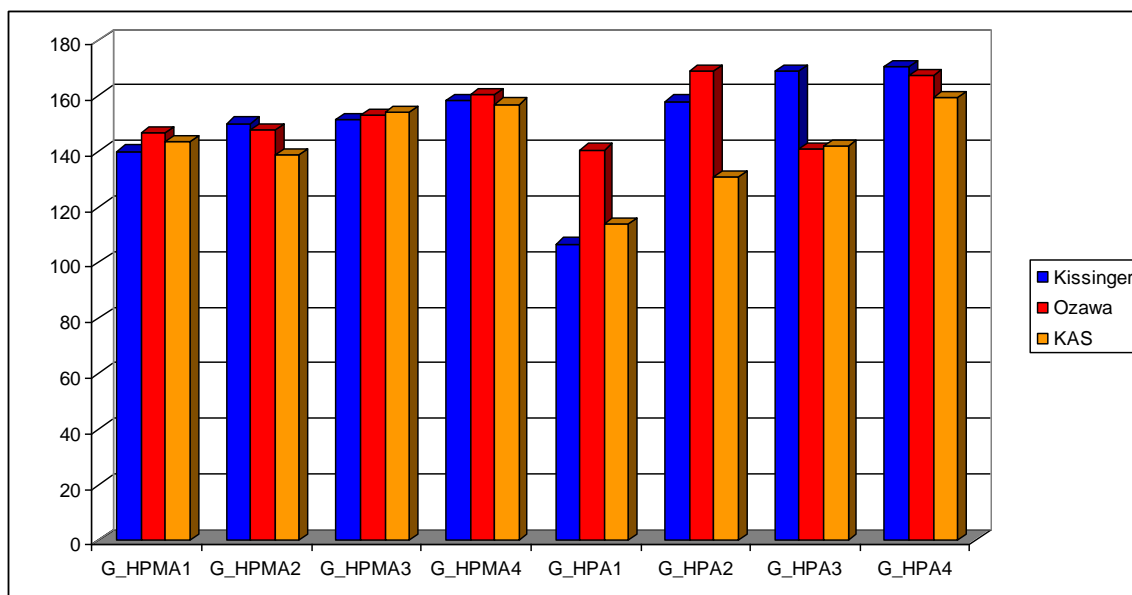
Degradarea termică a glicopolimerilor are loc în două etape distincte, marcate de prezența celor două puncte de inflexiune de pe curbele TG. Primul punct de inflexiune, și respectiv prima etapă de descompunere, corespunde, în principal, degradării scheletului oligomerului zaharidic, în timp ce, al doilea punct de inflexiune, respectiv a doua etapă, este atribuit degradării punților acrilice / metacrilice din scheletul reticulat al structurii glicopolimerilor.



**Fig. II.48.** *Comparația valorilor energiilor de activare obținute prin cele trei metode izoconversionale pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA și HPMA*

Stabilitatea termică a glicopolimerilor obținuți a fost evaluată prin comparație cu homopolimerii corespunzători și respectiv prin comparație cu comportamentul termic al oligomerilor. Se poate aprecia că stabilitatea termică a glicopolimerilor este foarte bună, pierderea de masă suferită de aceștia la temperaturi de până la 200°C nu depășește 4%. Desigur, pierderea de masă pentru glicopolimerii care conțin un procent mai ridicat de oligomer este mai însemnată decât pentru cei cu un conținut mai scăzut, iar homopolimerii este evident că sunt cei mai stabili din punct de vedere termic. Făcând o comparație între stabilitatea termică a glicopolimerilor, putem aprecia că pe domeniu de

temperatură de interes, de până la 200°C cei mai stabili sunt copolimerii G\_HPAX, în vreme ce M\_HPAX sunt cei mai puțin stabili pierzând până la 3,9% din masa lor.

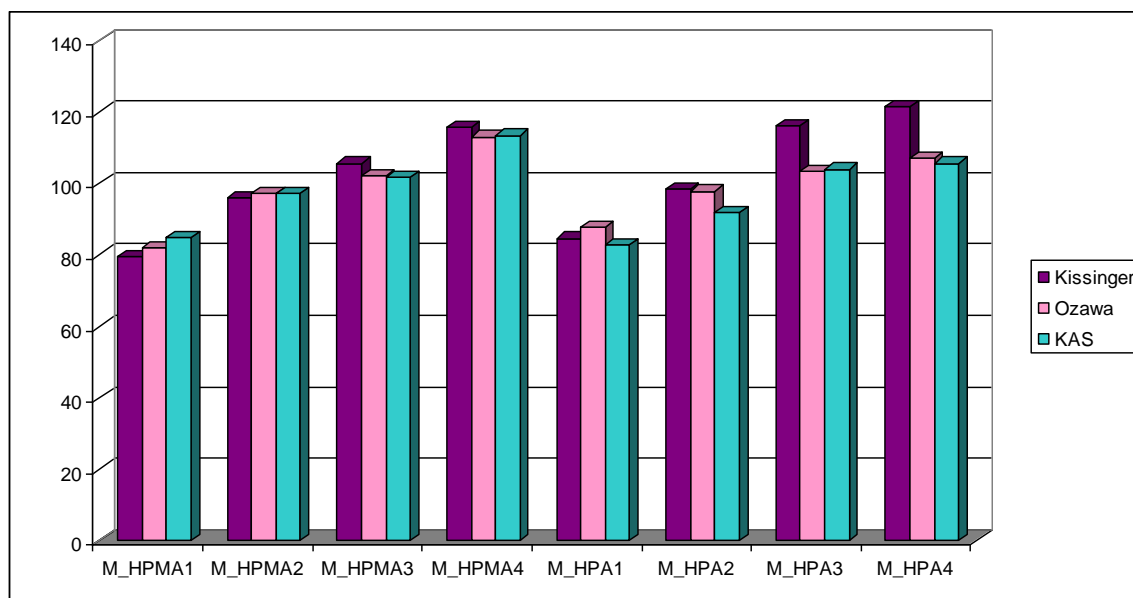


**Fig. II.49.** Comparația valorilor energiilor de activare obținute prin cele trei metode izoconversionale pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA și HPMA

Energia de activare a procesului de descompunere termică a glicopolimerilor a fost calculată folosind trei metode izoconversionale diferite, atât pentru prima etapă de degradare, cât și pentru cea de-a doua. Rezultatele obținute folosind cele trei metode sunt ilustrate în figurile II.48 și II.49 pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul pe bază de D-glucoză și acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil. Pentru prima etapă de degradare, se remarcă valori foarte apropiate ale energiilor de activare, excepție fac doar glicopolimerii G\_HPMA3 și G\_HPMA4 pentru care energiile calculate folosind metoda Kissinger sunt semnificativ mai ridicate decât cele obținute prin aplicarea celorlalte două metode, acestea reprezentând și maximele energiilor de activare ale procesului de descompunere în prima etapă. Valorile cele mai scăzute ale energiilor de activare sunt obținute pentru glicopolimerul G\_HPA1.

Pentru cea de-a doua etapă de descompunere, valorile energiilor de activare sunt similare pentru cele trei metode de calculare, doar valoarea corespunzătoare degradării termice a glicopolimerului G\_HPA3 este ușor mai ridicată decât valorile obținute prin

aplicarea celorlalte metode de calcul. Diferențe semnificative între valorile obținute prin aplicarea celor trei metode se mai pot remarca și în cazul glicopolimerului G\_HPA2, pentru care valorile energiei calculate prin metoda KAS este cu mai bine de 20 de unități mai mică decât media celorlalte două valori. Cele mai ridicate și omogene valori sunt obținute pentru glicopolimerul G\_HPA4, în timp ce, cea mai redusă valoare calculată este întâlnită în cazul descompunerii termice a glicopolimerului G\_HPA1.

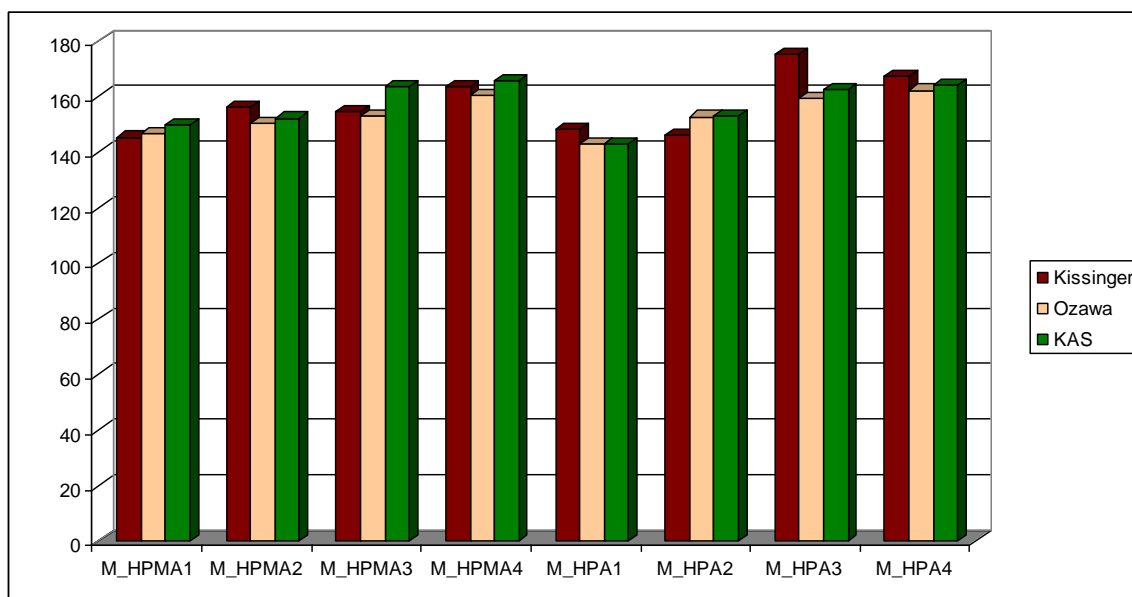


**Fig. II.50.** *Comparația valorilor energiilor de activare obținute prin cele trei metode izoconversionale pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA și HPMA*

La analiza comparativă a valorilor energiilor de activare calculate pentru glicopolimerii ce conțin oligomerul D-manozei, se poate constata o mai bună omogenitate a valorilor pentru prima etapă de descompunere termică, abaterile energiilor calculate printr-o metodă, în opoziție cu celelalte, sunt mult mai reduse decât în cazul precedent. Din figura II.50 se poate observa acest lucru, dar și faptul că energiile de activare pentru glicopolimerii HPMA sunt sensibil mai ridicate decât cele pentru derivații ce conțin HPA. Abateri ale valorilor energiilor de activare obținute prin metoda Kissinger, în opoziție cu celelalte două metode, se pot remarca pentru glicopolimerii M\_HPA3 și M\_HPA4. Valorile cele mai reduse ale energiilor de activare sunt obținute

pentru prima etapă de descompunere a M\_HPMA1, iar valoarea maximă, din acest set de date, corespunde M\_HPA4.

Pentru cea de-a doua etapă de descompunere, valorile obținute sunt ceva mai ridicate, dar foarte omogene, abaterile constatate sunt iarăși relativ scăzute. Singura excepție o poate constitui valoarea energiei de activare corespunzătoare descompunerii termice a glicopolimerului M\_HPA3, calculată prin metoda Kissinger, care este ceva mai însemnată decât celelalte două, și care constituie în același timp și valoarea maximă a energiei de activare a procesului de descompunere termică a glicopolimerilor ce conțin oligomerul D-manozei. Valorile minime corespund descompunerii glicopolimerului M\_HPMA1.



**Fig. II.51.** *Comparația valorilor energiilor de activare obținute prin cele trei metode izoconversionale pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA și HPMA*

În concluzie, se poate afirma că valorile energiilor de activare ale procesului de descompunere termică a tuturor noilor glicopolimeri sunt satisfăcătoare, graficele de mai sus reliefând mai ales corelarea și similitudinea acestora. Cu cât energiile de activare sunt mai reduse, cu atât procesul de descompunere termică poate avea loc mai ușor și este de așteptat, ca pentru a doua etapă de descompunere, energiile de activare să fie mai ridicate decât în prima etapă.

### II.3.4. Determinarea temperaturii de vitrifiere a glicopolimerilor oligomerilor cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxiopropil prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea oligomerilor derivați de la D-glucoză / D-manoză sunt polimeri amorf. Rezistența termică a polimerilor amorf-sticloși este determinată de temperatura de vitrifiere. Temperatura de vitrifiere este temperatura la care materialul polimeric trece de la starea de cauciuc la starea sticloasă. Temperatura de vitrifiere este un parametru foarte important pentru materialele reticulate, deoarece este o proprietate legată de gradul de reticulare și este un parametru important în inginerie. Totuși, la materialele reticulate apare o dificultate în ce privește identificarea temperaturii de vitrifiere, datorită efectului reticulării asupra relaxării în zona de tranziție [164].

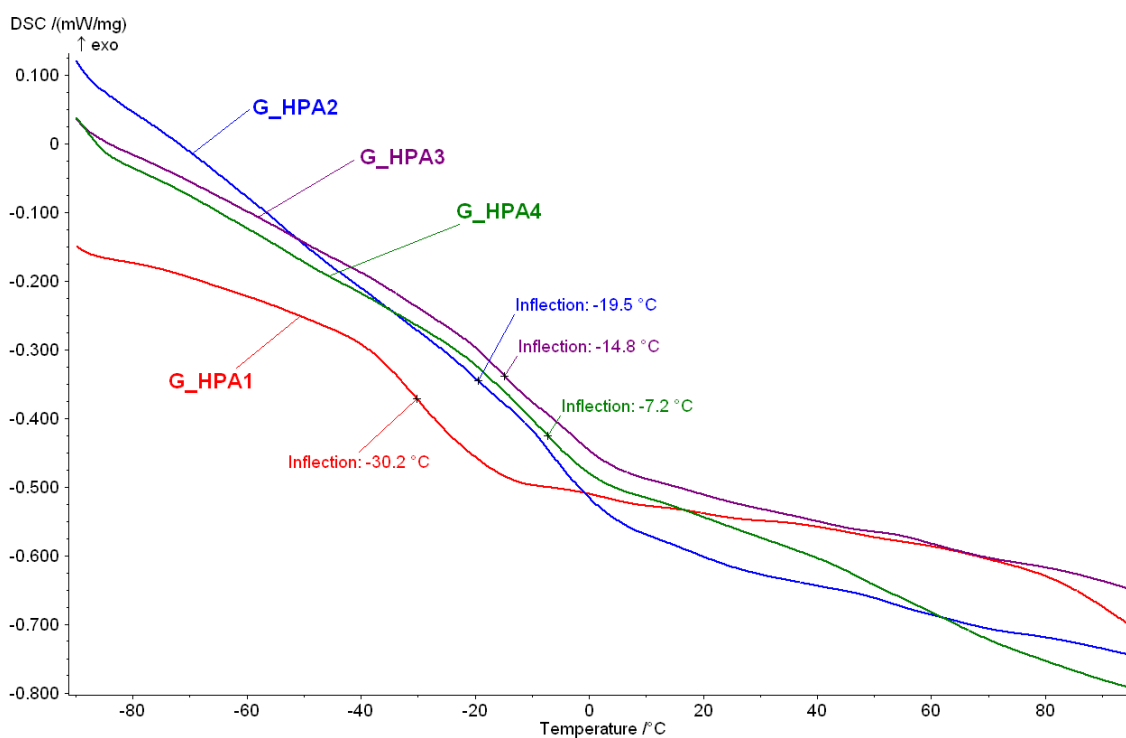


Fig. II.52. Diagramele DSC pentru glicopolimerii G\_HPAX

Pentru determinarea temperaturii de vitrifiere s-au înregistrat diagrame DSC ale glicopolimerilor în intervalul de temperatură  $-100 \div 100^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de 5 K/min. Probele glicopolimerilor au fost însă pregătite diferit: în timp ce derivații cu HPA

sunt cauciucosi, cei ai metacrilatilor sunt sticloși și prezintă o duritate ridicată. Așadar, dintr-o epruvetă cilindrică a acestor glicopolimeri, pentru derivații cu HPA s-a putut tăia cu ușurință un disc foarte subțire, care să fie plasat în creuzetul de aluminiu al aparatului DSC, în timp ce probele cu HPMA au fost mojarate foarte fin, în așa fel încât particulele minuscule ale glicopolimerului să poată avea o suprafață specifică foarte mare, și determinarea temperaturii de vitrifiere să fie făcută cu acuratețe. Curbele DSC care arată temperaturile de vitrifiere ca temperaturi la inflexiune sunt prezentate ca exemplu pentru glicopolimerii G\_HPAX (fig.II.52).

**Tabelul II.33.** *Temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor pe baza oligomerului D-glucozei și HPA și HPMA*

Proba	T vitrifiere (°C)	Proba	T vitrifiere (°C)
G_HPA1	- 30,2	G_HPMA1	41,5
G_HPA2	- 19,5	G_HPMA2	44,1
G_HPA3	- 14,8	G_HPMA3	45,1
G_HPA4	- 7,2	G_HPMA4	49,9

**Tabelul II.34.** *Temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor pe baza oligomerului D-manozei și HPA și HPMA*

Proba	T vitrifiere (°C)	proba	T vitrifiere (°C)
M_HPA1	- 18,1	M_HPMA1	62,2
M_HPA2	- 4,6	M_HPMA2	63,2
M_HPA3	- 1,7	M_HPMA3	64,2
M_HPA4	- 1,2	M_HPMA4	65,2

Natura diferită a glicopolimerilor aceluiași oligomer poate fi observată și din valorile temperaturilor de vitrifiere (tabelele II.33 și II.34). Astfel, toate valorile glicopolimerilor HPA sunt negative, în timp ce valorile temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii HPMA depășesc 40°C. Acest lucru poate fi explicat și de faptul că temperatura de vitrifiere a homopolimerului PHPMA este 76°C (349 K) și respectiv - 3°C (220 K) pentru PHPA [165]. Se poate observa că temperatura de vitrifiere crește odată cu ponderea de acrilat / metacrilat din compoziția glicopolimerului, cea mai scăzută

(negativă) valoare înregistrată corespunde glicopolimerului G\_HPA1, iar valoarea cea mai ridicată corespunde M\_HPMA4.

De asemenea, se poate observa că glicopolimerii derivați de la oligomerul D-manozei prezintă valori ale temperaturii de vitrifiere mai ridicate decât omologii lor ce conțin D-glucoză. Acest lucru poate fi explicat pe baza diferenței de masă molară dintre cei doi oligomeri, o masă mai mare corespunzând în fapt și unei structuri cu grad de plastifiere internă mai ridicat, și dacă facem referire la curba DSC comparativă a oligomerilor ne putem aminti și de tranziția oligomerului D-manozei, absentă de pe curba omologului său, care sugera și natura mai compactă (solidă) a acestuia.

*Importanța tehnică a temperaturilor de tranziție.* Polimerii destinați temperaturilor înalte, trebuie să posede temperaturi de vitrifiere ridicate pentru a putea fi folosiți ca rășini, plastice, filme, adezivi, etc., și temperaturi de vitrifiere scăzute pentru a putea fi folosiți ca elastomeri și sub formă fluidă [164]. În prima categorie s-ar încadra glicopolimerii cu HPMA, în timp ce, în cea de-a doua categorie s-ar înscrie cei copolimerizați cu HPA.

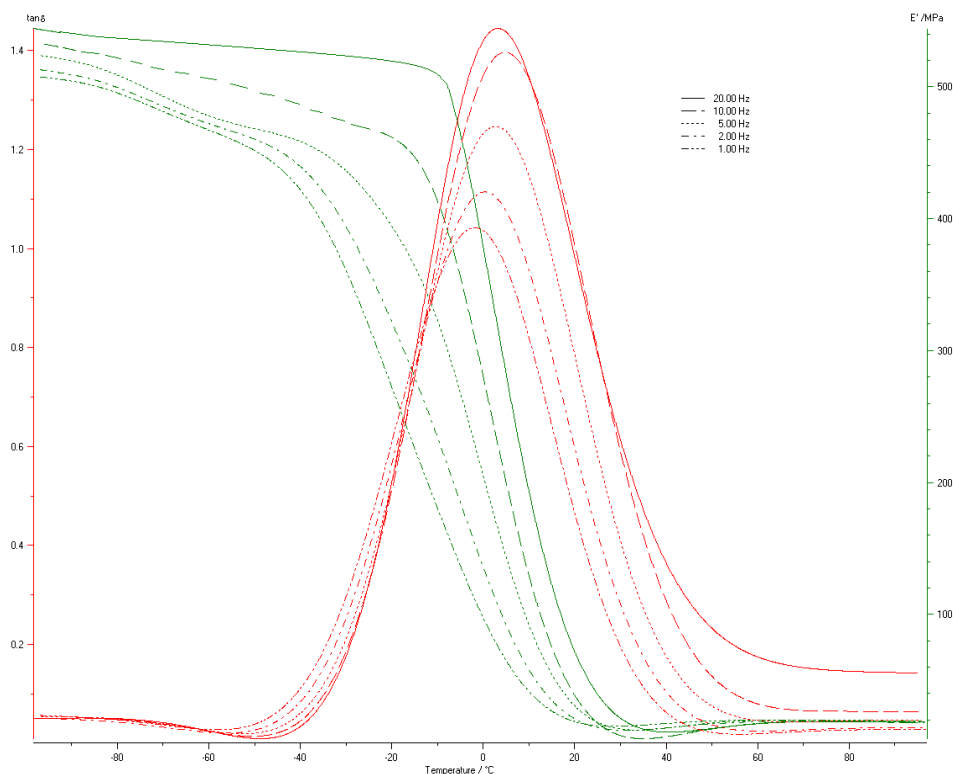
### **II.3.5. Caracterizarea glicopolimerilor pe baza oligomerilor zaharidici cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil prin analiza dinamic-mecanică (DMA)**

Tehnica DMA este utilizată pentru caracterizarea materialelor din punctul de vedere al proprietăților vâsco-elastice. În timpul analizei, epruvetei de material i se aplică cu frecvențe diferite o anumită forță oscilatorie, urmând ca, după încetarea aplicării forței să se măsoare deformarea rezultată. Din aceste date, se poate afla rigiditatea și modulul de elasticitate al probei. Prin măsurarea timpului de defazaj al deformării, în comparație cu forța aplicată, se determină capacitatea materialului de a amortiza forța la care a fost supus.

Materialele vâsco-elastice, ca polimerii, se găsesc în două stări distincte: stare sticloasă și stare cauciucosă; starea sticloasă se caracterizează prin valori ridicate ale modulului la temperaturi joase, în timp ce, în starea cauciucosă (cunoscută și sub denumirea de stare înalt elastică) modulul are valori mici la temperaturi înalte.

În timpul analizei DMA, prin modificarea temperaturii se poate observa trecerea materialului din starea sticloasă în starea cauciucosă și tranziția vitroasă sau relaxarea,  $\alpha$ .

Temperatura de vitrifiere, determinată de obicei cu ajutorul tehnicii DSC, poate fi determinată și prin analiza DMA. Tehnica DMA poate oferi informații despre dependența frecvenței de oscilație de tranziția suferită de material, inclusiv despre tranziția  $\beta$ , date pe care analiza DSC nu le poate oferi.



**Fig. II.53.** Variația modului de înmagazinare  $E'$  și a  $\tan \delta$  pentru glicopolimerul G\_HPA1

Pentru caracterizarea fizico-mecanică a glicopolimerilor obținuți au fost realizate analize DMA pe un interval larg de temperatură ( $-100 \div 100^\circ\text{C}$ ) și utilizând diferite frecvențe de solicitare (1, 2, 5, 10 și 20 Hz). Glicopolimerii au fost pregătiți ca epruvete cilindrice, cu diametrul de aproximativ 4,6 mm și lungime de aproximativ 5 mm.

În urma analizei DMA, pentru glicopolimeri s-au determinat modulul de înmagazinare ( $E'$ ), modulul de pierdere ( $E''$ ) și temperatura de vitrifiere, care reprezintă maximumul  $\tan \delta$ . În figura II.53 este prezentată diagrama DMA corespunzătoare glicopolimerului G\_HPA1; din figură se poate determina modulul de înmagazinare,  $E'$ , prin intersecția tangențelor în cele două puncte de inflexiune a curbei  $E' = f(t)$ , pentru fiecare frecvență de lucru considerată, iar temperatura de vitrifiere este considerată



temperatura la peak pentru curba  $\tan \delta = f(t)$  ( $t$  este temperatura exprimată în grade Celsius). Diagrame similare s-au obținut și pentru ceilalți glicopolimeri, iar datele extrase sunt prezentate în tabelele de mai jos (tabelele II.35 – II.38)

**Tabelul II.35.** Valorile modului de înmagazinare ( $E'$ ), modului de pierdere ( $E''$ ) și a temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii  $G\_HPA_x$

Proba	Frecvența [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	T vitrifiere [°C]
G_HPA1	1	411	143	- 31, 9
	2	418	183	- 28,8
	5	434	267	- 24, 4
	10	471	371	- 26, 6
	20	529	542	- 22, 7
G_HPA2	1	375	113	- 23,5
	2	398	135	- 18,4
	5	426	189	- 17,7
	10	449	227	- 18, 3
	20	486	296	- 15, 4
G_HPA3	1	348	105	- 16, 7
	2	359	129	- 14,9
	5	384	146	- 13,7
	10	421	197	- 12, 3
	20	440	234	- 11, 4
G_HPA4	1	311	94	- 9,8
	2	334	106	- 7,5
	5	367	124	- 8,5
	10	384	163	- 6,0
	20	409	189	- 5,8

În tabelul II.35 sunt prezentate valorile modului de înmagazinare, de pierdere și a temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea oligomerului D-glucozei cu HPA în diferite rapoarte masice. Se poate observa că valorile modulelor de înmagazinare / pierdere cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație și scad per total odată cu creșterea conținutului de HPA din compoziția glicopolimerilor. De asemenea, temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație dar și a conținutului de HPA din compoziția materialelor analizate. Valorile maxime ale modului de înmagazinarea, dar și de pierdere sunt înregistrate pentru glicopolimerul G\_HPA1 la cea mai ridicată frecvență de oscilație considerată, iar cea mai scăzută

temperatură de vitrifiere o prezintă același glicopolimer, dar la cea mai scăzută frecvență de oscilație considerată.

**Tabelul II.36.** Valorile modulului de înmagazinare ( $E'$ ), modulului de pierdere ( $E''$ ) și a temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii G\_HPMAx

Proba	Frecvența [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	T vitrifiere [°C]
G_HPMA1	1	659	640	39,4
	2	805	804	40,2
	5	1245	1206	41,8
	10	1349	1385	41,2
	20	1406	1596	42,0
G_HPMA2	1	623	632	40,5
	2	785	796	41,0
	5	1102	1096	43,4
	10	1286	1249	42,8
	20	1358	1562	44,5
G_HPMA3	1	604	625	42,7
	2	764	871	46,4
	5	998	1337	44,9
	10	1192	1746	53,2
	20	1305	2109	56,0
G_HPMA4	1	580	604	45,8
	2	687	745	48,2
	5	895	896	47,9
	10	1063	1162	51,3
	20	1195	1384	52,4

Datorită naturii sticloase a acestor glicopolimeri, se observă în tabelul II.36 valori ridicate ale temperaturilor de vitrifiere, comparativ cu cele ale glicopolimerilor G\_HPMAx. În general, valorile se încadrează în intervalul 40 – 53 °C, și cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație, precum și cu creșterea ponderii de HPMA din conținutul glicopolimerilor. Valorile modulului de înmagazinare / pierdere cresc și ele odată cu creșterea frecvenței, dar scad odată cu creșterea conținutului de HPMA din conținutul glicopolimerilor. Tendința aceasta prezintă însă o excepție, remarcată la G\_HPMA3, care are cea mai ridicată valoare a modulului de pierdere, la frecvența de 20 Hz, 2109 MPa. Comparativ cu valorile obținute pentru glicopolimerii oligomerului D-glucozei și HPA, modulul de înmagazinare și de pierdere prezintă valori semnificativ mai ridicate, astfel,

dacă pentru G\_HPA1, valoarea maximă a  $E'$  este 529 MPa, la frecvența de 20 Hz, G\_HPMA1 atinge 1406 MPa.

**Tabelul II.37.** Valorile modulului de înmagazinare ( $E'$ ), modulului de pierdere ( $E''$ ) și a temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii M\_HPAX

Proba	Frecvența [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	T vitrifiere [°C]
M_HPA1	1	358	131	- 19,2
	2	392	175	- 18,7
	5	445	221	- 17,9
	10	478	308	- 17,8
	20	577	428	- 17,0
M_HPA2	1	312	123	- 6,2
	2	358	156	- 5,3
	5	396	198	- 4,6
	10	449	253	- 4,4
	20	509	324	- 4,0
M_HPA3	1	295	109	- 2,9
	2	315	135	- 2,3
	5	352	164	- 1,7
	10	379	186	- 1,4
	20	421	263	- 1,2
M_HPA4	1	276	95	- 1,3
	2	304	123	- 1,2
	5	354	157	- 1,0
	10	384	179	- 1,1
	20	412	238	- 0,9

Analiza DMA a glicopolimerilor M\_HPAX arată că valorile temperaturilor de vitrifiere, comparativ cu cele obținute pentru omologii lor ce conțin oligomerul D-glucozei, sunt ceva mai ridicate, valoarea minimă fiind în acest caz – 19,2°C, față de – 31,9°C. La fel, temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea frecvenței de lucru, dar și odată cu creșterea ponderii de HPA din compoziția glicopolimerilor. Pentru glicopolimerul M\_HPA4, valoarea temperaturii de vitrifiere este cea mai ridicată, apropiată de 0°C. Valorile modulelor de înmagazinare / pierdere cresc și ele odată cu creșterea frecvenței de oscilație, dar scad odată cu creșterea conținutului de comonomer din structura glicopolimerilor. Astfel, cea mai ridicată valoare a modulelor se înregistrează pentru glicopolimerul M\_HPA1, la frecvența de 20 Hz, 577 și respectiv 428

MPa. Comparativ cu valorile modulelor obținute pentru omologii lor derivați de la glucoză, se poate afirma că valorile sunt, per ansamblu, sensibil mai scăzute.

**Tabelul II.38.** Valorile modulului de înmagazinare ( $E'$ ), modulului de pierdere ( $E''$ ) și a temperaturii de vitrifiere pentru glicopolimerii  $M_{HPMAx}$

Proba	Frecvența [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	T vitrifiere [°C]
M_HPMA1	1	548	453	59,6
	2	625	529	61,2
	5	786	684	62,1
	10	932	724	62,3
	20	1230	956	63,0
M_HPMA2	1	531	406	60,8
	2	607	486	61,4
	5	698	593	62,9
	10	862	687	63,4
	20	1105	845	63,8
M_HPMA3	1	498	372	61,4
	2	542	451	62,8
	5	604	587	63,9
	10	795	634	64,1
	20	1002	795	64,7
M_HPMA4	1	451	354	62,5
	2	531	432	63,4
	5	597	621	63,7
	10	845	643	65,0
	20	954	742	65,8

Tabelul II.38 prezintă valorile modulului de înmagazinare, de pierdere și a temperaturilor de vitrifiere pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA în toate proporțiile considerate. Temperaturile de vitrifiere au valori pozitive, situate între 59,6°C și 65,8°C; temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație pentru aceeași probă, iar în seria de glicopolimeri aceasta crește odată cu scăderea ponderii oligomerului pe bază de D-manoză din compoziție. Modulele de înmagazinare / pierdere prezintă valori mult mai ridicate decât pentru glicopolimerii aceluiși oligomer dar copolimerizați cu HPA; acest lucru se explică mai ales prin natura sticloasă a acestor materiale. În seria glicopolimerilor  $M_{HPMAx}$ , modulul de înmagazinare / pierdere crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație, dar scade odată cu scăderea ponderii de oligomer zaharidic din structura materialului. Astfel, valoarea

maximă a modulului de înmagazinare în această serie este 1230 MPa, la 20 Hz, pentru glicopolimerul M\_HPMA1, iar modulul de pierdere maxim este 956 MPa, tot la 20 Hz, pentru același glicopolimer.

#### *Concluzii la analiza glicopolimerilor prin tehnica DMA*

Rezultatele analizelor DMA arată bune caracteristici vâsco-elastice ale materialelor obținute. Modulele de înmagazinare și de pierdere se încadrează în valori de la 276 la 1406 MPa și respectiv între 94 și 1596 MPa; în general, modulele cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație a forței deformatoare și scad odată cu scăderea ponderii de oligomer zaharidic din structura materialelor. Valorile modulelor pentru derivații D-glucozei sunt relativ mai ridicate decât valorile obținute pentru derivații D-manozei.

**Tabelul II.39.** *Temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor pe baza oligomerului D-glucozei și HPA și HPMA obținute din analiza DMA*

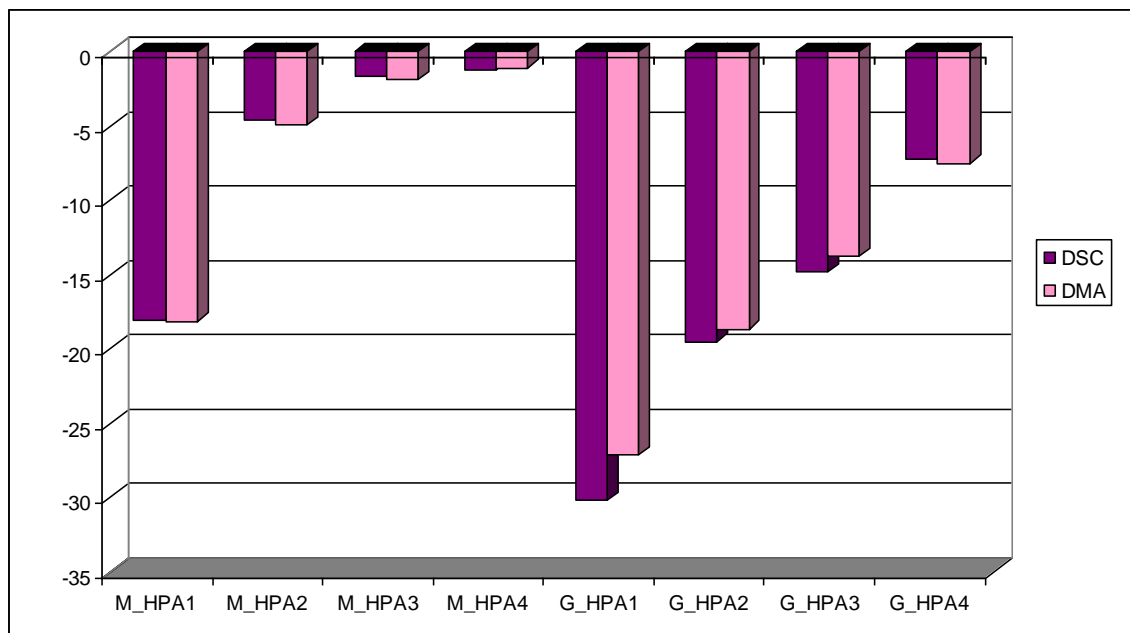
Proba	T vitrifiere (°C)	Proba	T vitrifiere (°C)
G_HPA1	- 27,08	G_HPMA1	40,92
G_HPA2	- 18,66	G_HPMA2	42,44
G_HPA3	- 13,8	G_HPMA3	48,64
G_HPA4	- 7,52	G_HPMA4	49,12

**Tabelul II.40.** *Temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor pe baza oligomerului D-manozei și HPA și HPMA obținute din analiza DMA*

Proba	T vitrifiere (°C)	Proba	T vitrifiere (°C)
M_HPA1	- 18,12	M_HPMA1	61,64
M_HPA2	- 4,9	M_HPMA2	62,46
M_HPA3	- 1,9	M_HPMA3	63,38
M_HPA4	- 1,1	M_HPMA4	64,08

În ce privește temperaturile de vitrifiere, acestea pot fi apreciate ca medie a celor 5 valori obținute pentru cele cinci frecvențe ale solicitării la care au fost supuse aceste materiale (tabelele II.39 și II.40). Pentru a ușura comparația cu valorile obținute prin calorimetrie diferențială de baleiaj, temperaturile medii astfel obținute vor fi reprezentate grafic într-o diagramă, în comparație cu datele obținute la punctul II.3.4. Desigur, datorită

naturii diferite a glicopolimerilor, derivații ce conțin HPA prezintă valori negative ale temperaturilor de vitrifiere, în timp ce, materialele cu HPMA au valori pozitive. Așadar, comparația se va face între glicopolimerii ce conțin HPA, atât derivați de la D-glucoză, cât și de la D-manoză și, respectiv, omologii lor ce conțin HPMA.

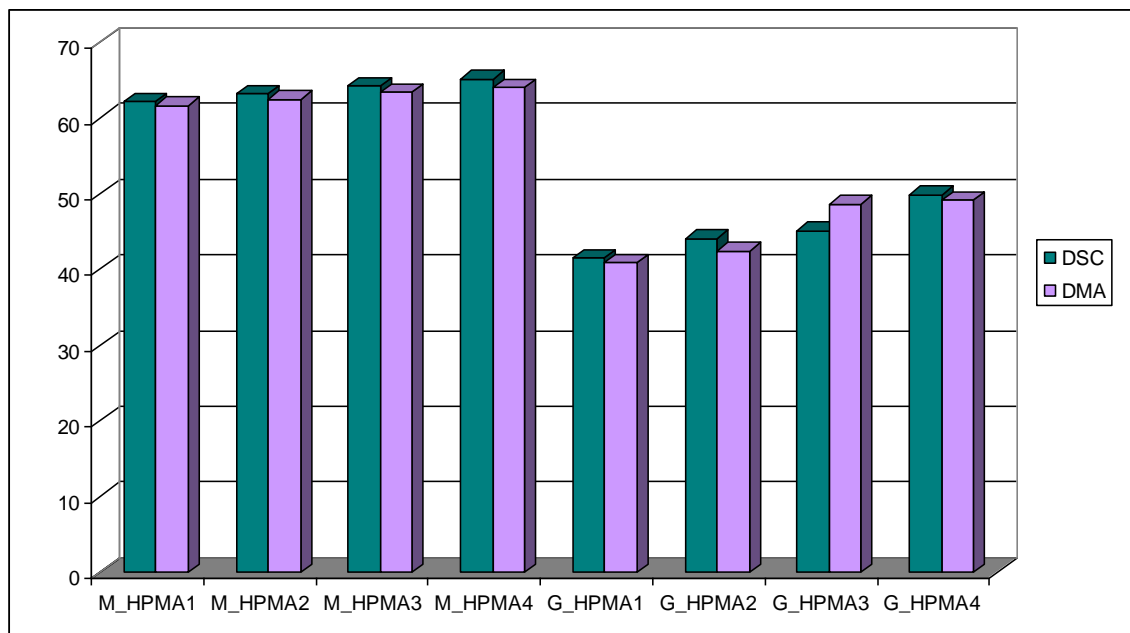


**Fig. II.54.** Comparația valorilor temperaturilor de vitrifiere obținute prin tehnica DSC și respectiv DMA pentru copolimerii ce conțin HPA

Figura II.54 prezintă comparativ valorile temperaturilor de vitrifiere ale derivaților oligomerilor zaharidici și HPA, obținute atât prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC), cât și prin analiza dinamic-mecanică (DMA). Valorile obținute prin aceste tehnici diferite sunt apropiate, singura abatere vizibilă fiind pentru G\_HPA1, a cărei temperatură de vitrifiere determinată prin DSC este  $-30,8^{\circ}\text{C}$ , în timp ce prin DMA valoarea este  $-27,08^{\circ}\text{C}$ . Din grafic se poate observa că toate valorile sunt negative, temperaturi de vitrifiere mai ridicate obținându-se pentru derivații D-manozei. Cea mai negativă valoare corespunde G\_HPA1, în timp ce temperatura cea mai ridicată este obținută pentru glicopolimerul M\_HPA4. Temperatura de vitrifiere crește odată cu scăderea conținutului de oligomer zaharidic din compoziția materialelor.

Comparând temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor ce conțin HPMA, se poate observa că derivații oligomerului pe bază de D-manoză prezintă valori mai ridicate.

Aplicând ambele metode, se obțin valori relativ egale, abaterile fiind foarte mici în toate cazurile considerate. Tendința de creștere a temperaturii de vitrifiere odată cu creșterea ponderii de HPMA se menține și pentru acești glicopolimeri, valoarea maximă determinată este cea a glicopolimerului M\_HPMA4.



**Fig. II.55.** Comparația valorilor temperaturilor de vitrifiere obținute prin tehnica DSC și respectiv DMA pentru copolimerii ce conțin HPMA

Datorită rezultatelor bune obținute prin DMA, s-a încercat obținerea de copolimeri ai stirenului cu oligomerii zaharidici. Ideea a pornit de la poliesterii nesaturați care sunt materiale omogene, fluide sau solide, ce conțin un poliester liniar (cca. 70%) cu duble legături C=C și un monomer (cca. 30%); ei sunt produse intermediare, care abia după un proces de copolimerizare sunt transformate în produsul final, insolubil și infuzibil [167]. În cazul de față, poliesterul nesaturat este reprezentat de oligomerii zaharidici, iar stirenul este folosit drept monomer. Singurul impediment în a obține acest deziderat este faptul că oligomerii sunt aproape insolubili în stiren (vezi capitolul II.2.2.6). Atunci, s-a recurs la solubilizarea oligomerilor în HPA și respectiv HPMA, după care să se adauge stiren. Astfel s-au obținut amestecuri omogene, mai ales pentru derivații HPA. Inițiatorul de polimerizare a fost tot peroxidul de benzoil, iar polimerizarea a fost realizată în masă, ca pentru celelalte epruvete deja obținute. După

polimerizarea radicalică în masă, s-a constatat însă că polimerii ce conțin HPMA nu s-au polimerizat uniform, stratul superior fiind constituit din polistiren, iar partea inferioară dintr-un amestec omogen oligomer / HPMA. Copolimerii sintetizați cu succes sunt prezentați în tabelul II.41.

**Tabelul II.41.** Copolimerii oligomerilor zaharidici cu HPA și stiren

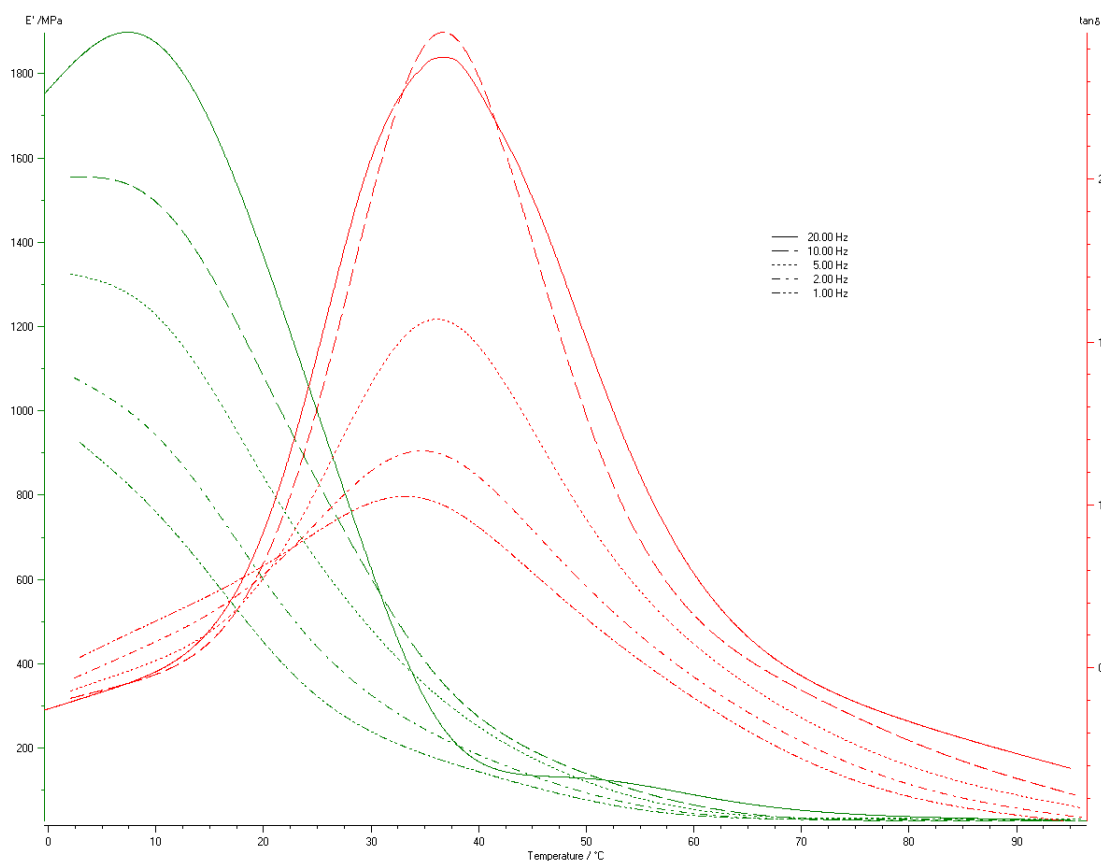
Raport masic Oligomer : HPA : stiren	denumire
1:1:1	G_HPA_S1
1:1:2	G_HPA_S2
1:1:1	M_HPA_S1
1:1:2	M_HPA_S2

Curbele DMA a acestor copolimeri sunt similare cu cele ale glicopolimerilor ce nu conțin stiren. Figura II.56 prezintă curbele corespunzătoare modulului de înmagazinare și temperaturii de vitrifiere pentru copolimerul M\_HPA\_S1. Diagrame similare s-au obținut și pentru ceilalți copolimeri ai stirenului ce conțin poliesteri nesaturați pe bază de zaharide.

În tabelul II.42 se prezintă valorile modulului de înmagazinare, de pierdere și temperatura de vitrifiere, asimilată cu valoarea maximă a  $\tan \delta$ , pentru copolimerii oligomerilor zaharidici ce conțin HPA și stiren. Modulul de pierdere / înmagazinare crește odată cu creșterea frecvenței de aplicare a forței de compresiune și scade odată cu creșterea procentului de stiren din probă. De asemenea, valorile modulelor scad, în general, de la derivații ce conțin D-glucoză la cei care conțin D-manoză; cea mai ridicată valoare a modulului de înmagazinare este însă înregistrată pentru copolimerul M\_HPA\_S1, la frecvența de 20 Hz. Temperaturile de vitrifiere (tabelul II.43) cresc și ele cu creșterea frecvenței și cu creșterea ponderii de stiren din compoziția materialului. Toate valorile temperaturilor de vitrifiere sunt pozitive, datorită prezenței stirenului care are o temperatură de vitrifiere de aproximativ 100°C; valorile pentru derivații care conțin oligomer pe bază de D-glucoză sunt semnificativ mai reduse decât ale omologilor care



conțin oligomer pe bază de D-manoză. Valoarea maximă din această serie corespunde M\_HPA\_S2, iar valoarea minimă G\_HPA\_S1 [168-170].



**Fig. II.56.** Variația modului de înmagazinare  $E'$  și a  $\tan \delta$  pentru glicopolimerul M\_HPA\_S1

Comparând valorile modulelor de înmagazinare / pierdere ale copolimerilor ce conțin și stiren față de cei fără, se poate remarca că, odată cu creșterea gradului de reticulare prin adausul de stiren crește și valoarea modului de înmagazinare / pierdere. Astfel, dacă la frecvența de 20 Hz, glicopolimerul G\_HPA1 avea  $E'$  529 MPa, la un procent de 33,33% de stiren în masa copolimerului valoarea modului crește la 1369; la celălalt copolimer ce conține 50% stiren valoarea scade puțin față de omologul său care prezintă o valoare ceva mai ridicată. Tendința în cazul temperaturii de vitrifiere este clară; aceasta crește drastic, de la aproximativ - 27°C la 14,12°C, fapt explicabil datorită creșterii gradului de reticulare, dar și temperaturii pozitive de vitrifiere a poli(stirenilui).

La derivații similari ai oligomerului D-manozei tendința este similară, creșterea modulelor este vizibilă, iar temperatura de vitrifiere cunoaște și ea o apreciere considerabilă. Temperatura de vitrifiere maximă este înregistrată la copolimerul ce conține 50% stiren, aproximativ 39°C, iar modulul de înmagazinare cel mai ridicat îl are copolimerul ce conține 33,33%, 1910 MPa, la o frecvență de 20 Hz.

**Tabelul II.42.** Valorile modulului de înmagazinare ( $E'$ ), modulului de pierdere ( $E''$ ) și a temperaturii de vitrifiere pentru copolimerii cu stiren

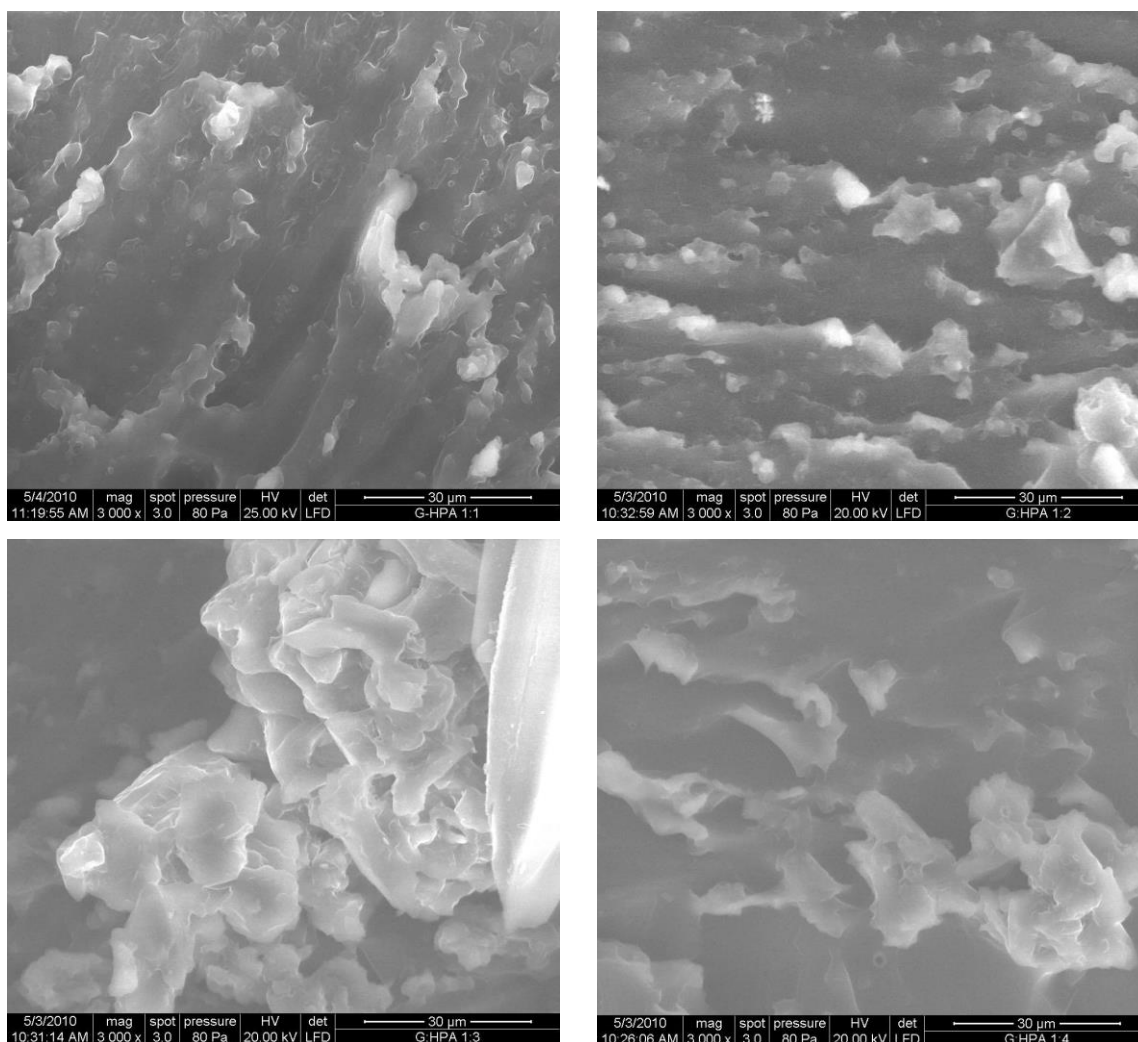
Proba	Frecvența [Hz]	$E'$ [MPa]	$E''$ [MPa]	T vitrifiere [°C]
G_HPA_S1	1	984	254	10,5
	2	1145	287	12,4
	5	1158	348	13,9
	10	1247	486	15,7
	20	1369	558	18,1
G_HPA_S2	1	930	224	13,3
	2	1004	233	15,9
	5	1103	258	18,7
	10	1193	292	21,5
	20	1296	343	21,9
M_HPA_S1	1	768	264	33,1
	2	945	293	34,7
	5	1257	351	36
	10	1524	487	36,7
	20	1910	512	34,4
M_HPA_S2	1	724	201	36,1
	2	841	283	38,4
	5	903	325	38,9
	10	1125	447	39,0
	20	1248	492	42,5

**Tabelul II.43.** Temperaturile medii de vitrifiere ale copolimerilor cu HPA și stiren obținute prin tehnica DMA

Proba	T vitrifiere [°C]
G_HPA_S1	14,12
G_HPA_S2	18,26
M_HPA_S1	34,98
M_HPA_S2	38,98

### II.3.6. Caracterizarea copolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei, respectiv D-manozei cu HPA / HPMA prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

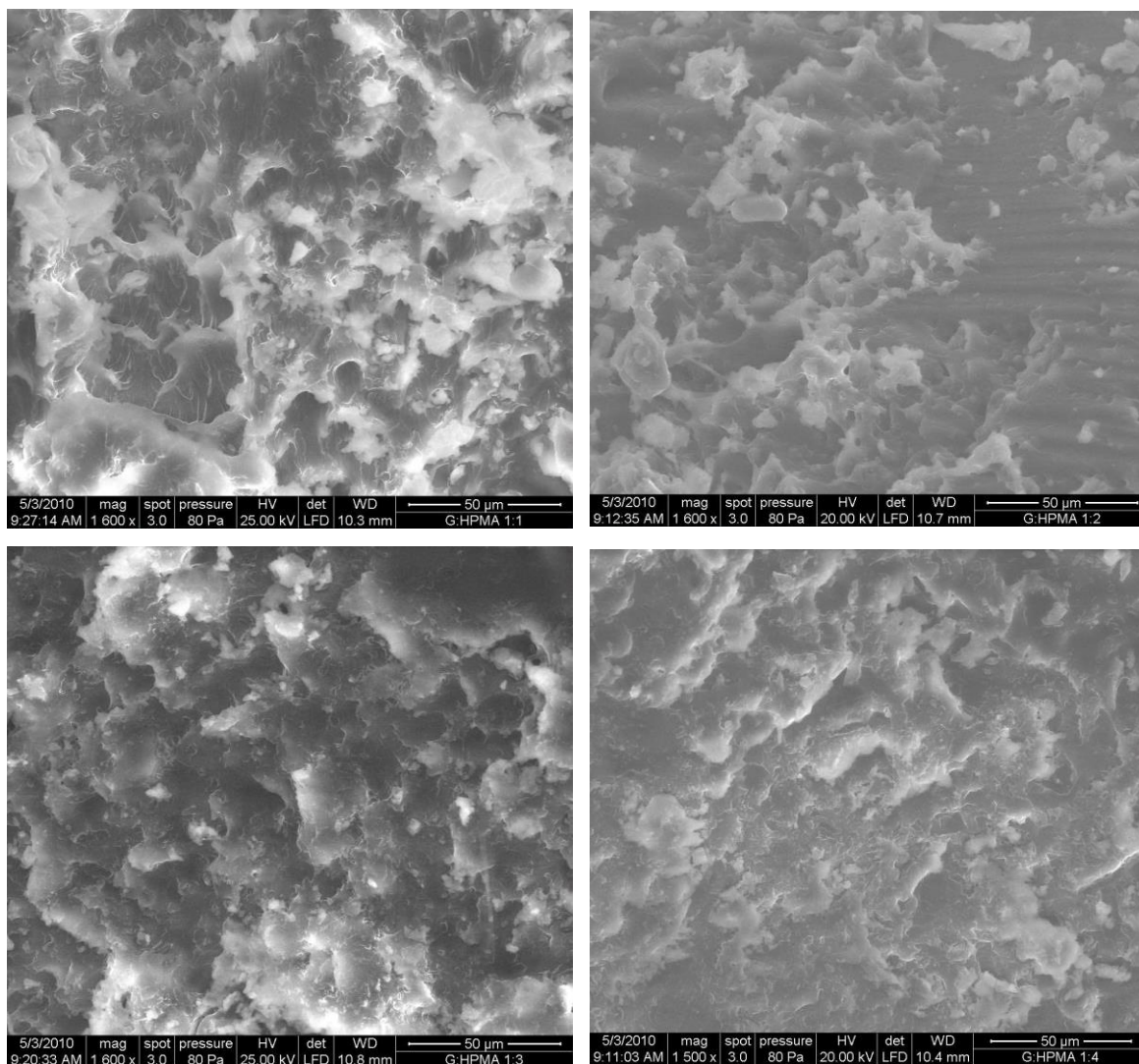
Tehnica SEM (microscopia electronică de baleiaj) oferă informații legate de analiza calitativă a structurii suprafeței și morfologia și omogenitatea polimerilor în profunzime [171-180].



**Fig. II.57.** Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA

Glicopolimerii ce conțin HPA prezintă o suprafață relativ netedă, cu mici protuberanțe de dimensiuni reduse (câțiva μm). Din figura II.57 se poate observa că odată cu creșterea conținutului în HPA, cresc dimensiunile protuberanțelor de pe suprafața polimerului; de asemenea acestea devin mai rotunde și cu un grad de ordonare din ce în

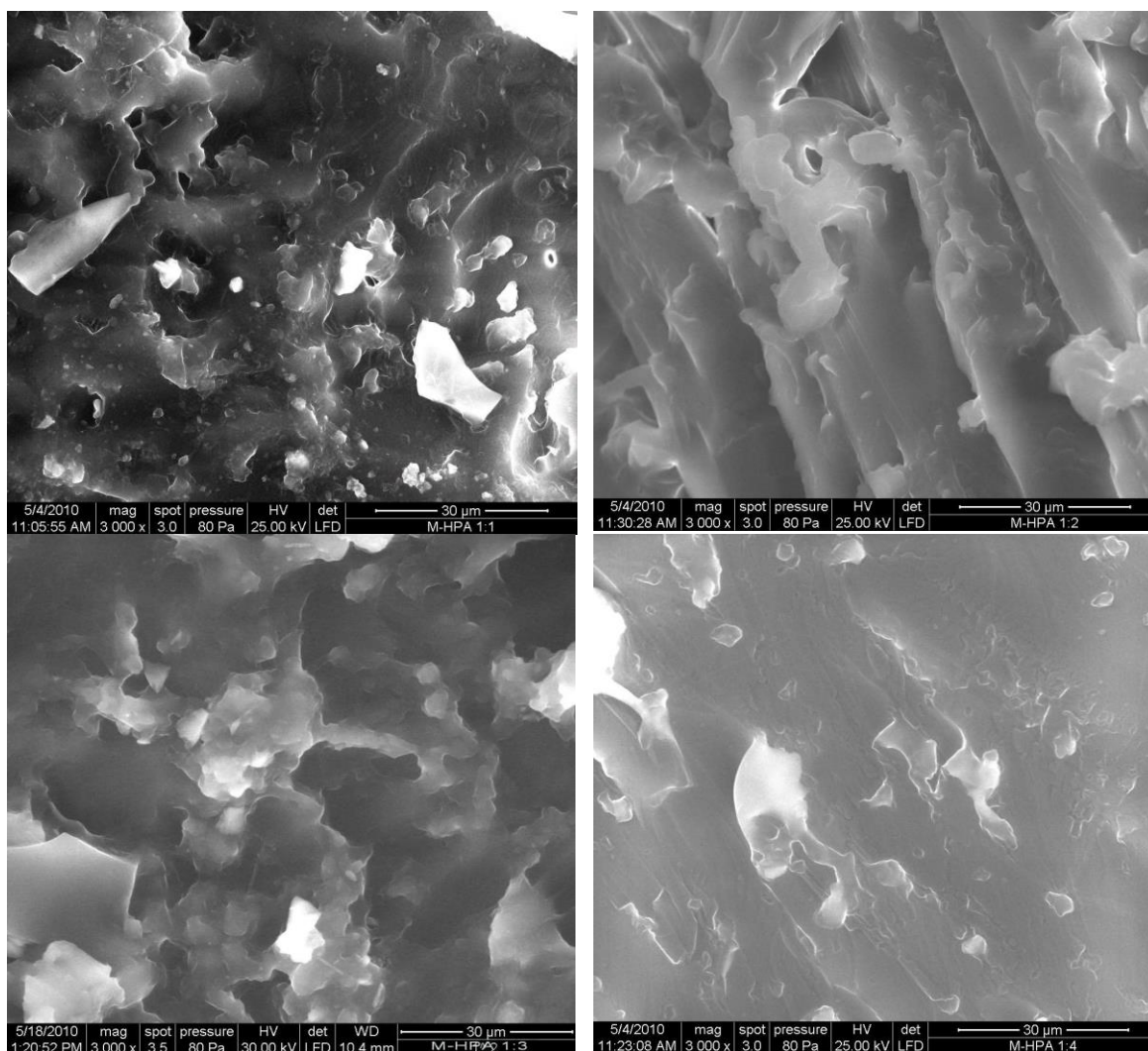
ce mai pronunțat, ceea ce corespunde și rigidizării vizibile a materialelor. O suprafață mai netedă corespunde unei plastifieri interne înalte [179], în timp ce, odată cu creșterea dimensiunilor protuberanțelor gradul de plastifiere scade, crescând rigiditatea moleculei, respectiv gradul de reticulare.



**Fig. II.58** Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPMA

În cazul glicopolimerilor cu HPMA situația este inversă; suprafața glicopolimerilor acestora sticloși devine din ce în ce mai netedă cu cât conținutul de HPMA crește. Astfel din figura II.58 se remarcă scăderea dimensiunilor protuberanțelor de pe suprafața glicopolimerilor odată cu scăderea conținutului de oligomer. În cazul

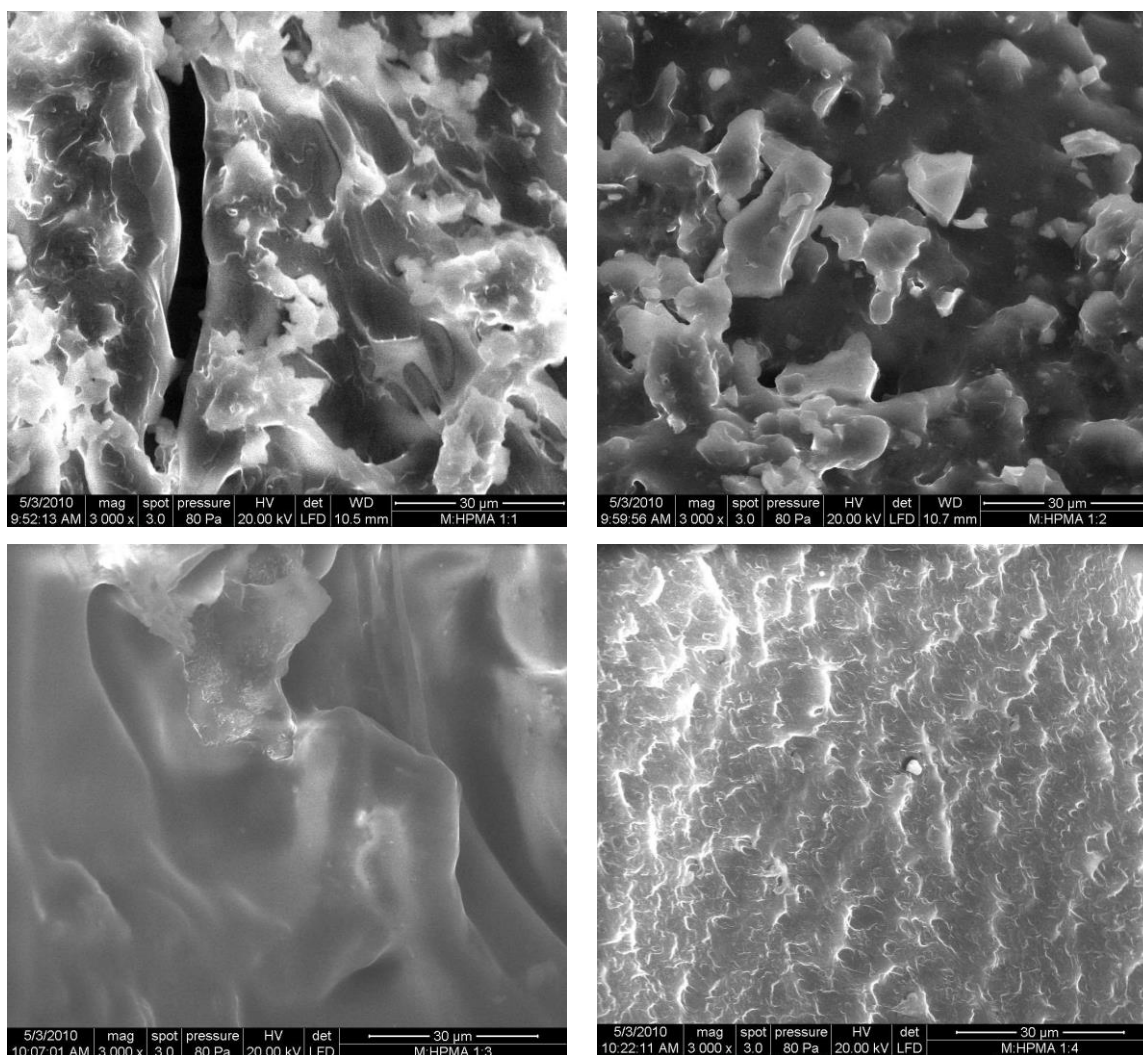
metacriilaților, suprafața polimerilor este sticloasă, foarte netedă, fapt ce explică imaginile obținute prin analiza SEM a glicopolimerilor derivați [182].



**Fig. II.59.** Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA

Figura II.59 prezintă imaginile SEM ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea oligomerului D-manozei cu HPA. Natura acestor epruvete este cauciucosă. Din imaginile SEM la magnificație de 3000 x se pot observa pe suprafață protuberanțe circulare, de formă neregulată. Dacă la glicopolimerul cu cel mai ridicat conținut de oligomer dimensiunile protuberanțelor ating circa 15 μm în diametru, odată cu creșterea ponderii de monomer acrilic la 1:2 suprafața devine efectiv striată, cu

protuberanțe ce ating 30  $\mu\text{m}$ . Tendința de creștere a protuberanțelor se menține în continuare, glicopolimerul M\_HPA3 având o suprafață vizibil neregulată [183-196].



**Fig. II.60.** Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea oligomerului D-manozei cu HPMA prezintă o natură sticloasă, iar în cadrul acestora, gradul de ordonare a structurii interne crește odată cu scăderea conținutului de oligomer din structură. Astfel, din figura II.60 se poate observa că glicopolimerul M\_HPMA1 prezintă o suprafață neregulată, cu multe protuberanțe de dimensiuni diferite care ating și 30  $\mu\text{m}$ ; odată cu creșterea conținutului de HPMA, gradul de ordonare internă a structurii crește, dimensiunea protuberanțelor scade, iar epruveta devine din ce în ce mai netedă.

*Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor prin analiza SEM*

Imaginile obținute prin tehnica SEM de analiză oferă informații relevante legate de morfologia suprafețelor glicopolimerilor. În general, polimerii prezintă o suprafață netedă, care prezintă protuberanțe rotunde, neregulate, de dimensiuni diferite. Se remarcă un comportament diferit ale glicopolimerilor pe bază de HPA, față de cei cu HPMA; astfel, la cei pe bază de HPA dimensiunile protuberanțelor de pe suprafața polimerului cresc odată cu creșterea conținutului de HPA, în timp ce la derivații cu HPMA situația este inversă. Acest lucru vine în completarea și explicarea caracterului total diferit a acestor materiale, cauciucoase, respectiv sticloase.

Comparând imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și respectiv ai oligomerului D-manozei, se observă că protuberanțele de dimensiunile cele mai ridicate se întâlnesc în cazul acestora din urmă, fapt explicabil datorită dimensiunii mai mari a moleculei oligomerului derivat de la D-manoză.

**II.3.7. Biodegradabilitatea glicopolimerilor obținuți pe baza oligomerilor D-glucozei și D-manozei cu HPA și respectiv HPMA, *in vitro*, în prezența microorganismelor**

Obținerea glicopolimerilor derivați de la zaharide a plecat de la ideea materialelor cu caracteristici de biodegradabilitate îmbunătățite față de materialele plastice clasice. Includerea ciclului zaharidic în cadrul lanțului polimeric ar fi de așteptat să confere structurii o susceptibilitate ridicată spre atacul microorganismelor care se hrănesc cu amidon sau alți derivați ai carbohidraților.

Pentru studiul biodegradabilității s-au ales diferite microorganisme, larg răspândite în natură, o bacterie, *Zymomonas mobilis*, un fung, *Trichoderma reesei* și o bacterie heterotrofă, *Proteus mirabilis*.

În vederea studierii biodegradabilității, glicopolimerii au fost introduși în mediul de cultură lichid. S-a ales mediul lichid datorită avantajului creșterii suprafeței de contact în comparație cu mediul solid. Pentru studiile de biodegradabilitate s-a lucrat cu acei glicopolimeri derivați de la oligomerul D-glucozei și oligomerul D-manozei ce conțin cel mai ridicat conținut în aceștia. Este de așteptat ca datorită conținutului în oligomeri zaharidici, microorganismele să fie capabile să folosească glicopolimerii ca sursă de carbon în dezvoltarea lor.

Glicopolimerii au fost cântăriți în prealabil, apoi sterilizați și introduși în mediul de cultură. Biodegradabilitatea pentru aceeași probă de glicopolimer a fost studiată în prezența *Z.mobilis*, *T.reesei* și a celor două microorganisme împreună, precum și a *P.mirabilis*. Glicopolimerii imersați în mediile de cultură au fost incubați timp de 14 zile, după care glicopolimerii au fost îndepărtați, introduși în etanol 96% pentru a dezinfecța probele și uscați timp de 24 de ore la etuvă, până la masă constantă.

Tabelul II.44 prezintă pierderea de masă pe care glicopolimerii G\_HPA1 și G\_HPMA1 au suferit-o după 14 zile în care au fost imersați în mediile de cultură. Din acest tabel se poate observa că în doar 14 zile pierderea de masă este semnificativă, ajunge aproape la 48%. *T.reesei* înregistrează un mai mare succes în a degrada structura glicopolimerilor decât *Z.mobilis* și *P.mirabilis*; G\_HPA1 este cel mai bine descompus în prezența *T.reesei*, 44,02%, în timp ce G\_HPMA1 în prezența aceluiași microorganism pierde aproape 48%. Era de așteptat ca în prezența acțiunilor concertate a celor două microorganisme degradarea să fie cea mai semnificativă, însă în acest caz rezultatele obținute sunt similare cu cele obținute în prezența *P.mirabilis*, iar *T.reesei* reușește totuși să descompună în măsură mai mare de una singură acești glicopolimeri [197].

**Tabelul II.44.** Pierderea de masă suferită de glicopolimerii pe baza oligomerului D-glucozei după 14 zile de incubație

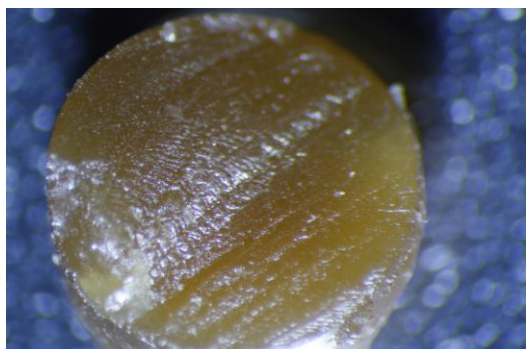
Nr.crt.	Proba	Masa inițială [g]	Masa finală [g]	Pierdere de masă [%]
1.	G_HPA1_Z	0,0223	0,0134	40
2.	G_HPA1_T	0,0184	0,0103	44,02
3.	G_HPA1_Z_T	0,0246	0,0150	39,02
4.	G_HPA1_P	0,034	0,0203	40,29
5.	G_HPMA1_Z	0,0192	0,0160	16,67
6.	G_HPMA1_T	0,0148	0,0077	47,9
7.	G_HPMA1_Z_T	0,00207	0,0110	46,85
8.	G_HPMA1_P	0,0227	0,0121	46,69

Unde: Z - *Z.mobilis*, T - *T.reesei*, P – *P.mirabilis*

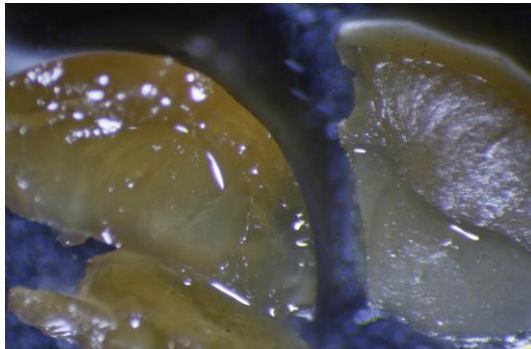
Ilustrative pentru studiul biodegradabilității glicopolimerilor sunt imaginile prelevate cu ajutorul microscopului optic (fig. II.61 și II.62). Din figura II.61 se poate observa prezența microorganismelor pe suprafața glicopolimerilor; *Z.mobilis* în acest caz a



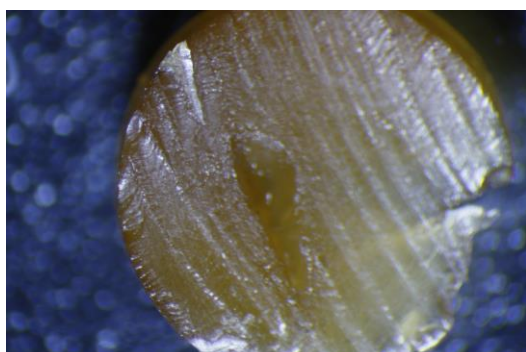
fost foarte greu de îndepărtat de pe suprafață, fapt ce explică și degradarea avansată a acestui material în mediul de cultură al acestei bacterii.



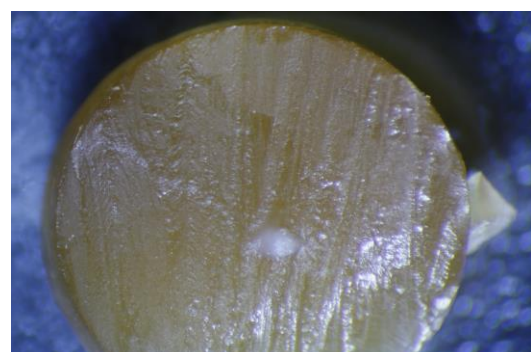
a) G\_HPA1



b) G\_HPA1\_Z



c) G\_HPA1\_T



d) G\_HPA1\_Z\_T



e) G\_HPA1\_P

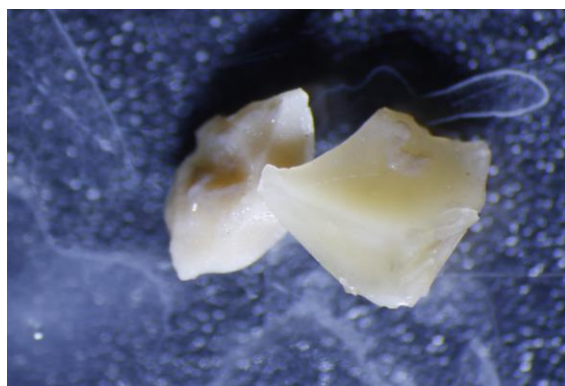
**Figura II.61.** *G\_HPA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei* și *P.mirabilis*, 15x

Cu toate că, *P.mirabilis* nu se observă la microscop pe suprafața glicopolimerilor (fig. 61,e), degradarea lor în mediul de cultură ce conține acest heterotrof este

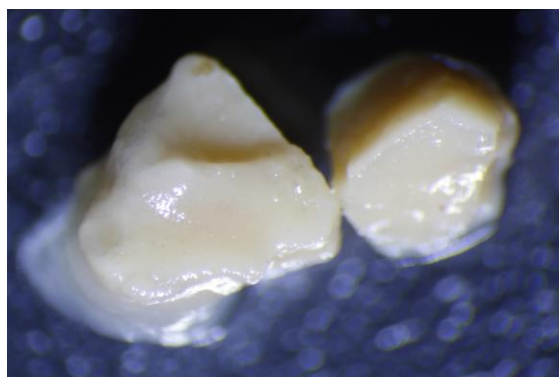
semnificativă. Similar, nu sunt vizibile nici tulpini de *T.reesei* pe suprafața materialelor, dar în prezența acestui fung, glicopolimerii cu HPA cunosc cea mai semnificativă pierdere de masă. Glicopolimerii derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA devin friabili după menținerea în mediul de cultură și își pierd elasticitatea.



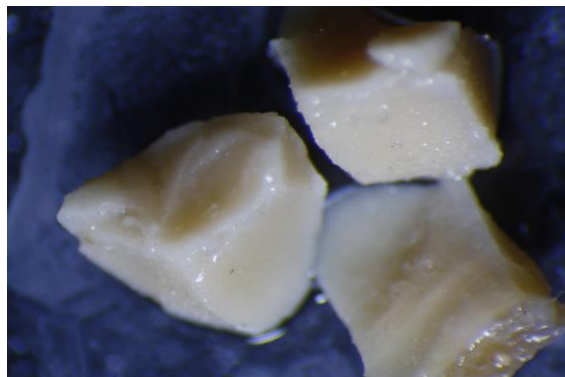
a) G\_HPMA1



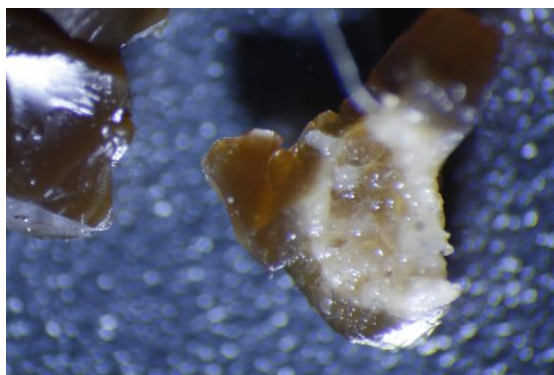
b) G\_HPMA1\_Z



c) G\_HPMA1\_T



d) G\_HPMA1\_Z\_T



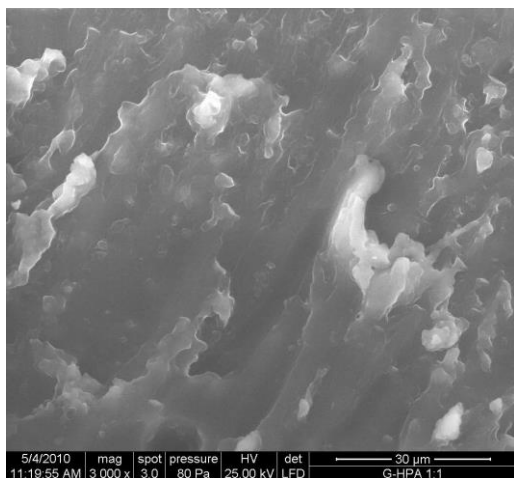
e) G\_HPMA1\_P

**Figura II.62.** *G\_HPMA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei* și *P.mirabilis*, 15x

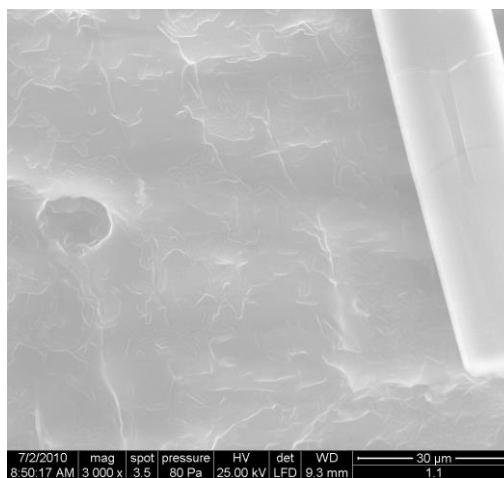
Poate cea mai evidentă transformare este vizibilă la glicopolimerul G\_HPMA1, care, în mediul de cultură își pierde transparența, devine albicios, opac și foarte friabil. Figura II.62 prezintă felul în care s-a transformat acest material, dar și faptul că microorganismele sunt prezente pe suprafață și nu pot fi ușor îndepărtate; materialele deven atât de friabile încât la încercarea îndepărtării culturii bacteriene / fungice se rup ușor. *T.reesei* este foarte vizibil pe suprafața glicopolimerilor, aspectul albicios al glicopolimerilor fiind conferit de prezența fungilor. Cultura de *P.mirabilis* este de asemenea vizibilă pe suprafața glicopolimerilor, însă, spre deosebire de omologii lor, acești glicopolimeri, după degradare, nu suferă opacizare, însă culoarea lor se închide drastic.

Pentru a vedea mai bine modificările pe care microorganismele le-au adus morfologiei glicopolimerilor, s-a recurs la analiza SEM/EDX. Astfel, imagistica SEM prezintă foarte bine modificările morfologice pe care le-au suferit materialele în prezența microorganismelor.

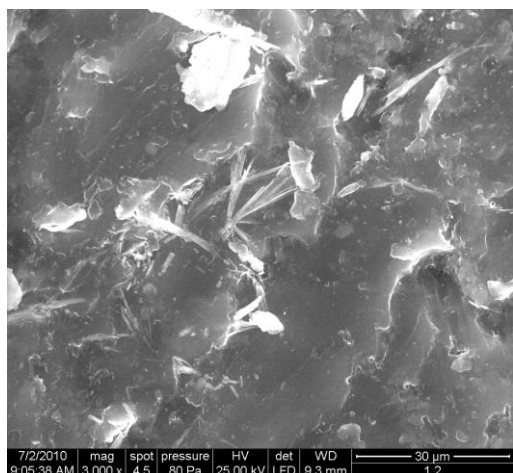
Pe suprafața glicopolimerului G\_HPMA1, în prezența *Z.mobilis*, se poate observa la o magnificație de 3000 x un crater rezultat prin excavația în masa materialului de către microorganism. Glicopolimerul care a fost introdus în mediul de cultură cu *T.reesei* prezintă fragmente ale celulei fungice fosilizate, aflate cel mai probabil în profunzimea materialului (vezi segmentele aciculare specifice fungului). În interiorul glicopolimerului G\_HPMA1 supus acțiunii concertate a fungului și bacteriei, la o magnificație de 6000 x se pot observa bastonașele fungice, ramase după sterilizare în cadrul structurii interne a materialului. Crăpăturile manifestate pe suprafața unor materiale au apărut datorită procesului de gonflare din mediul de cultură apos și apoi deshidratării severe ce a avut loc în timpul sterilizării. Analiza EDX a fost efectuată pentru a vedea dacă au apărut unele schimbări în ce privește distribuția calitativă a elementelor ce alcătuiesc glicopolimerii. Este de așteptat ca după cultivarea în mediul bacterian / fungic, glicopolimerii să sufere modificări, prin diminuarea ponderii de C și O și poate apariția unor alte elemente din sistemul excretor al microorganismelor.



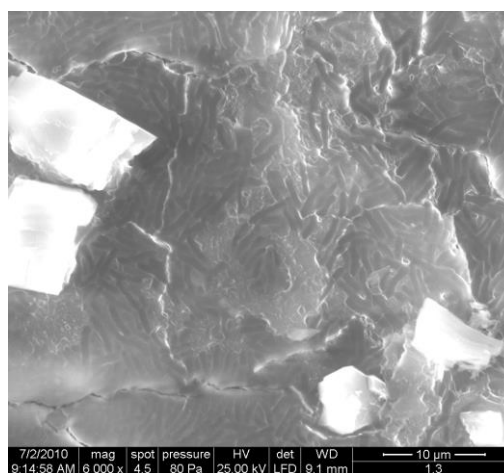
a) G\_HPA1



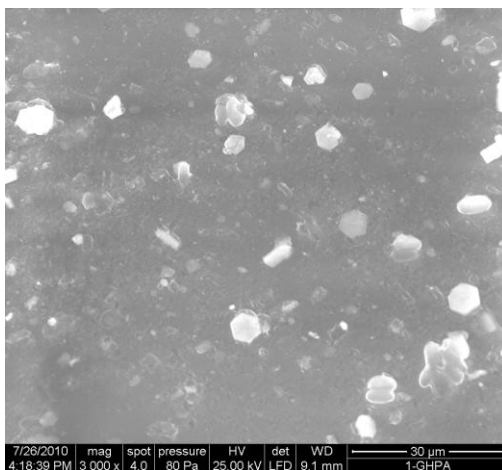
b) G\_HPA1\_Z



c) G\_HPA1\_T

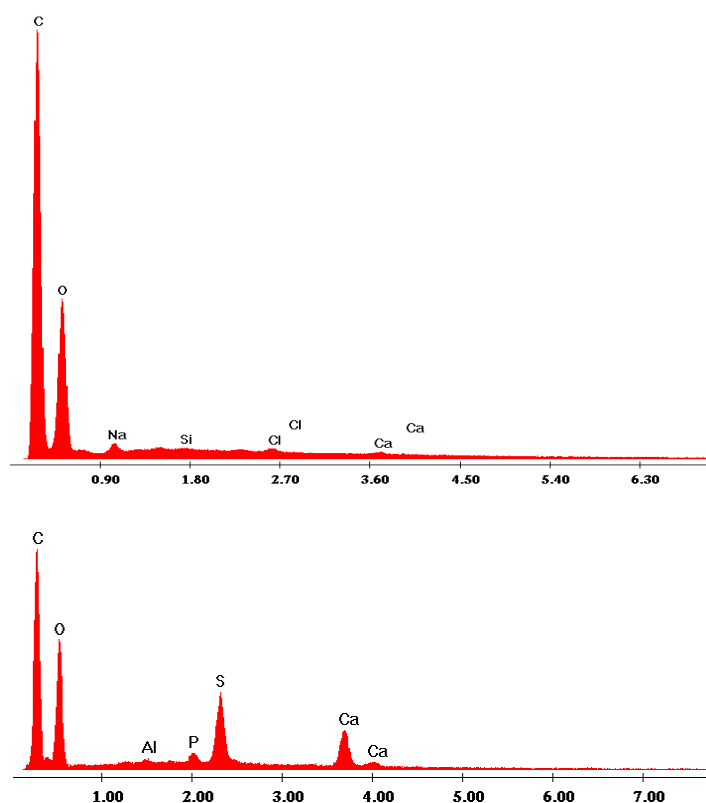


d) G\_HPA1\_Z\_T



e) G\_HPA1\_P

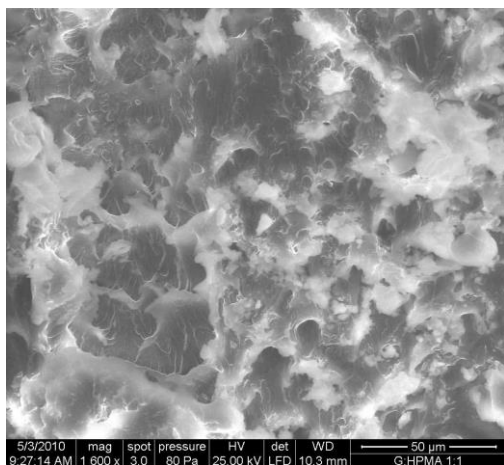
**Fig. II.63.** Imaginile SEM de înainte și de după biodegradarea glicopolimerului G\_HPA1



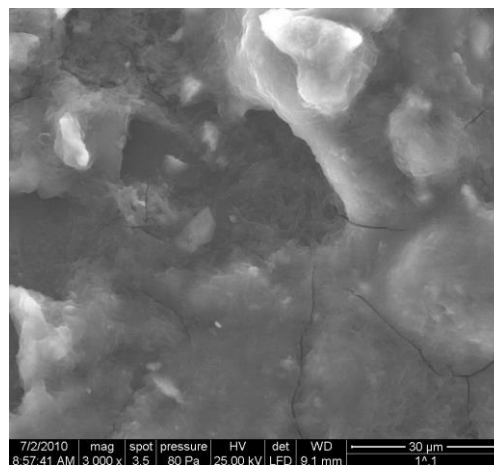
**Fig. II.64.** Spectrele EDX ale *G\_HPA1* înainte și după degradarea în prezența *T.reesei*

Figura II.64 prezintă o astfel de situație regăsită în cazul cultivării *T.reesei*; în cadrul structurii glicopolimerice a apărut o cantitate sesizabilă de S, iar proporția de C și O s-a modificat ca urmare a acțiunii fungice asupra materialului. Rezultate similare s-au înregistrat și cazul celorlalte probe de materiale degradate sub acțiunea microorganismelor.

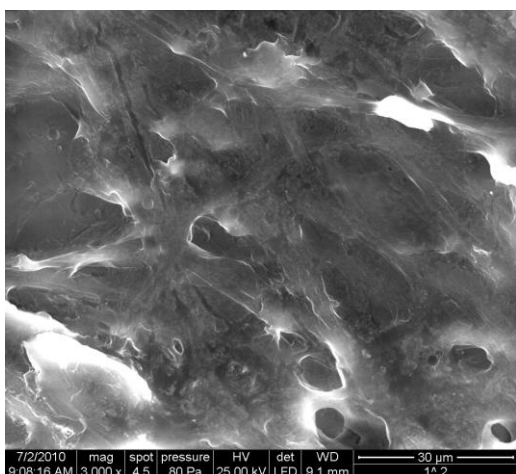
Microscopia electronică de baleiaj ilustrează și pentru glicopolimerul *G\_HPMA1* (fig. II.65) foarte bine modificările morfologice la care a fost supus materialul sub acțiunea microorganismelor. Astfel, în prezența *Z.mobilis* apar acele cratere pe care le-am văzut și la fig. II.63, dar care sunt, de asemenea, și mai pronunțate pentru *T.reesei*. În cazul degradării sub acțiunea *P.mirabilis*, se remarcă prezența microorganismelor în interiorul structurii materialelor, fapt similar derivaților ce conțin HPA în prezența *T.reesei*. Degradarea materialelor a fost însemnată, ceea ce ne sugerează că microorganismele au consumat ca sursă de carbon parte din masa acestor glicopolimeri.



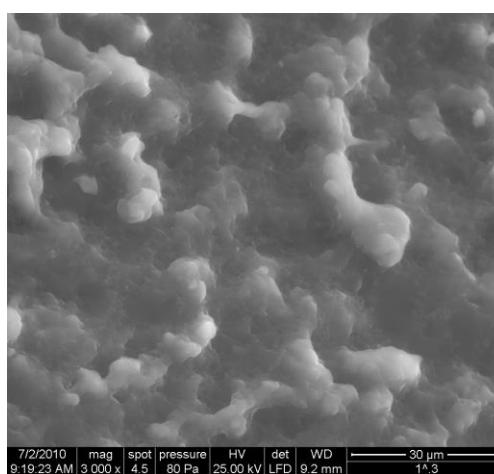
a) G\_HPMA1



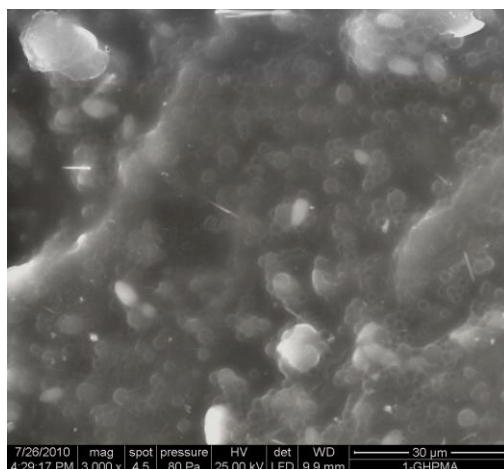
b) G\_HPMA1\_Z



c) G\_HPMA1\_T



d) G\_HPMA1\_Z\_T



e) G\_HPMA1\_P

**Fig. II.65.** Imaginile SEM de înainte și de după biodegradarea glicopolimerului G\_HMPA1

Analiza EDX în cazul acestor glicopolimeri nu arată modificări semnificative la nivel calitativ a elementelor componente, poate mai ales datorită faptului că microorganismele nu au putut pătrunde în interiorul matricei polimerice, cum s-a întâmplat pentru derivații de la HPA.

Datorită rezultatelor foarte bune obținute în cazul glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei, s-a decis încercarea studiilor de biodegradabilitate, în mod similar și pentru derivații oligomerului D-manozei. Cu toate că aceste microorganisme pe care s-a studiat biodegradabilitatea sunt cunoscute ca fiind capabile să folosească în vederea proliferării zaharide ca sursă de carbon, nu se cunoaște însă date despre utilizarea derivaților de manoză (mananilor) în acest sens.

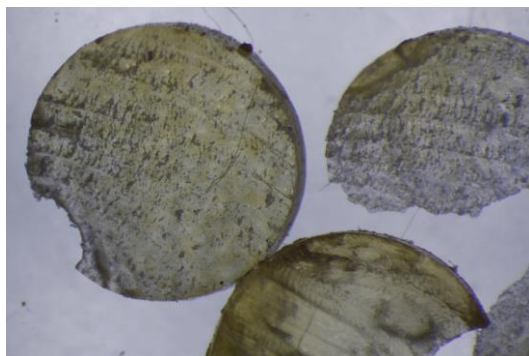
Analizele s-au desfășurat în condiții identice ca pentru derivații oligomerului D-glucozei. Pierderile de masă suferite de glicopolimerii derivați de la oligomerul pe bază de D-manoză sunt prezentate în tabelul II.45. Se poate observa că glicopolimerii ce conțin HPA sunt mai susceptibili la degradarea în prezența microorganismelor decât omologii lor cu HPMA, excepție făcând M\_HPMA1 care pierde aproape 50% din masă sub acțiunea *P.mirabilis*. Bune rezultate se înregistrează în cazul acțiunii concertate a bacteriei și a fungului, glicopolimerul ce conține HPA pierzând aproximativ 40% din masa sa, valoarea maximă din această serie, remarcată însă și pentru degradarea aceluiași glicopolimer cu heterotroful.

**Tabelul II.45.** Pierderea de masă suferită de glicopolimerii pe baza oligomerului D-manozei după 14 zile de incubație

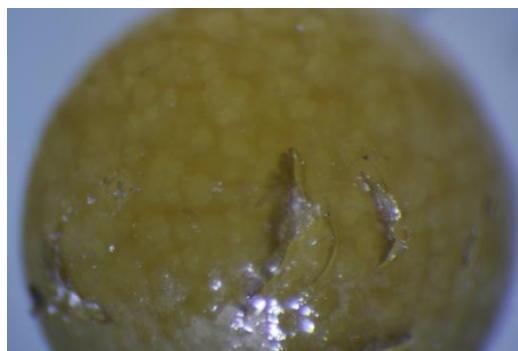
Nr.crt.	Proba	Masa inițială [g]	Masa finală [g]	Pierdere de masă [%]
1.	M_HPA1_Z	0,0457	0,0305	33,26
2.	M_HPA1_T	0,0160	0,0100	37,50
3.	M_HPA1_Z_T	0,0240	0,0145	39,58
4.	M_HPA1_P	0,0278	0,0166	40,28
5.	M_HPMA1_Z	0,0247	0,0178	27,93
6.	M_HPMA1_T	0,0119	0,0104	12,60
7.	M_HPMA1_Z_T	0,0107	0,0073	31,77
8.	M_HPMA1_P	0,0462	0,0232	49,78

Unde: Z - *Z.mobilis*, T - *T.reesei*, P – *P.mirabilis*

Imaginile prelevate cu ajutorul microscopului optic ilustrează foarte bine diferența înregistrată de aceste materiale plastice înainte și după atacul microorganismelor (figurile II.66 și II.67).



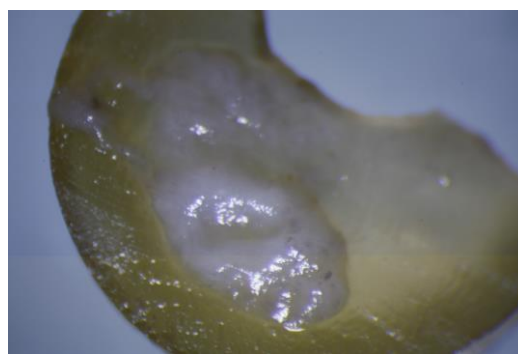
a) M\_HPA1



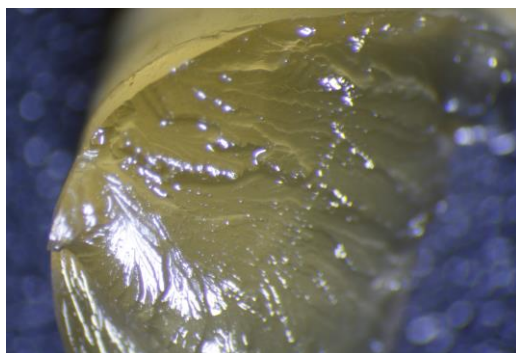
b) M\_HPA1\_Z



c) M\_HPA1\_T



d) M\_HPA1\_Z\_T



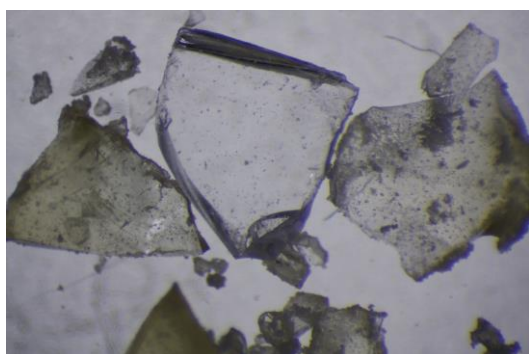
e) M\_HPA1\_P

**Figura II.66.** *M\_HPA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei* și *P.mirabilis*, 15x

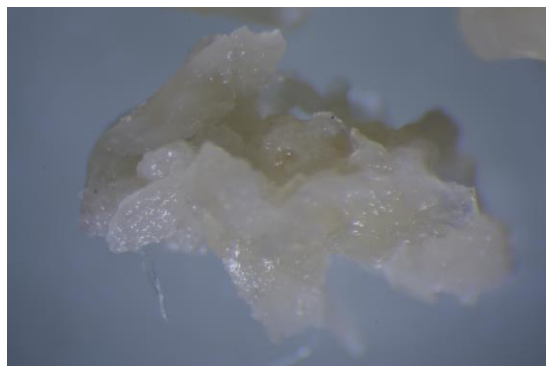
Derivații cu HPA devin mult mai friabili, își pierd elasticitatea și prezintă pe suprafața lor cultură microbiană greu de îndepărtat. În cazul probei M\_HPA1\_Z se poate



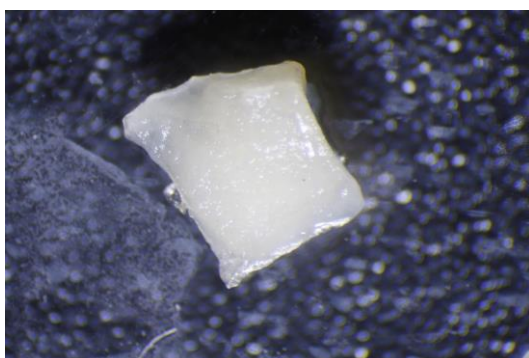
remarca albirea unor zone circulare în interiorul materialului, care corespund în fapt coloniilor bacteriene ce au pătruns în structura internă a polimerului, concomitent cu matifierea materialului. În prezența *P.mirabilis*, glicopolimerul nu își pierde stralucirea, ba dimpotrivă, însă devine foarte friabil și pierde cel mai însemnat procent de masă în comparație cu celelalte culturi de microorganisme.



a) M\_HPMA1



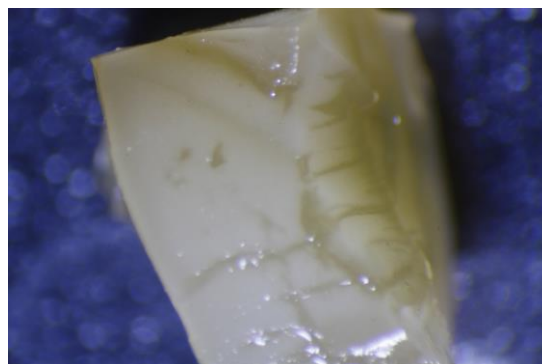
b) M\_HPMA1\_Z



c) M\_HPMA1\_T

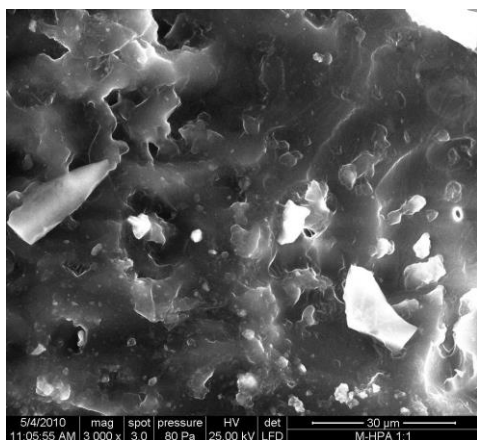


d) M\_HPMA1\_Z\_T

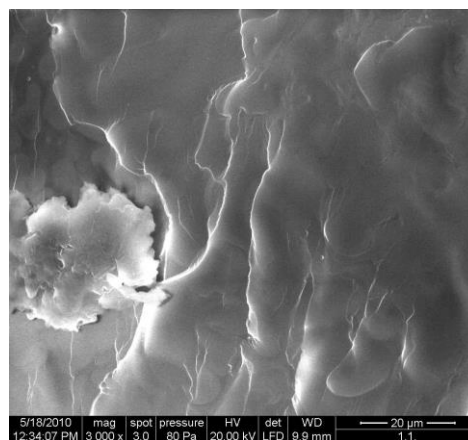


e) M\_HPMA\_P

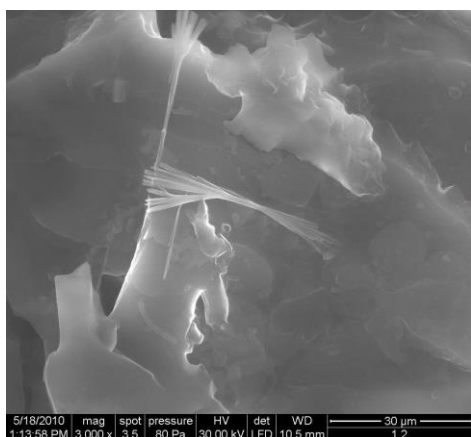
**Figura II.67.** *M\_HPMA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei* și *P.mirabilis*, 15x



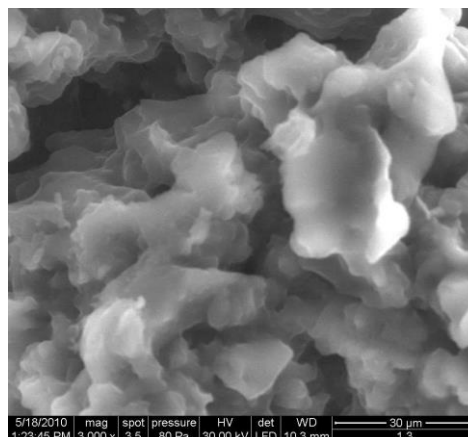
a) M\_HPA1



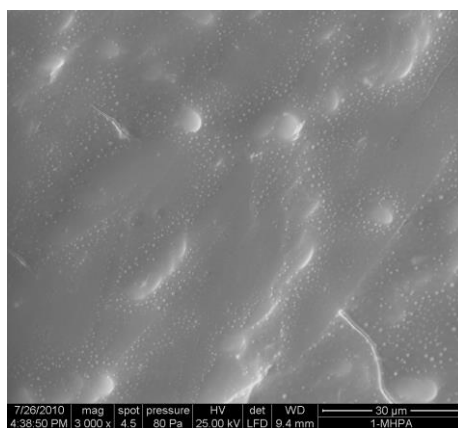
b) M\_HPA1\_Z



c) M\_HPA1\_T



d) M\_HPA1\_Z\_T

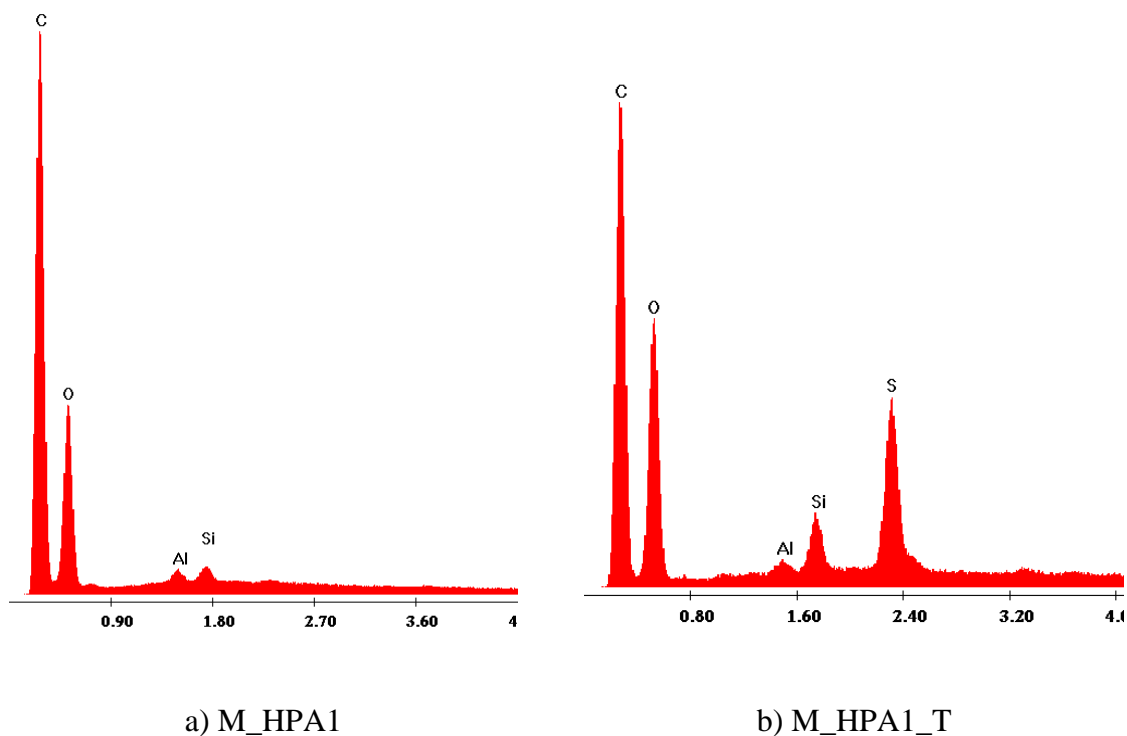


e) M\_HPA1\_P

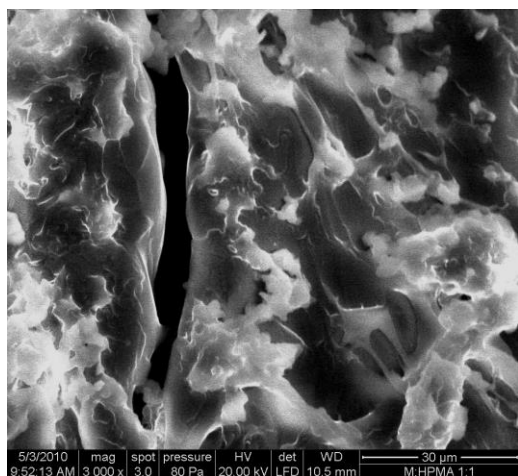
**Fig. II.68.** Imaginile SEM de înainte și de după biodegradarea glicopolimerului M\_HPA1

Glicopolimerii ce conțin HPMA (figura II.67) suferă în mod vizibil o matifiere (poate și din cauza mediului de cultură apos) și concomitent pierderea durității sticloase; materialele devin ușor sfărâncioase, prezintă cultură microbiană pe suprafață care este foarte dificil de îndepărtat, iar de cele mai multe ori, această încercare duce la ruperea materialelor în fragmente reduse.

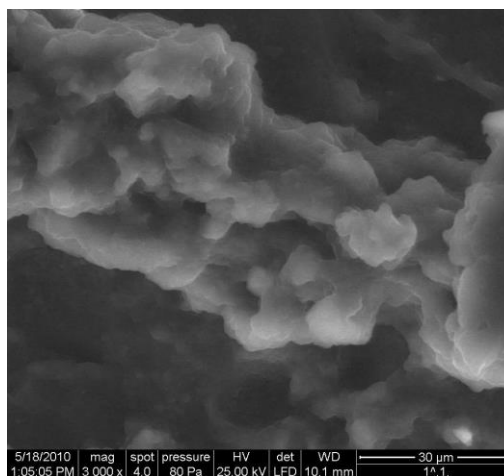
Caracteristicile morfologice ale materialelor plastice au fost alterate în mod vizibil, iar analiza SEM dorește să ilustreze acest lucru. Astfel, la derivații ce conțin HPA (figura II.68), se remarcă aplatizarea suprafeței pentru glicopolimerul ce a stat în prezența *Z.mobilis*, iar pentru materialul din mediul cu *T.reesei* se pot observa resturi fosilizate ale acestui fung, probabil în interiorul structurii.



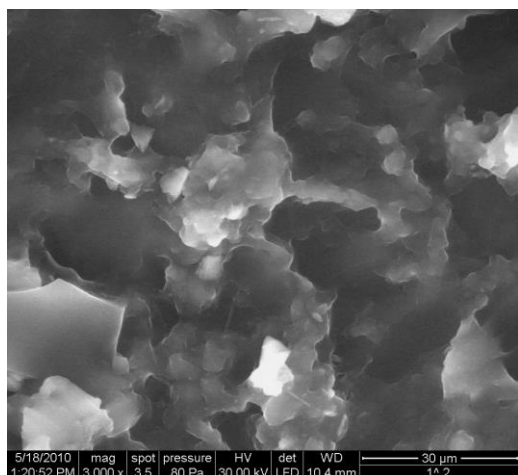
**Fig. II.69.** Spectrele EDX înainte și după incubarea timp de 14 zile a M\_HPA1 în *T.reesei*



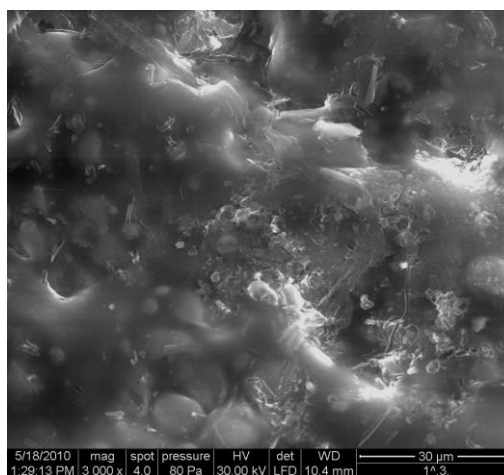
a) M\_HPMA1



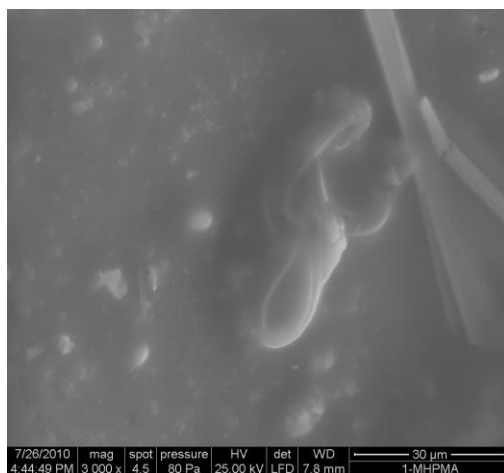
b) M\_HPMA1\_Z



c) M\_HPMA1\_T



d) M\_HPMA1\_Z\_T

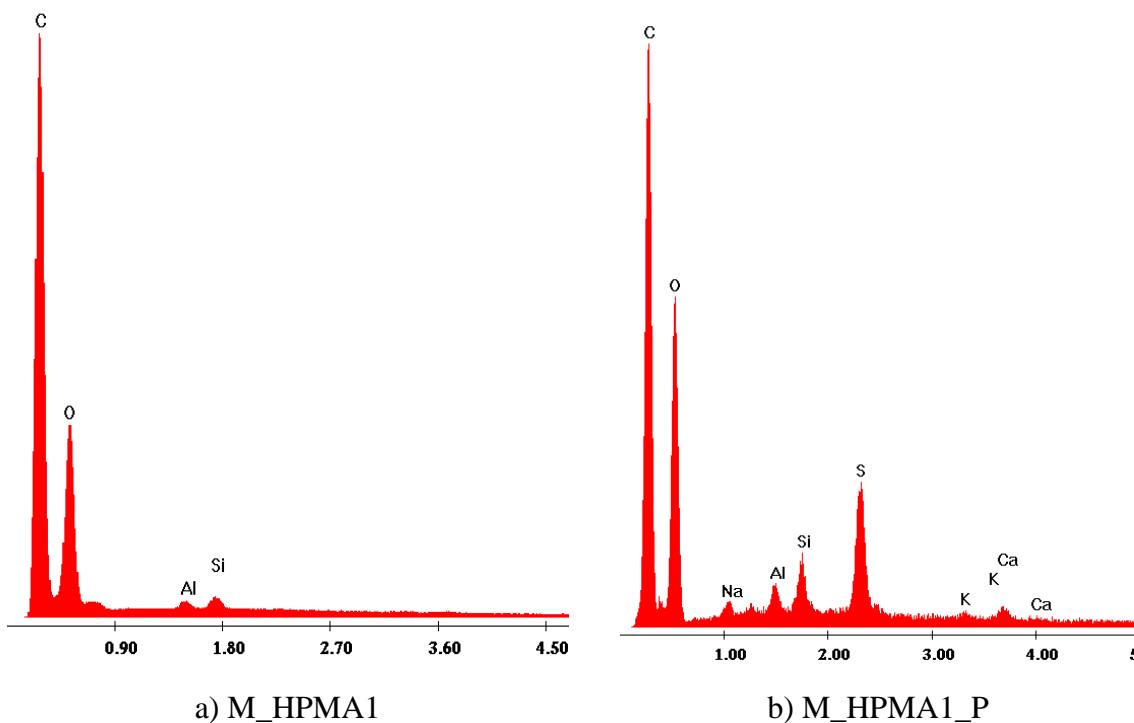


e) M\_HPMA1\_P

**Fig. II.70.** Imaginile SEM de înainte și de după biodegradarea glicopolimerului M\_HPMA1

Cea mai dramatică imagine din această serie este cea corespunzătoare acțiunii celor două microorganisme (figura II.70, d), caz în care se poate observa o aglomerație de formațiuni de dimensiuni neregulate, care alterează structura externă mult mai netedă a materialului. După procentul de masă pierdut de glicopolimeri este de așteptat ca și structura lor compozițională să se fi modificat ca motiv al acțiunii microorganismelor asupra acestor materiale. Metabolismul fungic își pune amprenta asupra distribuției calitative a elementelor în glicopolimerul M\_HPA1. Astfel, în primul rând se poate observa o modificare a raportului între conținutul de C și O, evidențiind că *T.reesei* a folosit pentru proliferare, ca sursă de carbon parte din materialul polimeric. De asemenea, aparatul excretor al fungului a eliminat S, ceea ce este vizibil din figura II.69. Astfel, deși prin imaginile SEM am reușit doar parțial identificarea unor fosile ale microorganismelor, este evident că, în interiorul materialelor, fungii au proliferat, lăsându-și amprenta prin produse ale metabolismului lor. Spectre similare s-au înregistrat și pentru ceilalți glicopolimeri, însă, poate mai puțin grăitoare.

Tehnica de imagistică SEM arată pentru glicopolimerii derivați de la oligomerul D-manozei și HPMA prezența microorganismelor în interiorul structurii interne a materialelor (figura II.70, d) care este evidentă mai ales în cazul acțiunii concertate a celor două microorganisme. De fapt, în acest caz, M\_HPMA1 cunoaște cea mai evidentă degradare, pierderea de masă fiind cea mai semnificativă. La magnificații mai mari de 6000 x și în proba M\_HPMA1\_T se pot observa unele bastonașe specifice *T.reesei*, iar spectrele EDX aferente arată un S detectabil, dar nu atât de spectaculos ca și la omologul său cu HPA. Fig. II.71 prezintă spectrele EDX pentru glicopolimerul M\_HPMA1 înainte și după degradarea în prezența *P.mirabilis*; se poate remarca creșterea ponderii de S din cadrul probei, provenit din metabolismul heterotrofului, dar și scăderea raportului C : O, fapt că acesta a utilizat ca sursă de carbon materialul polimeric.



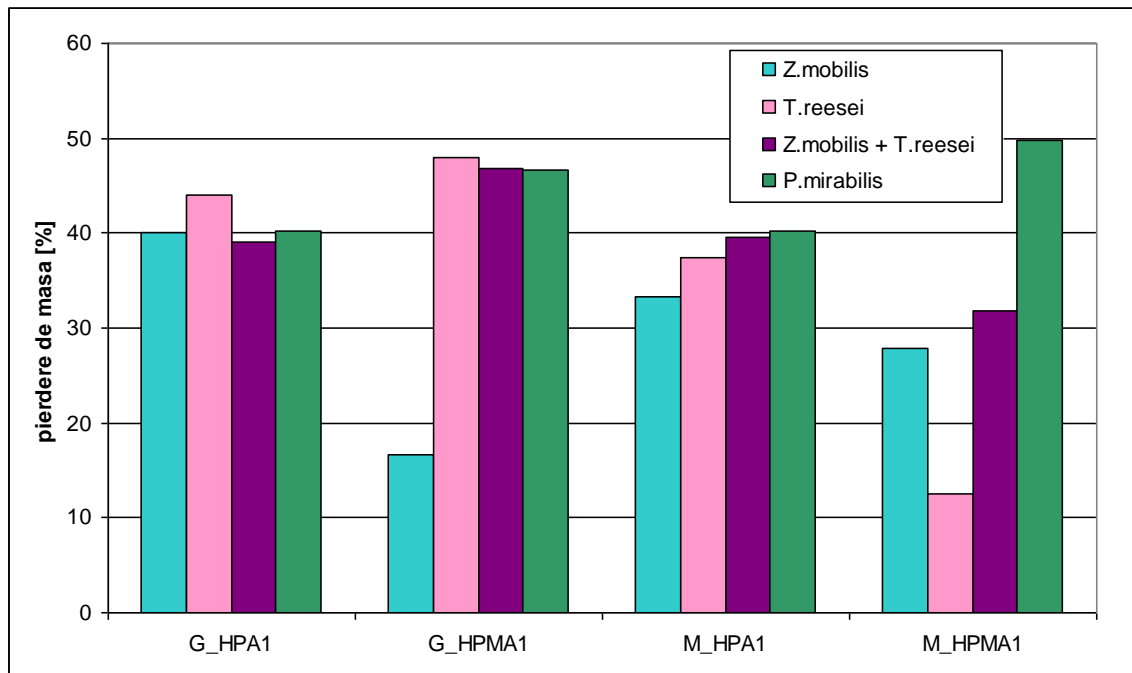
**Fig.II.71.** Spectrele EDX înainte și după incubarea timp de 14 zile a M\_HPMA1 în *P.mirabilis*

*Concluzii la studiul biodegradabilității glicopolimerilor în prezența Z.mobilis și/sau T.reesei și P.mirabilis*

Sub acțiunea microorganismelor, glicopolimerii au dovedit pierderi de masă importante; degradarea cea mai semnificativă a tuturor glicopolimerilor s-a înregistrat sub acțiunea *P.mirabilis*, care reușește cam în aceeași măsură să utilizeze ca sursă de carbon toate aceste materiale polimerice, pierderile de masă depășind 40% în toate cele 4 cazuri. Glicopolimerii derivați de la oligomerul D-glucozei prezintă pierderi de masă mai ridicate decât omologii lor derivați de la D-manoză, datorită susceptibilității derivațiilor glucozidici la atacul acestor microorganisme. Excepție face însă glicopolimerul M\_HPMA1 care înregistrează cea mai semnificativă pierdere de masă prin degradare microbiologică în prezența *P.mirabilis*, și anume aproape 50%.

Acțiunea bacteriană și fungică concertată duce la pierderi de masă semnificative, mai ridicate pe alocuri decât pentru cele două microorganisme luate în parte; cel mai rezistent material la acțiunea *Z.mobilis* este G\_HPMA1, care pierde doar circa 18%, iar la

atacul *T.reesei* este M\_HPMA1, respectiv 12%. În ambele cazuri, glicopolimerii cunosc o pierdere de masă mult mai apreciabilă atunci când se află sub acțiunea ambelor microorganisme.



**Fig. II.72.** Pierderile de masă ale glicopolimerilor în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei* și a *P.mirabilis*

Imagistica SEM relevă schimbările survenite în morfologia materialelor după ce au fost supuse atacului microorganismelor. De asemenea, metabolismul acestora își lasă amprenta asupra naturii compoziției materialelor, știut fiind că fungii, dar nu numai, excretă sulf în timpul utilizării zaharidelor ca surse de carbon, fapt demonstrat cu ajutorul analizei EDX [198].

Datorită rezultatelor foarte bune înregistrate în cazul degradării glicopolimerilor în prezența culturilor pure, s-a încercat reproducerea degradării glicopolimerilor în mediul natural, prin îngropare în pământ. Această soluție a fost aleasă pentru a putea aprecia caracteristicile de biodegradare a tuturor glicopolimerilor sintetizați, pentru a evidenția dacă rolul conținutului de oligomeri zaharidici din cadrul structurii acestora este sau nu hotărâtor. Această metodă de testare a biodegradabilității nu numai că este foarte la îndemână, dar este și foarte eficientă din punct de vedere economic și

foarte apropiată de condițiile naturale în care vor fi ejectate posibilele deșeuri provenite de la aceste materiale după trecerea timpului lor de utilizare.

Solul a fost prelevat dintr-o grădină, iar probele au fost îngropate la aproximativ 30 cm adâncime, într-un sol cu umiditate medie și menținute timp de 30, 75 și respectiv 105 zile. La aceste intervale, probele au fost dezgropate, spălate cu apă distilată și apoi introduse în etuvă și uscate timp de 24 de ore.

**Tabelul II.46.** *Variațiile de masă suferite de glicopolimerii pe baza oligomerului D-glucozei și HPA / HPMA după îngroparea în sol*

Nr. crt.	Proba	m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]
1.	G_HPA1	0,1102	0,095	0,0823	0,0658
2.	G_HPA2	0,1097	0,0968	0,0845	0,0675
3.	G_HPA3	0,1305	0,1136	0,1043	0,0854
4.	G_HPA4	0,1160	0,1045	0,0952	0,0806
5.	G_HPMA1	0,1204	0,1056	0,0925	0,0741
6.	G_HPMA2	0,1271	0,1132	0,1048	0,0845
7.	G_HPMA3	0,1173	0,1025	0,0991	0,0801
8.	G_HPMA4	0,1185	0,1048	0,1012	0,0842

m<sub>0</sub> – masa inițială, m<sub>1</sub> – masa după 30 de zile, m<sub>2</sub> – masa după 75 zile, m<sub>3</sub> – masa după 105 zile

**Tabelul II.47.** *Variațiile de masă suferite de glicopolimerii pe baza oligomerului D-manozei și HPA / HPMA după îngroparea în sol*

Nr. crt.	Proba	m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>3</sub> [g]
1.	M_HPA1	0,1195	0,0985	0,087	0,0697
2.	M_HPA2	0,1223	0,1054	0,0932	0,0763
3.	M_HPA3	0,1362	0,1177	0,1089	0,0914
4.	M_HPA4	0,1303	0,1162	0,1101	0,0958
5.	M_HPMA1	0,1569	0,1384	0,1227	0,0992
6.	M_HPMA2	0,0572	0,0495	0,0462	0,0377
7.	M_HPMA3	0,0800	0,0697	0,0625	0,0517
8.	M_HPMA4	0,1237	0,1125	0,1086	0,0929

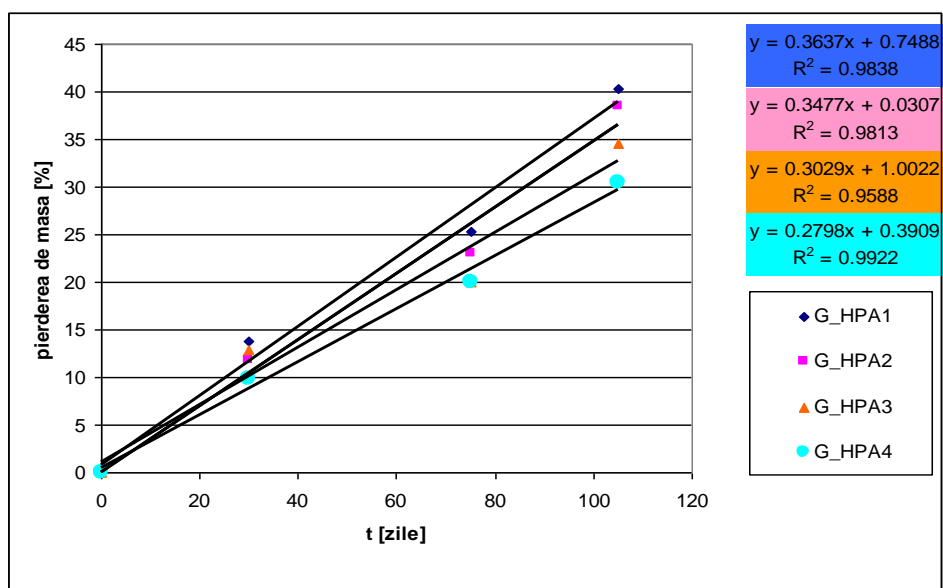
m<sub>0</sub> – masa inițială, m<sub>1</sub> – masa după 30 de zile, m<sub>2</sub> – masa după 75 zile, m<sub>3</sub> – masa după 105 zile

Tabelele II.46 și II.47 prezintă variațiile de masă ale glicopolimerilor după 30, 75 și 105 zile de degradare în sol. Masele alese au fost destul de reduse, ținând cont de faptul



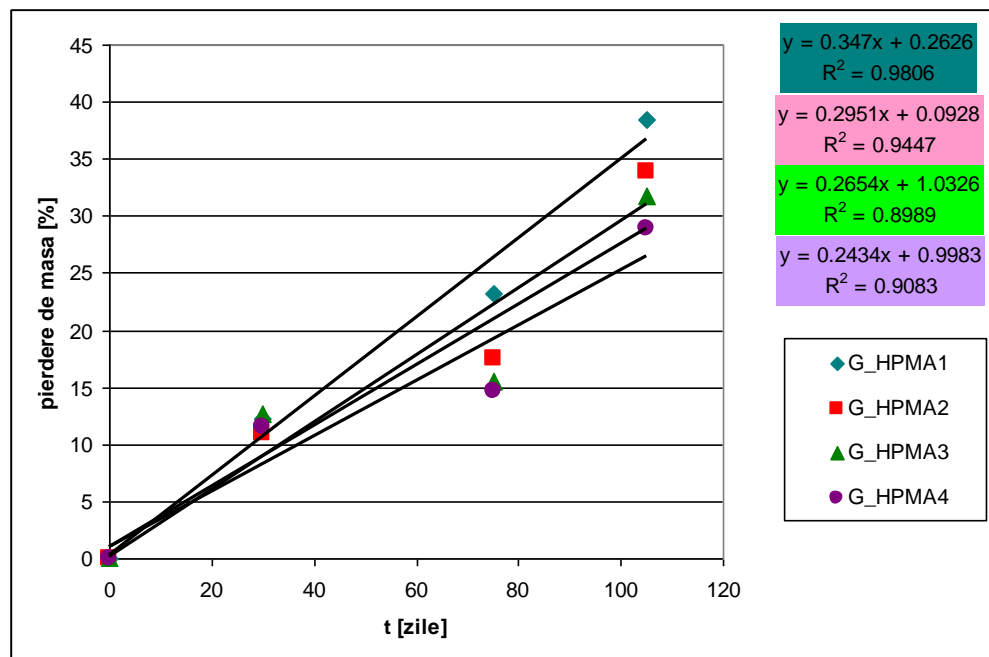
că, în fabricile de prelucrare a deșeurilor menajere, acestea sunt mărunțite și acoperite cu straturi succesive de sol, pentru a accelera descompunerea ambalajelor din materiale plastice.

Figurile II.73 și II.74 prezintă pierderile de masă în funcție de timp pentru glicopolimeri derivați de la oligomerul D-glucozei după îngropare în sol. După 30 de zile, pierderile de masă sunt semnificative, valorile fiind situate între 10 și 15%; cea mai semnificativă pierdere de masă este înregistrată în cazul G\_HPA1. Se remarcă faptul că, pierderea de masă scade odată cu creșterea conținutului de acrilat / metacrilat din compoziția glicopolimerilor. După încă 45 de zile de menținere în sol, glicopolimerii pierd până la 25% din masa lor inițială, metacrilatiții prezentând însă o tendință de descompunere mai scăzută decât omologii lor ce conțin acrilat de 2-hidroxipropil. La 105 zile de menținere în sol, glicopolimerii au pierdut între 30 și 40% din masa lor.



**Fig. II.73.** Pierderile de masă în funcție de timp pentru glicopolimerii oligomerului D-glucozei și HPA

Figurile II.75 și II.76 prezintă dependența pierderii de masă în timp pentru procesul de descompunere în sol al glicopolimerilor ce conțin oligomerul D-manozei. Gradul de descompunere a glicopolimerilor depinde de cantitatea de oligomer zaharidic din compoziția materialelor, iar odată cu creșterea conținutului de acrilat / metacrilat pierderea de masă scade.



**Fig. II.74.** Pierderile de masă în funcție de timp pentru glicopolimerii oligomerului D-glucozei și HPMA

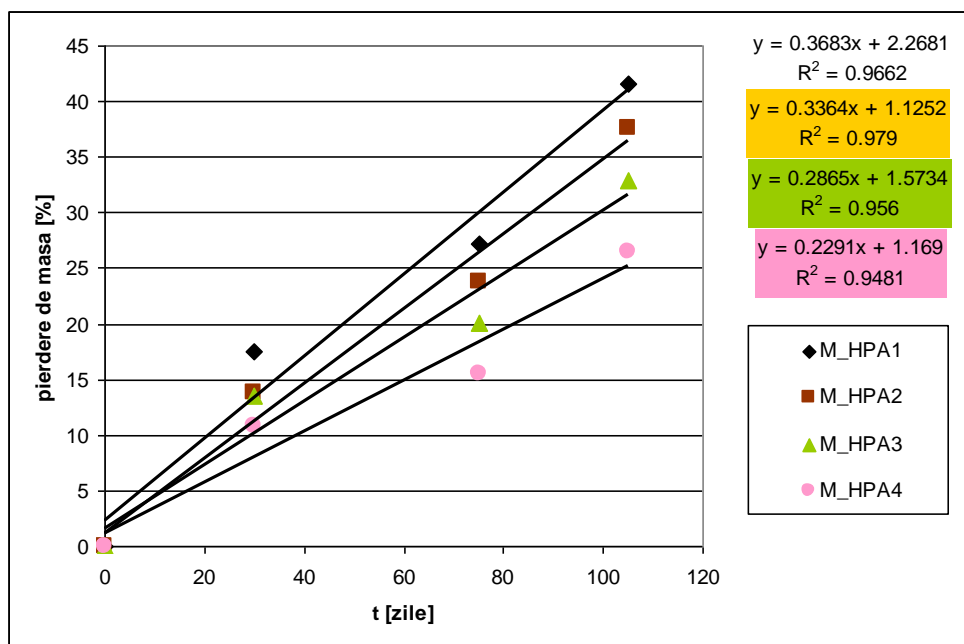
După 30 de zile, se remarcă pierderi situate între 10 și 15%, excepția este remarcată pentru glicopolimerul M\_HPA1, care pierde aproape 18% pe acest interval de timp. Cea mai redusă valoare a pierderii de masă este înregistrată pentru glicopolimerul M\_HPMA4. În general, odată cu creșterea conținutului în comonomeri acrilici / metacrilici clasici, pierderea de masă scade, dovedind astfel că susceptibilitatea glicopolimerilor la degradare este dată de oligomerii zaharidici conținuți în structură.

Pierderea de masă după încă 45 de zile de menținere în sol este semnificativ mai ridicată, valorile încadrându-se, în general, între 15 și 20%. Cea mai semnificativă pierdere de masă este înregistrată pentru glicopolimerul M\_HPA1 (mai bine de 27%). La fel, tendința pierderii de masă descrește cu descreșterea conținutului de oligomer zaharidic din structura copolimerilor.

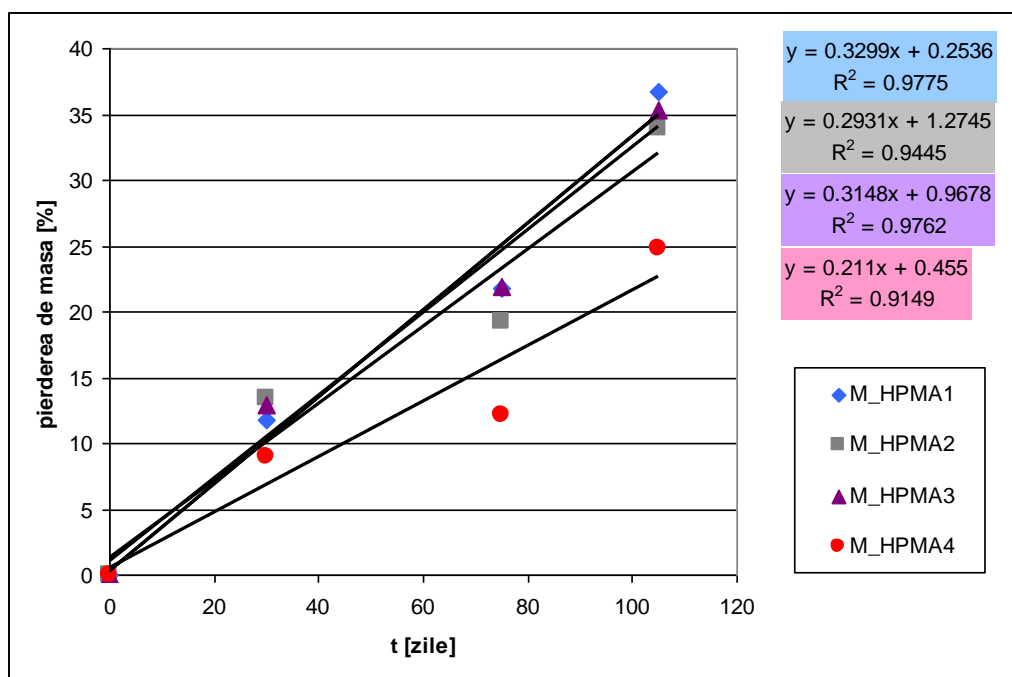
După 105 zile de la îngropare, glicopolimerii pierd, în general, între 30 și 45 % din masa lor inițială, excepțiile fiind înregistrate pentru glicopolimerii cu conținut maxim de acrilat / metacrilat din seria studiată (aproximativ 25%).

În urma dependenței evidente a pierderii de masă de timp, s-a încercat crearea unei corelații liniare între descompunerea acestor glicopolimeri și timpul în care au fost

menținuți în sol. Rezultatele pentru corelația liniară sunt foarte bune, coeficienții de regresie liniară depășind chiar 0,8, adeseori fiind foarte apropiați de 0,97.



**Fig. II.75.** Pierderile de masă în funcție de timp pentru glicopolimerii oligomerului D-manozei și HPA



**Fig. II.76.** Pierderile de masă în funcție de timp pentru glicopolimerii oligomerului D-manozei și HPMA

În urma ecuațiilor liniare asociate procesului de descompunere în sol, se apreciază că glicopolimerii au o durată de viață după îngropare din ce în ce mai redusă, odată cu aprecierea conținutului de acrilat / metacrilat din compoziție. În general, glicopolimerii se descompun aproape complet într-un an, ceea ce reprezintă o caracteristică foarte bună pentru niște glicopolimeri biodegradabili. Durata maximă apreciată cu ajutorul modelării liniare pentru desăvârșirea procesului de descompunere a glicopolimerilor este prezentată în tabelele II.48 și II.49.

**Tabelul II.48.** Durata maximă estimată pentru descompunerea în sol a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA/HPMA

Proba	Durata [zile]	Proba	Durata [zile]
G_HPA1	272	G_HPMA1	287
G_HPA2	287	G_HPMA2	335
G_HPA3	326	G_HPMA3	338
G_HPA4	356	G_HPMA4	406

**Tabelul II.49.** Durata maximă estimată pentru descompunerea în sol a glicopolimerilor derivați de la oligomerul Dmanozei și HPA/HPMA

Proba	Durata [zile]	Proba	Durata [zile]
M_HPA1	265	M_HPMA1	302
M_HPA2	293	M_HPMA2	336
M_HPA3	343	M_HPMA3	314
M_HPA4	431	M_HPMA4	471

Glicopolimerul cel mai susceptibil procesului de descompunere în sol este M\_HPA1, urmat de G\_HPA1; de remarcat că metacrilatii suferă o descompunere mai lentă. Durata maximă necesară descompunerii în sol a glicopolimerilor este înregistrată pentru M\_HPMA4, 471 zile (circa 1 an și 3 luni), iar durata minimă corespunde M\_HPA1, 265 zile (aproximativ 9 luni).

### II.3.8. Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerii zaharidici și HPA/HPMA

Glicopolimerii care fac obiectul de studiu al acestei teze sunt materiale reticulate, termorezistente care prezintă o structură tridimensională. În general, polimerii reticulați prezintă un grad de gonflare apreciabil, ceea ce începe să le facă atractive pentru aplicații

neconvenționale față de cei liniari, mai ales în medicină, ca sisteme de livrare a medicamentelor, hidrogeluri, etc.

Hidrogelurile sunt rețele polimerice tridimensionale gonflabile în apă. Structura lor de rețea este conferită nu numai de legăturile covalente, dar și de cele ionice, de hidrogen și de interacțiunile van der Waals. Proprietățile fizice ale hidrogelurilor, ca afinitatea mare pentru apă, stabilitatea termică și mecanică ridicată, biocompatibilitatea, etc. le face potrivite pentru o mare varietate de aplicații industriale. Dintre aplicații, cele mai răspândite sunt în domeniul biomimetic, al sistemelor de livrare pentru medicamente, deoarece hidrogelurile sunt materiale potrivite pentru imitarea structurii precise și funcționării sistemelor vii [199-203].

**Tabelul II.50.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA/HPMA în apă

Nr. Crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_HPA1	0,0088	0,0103	17,05
2.	G_HPA2	0,0097	0,0106	9,28
3.	G_HPA3	0,0086	0,0094	9,3
4.	G_HPA4	0,0122	0,0127	4,1
5.	G_HPMA1	0,0058	0,0066	13,8
6.	G_HPMA2	0,0091	0,0099	8,8
7.	G_HPMA3	0,0032	0,0034	6,25
8.	G_HPMA4	0,0129	0,0133	2,9

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

**Tabelul II.51.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA/HPMA în apă

Nr.crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_HPA1	0,0065	0,0073	12,3
2.	M_HPA2	0,012	0,0110	8,33
3.	M_HPA3	0,0248	0,0264	6,45
4.	M_HPA4	0,0182	0,0193	6,04
5.	M_HPMA1	0,0243	0,0278	14,4
6.	M_HPMA2	0,0183	0,0200	9,29
7.	M_HPMA3	0,0263	0,0278	5,7
8.	M_HPMA4	0,0120	0,0126	5,0

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

Testarea gradului de gonflare a glicopolimerilor s-a făcut în trei solvenți diferiți, cu polarități variabile: apă, etanol și acetonă. Gradul de gonflare a glicopolimerilor în apă este foarte important, mai ales pentru stabilirea abilității acestora de a se comporta ca hidrogeluri. Probele au fost cântarite în prealabil, apoi introduse în solvent și menținute timp de 48 de ore la temperatura camerei. Solventul a fost apoi îndepărtat, probele au fost uscate cu ajutorul unei hârtii de filtru și cântarite din nou.

Gradul de gonflare în apă distilată a glicopolimerilor este prezentat în tabelele II.50 și II.51. Glicopolimerii ce conțin HPA gonflează în măsură mai ridicată, decât omologii lor ce conțin HPMA; de asemenea, gradul de gonflare descrește odată cu creșterea proporției de monomer acrilic / metacrilic din conținutul materialului analizat. Acest lucru este explicabil, mai ales dacă ținem cont de polaritatea ridicată exercitată de oligomeri, prin prezența grupe hidroxilice terminale ce nu sunt implicate în reticulare. Valoarea maximă este înregistrată pentru proba G\_HPA1, care își mărește masa cu circa 17%, în timp ce, valoarea minimă a gradului de gonflare o reprezintă proba G\_HPMA4, care nu ia în greutate mai mult de 3%. În timpul desfășurării analizei se poate remarca o modificare a naturii materialelor, cele pe bază de metacrilati se opacizează, iar cele acrilice devin mai moi și friabile. Desigur toate aceste modificări se apreciază odată cu creșterea gradului de gonflare.

Aceste rezultate conduc la ideea că, materialele ce conțin un procent ridicat de oligomer pot deveni sisteme de livrare a medicamentelor, sau hidrogeluri, mai ales dacă ținem cont de faptul că, gradul de gonflare se apreciază odată cu creșterea temperaturii, iar determinările de față s-au realizat la temperatura camerei (25°C). Materialele ce conțin un procent mai scăzut de oligomer gonflează mai greu, iar acest lucru le-ar putea face utile pentru industria ambalajelor, sau alte domenii tehnice care necesită materiale termorezistente.

Determinarea gradului de gonflare în *etanol*, un alt solvent organic cu polaritate ridicată, s-a realizat pe același principiu urmat mai sus și respectând același interval de timp (tabelele II.52 și II.53). În doar două zile, glicopolimerii au suferit o apreciere considerabilă a masei lor, care depășește chiar 260%. În acest caz, gradul de gonflare al glicopolimerilor ce conțin HPMA este mult mai ridicat decât pentru materialele pe bază de HPA. Tendința crescătoare a gradului de gonflare odată cu creșterea conținutului de

HPA / HPMA duce la concluzia ca acrilatul / metacrilatul din compoziția glicopolimerului este responsabil de susceptibilitatea acestora înspre aprecierea drastică de masă pe care aceștia o suferă. Astfel, cel mai redus grad de gonflare este înregistrat pentru G\_HPA1, în timp ce, valoarea cea mai ridicată este manifestată de G\_HPMA4, exact opusul manifestării pentru gonflarea în apă a probelor provenite din același glicopolimer. Poate cea mai spectaculoasă este comportarea glicopolimerilor ce conțin HPMA care toți, în doar 48 de ore își dublează masa, sau chiar mai bine.

**Tabelul II.52.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA/HPMA în etanol 96%

Nr. Crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_HPA1	0,0049	0,0062	26,53
2.	G_HPA2	0,0181	0,0308	70,16
3.	G_HPA3	0,0447	0,0923	106,48
4.	G_HPA4	0,0131	0,0282	115,26
5.	G_HPMA1	0,007	0,0168	140
6.	G_HPMA2	0,0047	0,0073	155,32
7.	G_HPMA3	0,0074	0,0218	194,59
8.	G_HPMA4	0,0089	0,0324	264,04

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

**Tabelul II.53.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA/HPMA în etanol 96%

Nr.crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_HPA1	0,0165	0,0244	47,88
2.	M_HPA2	0,0463	0,0659	42,33
3.	M_HPA3	0,0275	0,0472	71,63
4.	M_HPA4	0,0316	0,0695	119,93
5.	M_HPMA1	0,0504	0,125	148,01
6.	M_HPMA2	0,0074	0,0215	190,54
7.	M_HPMA3	0,0211	0,0536	154,02
8.	M_HPMA4	0,0092	0,0311	238,04

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

Gradul ridicat de gonflare al glicopolimerilor în etanol 96%, face ca aceste materiale să nu fie potrivite pentru ambalarea produselor cu conținut ridicat în alcool, însă, la diluții uzuale, de 5-30%, gradul de gonflare este așteptat să se reducă

considerabil. Oricum, înainte de stabilirea destinației lor pentru ambalarea băuturilor alcoolice trebuie realizate testări ale gradului de gonflare la diferite temperaturi și concentrații de alcool.

**Tabelul II.54.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-glucozei și HPA/HPMA în acetonă

Nr.crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_HPA1	0,0073	0,0077	25,47
2.	G_HPA2	0,0152	0,0198	30,26
3.	G_HPA3	0,0321	0,0493	53,58
4.	G_HPA4	0,0282	0,0662	134,75
5.	G_HPMA1	0,0112	0,0126	12,5
6.	G_HPMA2	0,0067	0,0123	83,58
7.	G_HPMA3	0,0042	0,0099	135,71
8.	G_HPMA4	0,0137	0,0402	193,43

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

**Tabelul II.55.** Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la oligomerul D-manozei și HPA/HPMA în acetonă

Nr.crt.	proba	$m_0$ [g]	$m_f$ [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_HPA1	0,0181	0,0226	24,86
2.	M_HPA2	0,0107	0,0156	45,79
3.	M_HPA3	0,0119	0,0185	55,46
4.	M_HPA4	0,0095	0,0160	68,42
5.	M_HPMA1	0,0493	0,0545	10,54
6.	M_HPMA2	0,0739	0,0898	21,51
7.	M_HPMA3	0,055	0,109	98,18
8.	M_HPMA4	0,0143	0,0415	190,21

$m_0$  – masa inițială,  $m_f$  – masa după 48 de ore

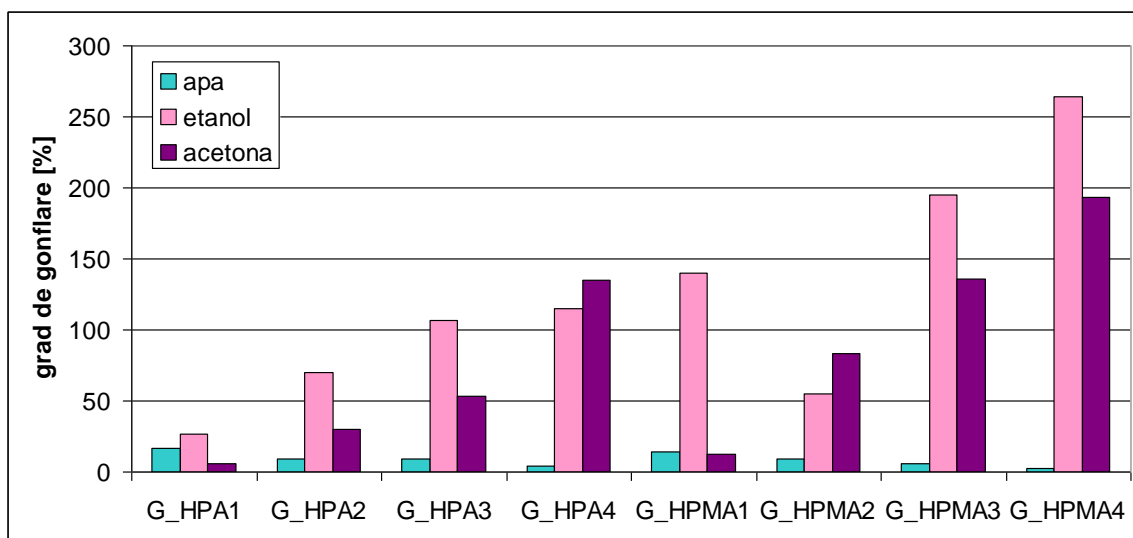
Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor în acetonă s-a realizat la temperatura camerei. Tendința de apreciere a gradului de gonflare are loc odată cu creșterea conținutului de acrilat / metacrilat din structura noilor materiale polimerice. În general, valorile gradului de gonflare ale glicopolimerilor ce conțin oligomer pe bază de D-glucoză sunt mai ridicate decât cele înregistrate pentru omologii lor derivați de la oligomerul D-manozei, iar metacriilații cu cel mai scăzut procent de oligomer prezintă



cele mai mari valori din această serie. Aprecierea gradului de gonflare odată cu creșterea conținutului de monomeri clasici duce la concluzia că aceștia din urmă sunt susceptibili interacțiunii cu acetona.

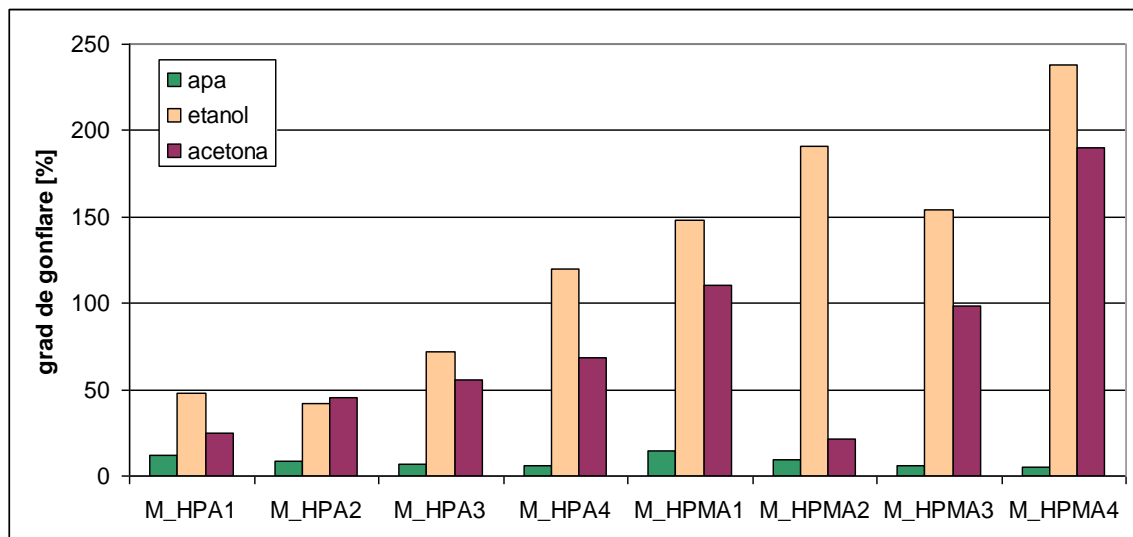
*Concluzii la determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor în diferiți solvenți*

Comparând valorile obținute în cazul celor trei solvenți organici, se poate concluziona că etanolul determină cele mai ridicate grade de gonflare, aceste valori apreciindu-se odată cu creșterea conținutului de monomeri acrilici / metacrilici. Cele mai scăzute valori ale gradului de gonflare se înregistrează în apă, dar în acest caz, valorile cresc odată cu creșterea ponderii de oligomer din cadrul structurii glicopolimerilor.



**Fig. II.77.** Gradul de gonflare al glicopolimerilor ce conțin oligomerul D-glucozei și HPA / HPMA

În cadrul derivaților oligomerului D-glucozei, cel mai mult și-a apreciat masa proba G\_HPMA4, peste 250%, iar în cazul omologilor ce conțin oligomerul D-manozei M\_HPMA4, aproximativ 240%, ambele după imersia timp de 48 de ore în etanol. În general, acrilatii își apreciază masa în măsură mai redusă decât metacrilatii, însă există și excepții de la această regulă (vezi M\_HPMA2 în acetona).



**Fig. II.78.** Gradul de gonflare al glicopolimerilor ce conțin oligomerul D-manozei și HPA / HPMA

### II.3.9. Concluzii la sinteza și caracterizarea glicopolimerilor

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea oligomerilor D-glucozei și D-manozei cu HPA și respectiv HPMA au fost caracterizați prin toate metodele specifice polimerilor. Studiul copolimerizării a fost realizat prin tehnica DSC, concluzionându-se că acest proces are loc într-o singură etapă datorită prezenței unui singur peak pe diagrama DSC. Studiul cinetic al procesului de copolimerizare a permis calcularea energiei de activare a procesului de copolimerizare prin trei metode izoconversionale diferite, rezultatele obținute fiind similare. Energia de activare pentru copolimerizarea derivațiilor D-manozei prezintă valori mai reduse decât omologii lor ce conțin D-glucoză.

Analiza FTIR a confirmat structura glicopolimerilor, dar a arătat și că procesul de copolimerizare a fost complet, prin absența benzilor caracteristice legăturilor duble C=C, de la aproximativ  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Stabilitatea termică a glicopolimerilor a fost studiată prin analiza termogravimetrică; glicopolimerii prezintă o stabilitate mult mai bună decât oligomerii din care au fost obținuți. Glicopolimerii prezintă pe curbele TG două puncte de inflexiune, primul corespunzând descompunerii scheletului oligomeric, iar al doilea punților acrilice și metacrilice din structura reticulată. Energia de activare a procesului de

descompunere termică a fost evaluată prin trei metode izoconversională, pentru ambele etape de degradare, separate de cele două puncte de inflexiune; valorile energiilor de activare cresc odată cu creșterea ponderii de acilat / metacrilat din compoziție.

Temperatura de vitrifiere a fost determinată atât prin tehnica DSC cât și DMA. Rezultatele obținute prin ambele tehnici au fost similare; derivații ce conțin HPA prezintă valori ale temperaturilor de vitrifiere negative, în timp ce valorile corespunzătoare glicopolimerilor cu HPMA sunt pozitive și depășesc 40°C. Tehnica DMA a permis determinarea modulelor de înmagazinare și de pierdere pentru glicopolimeri; caracteristicile dinamic-mecanice ale noilor materiale sunt foarte bune, asemănătoare cu cele ale materialelor plastice clasice.

Morfologia suprafeței glicopolimerilor a fost studiată prin tehnica SEM. Derivații ce conțin HPA prezintă protuberanțe din ce în ce mai mari odată cu creșterea ponderii de acrilat din structură, în timp ce pentru metacrilati tendința este inversă.

Noii glicopolimerii au fost testați în privința biodegradabilității lor, atât *in vitro*, cu ajutorul culturilor pure de microorganisme, cât și *in vivo*, prin îngropare în sol. Cele trei microorganisme alese au reușit să descompună până la 50% din masa glicopolimerilor în doar 14 zile de incubare în mediul lichid ce conține cultura pură. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru *P.mirabilis* și *T.reesei*. De asemenea, modificările morfologice suferite de glicopolimeri după incubare au fost studiate prin tehnica SEM, iar modificările compoziționale care arată folosirea acestor materiale ca sursă de carbon au fost evidențiate prin EDX. Prin îngropare în sol, glicopolimerii au pierdut aproximativ 30-35 % în 105 zile, ceea ce înseamnă că în aproximativ 350 zile aceștia s-ar descompune complet.

Determinarea gradului de gonflare a acestor glicopolimeri s-a efectuat datorită importanței acestei caracteristici pentru polimerii reticulați. S-au ales trei solvenți: apă distilată, etanol 96% și acetonă. Cele mai ridicate grade de gonflare au fost obținute pentru etanol 96%, la glicopolimerii ce conțin cel mai ridicat procent de HPA / HPMA. În apă distilată gonflarea glicopolimerilor este moderată, dar este de așteptat ca acest grad de gonflare să se aprecieze odată cu creșterea temperaturii.

Noii glicopolimeri prezintă foarte bune caracteristici de stabilitate termică, visco-elastică și de biodegradabilitate, fapt ce le poate face utile pentru aplicații practice ca:

- ambalaje pentru industria alimentară și nu numai;
- sisteme de livrare pentru medicamente;
- hidrogeluri;
- mase plastice termorezistente;
- etc.

Desigur, posibilitatea aplicării glicopolimerilor în domeniile practice menționate mai sus necesită testări suplimentare, însă aceste rezultate preliminare sunt încurajatoare.

### III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

#### III.1. Materiale

D-(+)-glucoză 98%, D-(+)-manoză 98%, bromură de benzil 98% (BnBr), anhidrida maleică 99% (MAh), trietilamina 99% (TEA), acid acetic glacial 99%, propan-1,3-diol 98%, acid *p*-toluensulfonic monohidrat 99%, acrilat de 2-hidroxiopropil (HPA), metacrilat de 2-hidroxiopropil (HPMA) și peroxid de benzoil (99%) au fost achiziționate de la Merck și au fost utilizate fără a fi purificate. Acetona (ChimoPar București), cloroform (Merck), ciclohexan (Merck), DMF (Merck), metanol (Chimopar București), hexan (Merck), acetat de etil (Merck), toluen (Chimopar București) și clorura de metilen (Chimopar București) au fost purificate conform datelor de literatură [204]. Pentru uscări s-a utilizat sulfat de sodiu anhidru (Silal Trading, București), pentru diferite neutralizări s-a utilizat NaOH (Merck) și NaHCO<sub>3</sub> (Reactivul București).

#### III.2. Metode de analiză

##### 1. Cromatografie în strat subțire

Toate reacțiile au fost monitorizate folosind cromatografia în strat subțire pe plăcuțe de silicagel depus pe alumina, Merk, DC-Autofolien Kiesegel 60 F 254. Eluenții au fost aleși în funcție de polaritatea materiilor prime și a produșilor formați. Principalii solvenți utilizați au fost: acetat de etil, hexan și metanol. Probele sunt plasate la baza plăcuței cu ajutorul unei capilare, apoi plăcuțele sunt introduse într-o cuvă de sticlă în care s-a introdus anterior eluentul. Revelarea s-a realizat prin imersarea plăcuței într-un amestec de acid sulfuric, etanol și acid fosfomolibdic, apoi uscarea lor și încălzirea pe un reșou încins până la apariția unor pete persistente. Revelarea produselor ce conțin grupul benzilic se poate face și cu ajutorul lămpii UV.

## 2. Purificarea pe coloană cromatografică cu silica gel

Purificarea s-a realizat folosind o coloană de sticlă umplută cu silica gel (Silica gel 60, 0.040-0.063 mm, 230-400 mesh ASTM, Merck). S-a folosit tehnica umedă de umplere a coloanelor, produsul, dizolvat într-o mică cantitate de eluent, fiind plasat la partea superioară a coloanei. S-a folosit o eluție izocratică; probele au fost prelevate în eprubete. Prin cromatografie în strat subțire s-a analizat conținutul fiecărei eprubete, iar produsul dorit a fost izolat prin concentrarea soluției de eluent care a prezentat pe plăcuță un singur spot.

## 3. Analiza RMN (spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară)

Spectrele  $^1\text{H}$ RMN și  $^{13}\text{C}$ RMN au fost înregistrate folosind spectrometrul Bruker Avance DRX 400, la o frecvență de 300.133 MHz pentru  $^1\text{H}$ -RMN și 75.464 MHz pentru  $^{13}\text{C}$ -RMN. Probușii analizați au avut mase între 50 și 100 mg și au fost dizolvați în aproximativ 0.5 mL solvent deuterat ( $\text{CDCl}_3$  și  $\text{DMSO-d}_6$ ). Ca referință s-a utilizat tetrametilsilanul (TMS).

## 4. Analiza FTIR (spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier)

Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind spectrometrul Jasco FT/IR-410. Analizele IR s-au realizat folosind geamuri de KBr pentru substanțele lichide și în pastile de KBr pentru cele solide. Pentru polimeri s-a folosit dispozitivul ATR.

## 5. Spectrometria de masă

Rezultatele de spectrometrie de masă au fost obținute folosind un LC/MS Agilent 6520 Series Accurate-Mass Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Proba a fost separată folosind o coloană cu fază inversă Zorbax SB-C18 (4.6 x 150 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). Faza mobilă a constat din apă (solventul A) și metanol (solventul B), filtrați și degazați în prealabil. S-a lucrat cu un gradient de 95% solvent B timp de 5 min apoi 100% solvent B timp de 10 minute. Timpul total de eluție a fost de 20 minute. Debitul a fost 5 mL/min, iar detectorul UV-VIS DAD a înregistrat spectrul la 210 nm. Sistemul LC a fost legat direct la sursa de ionizare prin electrospray. Condițiile Q-TOF MS au fost următoarele: mod de ionizare pozitiv prin electrospray, debitul aerului uscat ( $\text{N}_2$ ) 5,0 mL/min, temperatura  $\text{N}_2$  325°C,

presiunea în nebuliser 5 psig, tensiunea 4000 V, tensiunea de fragmentare 200 V. Spectrul de masă a fost înregistrat pe domeniul  $m/z$  50-3000. Datele au fost colectate și procesate cu ajutorul unui software MassHunter Workstation.

## 6. Analiza de calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Analizele DSC au fost realizate folosind aparatul DSC 204 al firmei Netzsch, în atmosferă de azot, în condiții dinamice, în domeniul de temperatură 20÷150°C. Datele au fost colectate folosind programul Proteus Analysis al firmei Netzsch.

Pentru determinarea energiei de activare s-a utilizat un program dinamic, la viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min. S-au utilizat diferite metode izoconversionale de evaluare a energiei de activare: metoda Kissinger, Ozawa și Kissinger Akahira Sunrose.

### 6.a. Metoda Kissinger

În deducerea inițială a relației ce stă la baza acestei metode, Kissinger a pornit de la observația că toate curbele  $d\alpha/dT$ , cu excepția celor corespunzătoare reacțiilor de ordinul 0, prezintă un maxim pentru care, evident, este îndeplinită condiția:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \equiv \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 \quad (1)$$

De asemenea, Kissinger a considerat că, la toate vitezele de încălzire, gradul de conversie corespunzător maximului curbei  $d\alpha/dT$  funcție de T este același. În sfârșit, în lucrarea inițială a lui Kissinger s-a considerat că  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  (modelul ordinului de reacție). Ca urmare, expresia lui  $d\alpha/dT$  este:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{R \cdot T^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} n(1-\alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} \left[ \frac{E}{R \cdot T^2} - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} n(1-\alpha)^{n-1} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{E}{R \cdot T_{\max}^2} - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{\max}}} n(1-\alpha_{\max})^{n-1} \right] = 0, \text{ care prin rearanjare și logaritmare duce la:}$$

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \frac{E}{R \cdot T_{\max}} + \ln(A \cdot R \cdot n(1-\alpha)^{n-1}) \quad (3)$$

Deci, reprezentarea lui  $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$  funcție de  $(1/T_{\max})$  este o dreaptă, din a cărei pantă se poate evalua energia de activare.

Conform acestei deduceri, metoda Kissinger este o metodă izoconversională diferențială, aplicabilă numai reacțiilor care corespund modelului ordinului de reacție. Totuși, în ipoteza conform căreia, la toate vitezele de încălzire, gradul de conversie corespunzător maximului curbei  $da/dT$  funcție de  $T$  este același și este adevărat și pentru  $\alpha$  corespunzător vitezei maxime de reacție și pentru orice model cinetic. Deci, pentru  $\alpha = \alpha_{\max} = \text{const.}$ , curba  $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$  funcție de  $(1/T_{\max})$  ar trebuie să fie o dreaptă, din a cărei pantă se evaluează energia de activare. O consecință interesantă este faptul că, dacă gradul de conversie corespunzător maximului curbei  $da/dT$  funcție de  $T$  este dependent de viteza de încălzire, procesul investigat este complex (reacții consecutive, paralele, etc.).

### 6.b. Metoda Ozawa

Metoda izoconversională integrală sugerată independent de Ozawa, se bazează pe ecuația integrală a vitezei de reacție:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \left( e^{-\frac{E}{RT}} \right) dT \equiv \frac{A \cdot E}{\beta \cdot R} p(x) \quad (4)$$



Unde:  $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  este funcție de conversie integrală și  $x = E/RT$ .

Relația pe care se bazează această metodă rezultă prin introducerea în ecuația (4) a aproximației Doyle pentru  $p(x)$ :

$$\ln p(x) = -5,331 - 1,052x$$

Se obține:

$$\ln \beta = \ln \frac{A \cdot E}{R \cdot g(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E}{R \cdot T} \quad (5)$$

Rezultă că, pentru  $\alpha = \text{const.}$ , curba  $\ln \beta$  funcție de  $1/T$ , obținută din termogramele înregistrate la mai multe viteze de încălzire, ar trebui să fie o dreaptă din a cărei pantă să se evalueze energia de activare.

Familia de curbe  $\ln \beta$  funcție de  $1/T$  trasate pentru mai multe valori ale gradului de conversie se numește diagramă Ozawa.

### 6.c. Metoda Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS)

Relația ce stă la baza acestei metode izoconversionale integrale rezultă din relația generală (4) în care se introduce expresia lui  $p(x)$  dată aproximația Coats-Redfern:

$$p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}$$

Rezultă:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A \cdot R}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{E}{R \cdot T}$$

Deci, pentru  $\alpha = \text{const.}$  curba  $\ln \frac{\beta}{T^2}$  funcție de  $1/T$  ar trebui să fie o dreaptă din a cărei pantă se evaluează energia de activare.

Familia de curbe  $\ln \frac{\beta}{T^2}$  funcție de  $1/T$ , trasate pentru mai multe valori ale gradului de conversie se numește diagrama KAS [205-214].

### **7. Analiza termogravimetrică (TG)**

Analizele TG au fost realizate utilizând aparatul TG 209 al firmei Netzsch, în atmosferă de azot, în condiții dinamice, în domeniul de temperatură  $20\pm 500^{\circ}\text{C}$ . Datele colectate au fost procesate folosind un sistem Proteus Analysis al firmei Netzsch.

Pentru determinarea energiei de activare s-a utilizat un program dinamic, la viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 12,5 K/min. S-au utilizat diferite metode izoconversionale de evaluare a energiei de activare: metoda Kissinger, Ozawa și Kissinger Akahira Sunrose.

### **8. Analiza dinamic-mecanică (DMA)**

Analizele DMA au fost realizate folosind aparatul DMA 242C al firmei Netzsch. Pentru aceste analize s-au folosit epruvete cilindrice ale copolimerilor, cu diametrul de 4.6 mm. Intervalul de temperatură ales a fost  $-100\pm 100^{\circ}\text{C}$ . Datele au fost prelevate și interpretate folosind programul Proteus Analysis al firmei Netzsch.

### **9. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu spectrometria de raze X cu dispersie de energie (EDX)**

Microscopia electronică de baleiaj/ Spectrometrul de raze X cu dispersie de energie este o tehnică instrumentală folosită pentru definirea și compararea structurii și compoziției elementale a materialelor solide. Tehnica de microscopie electronică de baleiaj presupune două moduri de lucru:

- în vid înaintat (High-vacuum mode) la  $10^{-5}$  mbar pentru imagistica și microanaliza probelor conductoare și/sau probelor preparate convențional (acoperite cu un material conductor);
- în vid preliminar (low-vacuum mode) la o presiune mai mică de 270 Pa pentru imagistica și microanaliza probelor fără preparare.

În funcție de modul de lucru corespunzător se folosește un anumit tip de detector: ETD, pentru vid înaintat și LFD pentru vid preliminar.

Imaginile SEM și spectrele EDX au fost înregistrate folosind tehnica microscopiei electronice de scanare cuplată cu spectrometria de raze X cu dispersie de energie (EDX), pe un microscop electronic de baleiaj Inspect S + EDAX Genesis XM 2i (FEI Company –

Olanda). Microscopul electronic de baleiaj Inspect S prezintă 3 lentile electromagnetice prealiniat răcite cu aer, coloana optimizată pentru rezoluție înaltă și curent de fascicul mare, cu o singură apertură fixă pe lentila finală. Elementele principale ale opticii electronice sunt:

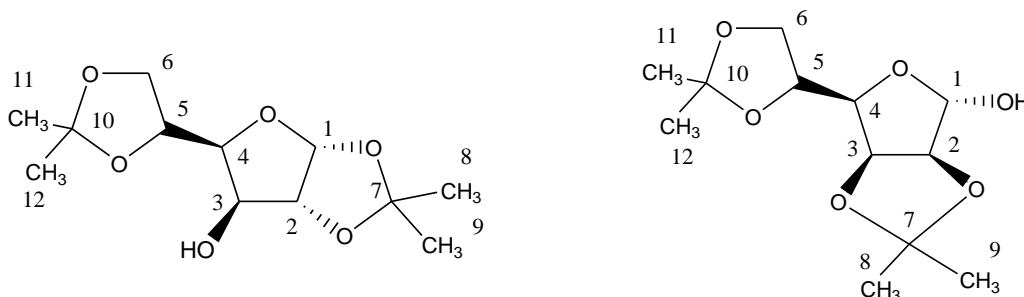
- sursa: filament de wolfram montat în ansamblul tun electronic de tip tetrodă;
- tensiune: 200 V la 30 kV;
- curent fascicul  $> 20 \mu\text{A}$ ;
- rezoluție 3,0 nm pe specimenul standard cu particule de aur separate pe substrat de carbon, 30 kV în ambele moduri de operare: High-vacuum și low-vacuum;
- domeniu de focalizare 3 – 99 mm;
- mărire 6 x (la cea mai mare distanță de lucru) la  $> 1\,000\,000$  x cu afișare pe monitor de 19" LCD;
- câmp de vizualizare: identic în High și low-vacuum (18 mm la cea mai mare distanță de lucru).

Pe o bandă dublu adezivă de carbon așezată pe un strat (suport) s-a presărat aproximativ 10-20 mg probă. Proba astfel așezată a fost sprayată cu aer comprimat pentru a se evita contaminarea coloanei electromagnetice, după care a fost introdusă în camera microscopului și s-a dat comanda pentru vid înalt (high-vacuum mode). Când presiunea a atins valoarea de aproximativ  $1,56 \times 10^{-2}$  Pa și curentul de emisie a ajuns la 100  $\mu\text{A}$  s-a început scanarea. Zonele de interes au fost aduse la magnificația corespunzătoare obținându-se astfel imaginile.

Pentru obținerea spectrului EDX s-a folosit un spectrometru fotoelectronic cu dispersie. Această tehnică constă în iradierea probei aflate într-un spațiu cu vid ultraînalt cu radiații X, iar fotoelectronii emiși sunt separați în funcție de energiile lor cinetice într-un spectrometru fotoelectronic. Identificarea elementelor se face în funcție de valorile nivelelor energetice ale fotoelectronilor emiși. După identificarea elementelor în spectrul EDX s-a realizat și o cuantificare a acestora, obținându-se astfel date de compoziție semicantitativă.

### III.3. Proceduri experimentale

#### 1. Obținerea diacetonglucozei – DAG - (1,2;5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranaza) și diacetonmanozei – DAM – (2,3;5,6-di-O-izopropiliden-D-manofuranaza)



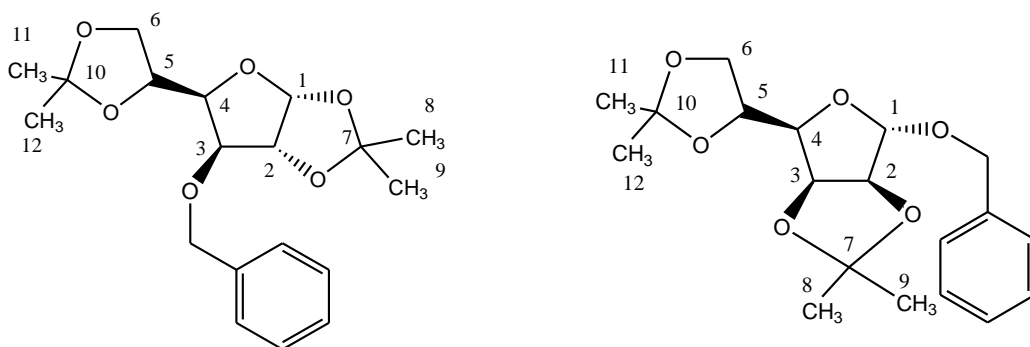
Într-un balon cu trei gâturi, se introduc 20 g D-glucoză / D-manoză care se agită puternic cu 400 mL acetonă într-o baie de gheață. Acidul sulfuric (96%, 16 mL) este adăugat în proporție de 2 mL la interval de 10-15 minute, în timp ce temperatura este menținută între 5-10°C. După adăugarea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, amestecul este lăsat 5 ore la temperatura camerei, la agitare puternică, permițând creșterea temperaturii până la 20-25°C. Soluția este apoi răcită din nou într-o baie de gheață și se adaugă soluția apoasă de NaOH 50% (24,5 g NaOH în 30 mL apă) menținând agitarea puternică până ce se atinge un pH aproape de neutru (pH ≈ 7). Adăugarea soluției de NaOH se face lent pentru a evita încălzirea (datorată reacției de neutralizare). După stabilizarea pH-ului, o mică cantitate de NaHCO<sub>3</sub> este adăugată pentru a menține soluția aproape de neutralitate. Se lasă peste noapte, iar a doua zi, sărurile sunt îndepărtate prin filtrare; soluția de acetonă este concentrată la presiune redusă, obținându-se un sirop gros care, dacă este lasat în repaus se solidifică. Siropul este dizolvat în cloroform pe baie de apă, iar soluția este extrasă cu apă. Soluția de cloroform conține derivatul di-O-izopropilidenic iar soluția apoasă conține derivatul mono-O-izopropilidenic.

Soluțiile sunt concentrate la presiune redusă până la obținerea unui sirop, care lasat în repaus se solidifică. Derivatul mono-O-izopropilidenic este recristalizat din AcOEt ( $\eta = 23\%$ ), iar cel di-O-izopropilidenic din ciclohexan ( $\eta = 56\%$ ) [215].

**1,2:5,6-di-*O*-izopropilidenglucofuranaza:** cristale albe, p.t. 108-110°C (110-111°C lit.); IR (cm<sup>-1</sup>): 3430,74; 2985,27; 2951,52; 2935,13; 2902,34; 2872,45; 1375,96; 1248,68; 1221,68; 1160,94; 1120,44; 1091,51; 1069,33; 1006,66; 846,6; 783,92. <sup>1</sup>H-RMN (δ, ppm): 1,32-1,37 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,44-1,5 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3,024 (s, 1H, -OH), 4,01-4,08 (m, 2H, H6), 4,29-4,38 (m, 1H, H5), 4,31-4,34 (m, 1H, H3), 4,51-4,53 (d, 1H, H2), 5,92-5,94 (d, 1H, H1), <sup>13</sup>C-RMN (δ, ppm): 25,17 (C12), 25,8 (C11), 26,2 (C9), 26,82 (C8), 73,21 (C5), 74,93 (C3), 81,22 (C4), 85,12 (C2), 105,26 (C1), 109,63 (C10), 111,84 (C7).

**2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-manufuranaza:** cristale albe, p.t. 122-125°C (125-126°C lit.); IR (cm<sup>-1</sup>): 3437,49; 2988,16; 2948,63; 2900,41; 1458,89; 1374,03; 1279,54; 1253,5; 1166,72; 1147,44; 1087,66; 1069,33; 975,8; 954,59; 838,88; 789,7; 775,24; 683,64; 651,82. <sup>1</sup>H-RMN (δ, ppm): 1,32; 1,36; 1,38; 1,46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,06 (s, 1H, O-H), 4,06-4,08 (d, 1H, H5), 3,81-4,20 (m, 2H, H6), 4,36-4,45 (m, 1H, H4), 4,59-4,62 (d, 1H, H2), 4,78-4,83 (m, 1H, H3), 5,36-5,38 (d, 1H, H1), <sup>13</sup>C-RMN (δ, ppm): 24,49 (C12), 25,19 (C8), 25,88 (C11), 26,84 (C9), 65,54 (C6), 73,37 (C5), 79,68 (C4), 80,09 (C3), 85,55 (C2), 101,2 (C1), 109,2 (C10), 113,039 (C7).

## 2. Obținerea 3-*O*-benzil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-glucofuranozei (BDAG) și 1-*O*-benzil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-D-manufuranozei (BDAM)



Într-un balon cu trei găuri de 50-100 mL, prevăzut cu un septum prin care se introduce argon, se adaugă 1 g DAG / DAM (0.0038 mol) și 10 mL DMF, cu ajutorul unei seringi cu ac prin intermediul septumului. Se pornește agitarea, iar balonul e răcit

sub 10°C. Se introduc apoi 0,9 mL de bromură de benzil (0,0075 mol, 1,2942 g) tot prin septum. Apoi se adaugă în porțiuni mici 0,31 g NaH (0,0129 mol).

Reacția e lăsată peste noapte la agitare la temperatura camerei. În ziua următoare se aduce din nou la 5-10°C și se adaugă în porțiuni mici 20 mL MeOH, după care se lasă reacția încă o oră și 30 de minute, până la terminare, la temperatura camerei. Solventul se extrage la presiune mică, după care soluția se tratează cu 20 mL apă distilată; se extrage produsul benzilat cu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 x 10 mL) până ce TLC din apă nu mai indică nici un spot de compus dorit. Faza organică se usucă cu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, după care se filtrează, se înlătură solventul pentru a obține 3-*O*-benzil-1,2:5,6-diizopropiliden-glucofuranaza / 1-*O*-benzil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranaza.

Pentru a îndepărta tot solventul, la sfârșit se adaugă câte 10 mL toluen de câteva ori cu vid maxim. Se obține un produs siropos de culoare galben-marونی (η = 89%) [216].

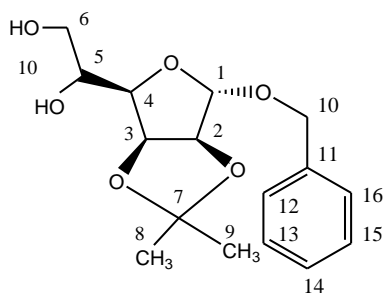
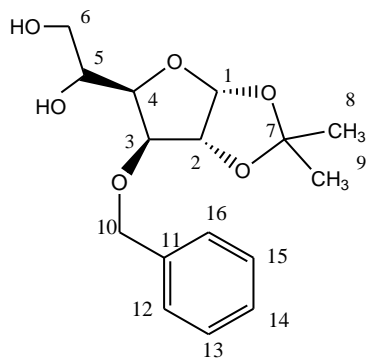
**3-*O*-benzil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranaza**, sirop alb-gălbui, IR (cm<sup>-1</sup>):

3089,4; 3064,33; 3031,55; 2986,23; 2935,13; 1497,45; 1455,03; 1372,1; 1213,97;  
1074,16; 1022,09; 959,41; 737,64;

**1-*O*-benzil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranaza**, sirop alb-gălbui, IR (cm<sup>-1</sup>):

3088,5; 3064,23; 3030,5; 2984,23; 2934,12; 1495,4; 1452,2; 1372,1; 1213,95; 1074,15;  
1022,2; 959,4; 732,56; 695,2.

### 3. Obținerea 3-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranozei (BMAG) și 1-*O*-benzil-2,3-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranozei (BMAM)



3-*O*-benzil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranosa (BDAG) / 1-*O*-benzil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranosa, obținută din sinteza anterioară, se dizolvă în 3,5 mL acid acetic glacial (3,67 g, 0,061 mol). Se încălzește la 70-75°C, se lasă 5 minute să se stabilizeze temperatura, după care, cu o pipetă, se adaugă cca 1,5 mL apă (0,088 mol) în aproximativ 15 min (la adăugare soluția din balon se tulbură câte puțin).

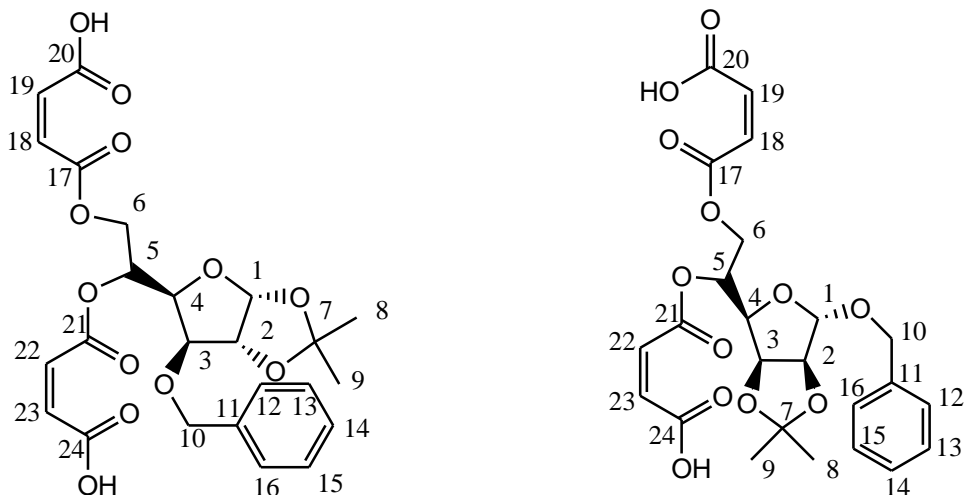
La intervale de 10 minute se face TLC (AcOEt : Hexan = 1:1) pentru a vedea cum decurge reacția. Când nu mai există urme de 3-*O*-benzil-1,2:5,6-di-*O*-izopropilidenglucofuranosa (aproximativ 30-35 minute) se oprește încălzirea și se lasă să se răcească. Din balon se transvazează amestecul într-un pahar Berzelius. Se clătește balonul cu puțină apă și se începe neutralizarea adăugând NaHCO<sub>3</sub> până aproape de pH 7. Apoi se introduce amestecul într-o pâlnie de separare și se spală cu câte 5 x 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pentru extragerea produsului dorit. Se usucă apoi pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidru, se filtrează, se pune la rotavapor pentru scoaterea CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rezultând un produs siropos de culoare galbenă, care se purifică pe coloană gravitațională cu silicagel, folosind ca eluent hexan : AcOEt = 1:1 ( $\eta$  = 80%).

**3-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranosa:** (randament, 80%) sirop alb care se transformă într-un solid alb în repaus, IR (cm<sup>-1</sup>): 3459,67; 3089,4; 3064,33; 3031,55; 2985,27; 2935,13; 1455,03; 1375,32; 1296,89; 858,16; 786,81; 739,56; 699,12, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,309 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>); 1,479 (s; 3H; -CH<sub>3</sub>); 2,858 (s; 2H; -OH); 3,663-3,706 (dd; 2H; CH<sub>2</sub>; H6); 3,783-3,821 (ddd; 1H; CH; H3); 4,008-4,041 (m; 1H; CH; H5); 4,098-4,110 (t; 1H; CH; H4); 4,564 (s; 2H; H10); 4,595-4,616 (t; 2H; CH; H2); 5,914-5,923 (d; 1H; CH; H1); 7,274-7,358 (m; 5H; C-H aromatic); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  26,70 (CH<sub>3</sub>); 26,70 (CH<sub>3</sub>); 64,32 (CH<sub>2</sub>; C6); 69,12 (CH; C5); 72,19 (CH<sub>2</sub>; C10); 79,97 (CH; C3); 81,94 (CH; C2); 82,15 (CH; C4); 105,13 (CH; C1); 111,79 (C 7); 127,83-137,33 (C aromatic).

**1-*O*-benzil-2,3-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranosa:** (randament, 75%), sirop alb care se transformă într-un solid alb în repaus, IR (cm<sup>-1</sup>): 3438,46; 3089,4; 3064,33; 3031,55; 2984,3; 2938,02; 2877,27; 1455,03; 1375; 1269,9; 1083,8; 888,06; 858,17; 737,64; 699,07, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,321 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 1,465 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 2,519 (s; 1H; O-H);

3,149 (s; 1H; O-H); 3,634-3,677 (dd; 2H; CH<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>); 3,799-3,835 (dd; 1H; CH; H<sub>5</sub>); 3,938-4,025 (ddd; 1H; CH; H<sub>4</sub>); 4,472-4,052 (d; 1H; CH; H<sub>2</sub>); 4,605-4,661 (dd; 2H; H<sub>10</sub>); 4,840-4,863 (dd; 1H; CH; H<sub>3</sub>); 5,104 (s; 1H; CH; H<sub>1</sub>); 7,258-7,359 (m; 5H; C-H aromatic); <sup>13</sup>C-NMR δ: 24,64 (CH<sub>3</sub>); 25,94 (CH<sub>3</sub>); 64,44 (CH<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>); 69,17 (CH; C<sub>5</sub>); 70,28 (C<sub>10</sub>); 79,31 (CH; C<sub>3</sub>); 80,1 (CH; C<sub>4</sub>); 84,84 (CH; C<sub>2</sub>); 105,47 (CH; C<sub>1</sub>); 112,67 (C<sub>7</sub>); 127,88-137,35 (C aromatic).

#### 4. Obținerea 3-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranozei și 1-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranozei



O soluție de 4,5 g 3-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-glucofuranoză / 1-*O*-benzil-1,2-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranoză în 20 mL DMF anhidru este agitată puternic în timp ce este încălzită la 60-65°C. Se adaugă apoi 8,5 g anhidridă maleică și catalizatorul, 0,6 mL trietilamină, picătură cu picătură. Reacția este monitorizată folosind cromatografia în strat subțire (acetat de etil : metanol = 1:1). După aproximativ 20 de ore, cromatograma în strat subțire arată formarea produsului dorit, concomitent cu dispariția materiei prime. Reacția este oprită prin adăugarea a 100 mL apă distilată. Diacidul este extras în clorură de metilen, apoi stratul organic este spălat cu soluție apoasă de clorură de litiu de concentrație 10% și de 4 ori cu apă, până ce soluția este limpede. Se usucă pe sulfat de sodiu și se concentrează la rotavapor [217-218].



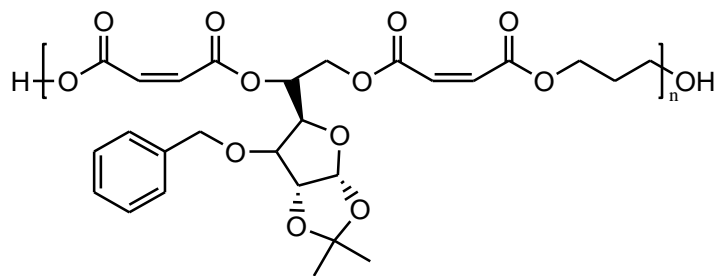
**3-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriloil)-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranoza,**

(randament 70%) sirop alb-gălbui, IR (cm<sup>-1</sup>): 3448,77; 3026,73; 2988,2; 1731,87; 1644,02; 1496,49; 1455,03; 1385,85; 1213,0; 1163,76; 1074,3; 1029,55; 820,7; 736,99; 699,57, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ; ppm; 1,387 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 1,413 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 3,586-3,780 (dd; 1H; CH; H3); 4,171-4,286 (s; 2H; H10); 4,464-4,528 (dd; 1H; CH; H4); 4,570-4,631 (dd; 2H; CH<sub>2</sub>; H6); 4,669-4,698 (dd; 1H; CH; H2); 5,341-5,346 (m; 1H; CH; H5); 5,822-5,846 (d; 1H; CH; H1); 6,262-6,272 (d; 1H; CH=CH); 6,292-6,302 (d; 1H; CH=CH); 6,371-6,392 (d; 1H; CH=CH); 6,412-6,442 (d; 1H; CH=CH); 7,35-7,368 (m; 5H; C-H aromatic); <sup>13</sup>C-NMR δ: 26,2 (CH<sub>3</sub>); 26,67 (CH<sub>3</sub>); 63,84 (C5); 67,47 (C6); 71,13(C10); 77,32 (C4); 81,23(C3); 81,49 (C2); 104,81 (C1); 111,38 (C quat); 127,39-128,7 (C aromatic); 131,58-134,25 (C=C); 163,95-167,24 (C=O).

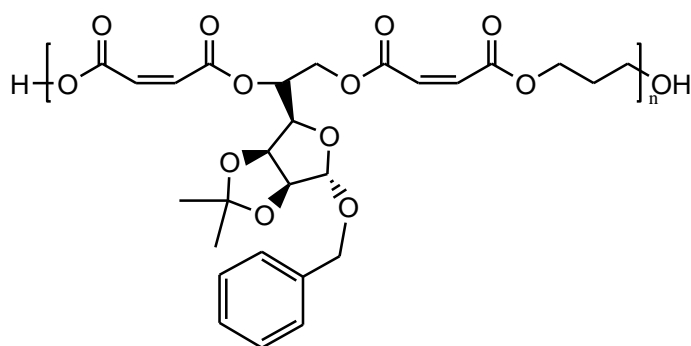
**1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriloil)-2,3-O-izopropiliden-D-glucofuranoza,**

(randament 65%), sirop alb-gălbui, IR (cm<sup>-1</sup>): 3488,6; 3073,01; 2938; 1729,8; 1644; 1497,4; 1383,68; 1162,87; 1078,98; 1021,1; 821,5; 751,1; 672, <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ; ppm; 1,25 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 1,27 (s; 3H; CH<sub>3</sub>); 4,061-4,089 (dd; 1H; H4); 4,163 (s; 2H; CH<sub>2</sub>); 4,244-4,257 (ddd; 2H; H6); 4,289-4,326 (dd; 1H; H2); 4,586-4,624 (dd; 1H; H3); 4,787-4,808 (dd; 1H; H1); 6,206-6,236 (d; 1H; CH=CH); 6,257-6,287 (d; 1H; CH=CH); 6,319-6,349 (d; 1H; CH=CH); 6,405-6,435 (d; 1H; CH=CH); 7,305-7,377 (m; 5H; CH aromatic); <sup>13</sup>C-NMR δ: 24,54; (CH<sub>3</sub>); 24,71 (CH<sub>3</sub>); 63,83 (C5); 65,54 (C6); 67,9 (CH<sub>2</sub>); 76,83 (C4); 79,16 (C3); 84,17 (C2); 104,71 (C1); 111,98 (Cquat); 127,72-128,55 (Caromatic); 131,6-134,31 (C=C); 163,7-167,29 (C=O).

### 5. Obținerea oligomerilor pe bază de D-glucoză și D-manoză



Oligomerul pe bază de D-glucoză



Oligomerul pe bază de D-manoză

4 g de 3-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-1,2-*O*-izopropiliden-D-glucofuranoză / 1-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-2,3-*O*-izopropiliden-D-manofuranoză se dizolvă în 20 mL toluen, iar după 5 minute de agitare se introduc 0,6 mL propan-1,3-diol și apoi 9,2 mg acid *p*-toluensulfonic. Amestecul este încălzit la o temperatură de 95-100°C. Balonul este prevăzut cu un dispozitiv Dean-Stark pentru colectarea apei formate în timpul policondensării. Reacția este monitorizată prin indici de aciditate. Odată cu evoluția reacției se poate observa formarea oligomerului care se depune pe balon, nefiind solubil în toluen. După aproximativ 28 de ore, reacția este aproape completă și oligomerul de izolează prin solubilizare în cloroform [219].

#### *Măsurarea indicilor de aciditate*

Se prelevează probe de mase cunoscute la diferite intervale de timp, se diluează cu 5 mL amestec alcool-benzen, 1:1 (procente de volum); se introduc câteva picături de fenolftaleină și se titrează cu soluție de hidroxid de potasiu 0,05 N, de factor  $f = 0,9$ .

## 6. Sinteza copolimerilor prin polimerizare radicalică în masă

După izolarea oligomerilor, aceștia au fost copolimerizați folosind acrilat și metacrilat de hidroxipropil (HPA și HPMA), în raporturi masice de 1:1, 1:2, 1:3 și 1:4, oligomer/acrilat sau metacrilat, folosind peroxid de benzoil (1% din masa de reacție) ca inițiator. Copolimerizarea s-a realizat după procedura următoare: Oligomerul a fost dizolvat într-o cantitate de acrilat, respectiv metacrilat, în raportul masic stabilit, iar după agitare la temperatura de 40°C s-a introdus inițiatorul (maxim 1% procent masic din masa de reacție). Apoi, amestecul s-a transvazat în tuburi de sticlă preîncălzite la temperatura de 40°C. Gradual, temperatura a fost ridicată cu câte 10°C pe oră până la aproximativ 110°C. Procesul de polimerizare a fost desăvârșit obținându-se polimeri termorezistenți [220-221].

## 7. Obținerea mediului lichid de cultură pentru microorganisme

Pentru studiul biodegradabilității s-au ales trei microorganisme: *Zymomonas mobilis* (ATCC 29191), o bacterie, *Trichoderma reesei* (ATCC 56765), un fung și o bacterie heterotrofă, *Proteus mirabilis* (ATCC 25933). S-a lucrat pe mediu lichid, *in vitro*.

**Mediul de cultură** pentru *Z.mobilis* și *T.ressei* este unul **cu cartof**, destinat pentru cultivarea mucegaiurilor, cu următoarea compoziție:

- cartofi curățați, 250 g/L;
- glucoză, 20 g/L;
- apă distilată, 1000 mL.

Cartofii se curăță și se fierb în 1,2 L apă de robinet, timp de 1 h. După sfărâmare, se filtrează prin tifon dublu. Glucoza se dizolvă în 200 mL apă distilată, se măsoară 500 mL extract de cartof, se adaugă soluția de glucoză și se completează cu apă distilată până la 1000 mL. Se sterilizează prin autoclavare la 1 atm, timp de 20 de minute.

Mediul de cultură se însămânțează apoi cu 2 mL cultură pură de *Z.mobilis* sau *T.ressei*, după care se incubează timp de 14 zile, la 37°C.

Probele constituite de glicopolimeri se cântăresc, apoi se sterilizează, fie odată cu mediul, fie separat. După 14 zile de incubație, se extrage proba din cultură, se sterilizează

prin adăugare de etanol 96% și se menține la temperatura camerei timp de 24 h. Se îndepărtează alcoolul, apoi se usucă până la masă constantă în etuvă.

**Mediul de bulion glucozat** pentru cultivarea bacterilor heterotrofe anaerobe are următoarea compoziție:

- extract de carne, 3 g/L;
- peptonă, 10 g/L;
- NaCl, 5 g/L;
- Glucoză, 100 g/L;
- Apă distilată, 1000 mL.

pH-ul final este cuprins între 7,4 și 7,6. Se sterilizează prin autoclavare la 1 atm, temperatura de 121°C, timp de 20 minute [222].

**Mediul solid de cultură** se prepară similar cu cel lichid, diferența este adăugarea de agar-agar, 18 g/L.

### 8. Determinarea gradului de gonflare a copolimerilor

Gradul de gonflare ale copolimerilor s-a determinat în trei solvenți:

- apă distilată;
- etanol, 96%;
- acetonă.

Proba de glicopolimer a fost cântărită în prealabil, apoi introdusă într-o eprubetă în care s-au introdus 15 mL din fiecare solvent considerat. Eprubetele au fost închise ermetic și menținute timp de 48 h la temperatura camerei. Probele au fost uscate cu hârtie de filtru și apoi cântărite. Gradul de gonflare s-a calculat cu formula:

$$G = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100$$

Unde:

$m_f$  – masa probei după ce a fost menținut 48 h în solvent;

$m_i$  – masa inițială a probei;

G – gradul de gonflare.

## CONCLUZII FINALE

Scopul acestei teze a fost obținerea de oligomeri polinesaturați care să conțină în catena polimerică zaharide și valorificarea acestor materiale cu biodegradabilitate crescută ca materiale plastice competitive. Din păcate, masele molare reduse nu au permis obținerea unor materiale plastice cu rezistență mecanică și termică foarte bune, însă prin copolimerizarea oligomerilor derivați de la D-glucoză și D-manoză cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil s-au obținut glicopolimeri reticulați cu proprietăți competitive, capabili să rivalizeze cu materialele plastice obișnuite.

În urma cercetării experimentale expuse în această teză se pot trage următoarele concluzii:

1. S-au obținut doi oligomeri nemenționați în literatură, unul derivat de la D-glucoză și celălalt de la D-manoză, scheletul zaharidic fiind inclus în șeptea lanțului polimeric.
2. Oligomerii derivați de la D-glucoză și respectiv D-manoză au fost copolimerizați cu acrilat / metacrilat de 2-hidroxipropil, în diferite proporții, obținându-se 16 noi glicopolimeri.
3. Oligomerii D-glucozei și respectiv D-manozei au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR și RMN, iar analiza HPLC-MS a permis determinare masei molare a acestora, 4656 Da și respectiv 5820 Da; structura oligomerilor conține 8 și respectiv 10 meri în lanțul polimeric.
4. Oligomerii zaharidici au fost caracterizați prin tehnica DSC, care a permis stabilirea caracterului de polimerizabilitate a dublelor legături din structură în vederea copolimerizării cu alți monomeri acrilici, metacrilici sau vinilici.
5. Analiza termogravimetrică a permis aprecierea stabilității termice a celor doi oligomeri, dar și vizualizarea punctelor de inflexiune ce corespund multiplelor etape de descompunere termică a structurilor destul de complicate.

6. Studiile de solubilitate a oligomerilor au permis stabilirea solvenților reactivi potriviți pentru sinteza noilor glicopolimeri derivați de la aceștia; cele mai bune rezultate s-au obținut pentru acrilat de 2-hidroxiopropil și metacrilat de 2-hidroxiopropil.
7. Studiile de biodegradabilitate a oligomerilor zaharidici arată că pe suprafața acestora microorganismele sunt capabile să se dezvolte și să prolifereze.
8. Analiza DSC a permis studierea procesului de copolimerizare a oligomerilor D-glucozei și D-manozei cu acrilat și metacrilat de 2-hidroxiopropil, concluzionându-se că acest proces chimic are loc într-o singură etapă, astfel încât amestecul supus polimerizării radicalice este omogen. Studiul cineticii de copolimerizare a dus la obținerea energiilor de activare a procesului; energia de activare a fost calculată prin trei metode izoconversionale: Kissinger, Ozawa și KAS și crește odată cu scăderea ponderii de oligomer în amestec, de asemenea prezintă valori mai scăzute pentru oligomerul D-manozei.
9. Prin spectroscopia FTIR s-a constatat că procesul de copolimerizare a fost desăvârșit remarcându-se absența semnalului dublei legături C=C; semnalele principalelor grupe funcționale din structură au corespuns grupelor –OH, C=O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, C-H aromatic, etc., confirmând structura propusă.
10. Glicopolimerii prezintă stabilitate termică bună, fapt confirmat prin analiza termogravimetrică. Curbele TG prezintă două puncte de inflexiune, primul corespunzător degradării scheletului oligomeric, iar al doilea punților acrilice / metacrilice din structura reticulată. Energiile de activare ale procesului de degradare termică au fost evaluate prin cele trei metode izoconversionale, Kissinger, Ozawa și KAS; energia de activare crește cu creșterea ponderii de acrilat / metacrilat din compoziția glicopolimerilor.
11. Determinarea temperaturii de vitrifiere s-a făcut atât prin tehnica DSC cât și prin DMA, rezultatele fiind asemănătoare. Derivații ce conțin HPA prezintă valori negative ale temperaturii de vitrifiere, în timp ce omologii lor ce conțin HPMA au valori pozitive. Temperatura de vitrifiere crește cu creșterea ponderii de acrilat / metacrilat din structură.

12. Tehnica DMA a permis stabilirea modulului de înmagazinare și de pierdere pentru noii glicopolimeri; caracteristicile fizico-mecanice ale noilor materiale pe bază de carbohidrați sunt foarte bune.
13. Morfologia suprafeței polimerilor a fost investigată folosind tehnica SEM de analiză.
14. Biodegradabilitatea glicopolimerilor a fost testată *in vitro*, în mediu lichid, în prezența *Z.mobilis*, o bacterie, *T.reesei*, un fung și *P.mirabilis* o bacterie heterotrofă. Rezultatele au fost foarte bune, glicopolimerii pierzând circa 40% din masa lor în doar 14 zile de incubație în prezența microorganismelor. Biodegradabilitatea a fost monitorizată la microscopul optic, iar modificarea morfologiei glicopolimerilor prin analiza SEM.
15. Materialele plastice noi au fost de asemenea testate în privința biodegradabilității prin îngropare în sol, rezultatele indicând că în aproximativ 1 an acestea s-ar degrada total. Biodegradabilitatea mult îmbunătățită este pusă pe seama prezenței fragmentelor zaharidice în catena oligomerilor, pentru că, odată cu scăderea ponderii acestora în materiale, pierderea de masă scade.
16. Gradul de gonflare a glicopolimerilor a fost determinat în apă distilată, etanol 96% și acetonă, după imersia timp de 48 de ore, la temperatura camerei.

Rezultatele obținute indică posibila utilizare a materialelor reticulate cu conținut de oligomeri zaharidici în domeniul ambalajelor sau biomedical.

Rezultatele cercetărilor experimentale care au stat la baza elaborării acestei teze fac obiectul a :

- 2 lucrări ISI publicate în Revista de Materiale Plastice, 47(1)/2010, 47(3)/2010;
- 4 lucrări comunicate la conferințe internaționale, din care una în străinătate (PNG 2010, Goslar, Germania);
- 2 lucrări în curs de publicare în reviste cotate ISI din străinătate (e-Polymers și International Biodeterioration and Biodegradation);
- 2 lucrări publicate într-o revistă recunoscută CNCSIS, cat. B+, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timișoara.

**BIBLIOGRAFIE**

1. Meyers M.A., Chen P.Y., Lin A.Y.M., Seki Y., *Biological materials: Structure and mechanical properties*, Progress in Materials Science, **2008**, 53, 1-206
2. Saiah R., Sreekumar P.A., Leblanc N., Saiter J.M., *Structure and thermal stability of thermoplastic films based on wheat flour modified by monoglyceride*, Industrial crops and products, **2009**, 29, 241-247
3. Lichtenthaler F.W., Peters S., *Carbohydrate as green raw materials for the chemical industry*, C.R.Chimie, **2004**, 7, 65-90
4. Szamel G., Domjan A., Klebert S., Pukanszky B., *Molecular structure and properties of cellulose acetate chemically modified with caprolactone*, Eur. Polym. J., **2008**, 44, 357-365
5. Stanek L.G., Heilmann S.M., Gleason W.B., *Preparation and copolymerization of a novel carbohydrate containing monomer*, Carbohydrate Polymers, **2006**, 65, 552-556
6. Sanchez-Chaves M., Ruiz C., Cerrada M.L., Fernandez-Garcia M., *Novel glycopolymers containing aminosaccharide pendant groups by chemical modification of ethylene-vinyl alcohol copolymers*, Polymer, **2008**, 49, 2801-2807
7. Ladmiral V., Melia E., Haddleton D.M., *Synthetic glycopolymers: an overview*, Eur. Polym. J., **2004**, 40, 431-449
8. Varma A.J., Kennedy J.F., Galgali P., *Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review*, Carbohydrate Polymers, **2008**, 56, 429-445
9. Bertini V., Pocci M., Alfei S., Idini B., Lucchesini F., *Synthesis of crosslinked nanostructured saccharidic vinyl copolymers and their functionalization*, Tetrahedron, **2007**, 63, 11672-11680
10. Cerrada M.L., Sanchez-Chaves M., Ruiz C., Fernandez-Garcia M., *Glycopolymers resultant from ethylene-vinyl alcohol copolymers: Degradation and rheological behavior in bulk*, Eur. Polym. J., **2008**, 44, 2194-2201
11. Barros M.T., Petrova K.T., *Ziegler-Natta catalysed polymerisation for the preparation of copolymers with pendant sucrose moieties*, Eur. Polym. J., **2009**, 45 (1), 295-301
12. Horejsi V., Smolek P., Kocourek J., *Biochimica et Biophysica Acta*, **1978**, 538, 298-302
13. Kumar G., Bristow J.F., Smith P.J., Payne G.F., *Polymer*, **2000**, 41 (6), 2168-2175
14. Crini G., Badot, P.M., *Applications of chitosan, a natural aminopolyysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*, Prog. Polym. Sci., **2008**, 33, 399-447
15. Elizalde-Pena E.A., Flores-Ramirez N., Luna-Barcenas G., Vasquez-Garcia S.R., Arambula-Villa G., Garcia-Gaitan B., Rutiaga-Quinones J.G., Gonzales-Hernandez J., *Synthesis and characterization of chitosan-g-glycidyl methacrylate with methyl methacrylate*, Eur. Polym. J., **2007**, 43, 3963-3969



16. Grandtner G., Joly N., Cavrot J.P., Granet R., Bandur G., Rusnac L.M., Martin P., Krausz P., *Synthesis of Plastic Films from Inulin by Acylation*, Polymer Bulletin, **2005**, 55, 235-241
17. Grandtner G., Joly N., Cavrot J.P., Granet R., Bandur G., Rusnac L., Martin P., Krausz P., *Synthesis of fructooligosaccharide-based plastic films starting from inulin*, e-Polymers, **2005**, 51
18. Lutz J.F., Borner H.G., *Modern trends in polymer bioconjugates design*, Prog.Polym.Sci., **2008**, 33, 1-39
19. Tokiwa Y., Ugwu C.U., *Biotechnological production of (R)-3-hydroxybutyric acid monomer*, Journal of Biotechnology, **2007**, 132, 264-272
20. John M.J., Thomas S., *Biofibers and biocomposites*, Carbohydrate Polymers, **2008**, 71, 343-364
21. Borges M.R., Dos Santos J.A., Vieira M., Balaban R., *Polymerization of a water soluble glucose vinyl ester monomer with tensioactive properties synthesized by enzymatic catalyst*, Mat.Sci.Eng.: C., **2009**, 29, 519-523
22. Namazi H., Sharifzadeh R., *Regioselective synthesis of vinylic derivatives of common monosaccharides through their activated stannylene acetal intermediates*, Molecules, **2005**, 10, 772-782
23. Cuervo-Rodriguez R., Bordege V., Fernandez-Garcia M., *Synthesis and characterization of novel glycopolymers based on ethyl  $\alpha$ -hydroxymethylacrylate*, Carbohydrate Polymers, **2007**, 68, 89-94
24. Nenişescu C.D., *Chimie Organică, vol.II*, ediția a VII-a, Editura Didactică și Pedagogică, **1974**, 209-270
25. Nair L.S., Laurencin C.T., *Biodegradable polymers as biomaterials*, Prog.Polym.Sci., **2007**, 32, 762-798
26. Drotleff S., Lungwitz U., Breunig M., Dennis A., Blunk T., Tessmar J., Gopferich A., *Biomimetic polymers in pharmaceutical and biomedical sciences*, Eur. Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, **2004**, 58, 385-407
27. Park T.G., Jeong J.H., Kim S.W., *Current status of polymeric gene delivery systems*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2006**, 58, 467-486,
28. Bosch A., Nimitz M., Mischnick P., *Mechanistic studies on cationic ring-opening polymerization of cyclodextrin derivatives using various Lewis acids*, Cellulose, **2006**, 13, 493-507
29. Liu Z., Jiao Y., Wang Y., Zhou C., Zhang Z., *Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2008**, 60, 1650-1662
30. Oezyuerk Z., Franke K., Nitschke M., Schulze R., Simon F., Eichhorn K.J., Pompe T., Werner C., Voit B., *Sulfated glyco-block copolymers with specific receptor and growth factor binding to support cell adhesion and proliferation*, Biomaterials, **2009**, 30, 1026-1035
31. Lee K.Y., Yuk S.H., *Polymeric protein delivery systems*, Prog. Polym. Sci., **2007**, 32, 669-697
32. Bouyer D., Vachoud L., Chakrabandhu Y., Pochat-Bohatier C., *Influence of mass transfer on gelation time using VIPS-gelation process for chitin dissolved in LiCl/NMP solvent—Modelling and experimental study*, Chemical Engineering Journal, **2010**, 157, 605-619

33. Gil E.S., Hudson S.M., *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*, Prog.Polym.Sci., **2004**, 29, 1173-1222
34. Koroskenyi B., McCarthy S.P., *Microwave-assisted solvent-free or aqueous-based synthesis of biodegradable polymers*, Journal of Polymers and the environment, **2002**, 10(3), 93-104
35. Hori M., Nakatsubo F., *Synthesis of D-xylopyranan by the ring-opening polymerization of 3-O-benzyl- $\alpha$ -D-xylopyranose 1,2,4-orthopivalate. Attempts to synthesize a stereoregular polymer*, Carbohydrate Research, **2001**, 332, 405-414
36. Karakawa M., Nakatsubo F., *An improved method for the preparation of 3-O-benzyl-6-O-pivaloyl- $\alpha$ -D-glucopyranose 1,2,4-orthopivalate*, Carbohydrate Research, **2002**, 337, 951-954
37. Kasuya M.C., Hatanaka K., *The chemical synthesis of a cyclic oligosaccharide derivative with branching*, Tetrahedron letters, **1998**, 39, 9719-9722
38. Satoh T., Kakuchi T., *Cyclopolymerization of dianhydro sugar leading to novel carbohydrate polymers as macromolecular ionophores*, Prog. Polym. Sci., **2004**, 29, 13-43
39. Wondraczek H., Pfeifer A., Heinze T., *Synthetic photocrosslinkable polysaccharide sulfates*, Eur. Polym. J., **2010**, 46, 1688-1695
40. Trofimov B.A., Parshina L.N., Oparina L.A., Tantsyrev A.P., Kil'ko M., Vysotskaya O.V., Stepanov A.V., Gusarova N.K., Henkelmann J., *Direct vinylation of glucose derivatives with acetylene*, Tetrahedron, **2007**, 63, 11661-11665
41. Imaz A., Forcada J., *Optimized buffered polymerization to produce N-vinylcaprolactam-based microgels*, Eur. Polym. J., **2009**, 45, 3164-3175
42. Pocci M., Alfei S., Lucchesini F., Bertini V., Idini B., *Nanostructured styrenic copolymers containing glucopyranosyl residues and their functionalization*, Tetrahedron, **2009**, 65, 5684-5692
43. Kitagawa M., Tokiwa Y., *Polymerization of vinyl ester using ascorbic acid and hydrogen peroxide as a redox reagent*, Carbohydrate Polymers, **2006**, 64, 218-223
44. Uzawa H., Ito H., Izumi M., Tokuhisa H., Taguchi K., Minoura N., *Synthesis of polyanionic glycopolymers for the facile assembly of glycosyl arrays*, Tetrahedron, 61, **2005**, 5895-5905
45. Ke B.B., Wan L.S., Zhang W.X., Xu Z.K., *Controlled synthesis of linear and comb-like glycopolymers for preparation of honeycomb-patterned films*, Polymer, **2010**, 51, 2168-2176
46. Fukuda T., Onogi S., Miura Y., *Dendritic sugar-microarrays by click chemistry*, Thin Solid Films, **2009**, 518, 880-888
47. York A.W., Kirkland S.E., McCornick C.L., *Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: Stimuli-responsive drug and gene delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2008**, 60, 1018-1036
48. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., *Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis*, Polymer, **2008**, 49, 1079-1131
49. Besenius P., Slavin S., Vilela F., Sherrington D.C., *Synthesis and characterization of water-soluble densely branched glycopolymers*, Reactive & Functional Polymers, **2008**, 68, 1524-1533

50. Schuster M.C., Martell K.H., Hegeman A.D., Kiessling L.L., *Neoglycopolymers produced by aqueous ring-opening metathesis polymerization: decreasing saccharide density increases activity*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1997**, 116, 209-216
51. Cunliffe D., Pennadam S., Alexander C., *Synthetic and biological polymers – merging the interface*, Eur. Polym. J., **2004**, 40, 5-25
52. Meier S., Reisinger H., Haag R., Mecking S., Mulhaupt R., Stelzer F., *Carbohydrate analogue polymers by ring opening metathesis polymerization and subsequent catalytic dihydroxylation*, Chem. Commun., **2001**, 855-856
53. Lowe A.B., Wang R., *Synthesis of controlled-structure AB diblock copolymers of 3-O-methacryloyl-D-galactopyranose and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate*, Polymer, **2007**, 48, 2221-2230
54. Ladmiral V., Monaghan L., Mantovani G., Haddleton D.M.,  *$\alpha$ -functional glycopolymers: New materials for (poly)peptide conjugation*, Polymer, **2005**, 46, 8536-8545
55. Garg A., Singh V.K., *A facile approach toward synthesis of verbalactone and biologically active  $\delta$ -lactones using D-glucose*, Tetrahedron, 2009, 65, 8677-8682
56. Huang M., Shen Z., Zhang Y., Zeng X., Wang P.G., *Alkanethiol containing glycopolymers: A tool for the detection of lectin binding*, Bioorganic & Medicinal Chemistry letters, **2007**, 17, 5379-5383
57. Bech L., Elzein T., Meylheuc T., Ponche A., Brogly M., Lepoittevin B., Roger P., *Atom transfer radical polymerization of styrene from different poly(ethylene terephthalate) surfaces: Films, fibers and fabrics*, Eur. Polym. J., **2009**, 45, 246-255
58. Xu F.J., Neoh K.G., Kang E.T., *Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical polymerization*, Progress in Polymer Science, **2009**, 34, 719-761
59. Chaubal N.S., Joshi V.Y., Sawant M.R., *Selective synthesis of alky poly- $\beta$ -glucopyranoside over mixed metal oxide*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2007**, 267, 157-164
60. Romero Zaliz C.L., Varela O., *Facile synthesis of a D-galactono-1,6-lactone derivative, a precursor of a copolyester*, Carbohydrate Research, **2006**, 341, 2973-2977,
61. Kitayama T., Yamaguchi H., Kanzawa T., Hirano T., *Living ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone with combinations of tert-butyllithium and bulky aluminium phenoxides*, Polymer Bulletin, **2000**, 45, 97-104
62. Defossemont G.M., Mincher D.J., *Stereospecific synthesis of chiral caprolactone monomers from D-glucose*, Carbohydrate Research, **2003**, 338, 563-565
63. Molina Pinilla I., Bueno Martinez M., Galbis J.A., *Synthesis of 2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-glucono-1,6-lactone as a monomer for the preparation of copolyesters*, Carbohydrate Research, **2003**, 338, 549-555
64. Suriano F., Pratt R., Tan J., Wiradharma N., Nelson A., Yang Y.Y., Dubois P., Hedrick J., *Synthesis of a family of amphiphilic glycopolymers via controlled ring-opening polymerization of functionalized cyclic carbonates and their application in drug delivery*, Biomaterials, **2010**, 31, 2637-2645
65. Matsuoka K., Goshu Y., Takezawa Y., Mori T., Sakamoto J.I., Yamada A., Onaga T., Koyama T., Hatano K., Snyder P.W., Toone E.J., Daiyo Terunuma,

- Practical synthesis of fully protected globotriaose and its glycopolymers*, Carbohydrate Polymers, **2007**, 69, 326-335
66. Matsuoka K., Takita C., Koyama T., Miyamoto D., Yingsakmongkon S., Hidari K.I.P.J., Jampangern W., Suzuki T., Suzuki Y., Hatano K., Terunuma D., *Novel linear polymers bearing thiosialosides as pendant-type epitopes for influenza neuraminidase inhibitors*, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, **2007**, 17, 3826-3830
67. Matsuoka K., Yamaguchi H., Koyama T., Hatano K., Terunuma D., *Synthetic construction of a fucosyl chitobiose as an allergen-associated carbohydrate epitope and the glycopolymer involving highly clustered trisaccharidic sequences*, Tetrahedron Letters, **2010**, 51, 2529-2532
68. Silva I., Gurruchaga M., Goni I., *Physical blends of starch graft copolymers as matrices for colon targeting drug delivery systems*, Carbohydrate Polymers, **2009**, 76, 593-601
69. Hogendorf W., Van der Bos L., Overkleeft H., Codee J., Van der Marel G., *Synthesis of an  $\alpha$ -kojibiosyl substituted glycerol teichoic acid hexamer*, Bioorganic & Medicinal Chemistry, **2010**, 18, 3668-3678
70. Carlescu I., Osborn H., Desbrieres J., Scutaru D., Popa M., *Synthesis of poly(aspartimide)-based bio-glycoconjugates*, Carbohydrate Research, **2010**, 345, 33-40
71. Khandare J., Minko T., *Polymer-drug conjugates: Progress in polymeric prodrugs*, Prog.Polym.Sci., **2006**, 31, 359-397
72. Sashiwa H., Aiba S., *Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials*, Prog.Polym. Sci, **2004**, 29, 887-908
73. Dai X.H., Zhang H.D., Dong C.M., *Fabrication, biomolecular binding, in vitro drug release behavior of sugar-installed nanoparticles from star poly( $\epsilon$ -caprolactone)/glycopolymer biohybrid with a dendrimer core*, Polymer, **2009**, 50, 4626-4634
74. Dai Z.W., Wan L.S., Xu Z.K., *Glycopolymer-filled microporous polypropylene membranes for pervaporation dehydration*, Journal of Membrane Science, **2010**, 348, 245-251
75. Li Y., Liu L., Shen X., Fang Y., *Preparation of chitosan/poly(butyl acrylate) hybrid materials by radiation-induced graft copolymerization based on phtaloylchitosan*, Radiation Physics and Chemistry, **2005**, 74, 297-301
76. Chi P., Wang J., Liu C., *Synthesis and characterization of polycationic chitosan-graft-poly(l-lysine)*, Materials Letters, **2008**, 62, 147-150
77. Wang C., Li G., Tao S., Gou R., Yan Z., *Crystalline and micellar properties of amphiphilic biodegradable chitooligosaccharide-graft-poly( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers*, Carbohydrate Polymers, **2006**, 64, 466-472
78. Jayakumar R., Tamura H., *Synthesis, characterization and thermal properties of chitin-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers by using chitin gel*, International Journal of Biological Macromolecules, **2008**, 43, 32-36
79. Sha K., Qin L., Li D., Liu X., Wang J., *Synthesis and characterization of diblock and triblock copolymer by enzymatic ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and ATRP of styrene*, Polymer Bulletin, **2005**, 54, 1-9

80. Youan W., Huang X., Tang X., *Synthesis of star-shaped PCL-b-PMMA/PSt cyclotrophosphazene initiator by ring-opening polymerization and atom transfer polymerization*, Polymer Bulletin, **2005**, 55, 225-233
81. Lecomte P., Meerreyes D., Dubois P., Demonceau A., Noels A.F., Jerome R., *Synthesis of poly(norbornene-g- $\epsilon$ -caprolactone) copolymers by sequential controlled ring-opening polymerization*, Polymer Bulletin, **1998**, 40, 631-638
82. Tsiptsias C., Sakellariou K.G., Tsivintzelis I., Papadopoulou L., Panayiotou C., *Preparation and characterization of cellulose acetate-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibrous materials*, Carbohydrate Polymers, **2010**, 81, 925-930
83. Wrobel-Kwiatkowska M., Szopa J., Dyminska L., Maczka M., Hanuza J., *Spectroscopic characterization of genetically modified flax fibres enhanced with poly-3-hydroxybutyric acid*, Journal of Molecular Structure, **2009**, 920, 214-219
84. Yoshioka M., Miyata A., Yagi T., Nishio Y., *Preparation of polyols from methyl- $\alpha$ -D-glucoside and cyclic esters for design and fabrication of biodegradable polyurethane foams*, J. Wood. Sci., **2004**, 50, 511-518
85. Gupta B., Revagade N., Hilborn J., *Poly(lactic acid) fiber: An overview*, Prog. Polym. Sci., **2007**, 32, 455-482
86. Dong H., Wang H., Cao S., Shen J., *Lipase-catalysed polymerization of lactones and linear hydroxyesters*, Biotechnology Letters, **1998**, 10(20), 905-908
87. Zhong Z., Schneiderbauer S., Dijkstra P.J., Westerhausen M., Feijen J., *Fast and Living Ring-Opening polymerization of L-lactide initiated with in-situ-generated calcium alkoxides*, Journal of Polymers and the Environment, **2001**, 9, 31-38
88. Li S.M., Chen X.H., R.A. Gross, McCarthy S.P., *Hydrolytic degradation of PCL/PEO copolymers in alkaline media*, Journal of materials Science :Materials in Medicine, **2000**, 11, 227-233
89. Schreck K.M., Hillmyer M.A., *Block copolymers and melt blends of polylactide with Nodax microbial polyesters: Preparation and mechanical properties*, Journal of Biotechnology, **2007**, 132, 287-295
90. Zhong Z., Schneiderbauer S., Dijkstra P.J., Westerhausen M., Feijen J., *Single-site calcium initiators for the controlled ring-opening polymerization of lactides and lactones*, Polymer Bulletin, **2003**, 51, 175-182
91. Sosnowski S., Slomkowski S., Lorenc A., Kricheldorf H.R., *Mechanism of dispersion polymerization of L-lactide initiated with 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane*, Colloid Polym. Sci., **2002**, 280, 107-115
92. Ouhib R., Renault B., Mouaziz H., Nouvel C., Dellacherie E., Six J.L., *Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable sources*, Carbohydrate Polymers, **2009**, 77, 32-40
93. Sinha V.R., Bansal K., Kaushik R., Kumria R., Trehan A., *Poli- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview*, International Journal of Pharmaceutics, **2004**, 278, 1-23
94. Yavuz H., Babac C., Tuzlakoglu K., Piskin E., *Preparation and degradation of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone homo and copolymer films*, Polymer Degradation and Stability, **2002**, 75, 431-437
95. Zhang L., Yu C., Shen Z., *Characteristics, Kinetics and mechanism of  $\epsilon$ -caprolactone polymerization by lanthanide tris(2,6-dimethylphenolate)s*, Polymer Bulletin, **2003**, 51, 47-53

96. Jia H., Wang P., *Enzymatic synthesis of galactosyl lactic ethyl ester and its polymer for use as biomaterials*, Journal of Biotechnology, **2007**, 132, 314-317,
97. Hu M., Nadjji S.D., Wu K.J., Kurth M.J., *Aqueous vinyl-inserion polymerization of lactmaine-functionalized normornen by palladium chloride*, Tetrahedron Letters, **2002**, 43, 1775-1778
98. Zhong Z., Ankone M.J., Dijkstra P.J., Birg C., Westerhausen M., Fejen J., *Calcium methoxide initiated ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide*, Polymer Bulletin, **2001**, 46, 51-57
99. Wu C.S., Liao H.T., *Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites*, Polymer, **2007**, 48, 4449-4458
100. Billy M., Ranzani da Costa A., Lochon P., Dresch M., Etienne S., Hiver J.M., David L., Jonquieres A., *Cellulose acetate graft copolymers with nanostructured architectures: Synthesis ans characterization*, Eur. Polym. J., **2010**, 46, 944-957
101. Gubitz G.M., Paulo A.C., *New substrates for reliable enzymes: enzymatic modification of polymers*, Current Opinion in Biotechnology, **2003**, 14, 577-582
102. Muranaka M., Kitamura Y., Yoshizawa H., *Preparation of biodegradable microspheres by anionic dispersion polymerization with PLA copolymeric dispersion stabilizer*, Colloid Polym Sci, **2007**, 285, 1441-1448
103. Gopal Sahoo N., Rana S., Whan Cho J., Li L., Hwa Chan S., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*, Prog. Polym. Sci., **2010**, 35, 837-867
104. Clapper J.D., Skeie J.M., Mullins R.F., Guymon C.A., *Development and characterization of photopolymerizable biodegradable materials from PEG-PLA-PEG block macromonomers*, Polymer, **2007**, 48, 6554-6564
105. Zhou S., Liao X., Li X., Deng X., Li H., *Poly-D,L-lactide-co-poly(ethylene glycol) microspheres as potential vaccine delivery systems*, Journal of Controlled Release, **2003**, 86, 195-205
106. Amine H., Karima O., Amine B.M., Nelbachir M., Meghabar R., *Cationic Ring opening polymerization of glycolide catalysed by a montmorillonite clay catalyst*, Journal of Polymer research, **2002**, 12, 361-365
107. Peng T., Su J., Lin G., Cheng S.X., Zhuo R.X., *Synthesis and characterization of poly- $\alpha,\beta$ -[N-(2-hydroxyethyl)-L-aspartamide]-g-poly(glycolide) amphiphilic graft copolymers as potential drug carriers*, Colloid Polym. Sci., **2002**, 284, 834-842
108. Fajjes M., Planas A., *In vitro synthesis of artificial polysaccharides by glycosidases and glycosyntheses*, Carbohydrate Research, **2007**, 342, 1581-1594
109. Li B.G., Zhang L.M., *Synthesis and characterization of novel amphiphilic block copolymers based on maltoheptaose and poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Carbohydrate Polymers, **2008**, 74, 390-395
110. Rigouin C., Delbarre Ladrat C., Siquin C., Collic-Jouault S., Dion M., *Assessment of biochemical methods to detect enzymatic depolymerization of polysaccharides*, Carbohydrate Polymers, **2009**, 76, 279-284
111. Hoste K., De Winne K., Schacht E., *Polymeric prodrugs*, International Journal of Pharmaceutics, **2004**, 277, 119-131

112. Jeong G.J., Byun K.Y., Lee W.T., Ryu H.W., Sunwoo C., Kim H.S., Park D.H., *Enzymatic synthesis of sorbitan methacrylate: Comparison of methacrylic acid and vinyl methacrylate*, *Biochemical Engineering Journal*, **2006**, 29, 69-74
113. Sato T., Takashiba M., Hayashi R., Zhu X., Yamagata T., *Glycosylation of dodecyl 2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranoside and dodecyl  $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranoside as saccharide primers in cells*, *Carbohydrate Research*, **2008**, 343, 831-838
114. Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., Matyjaszewski K., *The development of microgels/nanogels for drug delivery applications*, *Prog.Polym.Sci.*, **2008**, 33, 448-477
115. Grombe R., Gouzy M.F., Nitschke M., Komber H., Werner C., *Preparation and characterization of glycosylated maleic anhydride copolymer thin films*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, **2006**, 284-285, 295-300
116. Weijers C., Franssen M., Visser G., *Glycotransferase-catalyzed synthesis of bioactive oligosaccharides*, *Biotechnology Advances*, **2008**, 26, 436-456
117. Singh B., Sharma N., *Mechanistic implications of plastic degradation*, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 561-584
118. Wool R.P., Xiuzhi S.S., *Bio-based polymers and composites*, Elsevier Academic Press, San Diego, USA, **2005**, 202-253
119. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., *Biomaterials Science. An Introduction to Materials Medicine*, Academic Press, USA, **1996**, 215-238
120. Lundquist L., Letterrier Y., Sunderland P., Manson J.A., *Life cycle engineering of plastics. Technology, Economy and the Environment*, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, **2000**, 23-36
121. Kumar Shakya A., Sami H., Srivastava A., Kumar A., *Stability of responsive polymer-protein bioconjugates*, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 459-486
122. Medeleanu M., Milea M., *Metode spectroscopice în chimia organică*, Editura Politehnica, Timișoara, **1998**, 23-58
123. Silverstein R.M., Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*, sixth Edition, Jon Wiley and Sons, New York, **1998**, 71-270
124. Hu Z., Fan X., Zhang G., *Synthesis and characterization of glucose-grafted biodegradable amphiphilic glycopolymers P(AGE-glucose)-b-PLA*. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, 119-124
125. Wang X., Geng X., Ye L., Zhang A., Feng Z., *Synthesis and characterization of novel glucose- and lactose-containing methacrylate-based radiopaque glycopolymers*, *Reactive and Functional Polymers*, **2009**, 69, 857-863
126. Chen Q., Xu Y., Du Y., Han B.H., *Triphenylamine-based fluorescent conjugated glycopolymers: Synthesis, characterization and interactions with lectins*, *Polymer*, **2009**, 50, 2830-2835
127. Shashkov A.S., Tul'skaya E.M., Streshinskaya G.M., Senchenkova S.N., Avtukh A.N., Evtushenko L.I., *New cell wall glycopolymers of the representatives of the genus Kribbella*, *Carbohydrate Research*, **2009**, 344, 2255-2262
128. Matsuoka K., Kohzu T., Hakumura T., Koyama T., Hatano K., Terunuma D., *Synthetic construction of a Le<sup>x</sup> determinant via Gabriel amine synthesis and*

- the glycopolymer involving highly clustered Le<sup>x</sup> residues*, Tetrahedron letters, **2009**, 50, 2593-2596
129. Lopez Donaire M.L., Parra-Caceres J., Vazquez-Lasa B., Garcia-Alvarez I., Fernandez-Mayoralas A., Lopez-Bravo A., San Roman J., *Polymeric drugs based on bioactive glycosides for the treatment of brain tumors*, Biomaterials, **2009**, 30, 1613-1626
130. Wysocki V.H., Resing K.A., Zhang Q., Cheng G., *Mass spectrometry of peptides and proteins*, Methods, **2005**, 35, 211-222
131. Akapo S.O., Syed S., Mamagun A., Skinner W., *Chromatographic and spectral analysis of two main extractable compounds present in aqueous extracts of laminated aluminium foil used for protecting LDPE-filled drug vials*, International Journal of Analytical Chemistry, **2009**, 1-9
132. Sforza S., Galaverna G., Corradini R., Dossena A., Marchelli R., *ESI-Mass spectrometry analysis of unsubstituted and disubstituted  $\beta$ -cyclodextrins: Fragmentation Mode and Identification of the AB, AC AD regioisomers*, J.Am. Soc.Mass Spectrom., **2003**, 14, 124-135
133. Zechel D.L., He S., Dupont C., Withers S.G., *Identification of Glu-120 as the catalytic nucleophile in Streptomyces lividans endoglucanase Cel B*, Biochem.J., **1998**, 336, 139-145
134. **Pană A.M.**, Rusnac L.M., Bandur G., Silion M., Deleanu C., and Bălan M., *Novel D-glucose and D-mannose based oligomers. Synthesis and characterization*, e-Polymers, **2010**, in press
135. Simionescu C., Vasiliu-Oprea C., *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, volumul I, Editura Didactică și pedagogică, București, **1973**, 306-410
136. **Pană A.M.**, Rusnac L.M, Bandur G., Șișu E., Badea V. and Silion M, *Synthesis and characterization of new glycopolymers based on monosaccharides and maleic anhydride. I. Glucose derivatives*, Mat. Plastice (Bucharest), **2010**, 47(1), 28-34
137. Coton M., Laplace J.M, Auffray Y., Coton E., „*Framboise*” spoilage in French ciders: *Zymomonas mobilis* implication and characterization, LWT, **2006**, 39, 972-979
138. Yamashita Y., Kurosumi A., Sasaki C., Nakamura Y., *Ethanol production from paper sludge by immobilized Zymomonas mobilis*, Biochemical Engineering Journal, **2008**, 42, 314-319
139. Davis L., Rogers P., Pearce P., Peiris P., *Evaluation of Zymomonas-based ethanol production from a hydrolysed waste starch stream*, Biomass and Bioenergy, **2006**, 30, 809-814
140. Fu N., Peiris P., Markham J., Bavor J., *A novel co-culture process with Zymomonas mobilis and Pichia stipitis for efficient ethanol production on glucose/xylose mixtures*, Enzyme and Microbial Technology, **2009**, 45, 210-217
141. Zikmanis P., Shakirova L., Baltkalne M., Andersone I., Auzina L., *The effect of amphiphilic compounds on the secretion of levansucrase by Zymomonas mobilis*, Process Biochemistry, **2005**, 40, 3723-3731



142. Zikman P., Shakirova L., Auzina L., Andersone I., *Hydrophobicity of bacteria Zymomonas mobilis under varied environmental conditions*, Process Biochemistry, **2007**, 42, 745-750
143. Dienes D., Borjesson J., Hagglund P., Tjerneld F., Liden G., Reczy K., Stalbrand H., *Identification of a trypsin-like serine protease from Trichoderma reesei QM9414*, Enzyme and Microbial technology, **2007**, 40, 1087-1094
144. Xiong H., von Weymar N., Leisola M., Turunen O., *Influence of pH on the production of xylanases by Trichoderma reesei Rut C-30*, Process Biochemistry, **2004**, 39, 729-733
145. Ahamed A., Vermette P., *Culture-based strategies to enhance cellulase enzyme production from Trichoderma reesei RUT-C30 in bioreactor culture conditions*, Biochemical Engineering Journal, **2008**, 40, 399-407
146. Kovacs K., Szakacs G., Zacchi G., *Comparative enzymatic hydrolysis of pretreated spruce by supernatants, whole fermentation broths and washed mycelia of Trichoderma reesei and Trichoderma atroviride*, Bioresource technology, **2009**, 100, 1350-1357
147. Furukawa T., Shida Y., Kitagami N., Mori K., Kato M., Kobayashi T., Okada H., Ogasawara W., Morikawa Y., *Identification of specific binding sites for XYRI, a transcriptional activator of cellulolytic and xylanolytic genes in Trichoderma reesei*, Fungal genetics and Biology, **2009**, 46, 564-574
148. Scavone P., Sosa V., Pellegrino R., Galvalisi U., Zunino P., *Mucosal vaccination of mice with recombinant Proteus mirabilis structural fimbrial proteins*, Microbes and Infections, **2004**, 6, 853-860
149. Arabski M., Wasik S., Dworecki K., Kaca W., *Laser interferometric and cultivation methods for measurement of colistin/ampicilin and saponin interactions with smooth and rough of proteus mirabilis lipopolysaccharides and cells*, Journal of Microbiological methods, **2009**, 77, 178-183
150. Luzzaro F., Perilli M., Amicosante G., Lombardi G., Belloni R., Zollo A., Bianchi C., Toniolo A., *Properties of multidrug-resistant, ESBL-producing Proteus mirabilis isolates and possible role of  $\beta$ -lactam/ $\beta$ -lactamase inhibitor combinations*, International Journal of Antimicrobial Agents, **2001**, 17, 131-135
151. Ayati B.P., *A comparison of the dynamics of the structured cell population in virtual and experimental Proteus mirabilis swarm colonies*, Applied Numerical Mathematics, **2009**, 59, 487-494
152. Scavone P., Miyoshi A., Rial A., Chabalgoity A., Langella P., Azevedo V., Zunino P., *Intranasal immunisation with recombinant Lactococcus lactis displaying either anchored or secreted forms of Proteus mirabilis MrpA fimbrial protein confers specific immune response and induces a significant reduction of kidney bacterial colonisation in mice*, Microbes and Infection, **2007**, 9, 821-828
153. Wang Y., Zhang S., Yu J., Zhang H., Yuan Z., Sun Y., Zhang L., Zhu Y., Song H., *An outbreak of proteus mirabilis food poisoning associated with eating stewed pork balls in brown sauce*, Beijing, Food Control, **2010**, 21, 302-305
154. Li X., Mobley H.L.T., *Vaccines for proteus mirabilis in urinary tract infections*, International Journal of Antimicrobial Agents, **2002**, 19, 461-465
155. **Paná A.M.**, Rusnac L., Bandur G., *La synthèse et la caractérisation des nouveaux polymères à base de sucres et d'anhydride maléique*, IX<sup>ème</sup> Colloque

- Franco-Roumain sur les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**, Oral Presentation
156. **Pană A.M.**, Bandur G., Rusnac L., Hălmăgean R., *Thermal Properties of new D-Mannose Oligomer Copolymerized with 2-Hydroxypropyl Methacrylate*, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara, **2010**, *in press*
157. **Pană A.M.**, Pascariu M.C., Bandur G. and Rusnac L.M., *Thermal properties of new glucose based copolymers*, Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timișoara, **2009**, 54(68), 93-99
158. **Pană A.M.**, Rusnac L.M., Bandur G., Deleanu C., Bălan M., Silion M., *Synthesis and characterization of new glycopolymers based on monosaccharides and maleic anhydride. II. Mannose derivatives*, Mat. Plastice (Bucharest), **2010**, 47(3), 299-305
159. **Pană A.M.**, Bandur G., Rusnac L., Hălmăgean R., *Thermal Properties of new D-Mannose Oligomer Copolymerized with 2-Hydroxypropyl Methacrylate*, 2<sup>nd</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, **2010**, ISSN 2068-374X
160. **Pană A.M.**, Bandur G., Rusnac L.M., Silion M., *Thermal analysis of glycopolymers obtained by copolymerization of a new D-glucose oligomer with 2-hydroxy-propyl acrylate*, 20<sup>th</sup> International Conference "Polymer Networks Group", 29 August-2 Septembrie, 2010, Goslar, Germania
161. Kannan P., Biernacki J.J., Visco Jr. D.P., Lambert W., *Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **2009**, 84, 139-144
162. Pisharath S., Ang H.G., *Thermal decomposition kinetics of a mixture of energetic polymer and nitramine oxidizer*, Thermochimica Acta, **2007**, 459, 26-33
163. Cerrada M.L., Ruiz C., Sanchez-Chaves M., Fernandez-Garcia M., *Molecular recognition capability and rheological behavior in solution of novel lactone-based glycopolymers*, Eur. Polym J., **2009**, 45, 3176-3186
164. Menczel J., Bruce Prime R., *Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New jersey, USA, **2009**, 7-150, 241-256, 387-456
165. Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer handbook*, Third edition, Jon Wiley and Sons, **1989**, VI, 209-279
166. Volintiru T., Ivan G., *Introducere în fizico-chimia polimerilor*, Editura tehnică, București, **1980**, 186-338
167. Manovicu V., *Bazele Tehnologiei monomerilor și polimerilor, partea a III-a*, Curs Lito, Institutul Politehnic „Traian Vuia”, Timișoara, **1980**, 175-204
168. Gallego Ferrer G., Salmeron Sanchez M., Gomez Ribelles J.L., Romero Colomer F.J., Monleon Pradas M., *Nanodomains in a hydrophilic-hydrophobic IPN based on poly(2-hydroxyethyl acrylate) and poly(ethyl acrylate)*, Eur. Polym. J., **2007**, 43, 3136-3145
169. Mohomed K., Gerasimov T.G., Moussy F., Harmon J.P., *A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)*, Polymer, **2005**, 46, 3847-3855

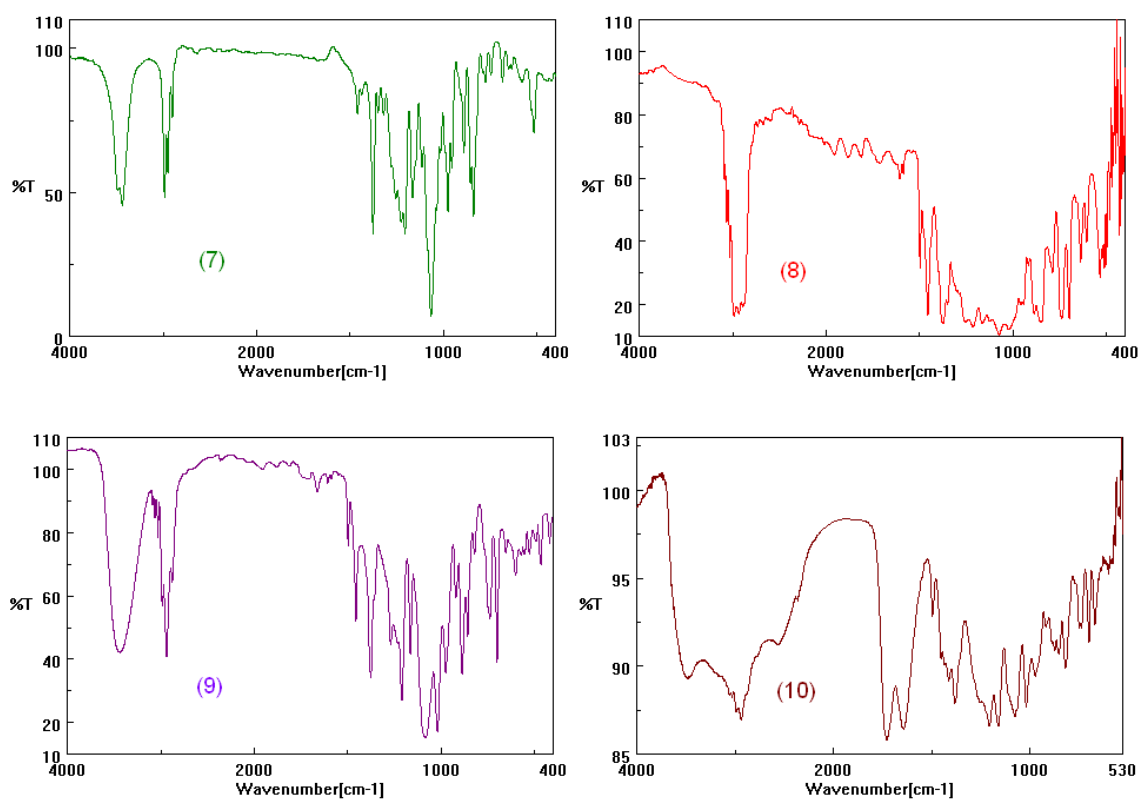
170. Tomic S., Micic M.M., Dobic S.N., Filipovic J.M., Sljovrujic E.H., *Smart poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) hydrogels for biomedical application*, Radiation Physics and Chemistry, **2010**, 79, 643-649
171. Yan L.T., Sheng J., *Analysis of phase morphology and dynamics of immiscible PP/PA1010 blends and its partial-miscible blends during melt mixing from SEM patterns*, Polymer, **2006**, 47, 2894-2903
172. Perfetti G., Jansen K.M.B., Wildeboer W.J., van Hee P., Meesters G.M.H., *Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperatures of drying and storage*, International Journal of Pharmaceutics, **2010**, 384, 109-119
173. Swaruparani H., Basavaraja S., Basavaraja C., Huh D.S., Venkataraman A., *A new approach to soluble polyaniline and its copolymers with toluidines*, Journal of Applied Polymer Science, **2010**, 117, 1350-1360
174. Iovino R., Zullo R., Rao M.A., Cassar L., Gianfreda L., *Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions*, Polymer Degradation and Stability, **2008**, 93, 147-157
175. Pappas D.D., Bujada A.A., Orlicki J.A., Jensen R.E., *Chemical and morphological modification of polymers under a helium-oxygen dielectric barrier discharge*, Surface & Coatings Technology, **2008**, 203, 830-834
176. Zhang, W., Blackburn R.S., Dehghani-Sanij A., *Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FTIR*, Scripta Materialia, **2007**, 57, 949-952
177. Scheiba F., Benker N., Kunz U., Roth C., Fuess H., *Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, **2008**, 177, 273-280
178. Thanos C.G., Bintz B.E., Bell W.J., Qian H., Schenider P.A., MacArthur D.H., Emerich D.F., *Intraperitoneal stability of alginate-polyornithine microcapsules in rats: An FTIR and SEM analysis*, Biomaterials, **2006**, 27, 3570-3579
179. Wang Y.Q., Curry M., Tavenner E., Dobson N., Giedd R.E., *Ion beam modifications and analysis of metal/polymer bi-layer thin films*, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B, **2004**, 219-220, 798-803
180. Perkins R.G., Davidson I.R., Paterson D.M., Sun H., Watson J., Player M.A., *Low-temperature SEM imaging of polymer structure in engineered and natural sediments and the implications regarding stability*, Geoderma, **2006**, 134, 48-55
181. Fenollar O., Garcia-Sanoguera D., Sanchez-Nacher L., Lopez J., Balart R., *Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols*, J. Mater. Sci, **2010**, 45, 4406-4413
182. Zheng Y., Zhang W., Gupta M., Kankanala S., Marks C., Carpenter E., Carrol K., Wyne K.J., *Poly(bis-2,2,2-trifluoroethoxymethyl oxethane): Multiple crystal phases, crystallization-induced surface topological complexity and enhanced hydrophobicity*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **2010**, 48, 1022-1034

183. Soykan C., Coskun R., Kirbag S., *Poly(crotonic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-metal complexes with copper (II), cobalt (II) and nickel (II): Synthesis, characterization and antimicrobial activity*, Eur. Polym. J., **2007**, 43, 4028-4036
184. J.H., Kim K.Y., Park J.M., *Polymer hollow particles: Encapsulation of phosphoric acid partial esters and morphology manipulation*, Polymer, **2010**, 51, 3014-3022
185. Goddard J.M., Hotchkiss J.H., *Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds*, Prog. Polym.Sci., **2007**, 32, 698-725
186. Rao M.M., Liu J.S., Li W.S., Liang Y., Zhou D.Y., *Preparation and performance analysis of PE-supported P(AN-co-MMA) gel polymer electrolyte for lithium ion battery application*, Journal of membrane Science, **2008**, 322, 314-319
187. Torras C., Garcia-Valls R., *Quantification of membrane morphology by interpenetration of scanning electron microscopy images*, Journal of membrane science, **2004**, 233, 119-127
188. Fay F., Linossier I., Langlois V., Haras D., Valle-Rehel K., *SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints*, Progress in Organic Coatings, **2005**, 54, 216-223
189. Liu F., Lizio R., Schneider U.J., Peterit H.U., Blakey P., Basit A.W., *SEM/EDX and confocal microscopy analysis of novel and conventional enteric-coated systems*, International Journal of Pharmaceutics, **2009**, 369, 72-78
190. Senna M.M.H., Abdel-Fattah A.A., Abdel-Monem Y.K., *Spectroscopic analysis and mechanical properties of electron beam irradiated polypropylene/epoxidized natural rubber (PP/ENR) polymer blends*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **2008**, 266, 2599-2606
191. Chen, X.H., Ma G.H., Li J.Q., Jiang S.C., Yuan X.B., Sheng J., *Study on morphology evolution and fractal character of the miscible blend between isotactic polypropylene and copolymer of ethylene and propylene*, Polymer, **2009**, 50, 3347-3360
192. Saha N.K., Balakrishnan M., Ulbricht M., *Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling*, Journal of membrane science, **2007**, 306, 287-297
193. Varis S., Ak M., Tanyeli C., Akhmedov I.M., Topare L., *Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device*, Solid State Sciences, **2006**, 8, 1477-1483
194. Lazaro Martinez J.M., Leal Denis M.F., Campo Dall'Orto V., Buldain G.Y., *Synthesis, FTIR, solid-state NMR and SEM studies of novel polyampholytes or polyelectrolytes obtained from EGDE, MMA and imidazoles*, Eur. Polym. J., **2008**, 44, 392-407
195. Feas X., Frente C.A., Hosseini S.V., Seijas J.A., Vazquez B.I., Franco C.M., Cepeda A., *Use of acrylic acid in the synthesis of molecularly imprinted polymers for the analysis of cyproheptadine*, Materials Science and Engineering C, **2009**, 29, 398-404
196. Spyratou E., Aspoudis I., Tsoutsi D., Bacheris C., Moutsouris K., Makropoulou M., Serafetinides A.A., *UV laser ablation of intraocular lensed:*

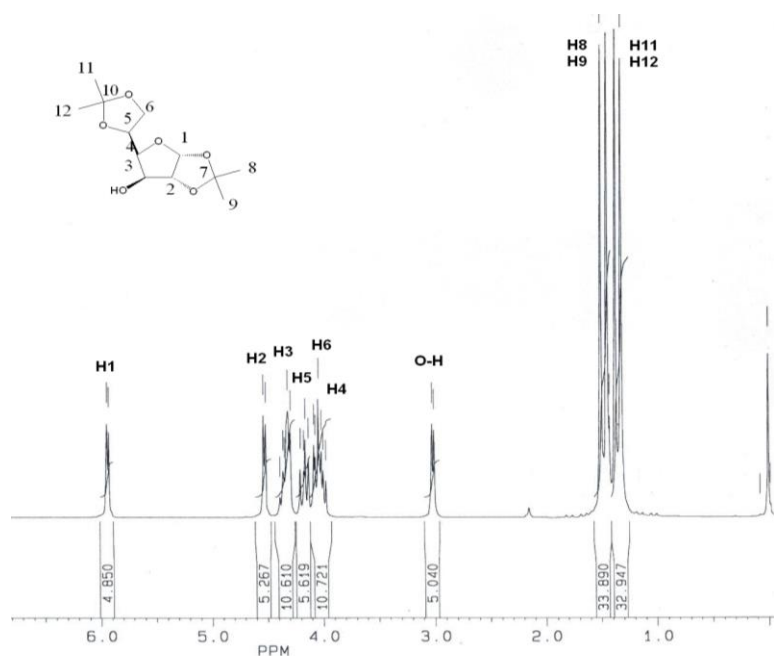
- SEM and AFM microscopy examination of the biomaterial surface*, Applied Surface Science, **2010**, 256, 2539-2545
197. Pană A.M., Gherman V., Rusnac L., Bandur G., Sfirloagă P., *Degradation of new D-mannose based glycopolymers by Z. mobilis and T.reesei*, International Biodeterioration and Biodegradation, **2010**, in press
198. Pană A.M., Rusnac L.M., Gherman V., Bandur G., *Thermal properties of biodegradable glycopolymers obtained by the copolymerization of a new D-glucose oligomer and 2-hydroxypropyl acrylate*, 7<sup>th</sup> ICOSECS, 15-17 Septembrie, 2010, București, Romania, poster
199. Kim D., Park K., *Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks*, Polymer, **2004**, 45, 189-196
200. Chung T.H., Lee W.C., *Preparation of styrene-based, magnetic polymer microspheres by a swelling and penetration process*, Reactive & Functional Polymers, **2008**, 68, 1441-1447,
201. Borgquist P., Korner A., Piculell L., Larsson A., Axelsson A., *A model for drug release from a polymer matrix tablet-effects of swelling and dissolution*, Journal of Controlled release, **2006**, 113, 216-225
202. Mahkam M., Mohammadi R., Ranaei Siadat S.O., Ranaei-siadat S.E., *Synthesis and evaluation of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems*, e-Polymers, **2006**, no. 005
203. Mahkam M., *Synthesis, characterization and evaluation of poly[glucose acrylate-methacrylic acid] hydrogels for colon-specific drug delivery*, e-Polymers, **2008**, no. 159
204. Armarego W.L.F., Perrin D.D., *Purification Of Laboratory Chemicals*, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, **1996**, 176-234
205. Sniadecki Z., Idzikowski B., *Calorimetric study and Kissinger analysis of melt-spun DyMn<sub>6-x</sub>Ge<sub>6-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al<sub>x</sub> (1≤x≤2.5) alloys*, Journal of Non-Crystalline Solids, **2008**, 354, 5159-5161
206. Joshi P., Madras G., *Degradation of polycaprolactone in supercritical fluids*, Polymer Degradation and Stability, **2008**, 93, 1901-1908
207. Erceg M., Kovacic T., Klaric I., *Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends*, Polymer Degradation and Stability, **2005**, 90, 86-94
208. Liu F., Liu X.N., Wang Q., *Examination of Kissinger's equation for solid-state transformation*, Journal of Alloys and Compounds, **2009**, 473, 152-156
209. Antoniadis G., Paraskevopoulos K.M., Bikiaris D., Chrissafis K., *Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes*, Temochimica Acta, **2009**, 493, 68-75
210. Yu G., Liu C., Wang J., Gu T., Jian X., *Synthesis, characterization and properties of heat-resistant and soluble poly(aryl ether)s containing s-triazine units in the main chain*, Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94, 1053-1060
211. Malow M., Krause U., *The overall activation energy of the exothermic reactions of thermally unstable materials*, Journal of Loss prevention in the Process Industries, **2004**, 17, 51-58

212. Pourmortazavi S.M., Kohsari I., Teimouri M.B., Kajimirsadeghi S.S., *Thermal behaviour kinetic study of dihydroglyoxime and dichloroglyoxime*, Materials Letters, **2007**, 61, 4670-4673
213. Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., Xu Y., *Thermal decomposition of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis*, Polymer Degradation and Stability, **2008**, 93, 90-98
214. Sengupta R., Sabharwal S., Bhowmick A.K., Chaki T.K., *Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91, 1311-1318
215. Hanessian S., *Preparative Carbohydrate Chemistry*, CRC Press, **1997**, 18-19
216. Osborn, H.M.I., *An introduction to carbohydrate synthesis*, Academic Press, **2002**, 50-57
217. Kim S.H., Won C.Y., Chu C.C., *Dextran-maleic acid monoesters and hydrogels based thereon*, US Patent 6476204, **2002**
218. Abeylath S.C., Turos E., Dickey S., Lim D.V., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2008**, 16, 2412-2418
219. Bandur G.N., *Teză de doctorat*, Centrul de Multiplicare al Politehnicii din Timișoara, **1999**, 53-58
220. Grandtner G., *Teză de doctorat*, Editura Politehnica, **2007**, 87-90
221. Sălăgean I.R., *Teză de doctorat*, Editura Politehnica, **2010**, 52-86
222. Gherman V.D., *Microbiologie generală. Aplicații*, Editura Politehnica, Timișoara, **2008**

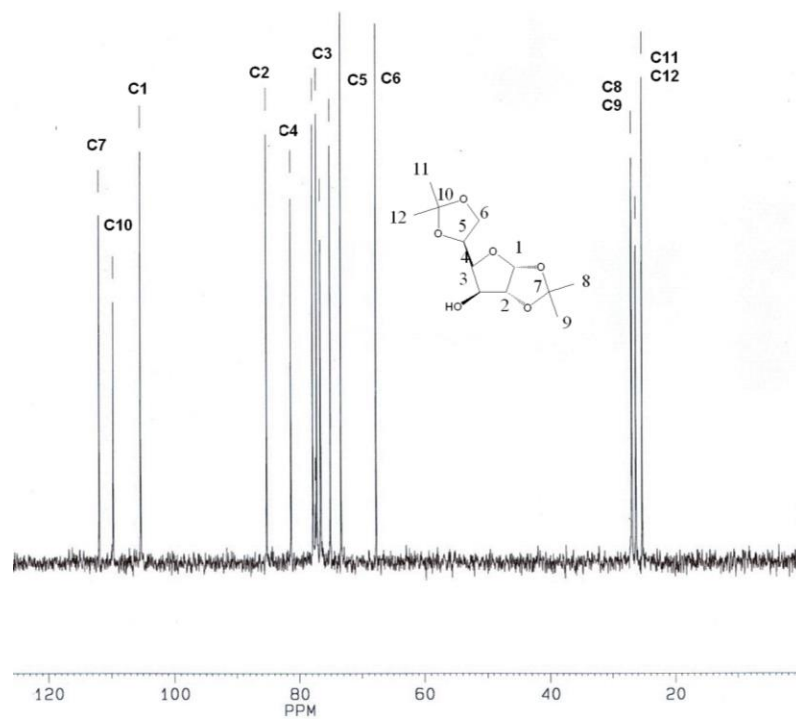
## ANEXE



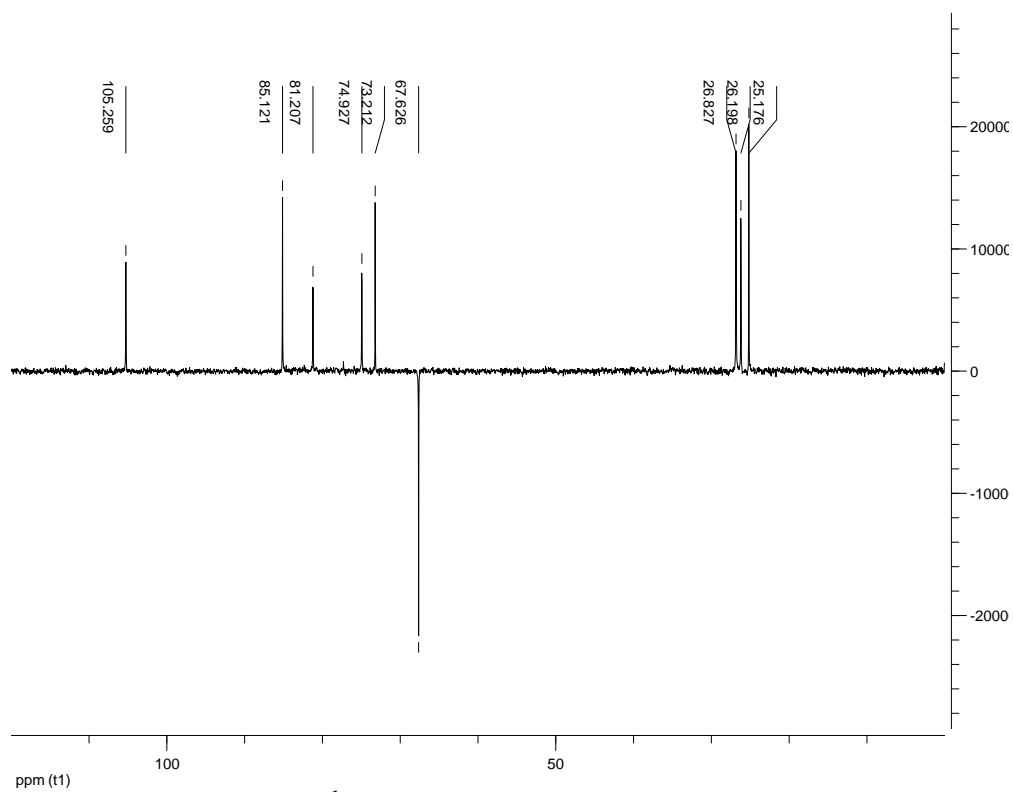
**Fig. 1.** Spectrele FTIR ale intermediarilor sintetizați conform schemei de reacții II.2



**Fig. 2.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al diacetonglucozei (CDCl<sub>3</sub>)

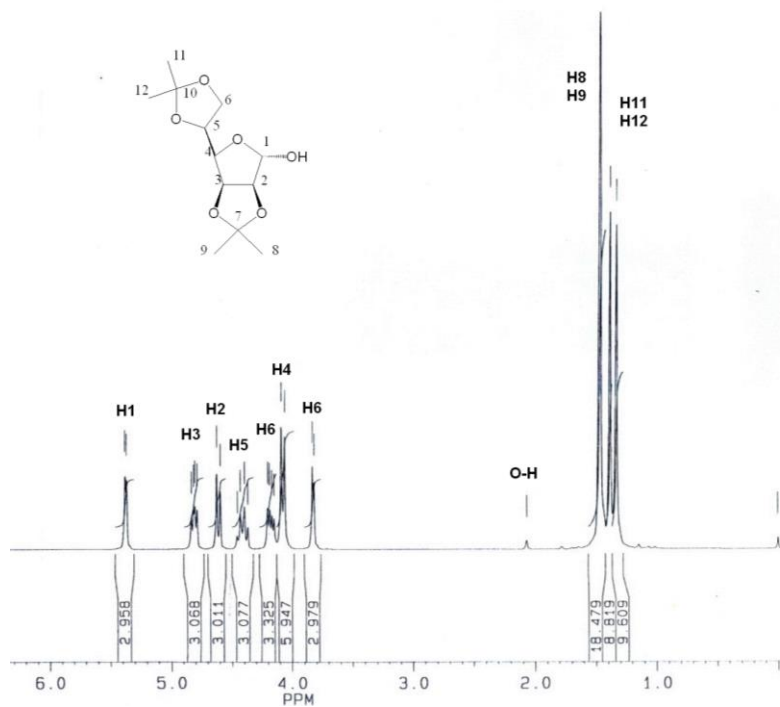


**Fig.3** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al diacetonglucozei ( $\text{CDCl}_3$ )

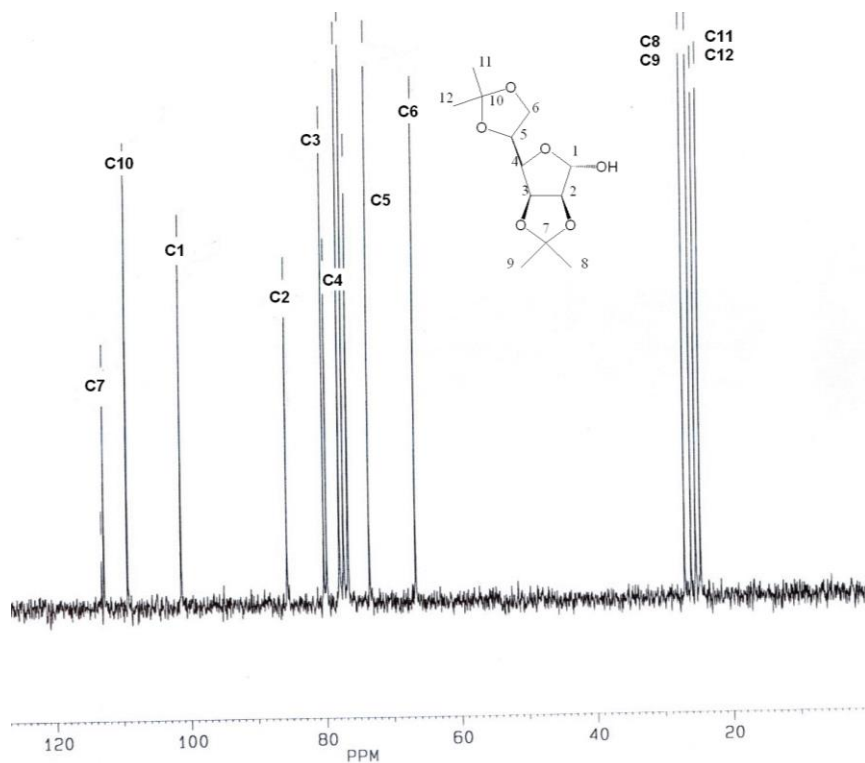


**Fig.4.** DEPT  $^{13}\text{C}$ -RMN pentru diacetonglucoză ( $\text{CDCl}_3$ )

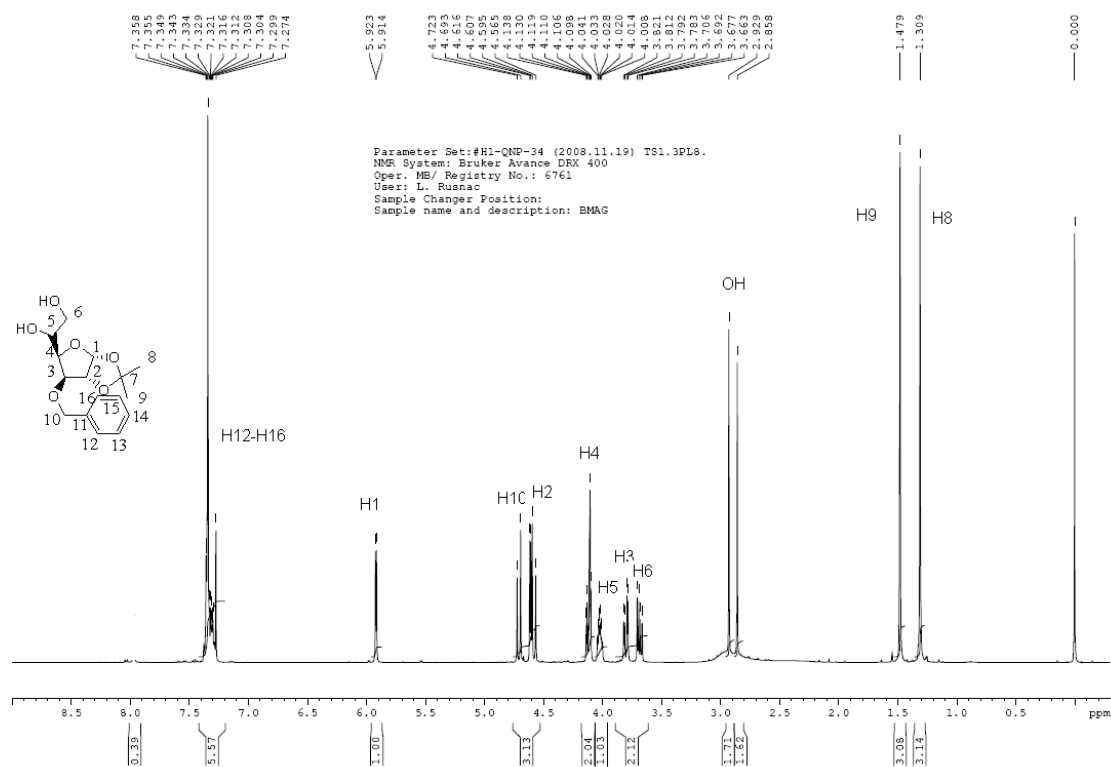




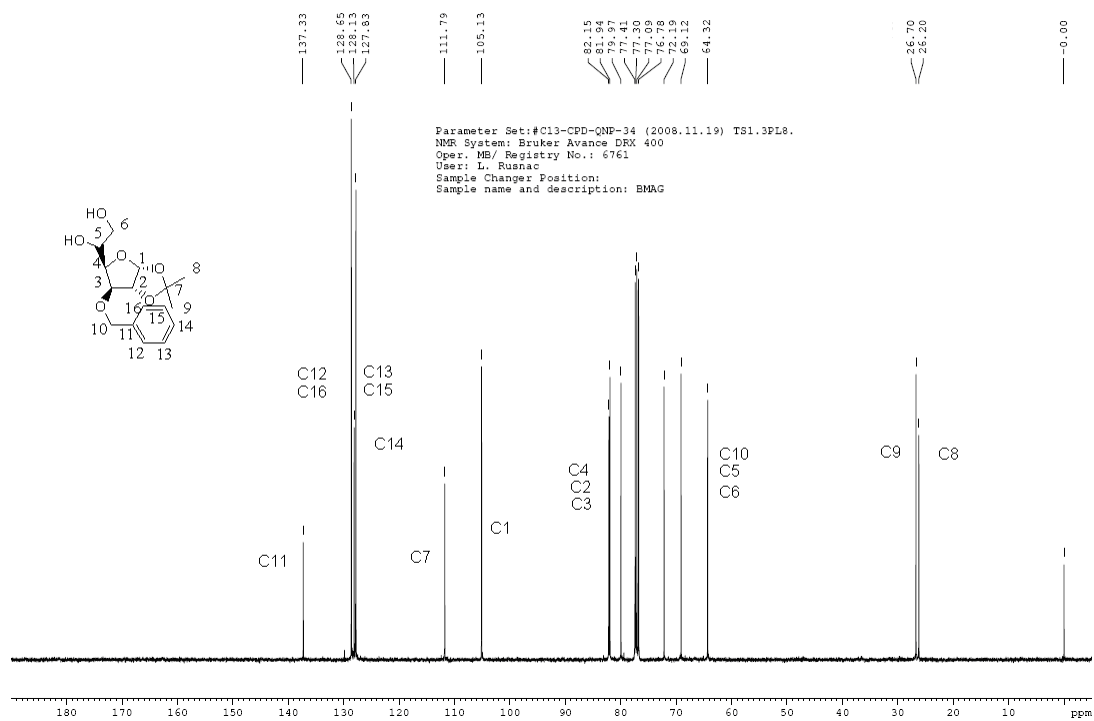
**Fig. 5** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al diacetonmanozei ( $\text{CDCl}_3$ )



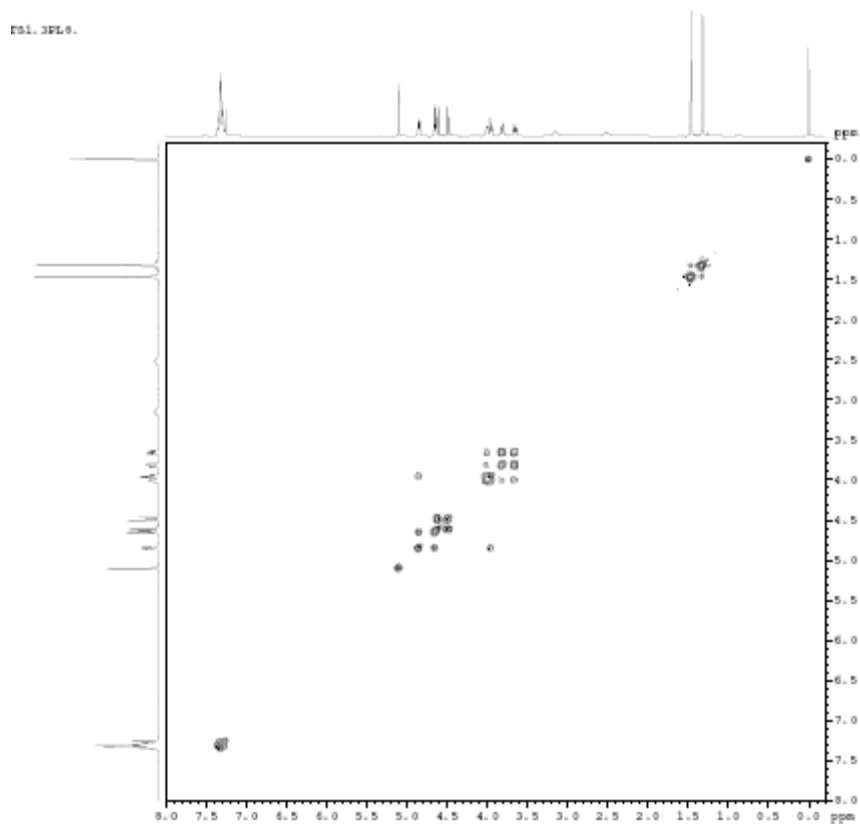
**Fig. 6.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al diacetonmanozei ( $\text{CDCl}_3$ )



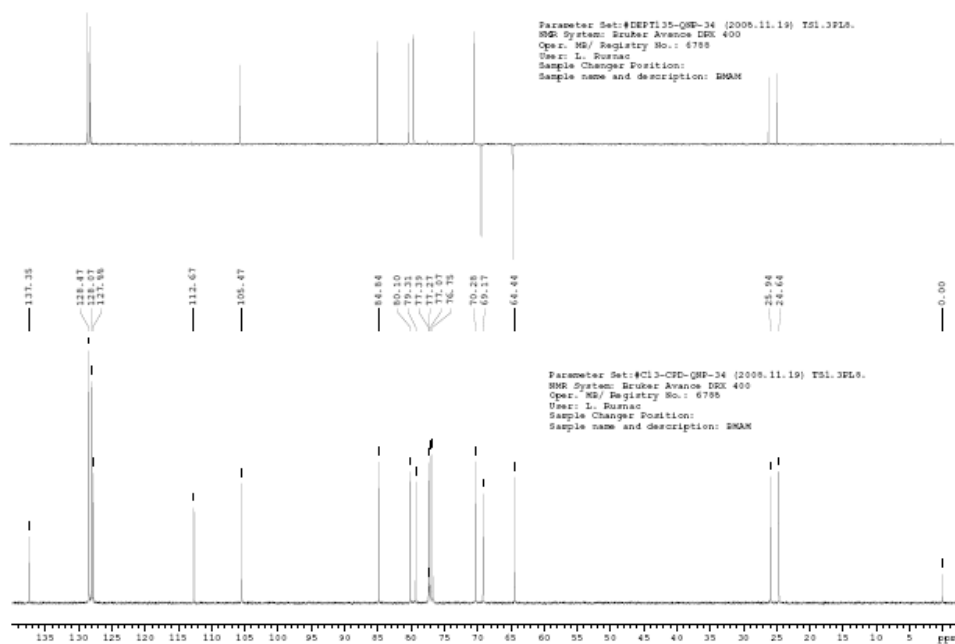
**Fig. 7.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al 3-O-benzil-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranozei ( $\text{CDCl}_3$ )



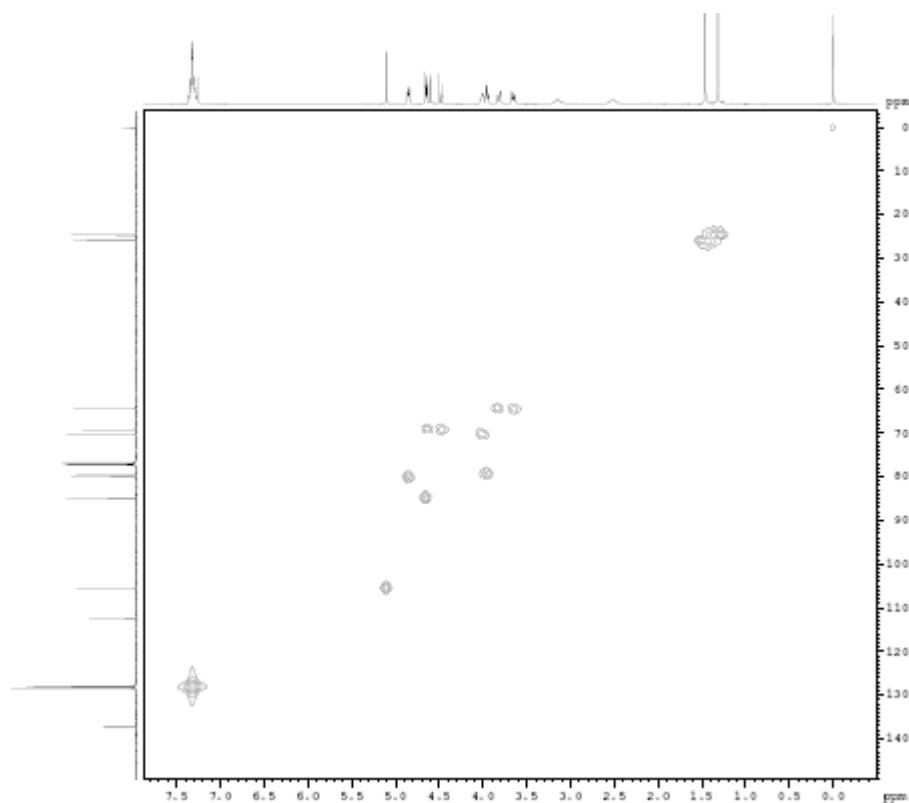
**Fig. 8.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al 3-O-benzil-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranozei ( $\text{CDCl}_3$ )



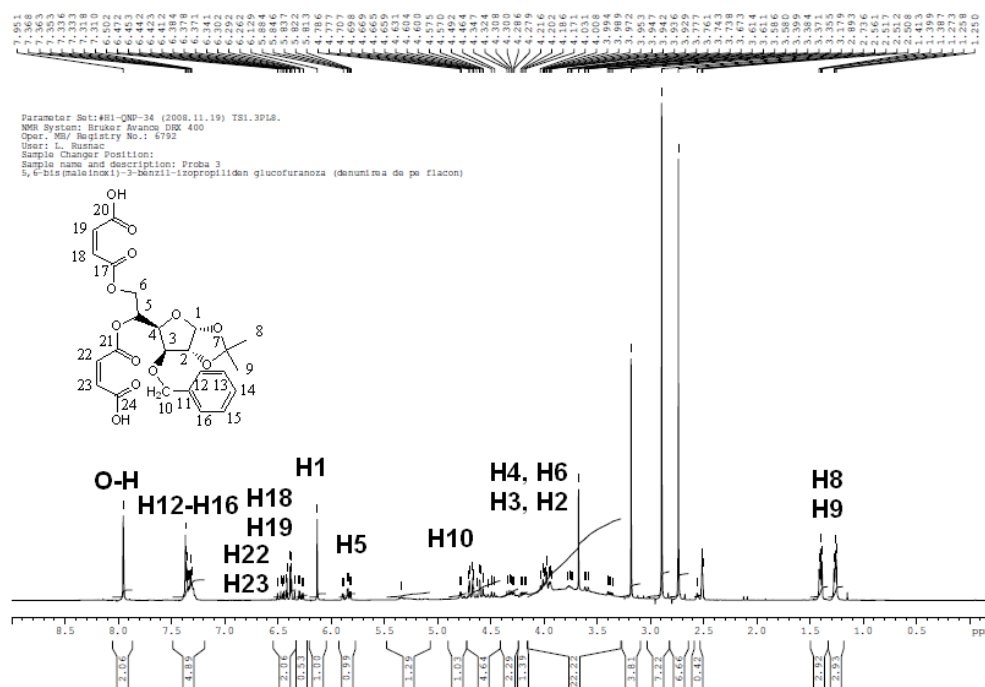
**Fig. 9.** COSY 1-O-benzil-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoză ( $CDCl_3$ )



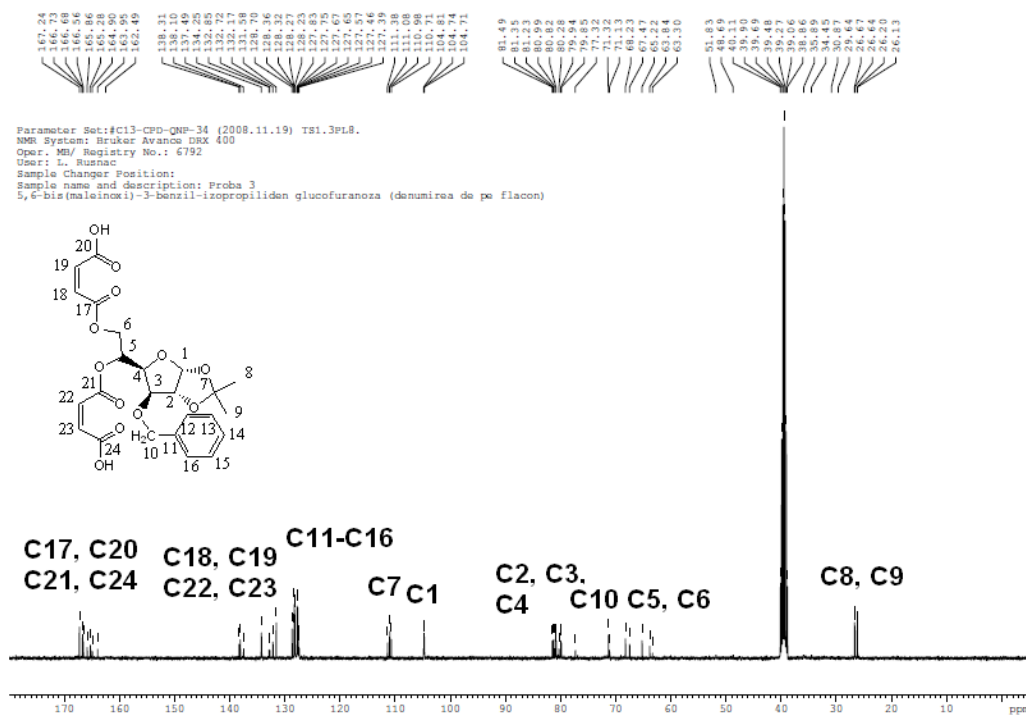
**Fig.10.** DEPT 1-O-benzil-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoză ( $CDCl_3$ )



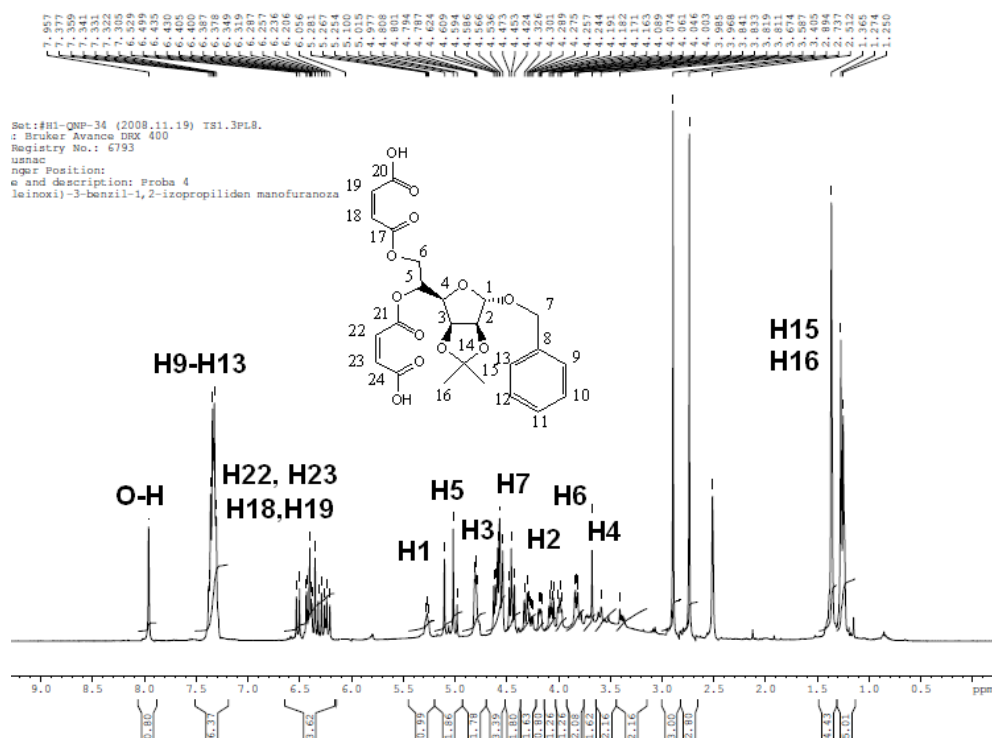
**Fig. 11** HMQC 1-O-benzil-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoză ( $CDCl_3$ )



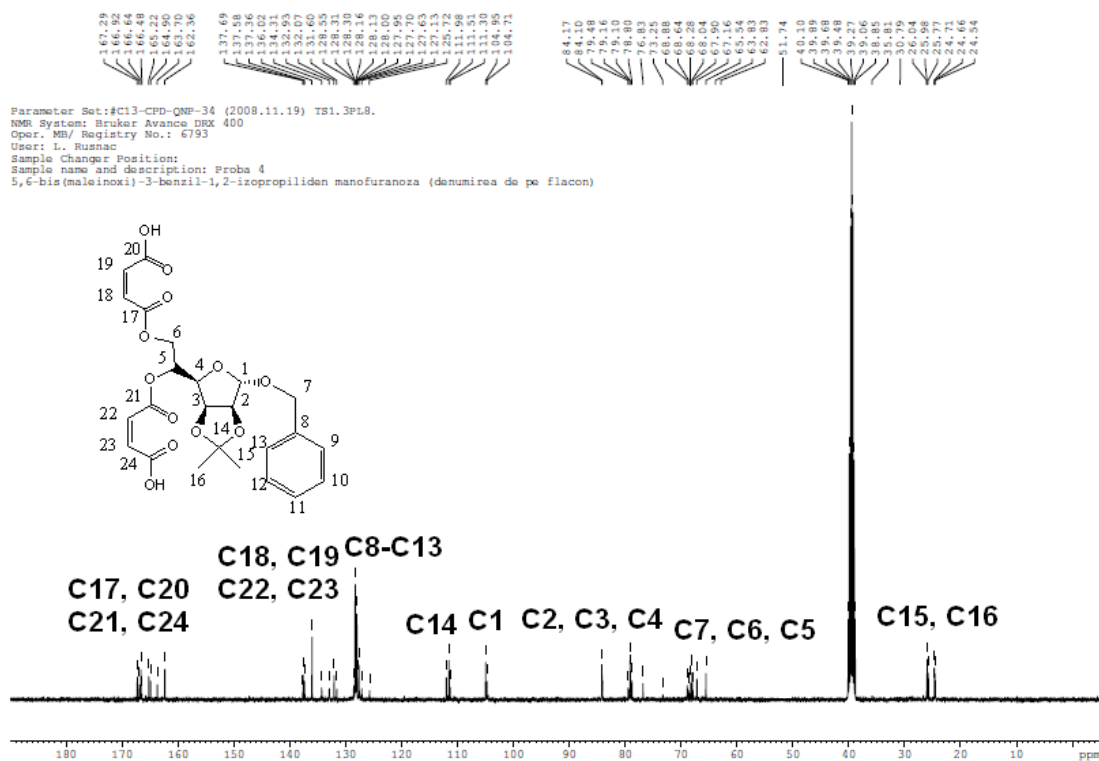
**Fig. 12** Spectrul  $^1H$ -RMN al 3-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-acriloilcarboxi)-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranoza



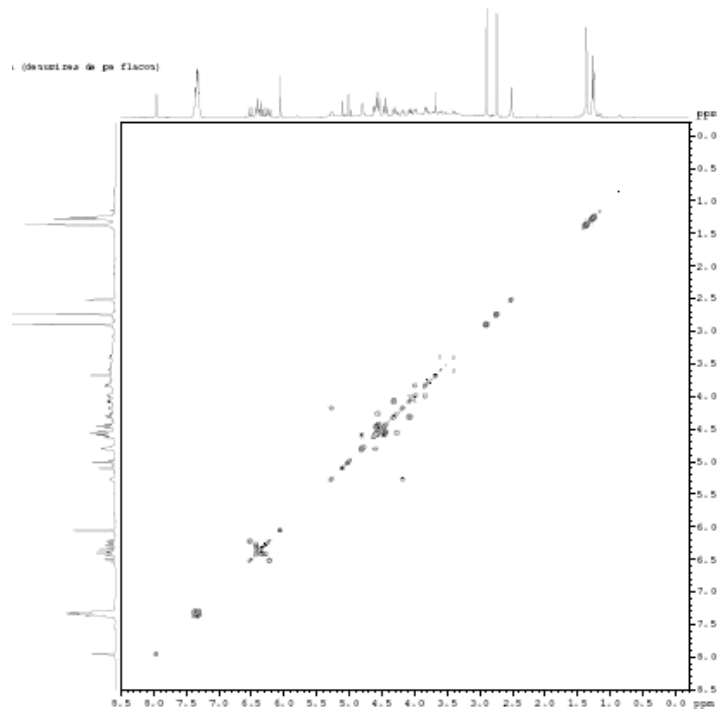
**Fig. 13.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al 3-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxacriloli)-1,2-O-izopropiliden-D-glucofuranoza



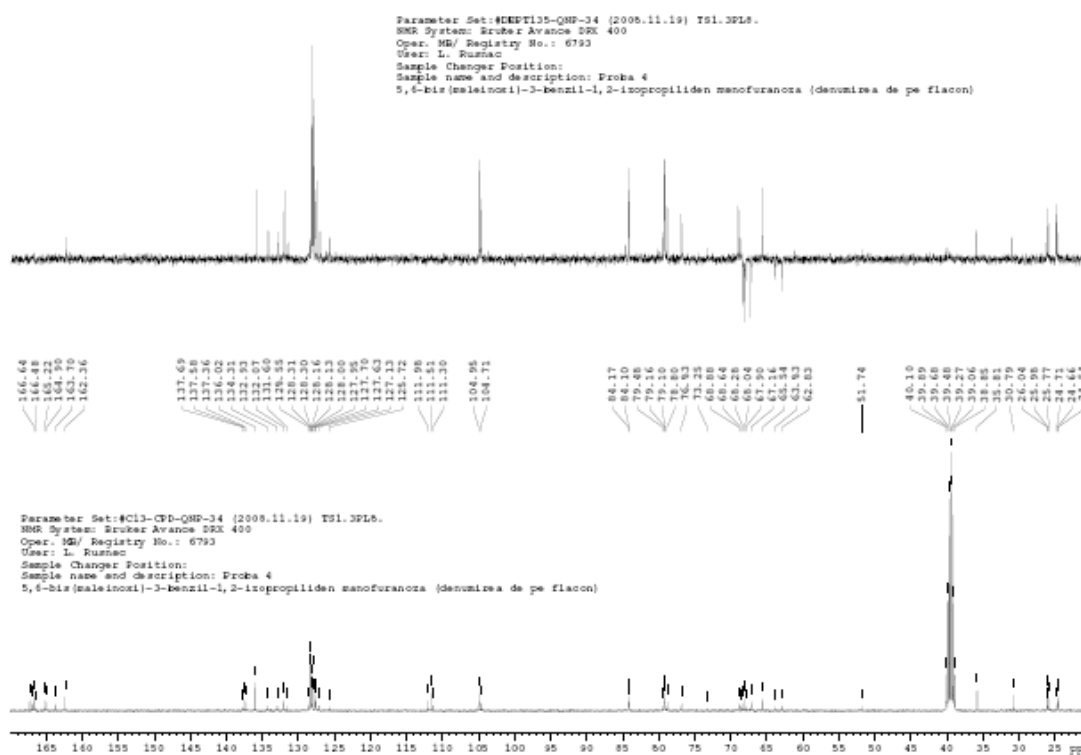
**Fig. 14.** Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al 1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacrilol)-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoza



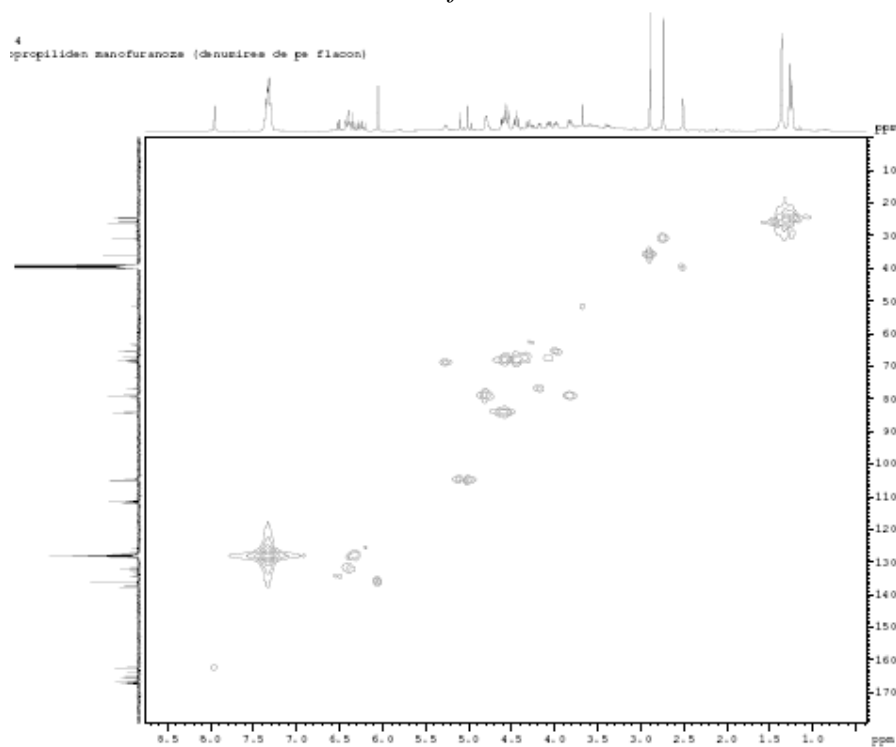
**Fig. 15.** Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al 1-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-2,3-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranoza



**Fig.16.** COSY 1-*O*-benzil-5,6-bis-*O*-(3'-carboxiacriloil)-2,3-*O*-izopropiliden-*D*-manofuranoza



**Fig.17** DEPT 1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriloil)-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoza



**Fig.18** HMQC 1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-carboxiacriloil)-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoza





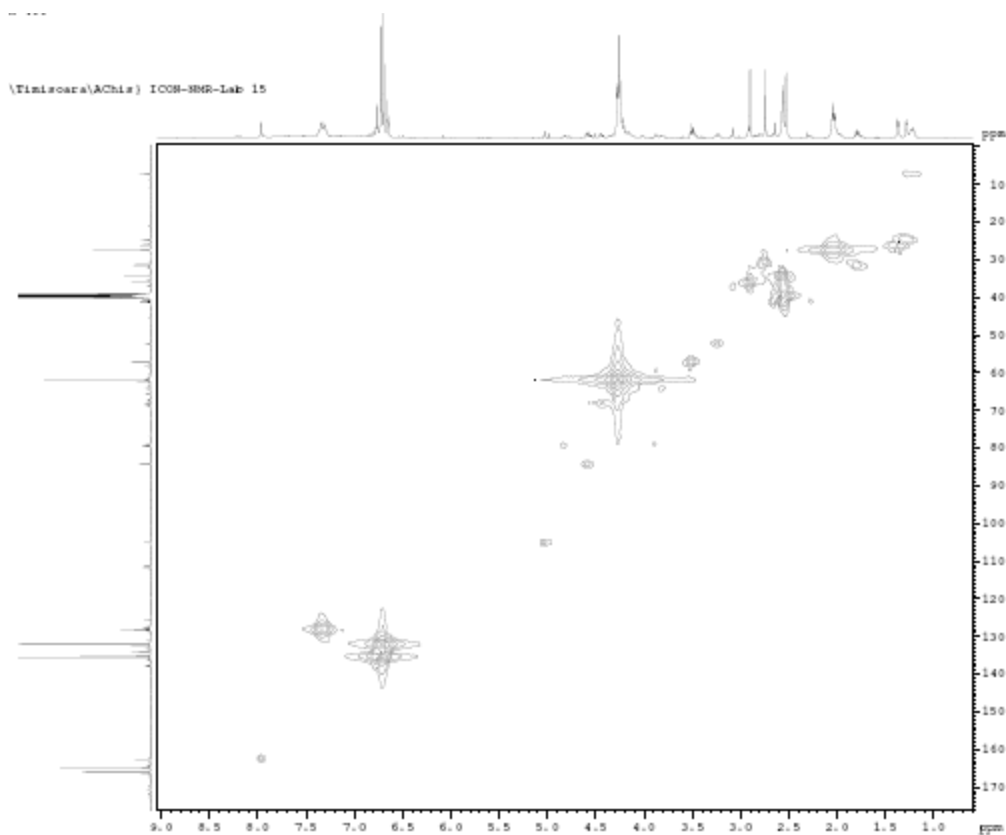


Fig.21. HMPC oligomer D-manoză

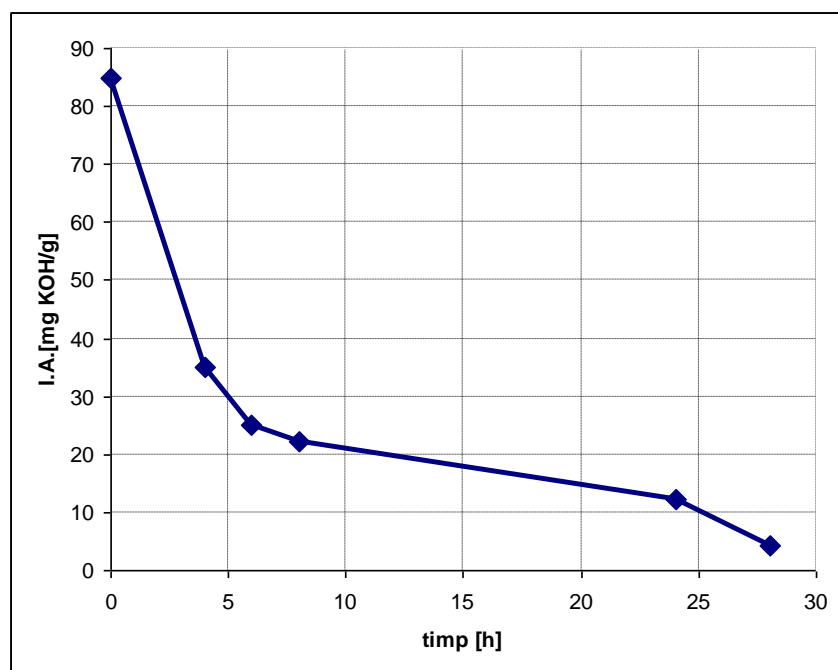
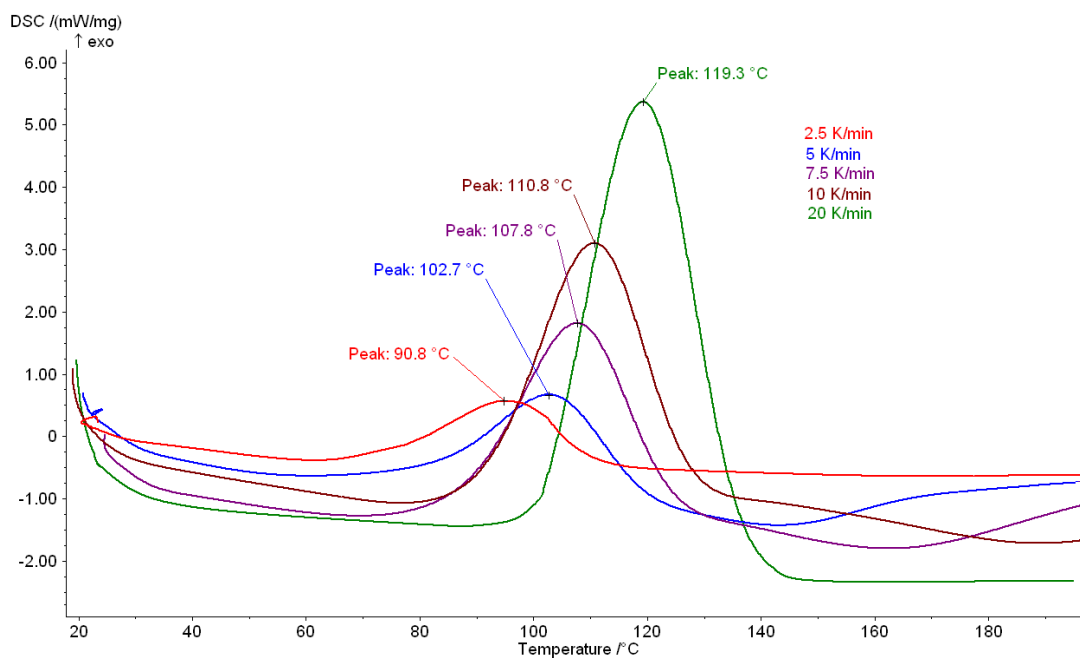
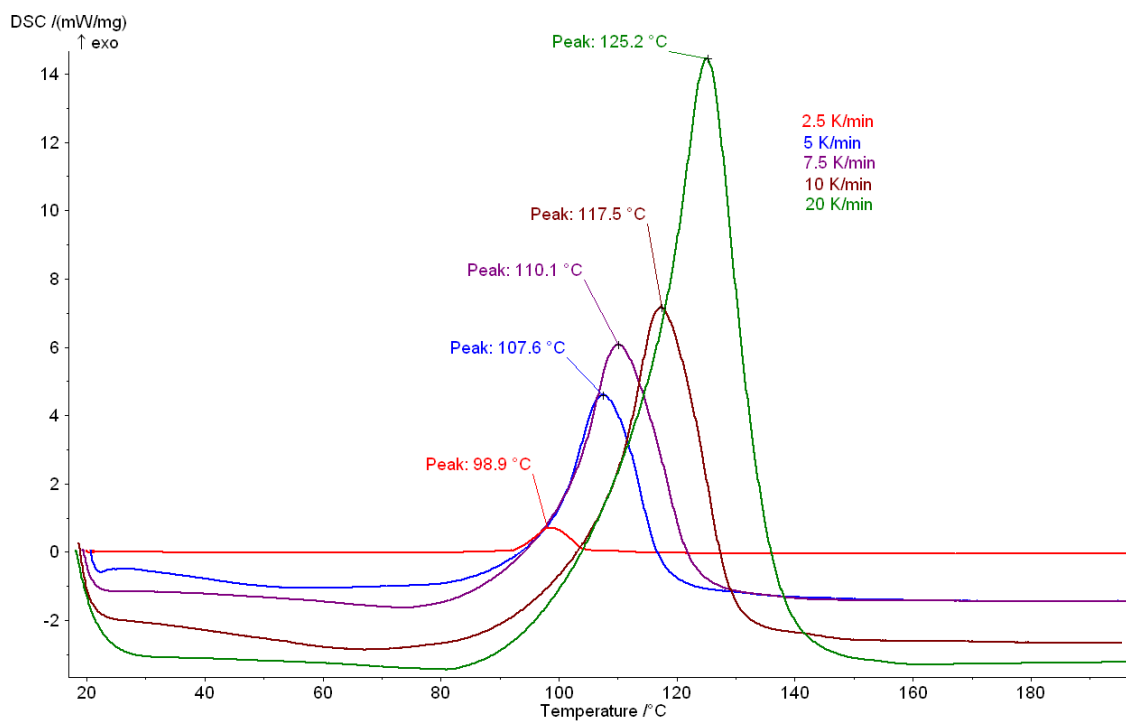


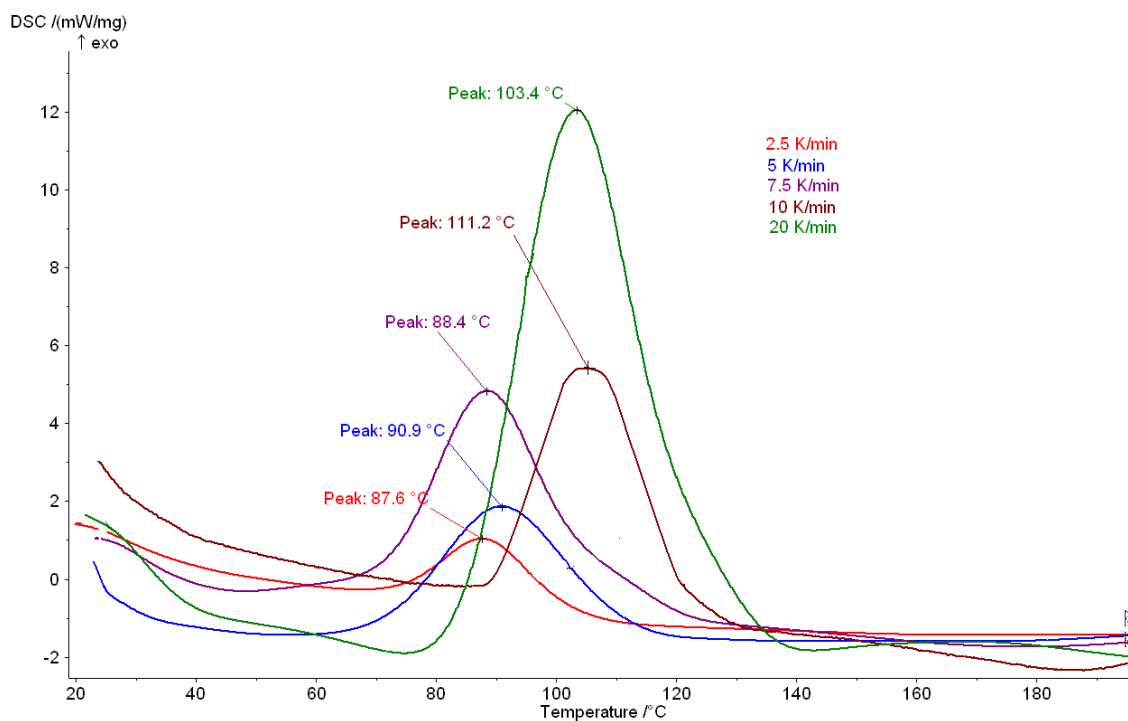
Fig. 22. Variația indicelui de aciditate în cazul policondensării 1-O-benzil-5,6-bis-O-(3'-acriloilcarboxi)-2,3-O-izopropiliden-D-manofuranoza cu propan-1,3-diol



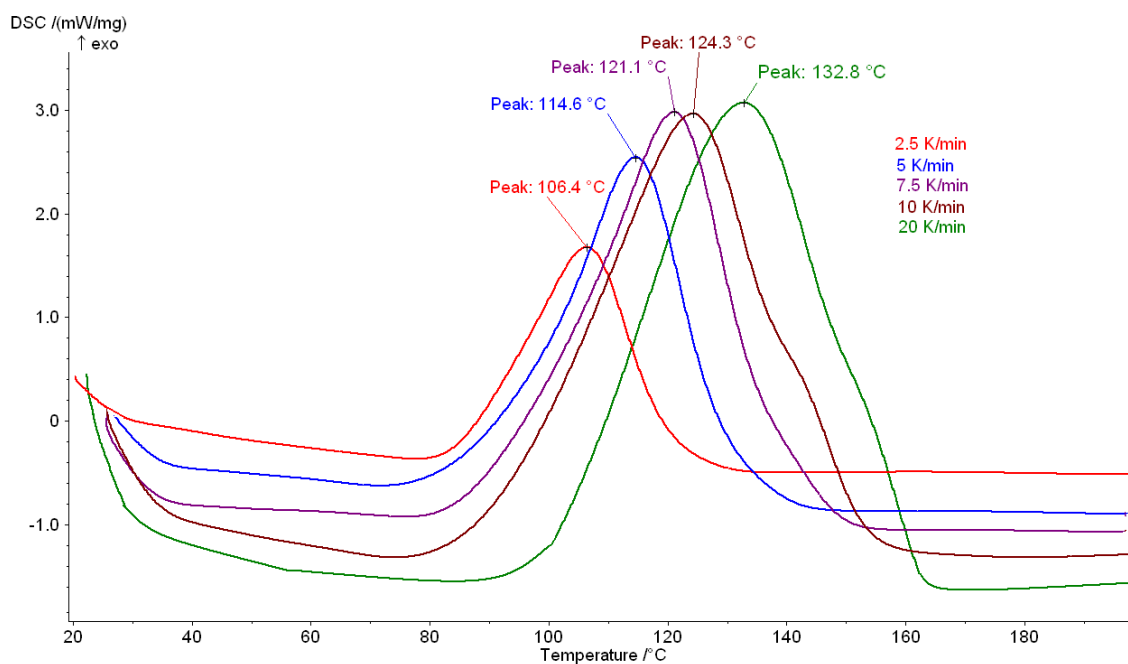
**Fig. 23** Curbele DSC pentru procesul de polymerizare a G\_HPA2 la diferite viteze de încălzire



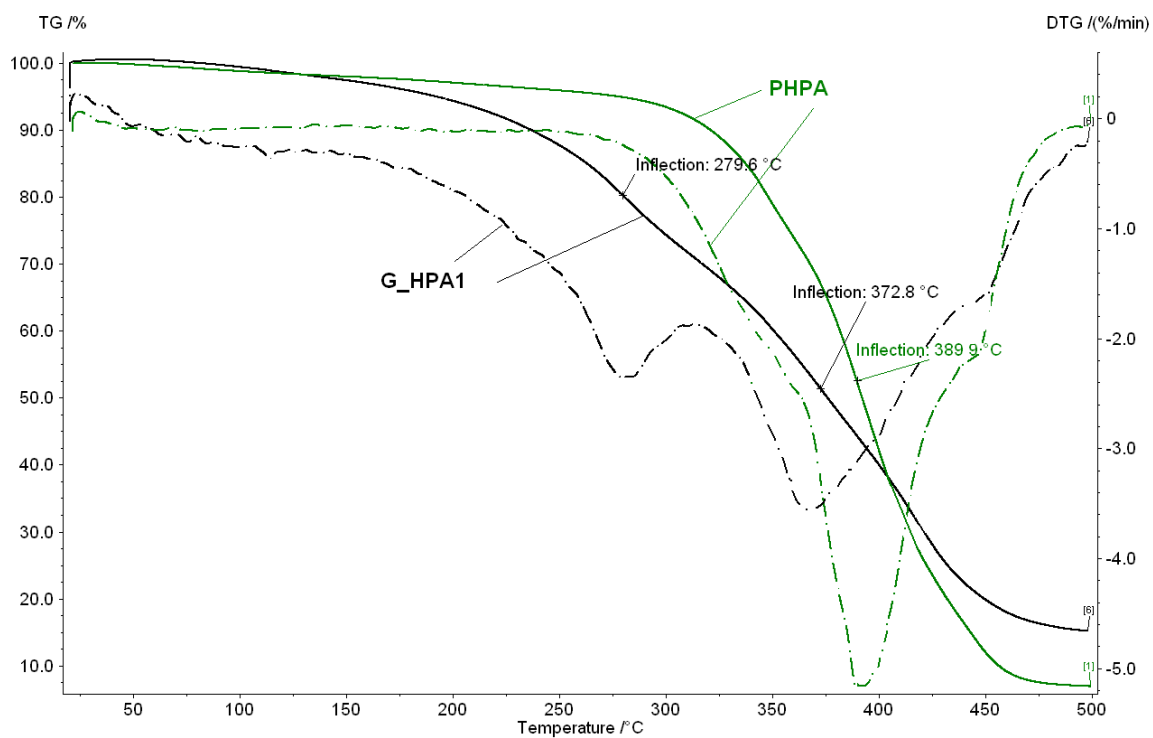
**Fig. 24** Curbele DSC pentru procesul de polymerizare a G\_HPMA3 la diferite viteze de încălzire



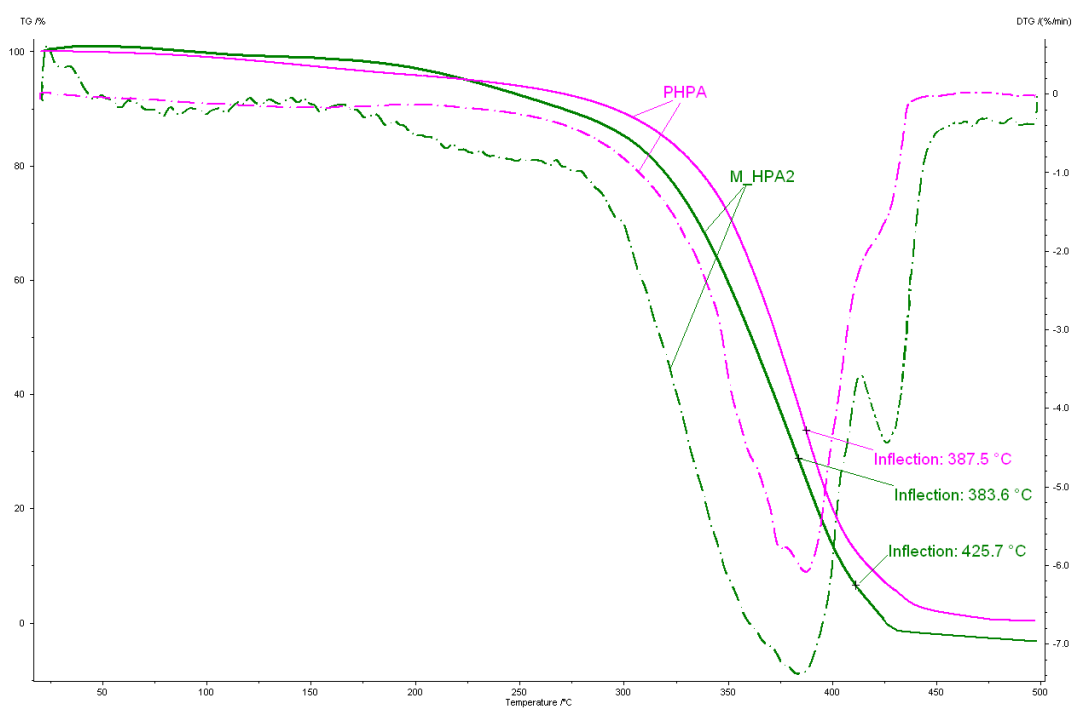
**Fig. 25** Curbele DSC pentru procesul de polymerizare a M<sub>H</sub>PA1 la diferite viteze de încălzire



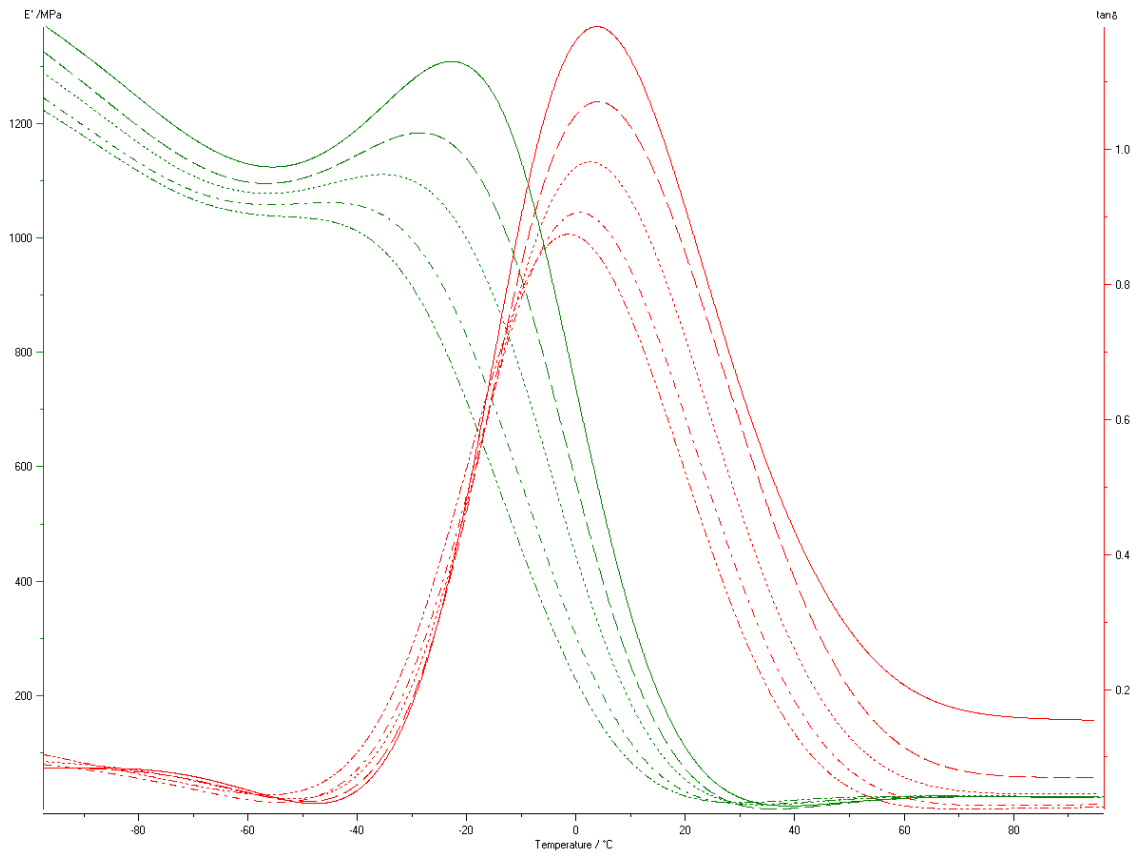
**Fig. 26** Curbele DSC pentru procesul de polymerizare a M<sub>H</sub>PMMA4 la diferite viteze de încălzire



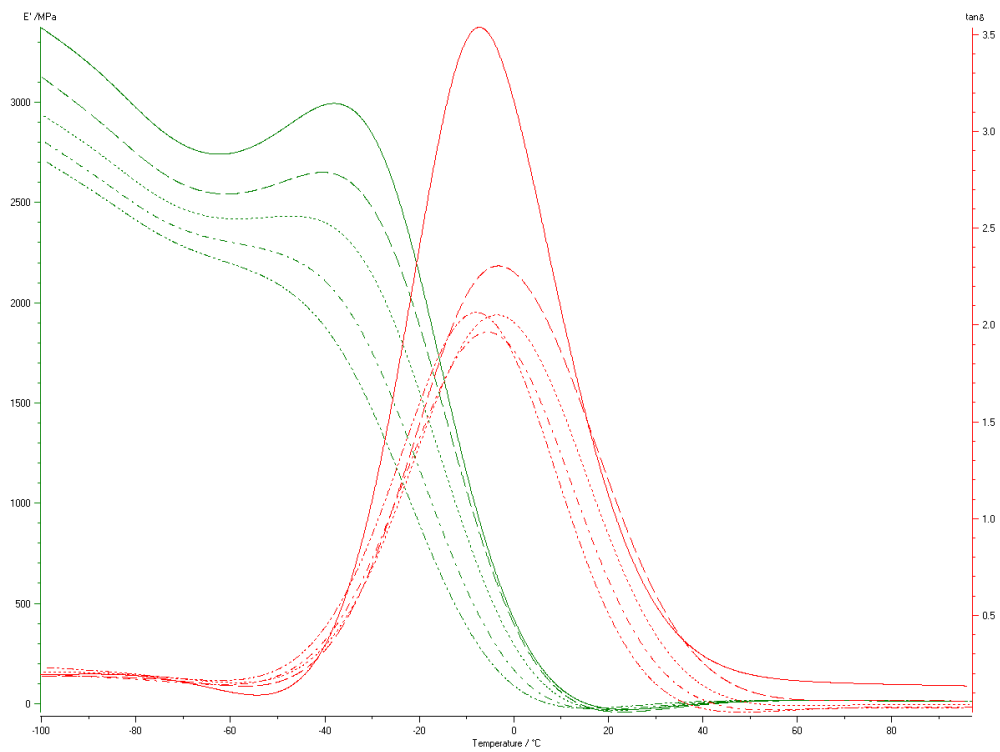
**Fig. 27.** Termogramele și derivatele lor de ordinul I ale copolimerului G\_HPA1 și homopolimerului PHPA



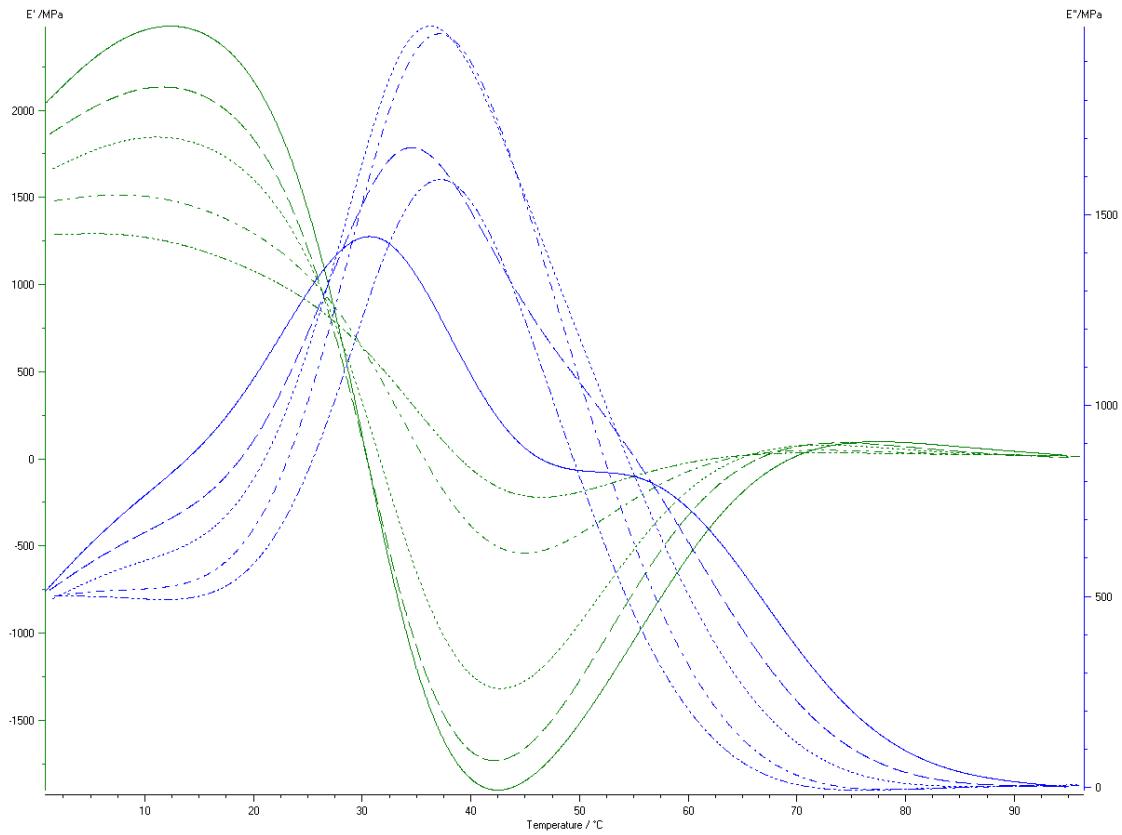
**Fig. 28.** Termogramele și derivatele lor de ordinul I ale copolimerului M\_HPA2 și homopolimerului PHPA



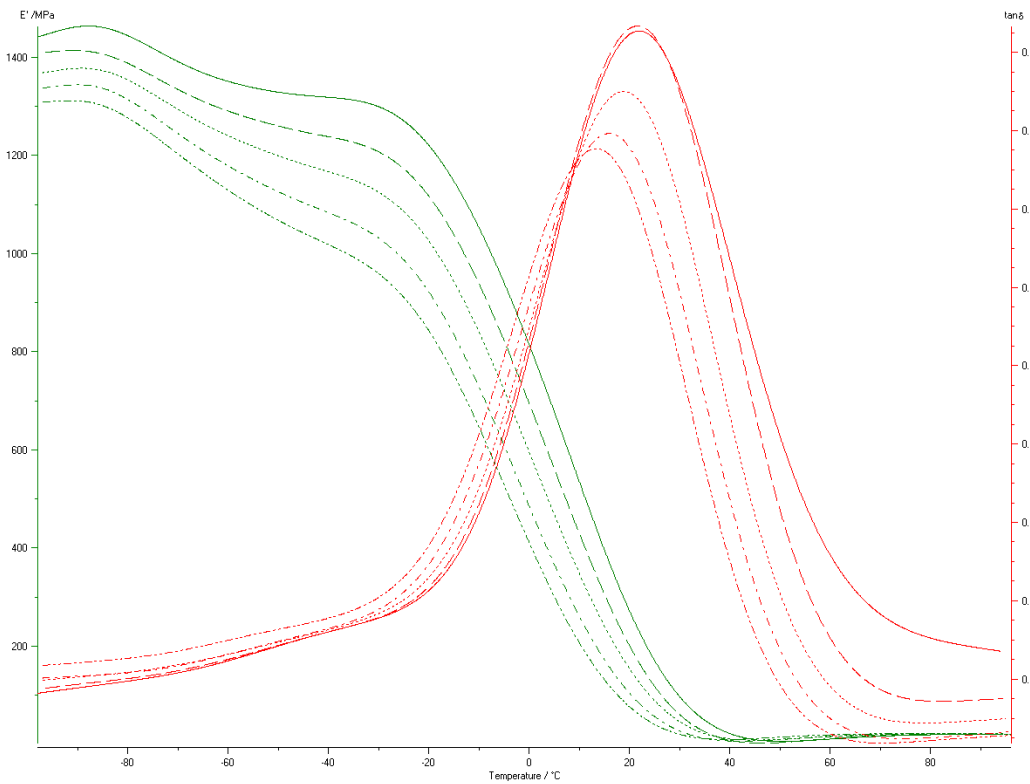
**Fig.29.** *Diagrama DMA pentru glicopolimerul M\_HPA1*



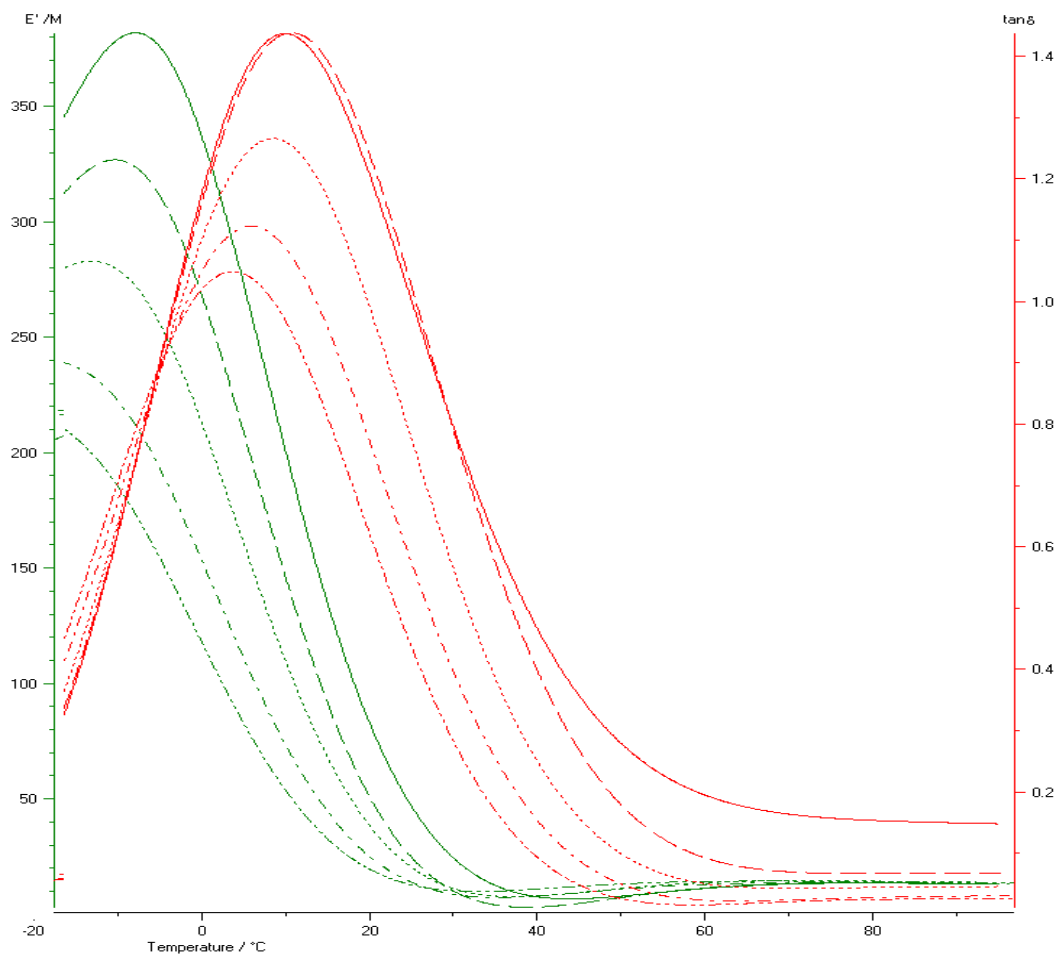
**Fig.30.** *Diagrama DMA pentru glicopolimerul M\_HPA3*



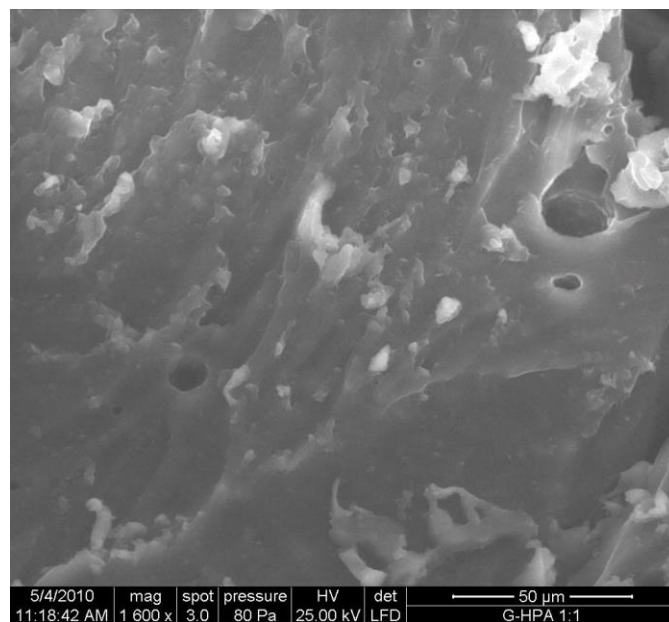
**Fig. 31** Diagrama DMA pentru glicopolimerul  $M_{HPMA4}$



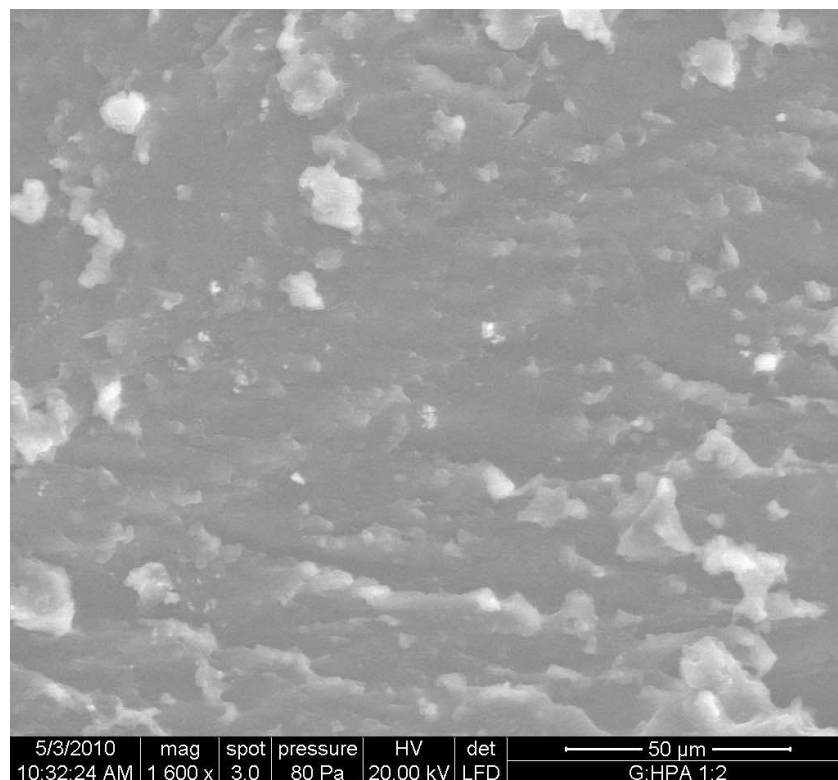
**Fig.32.** Diagrama DMA pentru glicopolimerul  $G_{HPAS2}$



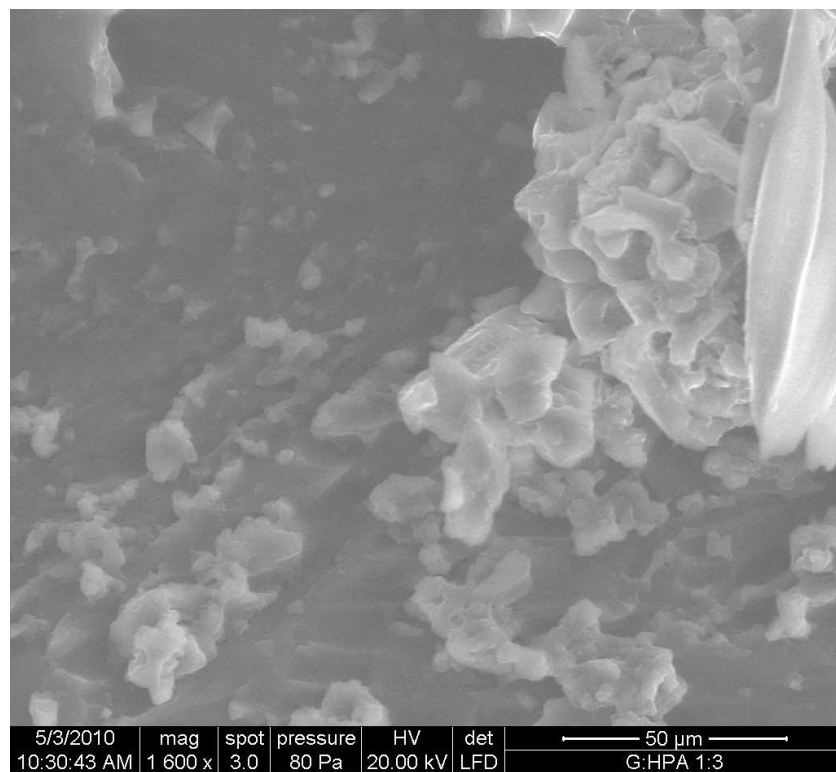
**Fig.33.** Diagrama DMA pentru glicopolimerul M\_HPA4



**Fig.34** Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPA1

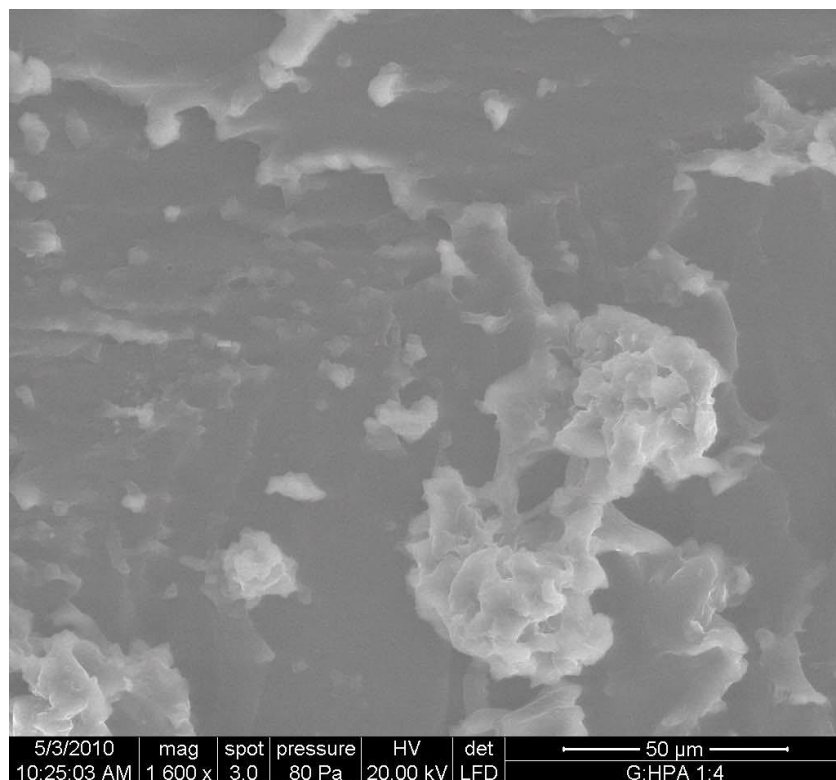


**Fig.35** *Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPA2*

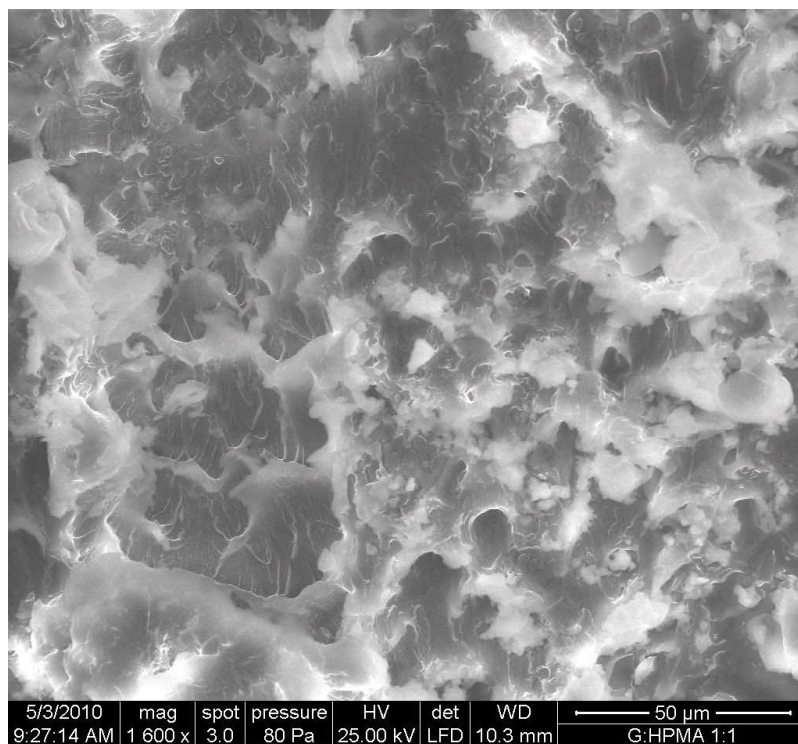


**Fig.36** *Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPA3*

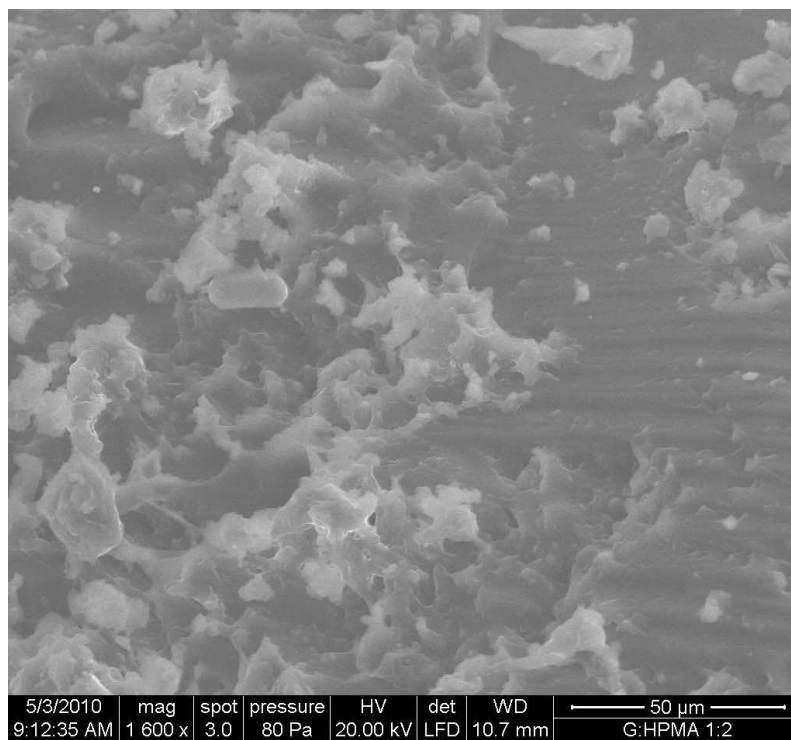




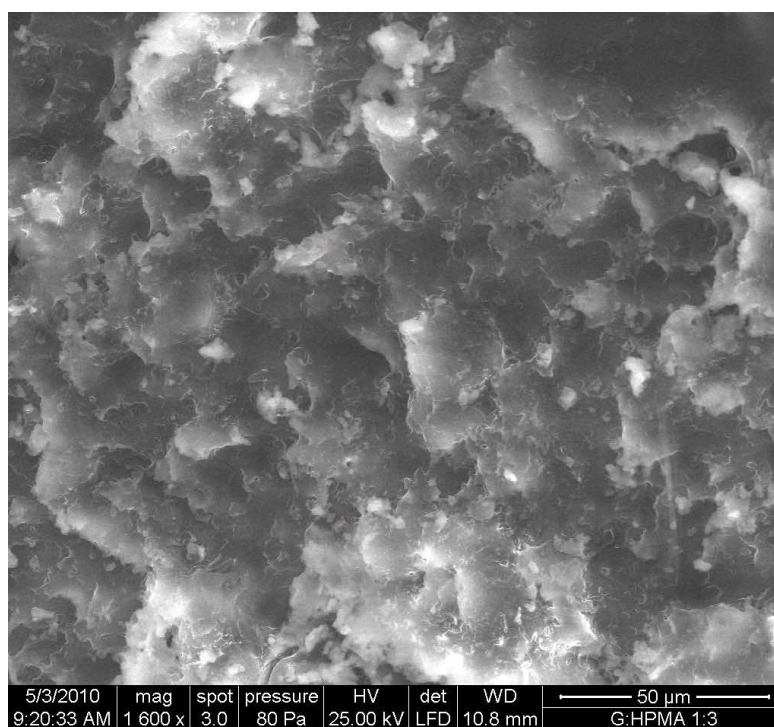
**Fig.37** Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPMA4



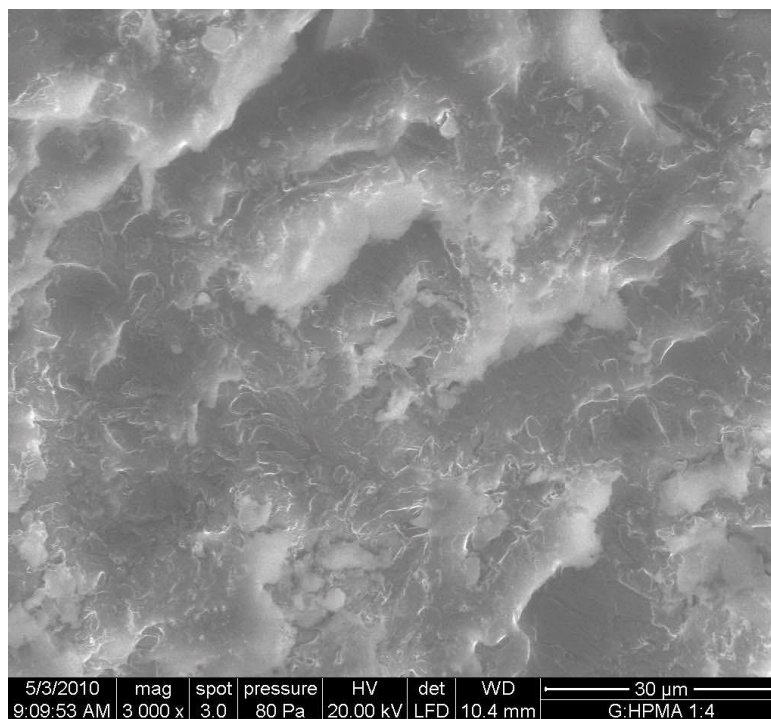
**Fig.38** Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPMA1



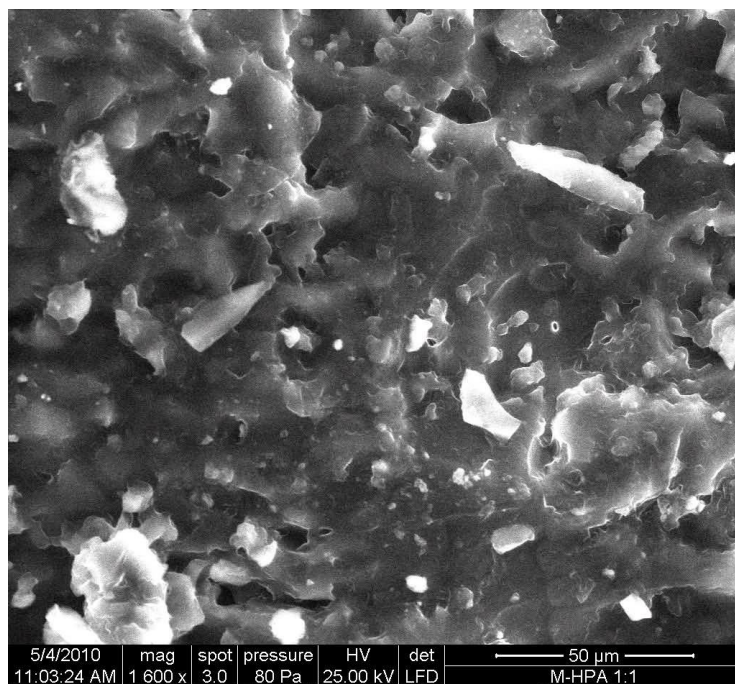
**Fig.39** Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPMA2



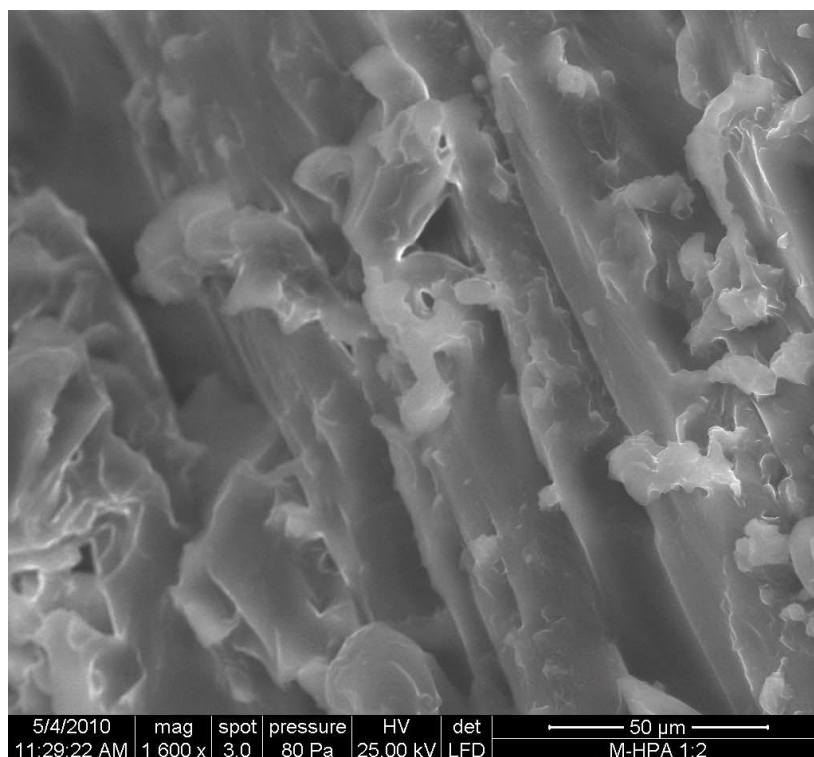
**Fig.40** Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPMA3



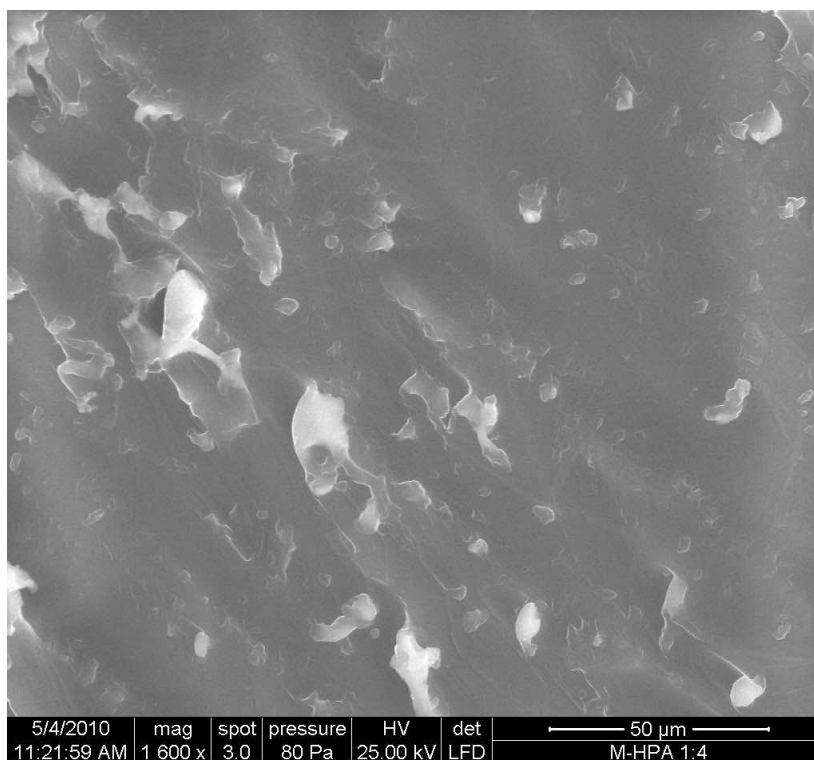
**Fig.41** *Imaginea SEM a glicopolimerului G\_HPMA4*



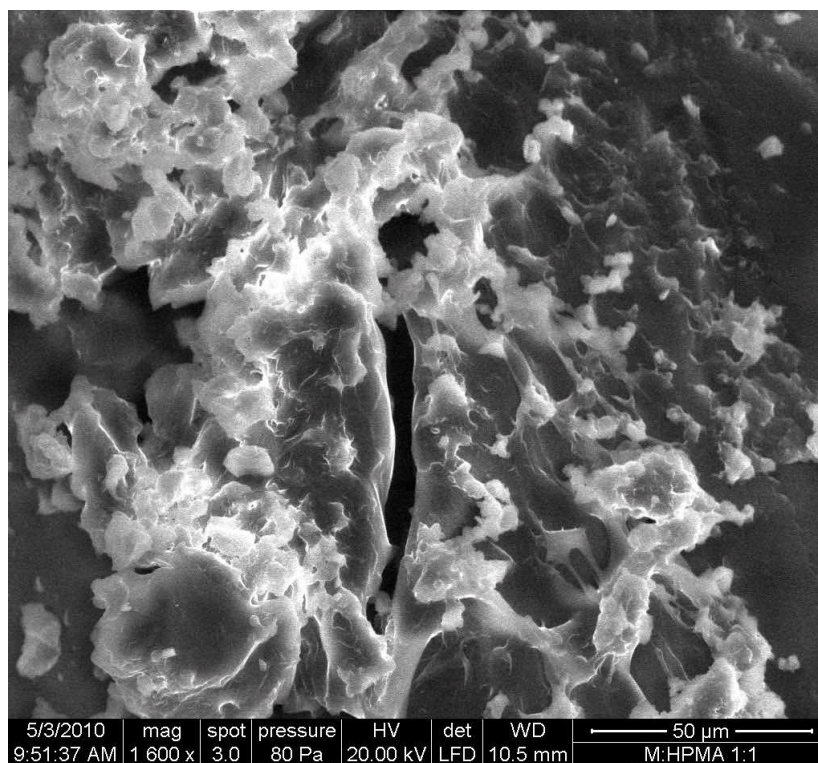
**Fig.42** *Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPMA1*



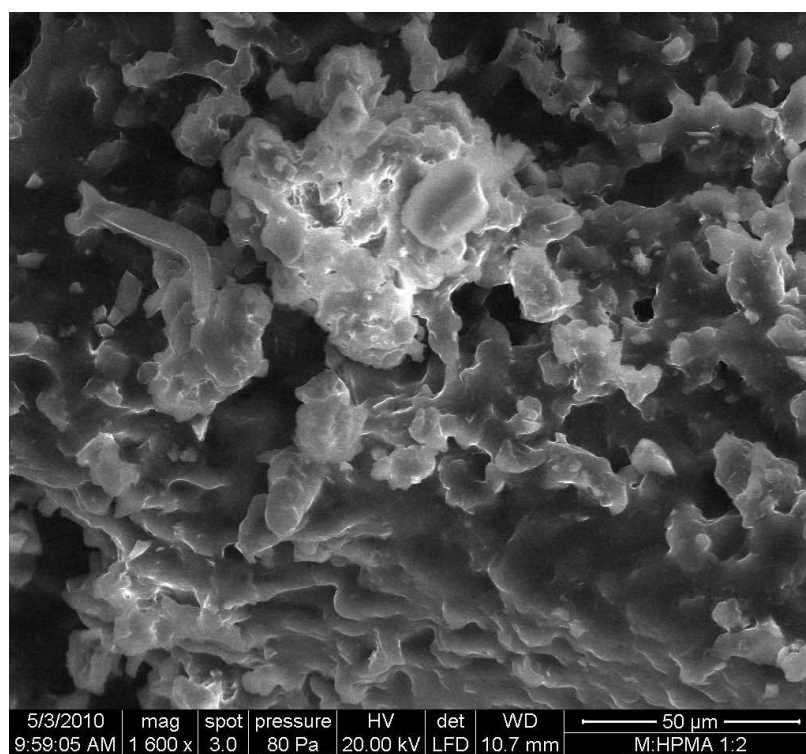
**Fig.43** *Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPA2*



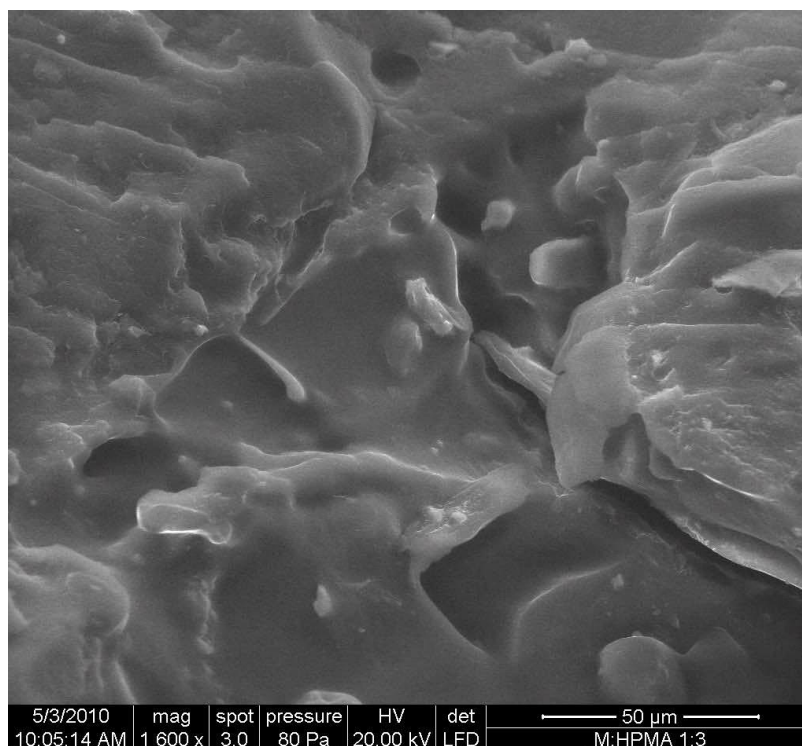
**Fig.44** *Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPA4*



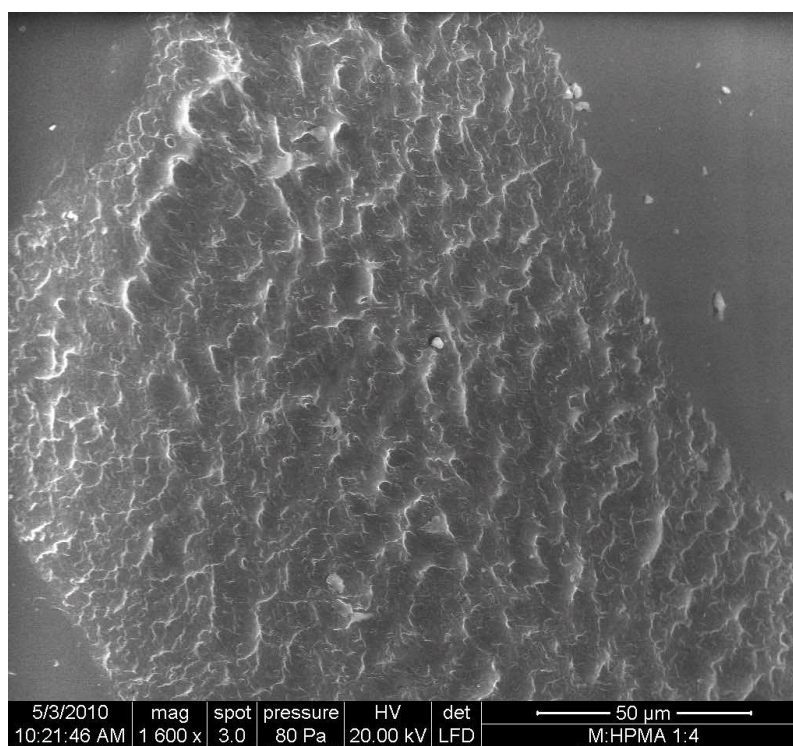
**Fig.45** *Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPMA1*



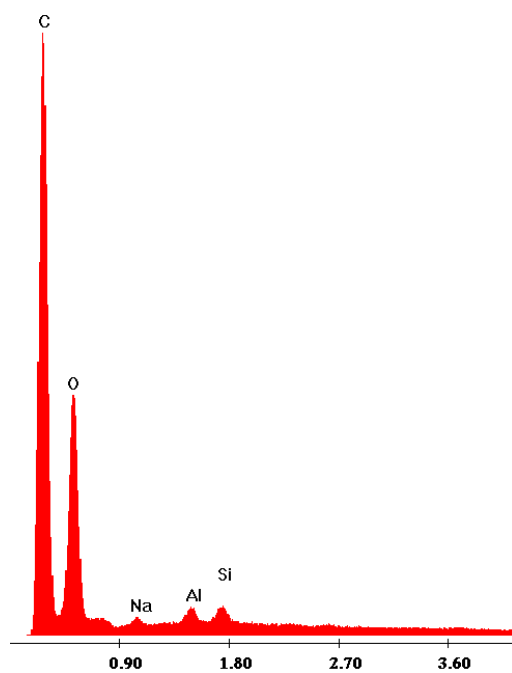
**Fig.46** *Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPMA2*



**Fig.47** Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPMA3



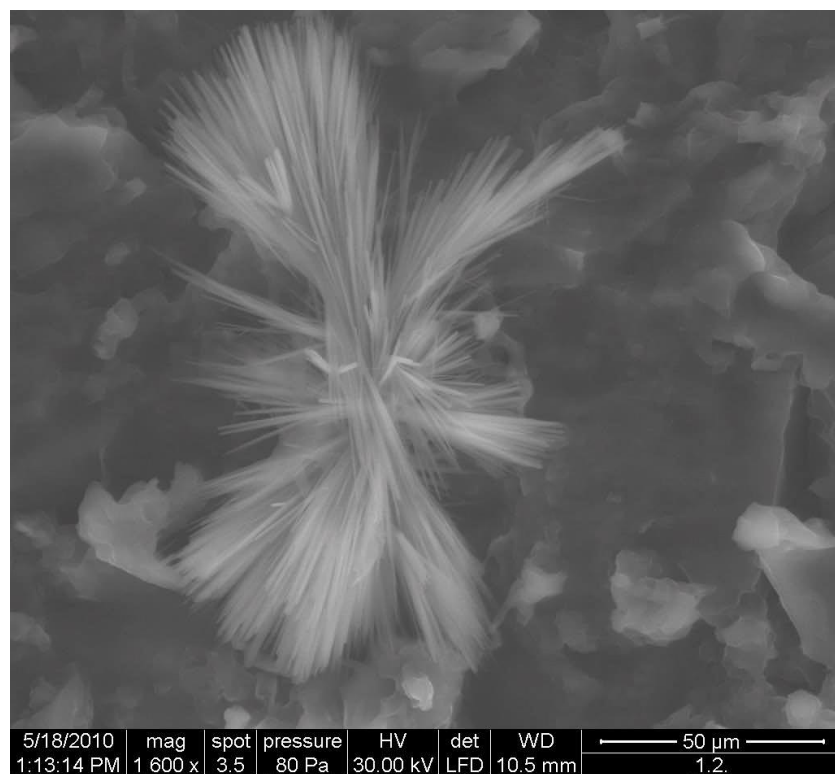
**Fig.48** Imaginea SEM a glicopolimerului M\_HPMA4



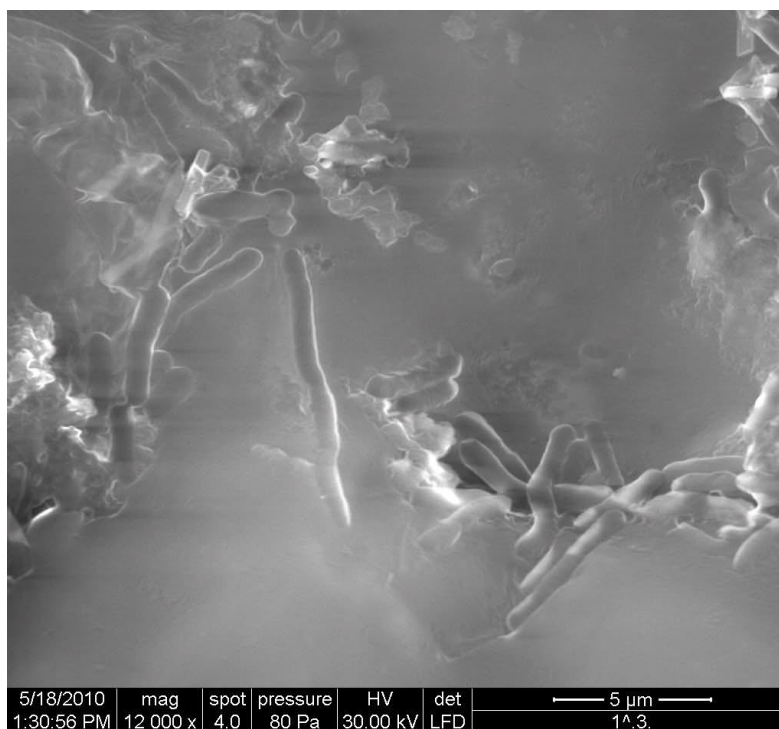
**Fig.49** Spectrul EDX al glicopolimerului G\_HPA2



**Fig.50** Spectrul EDX al glicopolimerului G\_HPMA2

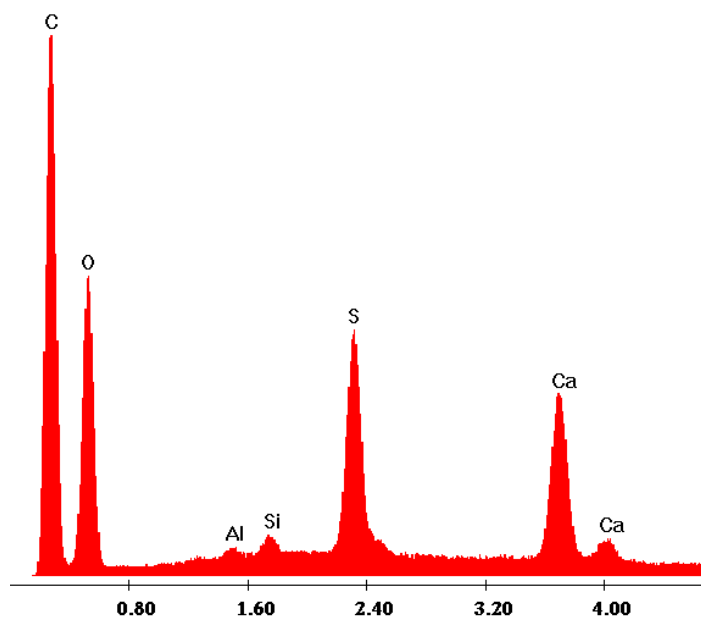


**Fig.51.** *Imaginea SEM dupa incubarea M\_HPMA1 timp de 14 zile în prezenta T.reesei*

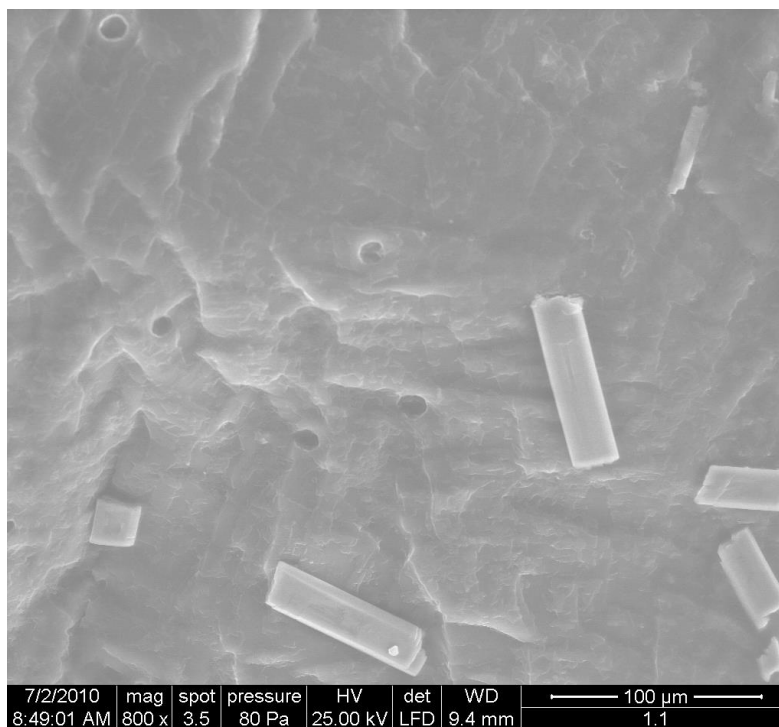


**Fig.52.** *Imaginea SEM dupa incubarea M\_HPMA1 timp de 14 zile în prezenta T.reesei și Z.mobilis*

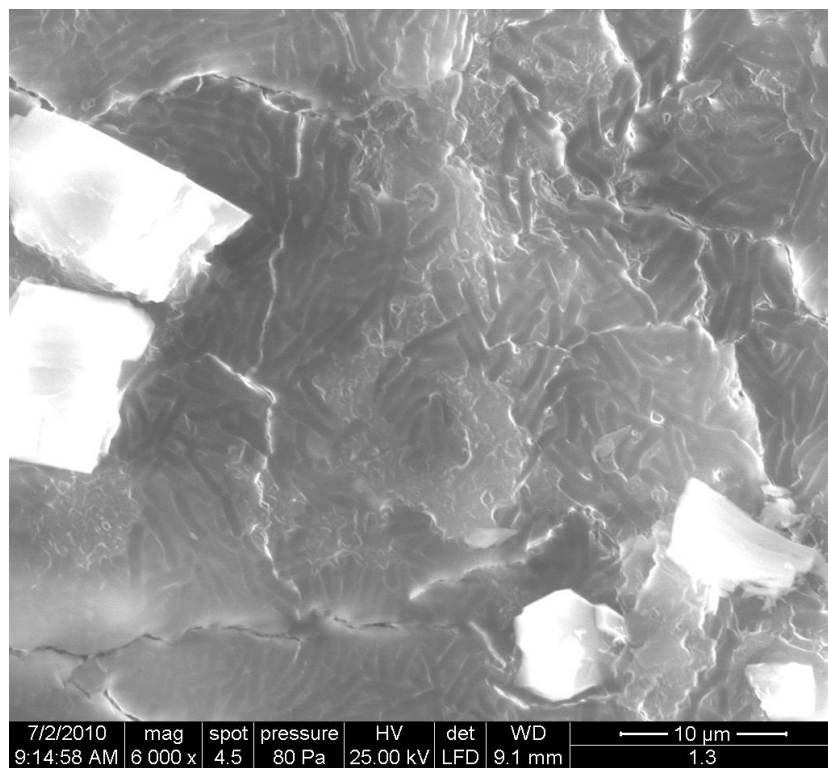




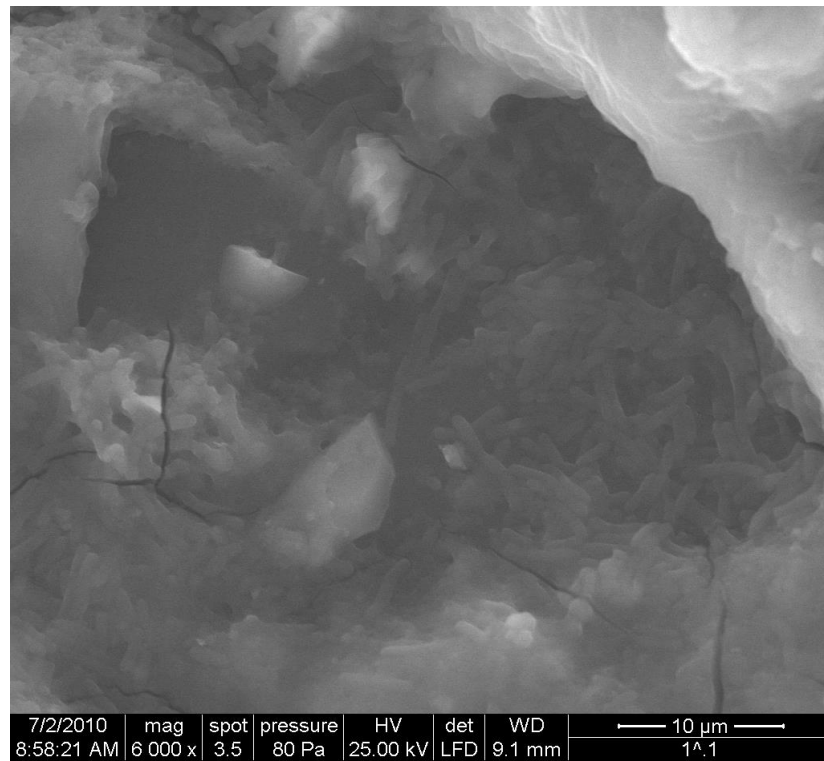
**Fig.53.** Spectrele EDX după incubarea timp de 14 zile a *M\_HPAl* în *T.reesei*



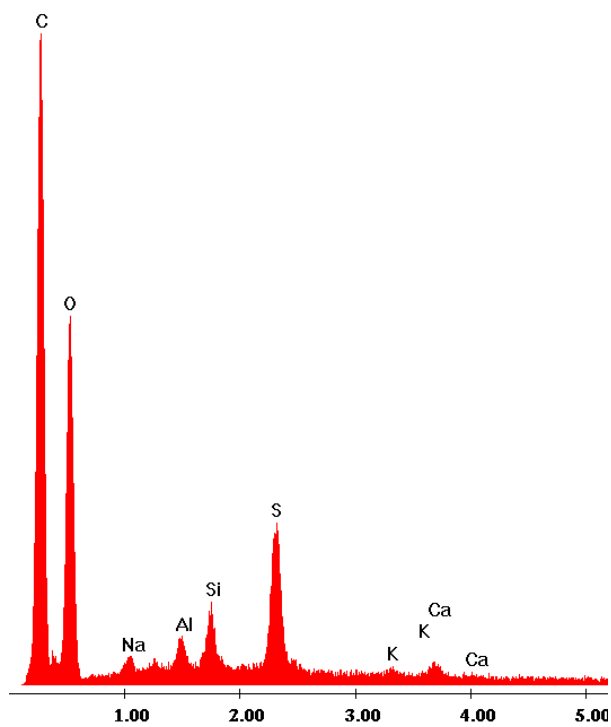
**Fig.54** Imaginea SEM după 14 zile de incubare a *G\_HPAl* în *Z.mobilis*



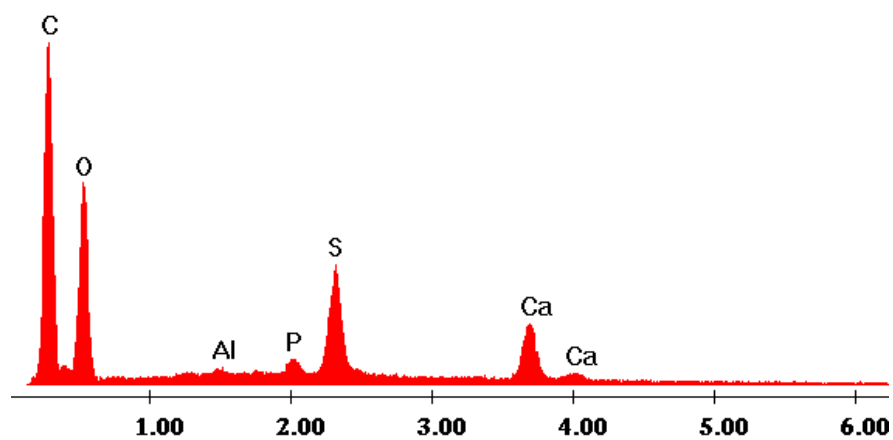
**Fig.55** Imaginea SEM dupa 14 zile de incubare a *G\_HPA1* în *Z.mobilis* și *T.reesei*



**Fig.56** Imaginea SEM dupa 14 zile de incubare a *G\_HPMA1* în *Z.mobilis*



**Fig.57.** Spectrul EDX după 14 zile de incubare a *M\_HPMAI* în mediul cu *P.mirabilis*



**Fig.58.** Spectrul EDX după 14 zile de incubare a *G\_HPMAI* în mediul cu *T.reesei* și *Z.mobilis*