

M

CONTRIBUȚII LA STUDIUL SINTEZEI ȘI CARACTERIZĂRII UNOR OLIGOMERI ȘI POLIMERI PE BAZĂ DE INULINĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Gerlinde Grandtner

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.dr.ing. Ionel Manovicu
prof. Patrick Martin
prof.dr.ing. Gheorghe Hobca
conf.dr.ing. Geza Bandur

Ziua susținerii tezei: 28.09.2007

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECĂ	
Nr. vol.	657.426
Dulap	Lit.

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica - Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Prezenta lucrare, intitulată „Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină”, este rezultatul activității prestate în perioada stagiului ca doctorand cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului Timișoara.

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, d-lui prof. dr. ing. Ionel Manoviciu, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul celor patru ani de doctorat.

Doresc să mulțumesc, de asemenea, d-nei prof. dr. ing. Virginia Manoviciu pentru sprijinul acordat pe parcursul stagiului de doctorat.

De asemenea, țin să mulțumesc d-lui conf. dr. ing. Geza Bandur pentru sprijinul acordat în realizarea teoretică și practică a acestei tezei de doctorat.

Doresc să mulțumesc d-lui prof. Patrick Martin din cadrul Université d'Artois, Béthune, Franța, pentru oportunitatea care mi-a oferit-o, de a efectua două stagii de cercetare în Franța, în cadrul departamentului condus de dumnealui.

Totodată, adresez mulțumiri colegilor mei, din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali, pentru ajutorul acordat în vederea obținerii rezultatelor experimentale.

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

Timișoara, septembrie 2007

Gerlinde Grandtner

Grandtner, Gerlinde

Contribuții la studiul sintezei și caracterizării unor oligomeri și polimeri pe bază de inulină

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 6 , Editura Politehnica, 2007, 114 pagini, 41 figuri, 55 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-500-7

Cuvinte cheie:

inulină, esteri de inulină, copolimeri inulină, materiale ușor degradabile

Rezumat:

Una din problemele legate de polimerii sintetici, după ce ciclul lor de viață s-a încheiat, este poluarea prin acumulare provocată de aceștia. Deoarece eliminarea de pe piață a acestor materiale nu este posibilă datorită multiplelor avantaje (densitate mică, conductivitate termică și electrică mică, ușurință în procesare, rezistență la coroziune ridicată, preț de cost scăzut), una din alternative este sinteza de materiale ușor degradabile într-un mediu adecvat, folosind polimeri naturali.

Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit sinteza unor serii de esteri micști pornind de la inulină și clorura de metacrilat și clorura de palmitoil și copolimerizarea esterilor cu acrilat de *n*- butil și 2- etil - hexil acrilat, în vederea obținerii de materiale mai ușor degradabile, și care ar putea înlocui o serie de polimeri clasici, în special în industria ambalajelor.

CUPRINS

PARTEA I DATE DE LITERATURĂ

1.	Introducere	9
2.	Noțiuni generale legate de polimerii naturali	11
3.	Inulina	12
3.1	Reacții de modificare ale inulinei	14
3.1.1	Sinteza cianoetilulinului și a derivaților	14
a.	Reducerea cianoetilulinului	15
b.	Sinteza 3-amino-3-oxopropil inulinei	16
c.	Sinteza carboxietilulinului	17
d.	Sinteza 3-hidroxiimino-3-aminopropil inulinei	17
3.1.2	Sinteza esterilor inulinei	18
3.1.3	Sinteza eterilor inulinei	19
3.1.4	Sinteza dialdehidei de inulină	20
3.1.5	Sinteza carbamatului de inulină	21
3.1.6	Sinteza derivaților de inulină cu aminoacizi	21
3.1.7	Sinteza metilatului de inulină	22
3.1.8	Sinteza carbonatului de inulină	22
3.2	Reacții de modificare ale inulinei cu obținere de compuși anionici	23
3.2.1	Sinteza carboximetilulinului	23
3.2.2	Sinteza inulinei policarboxilate prin oxidare	24
a.	Oxidarea cu NaIO ₄ /NaClO ₂	24
b.	Oxidarea folosind hipoclorit de sodiu	24
c.	Oxidarea folosind catalizator de platină	25
d.	Oxidarea cu 2,2,6,6-tetrametil-1-1-oxipiperidină (TEMPO)	26
3.2.3	Sinteza fosfaților de inulină	26
3.2.4	Sinteza unor derivați de complexare a metalelor grele folosind inulina oxidată	27
3.3	Reacții de modificare ale inulinei cu obținere de compuși cationici	28
3.4	Reacții de reticularea a inulinei	30
3.5	Eliberarea controlată a grupărilor biologice active	30
3.5.1	Eliberarea controlată a procainamidei	31
3.5.2	Eliberarea controlată a metronidazolului	32
3.5.3	Eliberarea derivaților cu o funcțiune purtătoare	32
4.	Concluzii	33
PARTEA A II – A CONTRIBUȚII ORIGINALE		
	Introducere	34
	Capitolul I Sinteza materialelor plastice ușor degradabile folosind inulina	34
I.1.	Sinteza esterilor de inulină	34
I.2.	Copolimerizarea esterilor de inulină	34
I.3.	Concluzii la sinteza esterilor și la procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină și monomerii acrilici	38

	Capitolul II Caracterizarea esterilor micști de inulină sintetizați	39
II.1	Caracterizare esterilor de inulină folosind spectroscopia RMN	39
II.2	Caracterizare esterilor de inulină folosind cromatografia pe gel permeabil (GPC)	41
II.3	Caracterizare esterilor de inulină folosind spectroscopia IR	42
II.4	Determinarea densității esterilor de inulină	43
II.5	Studii de solubilizare a esterilor de inulină	44
II.6	Analize termogravimetrice	46
II.7	Concluzii la caracterizarea esterilor micști de inulină	47
	Capitolul III Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i>-butil	49
III.1	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil folosind spectroscopia IR	49
III.2	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil folosind analizele termice	50
III.2.1	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil folosind analiza termică diferențială (DSC)	50
III.2.1.1	Noțiuni generale legate de cinetica de polimerizare	50
III.2.1.2	Metode de determinare a energiei de activare a procesului de polimerizare termică	52
	a. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger</i>	52
	b. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Ozawa</i>	52
	c. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose(KAS)</i>	52
	d. <i>Determinarea energiei de activare și a modelului cinetic folosind metoda Chang</i>	53
III.2.1.3	Studiul cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii micști de inulină și acrilatul de <i>n</i> -butil	53
	a. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de <i>n</i>-butil utilizând metoda Kissinger</i>	53
	b. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de <i>n</i>-butil utilizând metoda Ozawa</i>	54
	c. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de <i>n</i>-butil utilizând metoda KAS</i>	55
	d. <i>Determinarea tripletei cinetice (E_a, A și $f(a)$) pentru procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de <i>n</i>-butil utilizând metoda Chang</i>	57
III.2.1.4	Determinarea temperaturii de vitrifiere a esterilor copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	58
III.2.2	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil folosind analiza mecanică dinamică (DMA)	59
III.2.3	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil folosind analiza termogravimetrică (TG)	61

III.2.3.1	Determinarea stabilității termice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	61
III.2.3.2	Studiul cinetic al procesului de degradare a esterilor copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	63
a.	<i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil folosind metoda Kissinger</i>	63
b.	<i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil folosind metoda Ozawa</i>	64
c.	<i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)</i>	65
d.	<i>Determinarea modelului cinetic a procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil folosind metoda Chang</i>	66
III.3	Caracterizarea fizico – mecanică a esterilor copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	68
III.3.1	Determinarea densității esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	68
III.3.2	Determinarea rezistenței la tracțiune a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	68
III.3.3	Determinarea rezistenței la torsiune a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	70
III.3.4	Determinarea durității esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	71
III.4	Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil	72
III.4.1	Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil în mediul acid	72
III.4.2	Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de <i>n</i> -butil în mediul bazic	74
III.5	Concluzii la caracterizarea materialelor obținute prin copolimerizarea esterilor de inulină cu acrilat de <i>n</i> -butil	75
	Capitolul IV Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil-hexil acrilat	80
IV.1	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat prin spectroscopie IR	80
IV.2	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat utilizând analize termice	81
IV.2.1	Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat utilizând analiza termică diferențială (DSC)	81
IV.2.1.1	Studiul cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii micști de inulină și 2-etil-hexil acrilat	82
a.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat utilizând metoda Kissinger</i>	82
b.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat utilizând metoda Ozawa</i>	83

	c.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat utilizând metoda KAS</i>	84
	d.	<i>Determinarea tripletei cinetice (E_a, A și $f(a)$) pentru procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat utilizând metoda Chang</i>	85
IV.2.1.2		Determinarea temperaturii de vitrifiere a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	86
IV.2.2		Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat utilizând analiza mecanică dinamică (DMA)	87
IV.2.3		Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat utilizând analiza termogravimetrică (TG)	89
IV.2.3.1		Determinarea stabilității termice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	89
IV.2.3.2		Studiul cinetic al procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil-hexil acrilat	90
	a.	<i>Determinarea energie de activare a procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat folosind metoda Kissinger</i>	91
	b.	<i>Determinarea energie de activare a procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat folosind metoda Ozawa</i>	92
	c.	<i>Determinarea energie de activare a procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)</i>	93
	d.	<i>Determinarea modelului cinetic și a energiei de degradare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat folosind metoda Chang</i>	94
IV.3		Caracteristicile fizico – mecanice ale esterilor copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	95
IV.3.1		Determinarea densității esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	95
IV.3.2		Determinarea rezistenței la tracțiune a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	96
IV.3.3		Determinarea rezistenței la torsiune a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	98
IV.3.4		Determinarea durității esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	98
IV.4		Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat	99
IV.4.1		Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat în mediul acid	99
IV.4.2		Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat în mediul bazic	100
IV.5		Concluzii la caracterizarea materialelor obținute prin copolimerizarea esterilor de inulină cu 2-etil-hexil acrilat	102
		Capitolul V Concluzii finale și contribuții originale	106
		Bibliografie	108

Partea I DATE DE LITERATURĂ

1. INTRODUCERE

Produsele din materiale plastice se întâlnesc astăzi în aproape toate domeniile de activitate. Aria utilizării materialelor plastice este în continuă creștere. În special polimerii sintetici au cunoscut, în ultimele decenii, o dezvoltare fără precedent. La această dezvoltare a contribuit atât necesitatea permanentă de materiale noi, care să permită înlocuirea celor tradiționale, deficitare în unele ramuri industriale, cât și crearea unor polimeri cu proprietăți speciale și controlate, care să satisfacă aproape toate domeniile de activitate.

Principalele motive ale creșterii continue a cererii de materiale plastice sunt:

- densitatea mică, ceea ce face posibilă obținerea de produse foarte ușoare;
- conductivitatea termică și electrică mică, deci sunt folosibile ca izolatori;
- ușurința în procesare (de ex. prin injecție) în vederea obținerii profilului și formei dorite;
- rezistența la coroziune ridicată și viteze de degradare mici ce le conferă durabilitate pe o perioadă lungă de timp;
- prețul de cost scăzut.

Toate aceste avantaje fac ca materialele plastice să fie utilizate în aproape toate domeniile vieții de zi cu zi [1].

Principalele sectoare de consum a materialelor plastice în Europa de Vest sunt prezentate în figura 1.

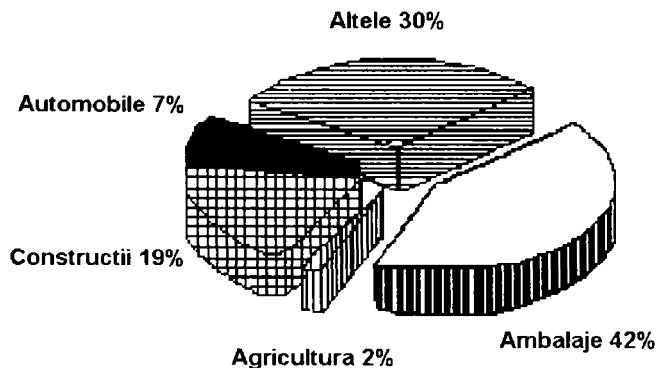


Figura 1. Consumul de materiale plastice pe sectoare, în Europa de Vest [2]

Se observă (figura 1) că, cea mai mare cantitate de materiale plastice se utilizează pentru ambalaje, peste 40% din volumul total, urmată de sectoarele construcții și industria automobilelor.

Creșterea consumului de materiale plastice în toate sectoarele industriale și în viața de zi cu zi precum și reducerea timpului de utilizare a acestora, duc la o acumulare îngrijorătoare a cantității de deșuri de materiale plastice.

În ciuda poluării prin acumulare, provocată de polimerii sintetici, înlocuirea materialelor plastice cu alte materiale nu este avantajoasă. Astfel, înlocuirea

materialelor plastice folosite la ambalaje din sticlă, hârtie, carton sau metale ar conduce la o creștere dramatică a masei (peste 400%), a costului (peste 200%), a volumului (peste 200%) materialului folosit [3]. Pe lângă aceste dezavantaje amintite și energia consumată la obținerea acestor înlocuitori ar crește cu 200%.

Îngrijorările generale, legate de protecția mediului, au condus la dezvoltarea unor tehnici variate pentru gestionarea deșeurilor solide, atât pentru a reduce impactul în mediu a acestora cât și în ceea ce privește epuizarea resurselor petroliere. Aceste tehnici conțin patru nivele ierarhice de abordare:

- Reducerea sau minimizarea consumului de materie primă;
- Reutilizarea materialelor plastice;
- Reciclarea materialelor plastice;
- Recuperarea energiei.

Pe baza acestei abordări ierarhice, doar materialele ce nu pot fi reciclate și cele nerentabile din punct de vedere energetic, ar trebui să se regăsească ca deșeuri. În realitate, însă, situația reală a deșeurilor de polimeri este departe de această situație.

Există numeroase motive pentru absența reciclării materialelor plastice, în comparație cu alte materiale (de ex. hârtie, carton sau sticlă). Alegerea unei proceduri generale de reciclare este dificilă, datorită varietății compoziției chimice, dar și a proprietăților diferite ale materialelor plastice folosite în prezent [1]. Trebuie menționat faptul că materialele plastice conțin, pe lângă polimerul de bază și o serie de alte componente: plastifianți, materiale de umplutură, antioxidanți, materiale care ușurează prelucrabilitatea etc. De aceea, sunt necesare etape complexe și costisitoare de separare pentru obținerea unei cantități date de material reciclabil, care să aibă o compoziție mai mult sau mai puțin omogenă. O altă problemă o constituie densitatea mică a materialelor plastice, care implică manipularea unor volume mari de deșeuri pentru a produce o masă dată de material reciclat [1].

Având în vedere aspectele legate de poluarea prin acumulare, cele legate de reciclarea materialelor plastice și, nu în ultimul rând, faptul că resursele petroliere vor fi din ce în ce mai limitate în anii care urmează, se impune găsirea unor surse alternative de materiale de bază, în vederea obținerii de materiale plastice bioderadabile [4].

Termenul de material plastic biodegradabil descrie un material polimeric care se degradează rapid într-un mediu acceptat (cel ambiant), odată ce ciclul lui de viață s-a încheiat. Biodegradarea este de două tipuri:

- *Biodegradarea chimică*: care include degradarea prin oxidare, fotodegradarea, degradarea termică, hidroliza.
- *Biodegradarea microbială*: în care degradarea este provocată de prezența atât a fungilor cât și a bacteriilor.

Susceptibilitatea unui polimer de a suferi o reacție de biodegradare depinde de structura catenei acestuia. De exemplu, polimerii care conțin catene hidrolizabile pot fi atacați de acizi sau baze, determinând scăderea masei molare. Din această categorie amintim polimerii naturali (polizaharidele, proteinele etc.) sau anumiți polimeri sintetici (poliuretanii, poliamidele, poliesterii sau polieterii). Polimerii care conțin doar atomi de carbon în catenă sunt cei mai rezistenți la biodegradare [5].

Cele mai multe materiale plastice biodegradabile se obțin prin combinarea biopolimerilor cu polimeri de origine petrolieră, datorită efectului sinergetic al ambelor materii prime. Astfel, restul de origine petrolieră oferă produsului calitate și funcționalitate, pe când restul provenit de la biopolimeri oferă caracteristica de biodegradabilitate [6].

Abordarea acestei teme de obținere a materialelor plastice biodegradabile a fost începută încă din anii '60, însă a fost abandonată din considerente economice [6]. Principalul dezavantaj al derivaților de oligo – sau polizaharide este prețul mai ridicat în comparație cu cel al produselor obținute din țiței [7]. În ultimii ani, această temă revine în actualitate pe de o parte datorită problemelor de mediu pe care le creează polimerii sintetici (datorită lipsei caracteristicilor de biodegradabilitate), iar de pe altă parte reducerea considerabilă a rezervelor de țiței ale planetei.

Scopul acestei lucrări este valorificarea inulinei ca și material plastic ușor degradabil. Acest lucru s-a realizat în două etape, prima fiind sinteza esterilor micști de inulină, care în etapa următoare sunt copolimerizați cu diferiți monomeri acrilici, în vederea obținerii de materiale cu proprietăți specifice, care ar putea înlocui o serie de polimeri sintetici clasici.

2. NOȚIUNI GENERALE LEGATE DE POLIMERII NATURALI

Compușii macromoleculari sau polimerii, sunt formați din macromolecule, care pot să includă 1, 2, 3 sau chiar mai multe unități structurale care se repetă [8].

În funcție de originea lor, polimerii se clasifică în: polimeri naturali și polimeri sintetici. Polimerii naturali sunt acei polimeri care se găsesc în natură, sintetizați de plante, animale sau microorganisme prin reacții biochimice. Acești polimeri se numesc simplificat, biopolimeri. Polimerii sintetici sunt polimerii obținuți, prin reacții de polimerizare, policondensare sau poliadiție.

Carbohidrații și proteinele sunt biopolimerii prezenți în cea mai mare cantitate în natură. Poliesterii produși de microorganisme sunt un alt tip de biopolimeri, care sunt mai puțin cunoscuți dar care, în ultimul timp, prezintă o importanță crescândă. Acizii nucleici, care asigură materialul genetic a materiei vii, sunt de asemenea biopolimeri, însă abundența lor în natură este mai mică față de alți biopolimeri [9].

Biopolimerii sunt în mod evident biodegradabili, deoarece ei fac parte din circuitul natural de regenerare. De exemplu în cazul celulozei [9] prin degradarea se formează CO₂ și apă, CO₂ este captat de plante și retransformat apoi în celuloză.

Structura chimică a biopolimerilor este diferită față de cea a polimerilor sintetici. Aproape toți biopolimerii au în structură atomi de O sau N – aceasta fiind cea mai importantă caracteristică responsabilă pentru biodegradabilitatea lor.

Carbohidrații reprezintă cea mai mare parte a materiei organice din natură. Peste 75% din materia organică o reprezintă polizaharidele [10]. Dintre cele mai întâlnite polizaharide separate din **plante** amintim: *celuloza*, *amidonul*, *pectina*, *alginații*, *gumele*, *inulina etc.*, din **animale** *compușii hialuronici*, iar din **bacterii și fungi**: *pullanul*, *elsinanul*, *poligalactozama*, *dextranul*, etc. [9].

Celuloza este o polizaharidă care se găsește în pereții celulari ai plantelor, și este compusul organic cel mai des întâlnit de pe glob; ea reprezintă peste 40% din masa organică a planetei. Celuloza formează structura fibroasă a plantei, păstrează peretele celular intact și îi oferă rezistență.

Bumbacul uscat conține aproximativ 90% celuloză; o masă lemnoasă normală conține aproximativ 50% celuloză, 25-35% fiind hemiceluloza – un termen generic ce descrie polizaharidele care apar în mod natural în plante împreună cu celuloza. Cea mai importantă hemiceluloză este xilanul. Lignina reprezintă 15-25% din masa lemnoasă.

Celuloza, în sine, se degradează rapid prin hidroliză, reacție catalizată de enzima extracelulară celuloza. În general, prin modificări chimice celuloza pierde din biodegradabilitate.

Amidonul este cea de-a doua polizaharidă care se găsește din abundență în natură. Principale plante din care se extrage sunt: porumbul, cartoful, orezul, orzul, mazărea etc.; el servește ca rezervă de energie a plantei. Când amidonul este metabolizat, el eliberează energie care este utilizată pentru creșterea plantei.

Cele mai importante componente ale amidonului sunt amiloza și amilopectina, cantitățile lor fiind diferite de la plantă la plantă. De exemplu, amidonul din porumb conține aproximativ 28% amiloză și 72% amilopectină, însă prin modificări genetice efectuate asupra plantei, aceste procente pot varia.

Aproximativ 75% din producția globală de amidon este folosit pentru obținerea de produse industriale nealimentare și care sunt utilizate în industria hârtiei și a cartonului, în industria textilă, la obținerea de adezivi etc.

Dintre polizaharidele comerciale amintim: *pectina*, *guarul*, *galactogenul*, etc. Acestea sunt folosite ca și aditivi alimentari: agenți de îngroșare și stabilizare în diferite produse alimentare.

Animalele superioare produc *glucozoaminoglicani*, o clasă complexă de polizaharide care include *hialuronicile* – care au aplicații în medicină, în special în chirurgia ochilor și urechilor, tratarea rănilor și a artritei. Această clasă de polizaharide mai includ: *heparina*, *demantanul* și *condroitină*.

Polizaharidele produse de bacterii și fungi prin fermentație sunt, în principal: *xantanul*, *chitina*, *chitosanul*, *dextranul*, *poliglucosaminele*, *levanul* etc. Ele se folosesc în industria alimentară, textilă sau în medicină și farmacie [10].

Abundența acestor substanțe și rapiditatea de regenerare le face prime candidate pentru a deveni materii prime pentru noi materiale plastice, biodegradabile.

În această lucrare polizaharida aleasă în vederea valorificării ca și potențial material plastic biodegradabil este inulina. În continuare, sunt prezentate metodele cunoscute până în prezent de modificare a inulinei, compușii obținuți și principalele lor aplicații.

3. INULINA

Inulina a fost pentru prima dată izolată din *Inula helenium* în anul 1804 [11]. Mai târziu, s-a arătat că inulina se formează în mai multe plante ca și rezervă de polizaharidă. Uneori, ea se poate găsi și în combinații cu amidonul. Structura ei a fost elucidată de abia în anul 1950. S-a observat că inulina este o polizaharidă polidispersă, care este formată în principal, dacă nu în totalitate, din unități β (2-1)-fructozil fructozice (F_n) (figura 2b) și poate conține o grupare reducătoare glucopiranozică (prezentă în mod normal, dar nu obligatoriu) la capătul de lanț (GF_n) (figura 2a) [12,13]. Grupările fructozice în forma GF_n sunt prezente în forma furanozică. În formele F_n fructoza finală, reducătoare, este în formă piranozică [14].

Studiile ulterioare pe inulină au arătat că ea este o polifructoză ușor ramificată, numărul de ramificații β (2-6) la inulina din *Chicoryi* reprezintă 1-2% iar în cazul *Dahlia* fiind 4-5% [15].

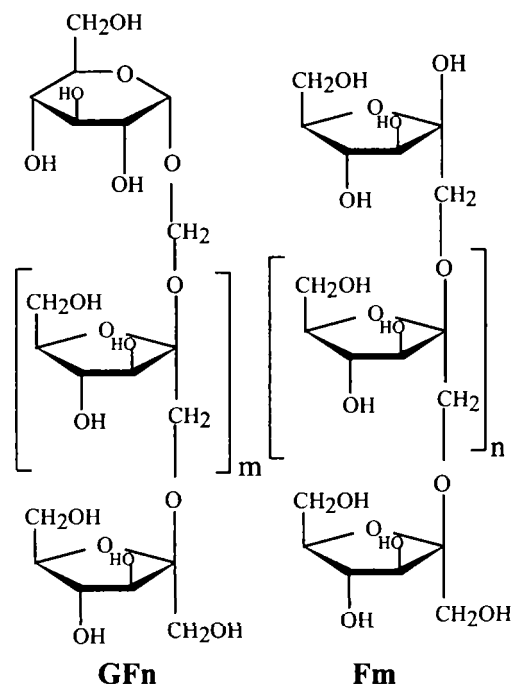


Figura 1. Structura inulinei

Gradul de polimerizare n variază de la 2 la 70, și depinde, în principal, de tipul plantei din care a fost izolată, condițiile meteo din timpul creșterii și de vârsta plantei [16]. Cele mai importante surse de inulină sunt: *Cichorium intybus*, *Dahlia pinuata cav.*, *Helianthus tuberosus* (cicoare, dalie și anghinare). Aceste plante conțin inulină cu gradul de polimerizare 10-14, 20 și respectiv 6. Inulina se mai găsește și în: păpădie (*Taraxacum officinale*), ceapă (*Allium cepa*), usturoi (*Allium sativum*), agavă (*Agave spp.*) etc.[17]

Inulina, prezentă în alimentele uzuale, [18] este larg utilizată datorită proprietăților de fibră dietetică. Când este utilizată ca ingredient alimentar, ea este hidrolizată în cantități mici în stomac și în intestinul subțire, fără a forma însă monozaharide [19]. Ca rezultat, nu se înregistrează nici o creștere a glicemiei sau a inulinei în sânge. În intestinul gros, inulina este fermentată de microflora bacteriană [20], iar studiile în vitro au arătat că inulina stimulează înmulțirea *bifidobacteriei* [21], această bacterie fiind importantă deoarece inhibă dezvoltarea mai multor bacterii intestinale patogene *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, *Shigella*, *Listeria*, *Vibro cholerae* etc. Inulina este metabolizată în intestinul gros de către bacterii la acizi grași cu lanț scurt, acid lactic și gaze. Acizii grași cu lanț scurt sunt apoi absorbiți în intestinul gros și metabolizați în continuare de către ficat. Acest mod de absorbție este mai puțin eficient în comparație cu absorbția carbohidraților din intestinul subțire, astfel valoarea calorică a unității fructozice este între 1 și 1,5 kcal/g sau 30-40% din moleculele digerate [22]. Aceste proprietăți recomandă inulina pentru folosirea ca ingredient în alimentația diabeticilor [23]. Mai mult decât atât, folosirea inulinei scade nivelul trigliceridelor din sânge și crește

raportul dintre lipoproteinele de înaltă densitate (HDL) și lipoproteine de joasă densitate (LDL) [24].

În alimentele dietetice, inulina poate fi folosită ca și înlocuitor de grăsime. Când soluția apoasă de inulină este agitată energic timp de câteva ore, se obține o cremă fină, care este potrivită pentru a înlocui grăsimile [14]. Din punct de vedere medical, s-au descoperit și alte efecte benefice ale inulinei. La șoareci, s-a demonstrat că o dietă de bază care conține 15% inulină, inhibă în procent semnificativ [25, 26] apariția tumorilor la colon [27] și cele mamare [28].

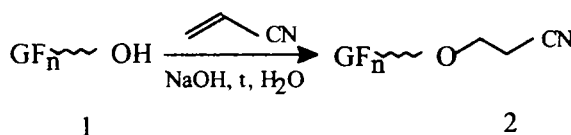
Deși aplicațiile de până acum ale inulinei sunt în majoritate pentru domeniul medicinal, în ultimul timp, s-a acordat o atenție sporită reacțiilor de modificare ale inulinei în vederea dezvoltării de produși industriali din resurse regenerabile cu caracteristici specifice [29].

Clasificarea abordată în continuare va ține cont de tipul de modificare efectuat: obținându-se produși neutrii, anionici sau cationici. Inulina va fi reprezentată sub forma generală: $GF_n \sim OH$.

3.1 Reacții de modificare ale inulinei

3.1.1. Sinteza cianoetilulinului și a derivaților

Cianoetilarea polizaharidelor a fost studiată pe celuloză și amidon.



Amidonul cianoetilat [30] posedă bune proprietăți de emulsionare și de dispersare și este folosit în industria textilă [31], însă datorită solubilității mici a produșilor modificați și vâscozității relativ înalte a soluției, aplicabilitatea acestora este substanțial redusă.

Cianoetilarea inulinei se face printr-o adiție tip Michael folosind acrilonitrilul. Inulina are masa molară mai mică decât a amidonului astfel încât soluția obținută are o vâscozitate mai mică [32, 33].

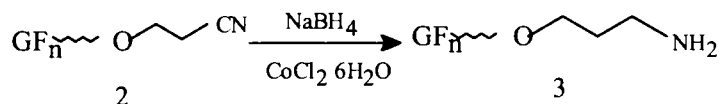
Solubilitatea produșilor cianoetilați depinde de gradul de substituție (DS). Acest grad de substituție (degree of substitution) se referă la numărul de grupări hidroxilice din molecula de inulină care au reacționat. Inulina cianoetilată (2) cu un $DS < 1,5$ este solubilă în apă, iar produsul cu $DS > 5$ este insolubil.

Poziționarea grupărilor cianoetil în produsul sintetizat depinde de reactivitatea grupărilor hidroxil ale inulinei. Folosind metoda statistică dezvoltată de Spurlin [34,35] pentru derivații celulozei [36,37] s-a confirmat că cea mai reactivă poziție este la gruparea hidroxil C-4. Acest rezultat poate fi explicat prin aciditatea mai mare a grupării alcoolice secundare, în comparație cu cea primară de la C-6 și prin împiedicarea sterică a C-3 care este orientat cis față de gruparea hidroxil de la C6 [38].

Inulina cianoetilată (2) este folosită ca materie primă pentru a obține fie amina corespunzătoare prin reducere, fie carboxietilulinul prin hidroliză, sau amidoxima prin reacția cu hidroxilamina.

a. Reducerea cianoetilinelinei

Gruparea nitril din compusul (2) poate fi redusă la amina primară corespunzătoare, folosind borhidrura de sodiu în prezența clorurii de cobalt hexahidratată [39]. Activarea grupării nitril prin complexare cu cobalt metallic central, polarizează legătura CN astfel încât carbonul electrophil poate fi ușor atacat de hidrură. În timpul reacției Co (II) este redus de către borhidrura de sodiu la Co (0) și tot Co (II) catalizează procesul de degradare a borhidrurii la hidrogen și borat, astfel fiind necesar un mare exces de borhidrură de sodiu și clorură de cobalt.

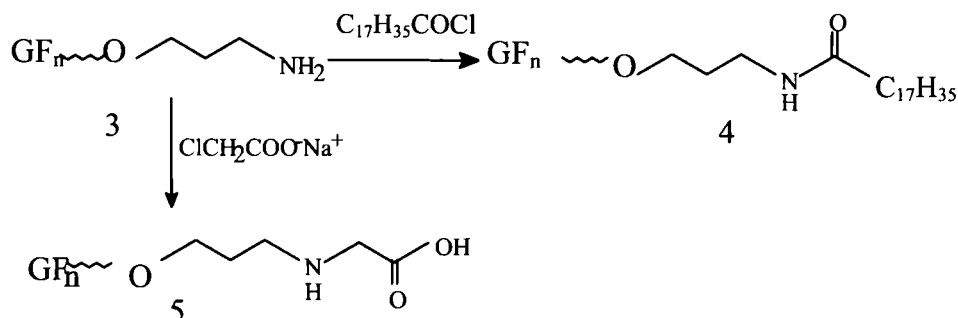


Reducerea compusului (2), se poate realiza și prin hidrogenare catalitică, folosind drept catalizator un metal tranzițional Pt/C, Ru/C și Ni-Raney, dar în acest caz s-au obținut doar urme de amină. Rezultate mai bune se pot obține folosind catalizatorul Raney cobalt, conversia grupărilor cianoetilice în aminopropilice fiind de 10% [38]. S-a observat, că pe măsură ce lungimile lanțurilor cresc și DS al produsului de pornire crește, conversia în produs scade. Acest lucru se poate explica prin adsorbția produșilor de reacție pe suprafața catalizatorului: se știe că aminele primare se adsorb mai ușor pe catalizatorul Ni-Raney în comparație cu nitrilii [40] iar adsorbția monomerilor este mai puțin intensă decât a produșilor polimerizați care posedă multiple puncte de legare.

O conversie mai bună se poate obține, fie prin adăugarea de amoniac în amestecul de reacție (pentru a intensifica procesul de desorbție a aminei de pe suprafața catalizatorului) [41], fie prin adăugarea de acid (pentru a forma amine protonate care au o afinitate mai redusă asupra catalizatorului).

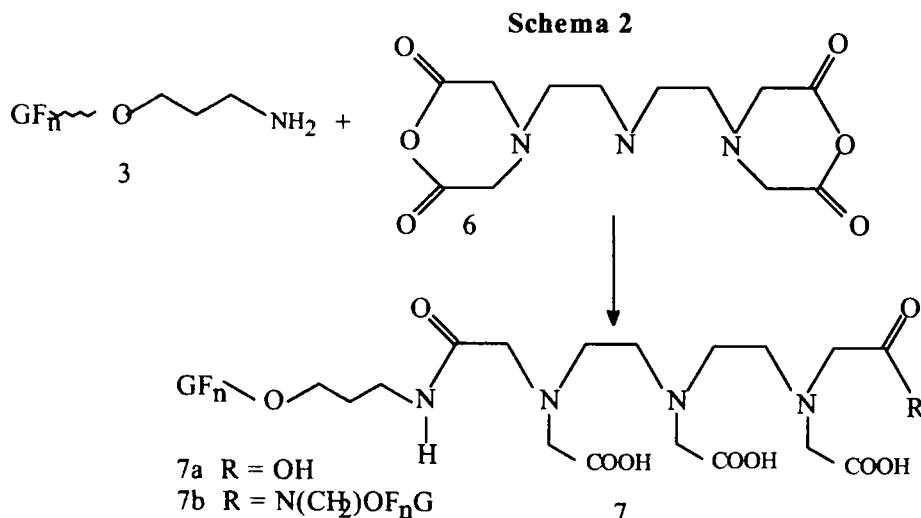
Reducerea poate fi efectuată, folosind un metal (Na, Li, Ca) în amoniac lichid și metanol [42,43]. În absența metanolului se formează doar 25% grupări aminice, iar restul de 75% din grupări suferă procese de dezalchilate ale grupărilor cianoetilice. Bazicitatea solventului [44] determină în acest caz deprotonarea grupărilor β CH₂, în locul grupării cian. Dacă se adaugă metanol ca și cosolvent și sursă de proton, bazicitatea scade și randamentul reacției crește de la 25% la 75%.

Schema 1



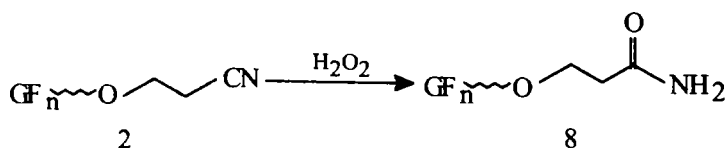
Aminopropilulina (3) poate fi apoi transformată în amida corespunzătoare (4) folosind, de exemplu, clorura de stearoil (schema 1). Produsul prezintă bune proprietăți de surfactant și emulgator. Reacția cu cloroacetatul de sodiu determină obținerea speciei anionice a inulinei N-carboximetilaminopropilată, care se folosește ca agent de chelatare, ca agent de dispersare la obținerea detergenților, ca inhibitor de cristalizare pentru carbonatul de calciu.

Aminopropilulina (3) poate fi transformată și în 3,6,9-tetracarboximetil-3,6,9-triazonanoil-3-aminopropilulina (7a) și 1,11-dioxo-3,6,9-tricarboximetil-3,6,9-triazoun-decandioil-bis-3-aminopropil (7b), (specii anionice) prin reacția cu bis-anhidrida dietilen-triaminopentaacetică 6 (Schema 2). Acești produși sunt folosiți ca și agenți de contrast în scopuri diagnostice: de exemplu în cazul rezonanței magnetice compusul (7) este complexat în prealabil cu anumite metale (de ex. Gd sau Dy) [45]



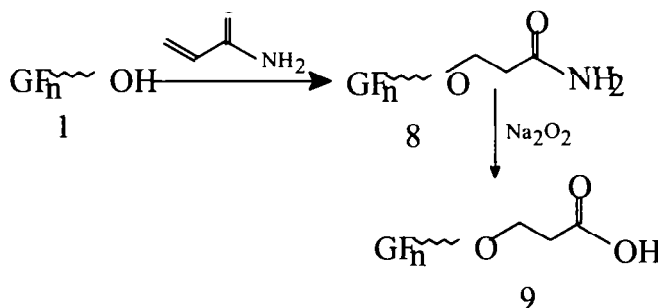
b. Sinteza 3-amino-3-oxopropil inulinei

Gruparea nitril poate fi transformată în grupare amidică prin hidratare, folosind o cantitate mică de apă oxigenată, în condiții slab bazice [38]. Aceste condiții slab bazice sunt necesare pentru a preveni descompunerea legăturilor glicozidice și decianoetilarea produsului de pornire. Folosind apa oxigenată se evită hidroliza la grupări carboxilice. Anionul peroxidic atacă gruparea nitril [46] și produsul se formează prin descompunerea intermediarului: imida percarboxilică.



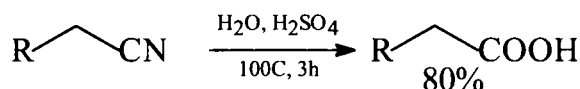
3-amino-3-oxopropil inulina (8) poate fi sintetizată prin reacții de adiție de tip Michael a acrilamidei la inulină. Produsul (8) cu un DS de 1 s-a obținut când inulina (1 echivalent per unitatea de fructoză) a reacționat cu doi echivalenți de acrilamidă, astfel maximul eficienței acrilaminei este de 50% [38].

Compusul (8) poate fi folosit ca și surfactant sau emulsifiant (în special după introducerea unui lanț alchil lung pe amidă) sau poate fi hidrolizat pentru obținerea carboxietilulinului (9) – specia anionică.

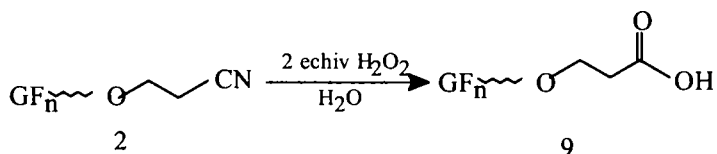


c. Sinteza carboxietilulinului

Nitrilii pot hidroliza similar amidelor. Adiția apei la nitrilii protonați duce la obținerea amidei primare corespunzătoare, care prin hidroliză formează acidul carboxilic corespunzător plus amoniac [47].



În mediu alcalin (de hidroxid de potasiu) gruparea nitrilică poate fi transformată în grupare carboxilică. Se poate obține carboxietilulinul (9) pornind de la cianoetilulinul. În mediu alcalin pot avea loc și reacții secundare de degradare parțială a lanțului polimeric, respectiv de dezalchilare [38].



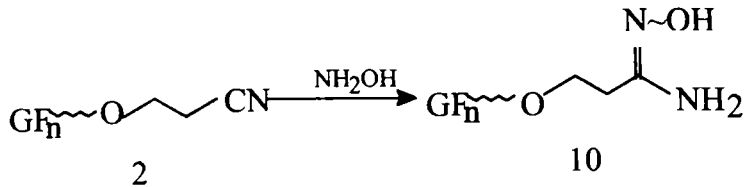
Carboxietilulinul (9) – forma anionică, prezintă proprietăți de inhibare a cristalizării pentru sărurile puțin solubile, ca de exemplu, carbonatul de calciu. Aceste proprietăți sunt mai accentuate la DS mai mici (de exemplu 0,65), deoarece în timpul sintezei produșilor cu DS ridicat au loc scindări ale legăturilor glicozidice [38]. Compusul (9) poate fi folosit ca și purtător de ion metallic, agent de dispersie etc.

d. Sinteza 3-hidroxiimino-3-aminopropil inulinei

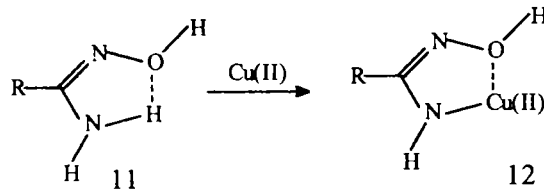
În mediu neutru, cianoetilulinul reacționează cu hidroxilamina, cu formarea a 3-hidroxiimino-3-aminopropilulinului (10). Reacția are loc cu randament relativ mare, aproximativ 80% din grupările cianetilice sunt transformate în produs; nu au loc reacțiile secundare de dezalchilare [38].

654.436

UNIVERSITATEA "BUCUREȘTI"
 UNIVERSITATEA "BUCUREȘTI"
 FACULTATEA DE INGINERIE
 CALĂ



Produsul (10) este un bun agent de chelatare pentru ionii de metale tranziționale, în special pentru Cu (II).



Amidoximele pot să existe în două forme geometrice și tautomere. Forma sin-hidroximino (11) este cea mai stabilă datorită formării legaturilor de hidrogen intramoleculare [48, 49].

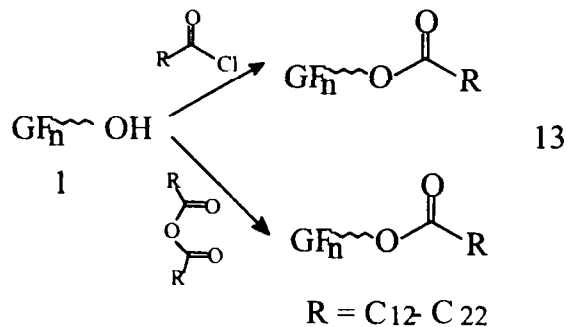
3.1.2. Sinteza esterilor inulinei

Esterii carbohidraților cu mase molare mici au fost studiați în mod intens pentru a fi exploatați industrial, de exemplu ca și surfactanți anionici [50].

Acetatul de zaharoză și esterii micști cu DS înalt sunt folosiți ca și activatori ai agenților de înălbire sau ca și plastifianți. Esterii polizaharidelor cu masă molară mare, în special esterii amidonului, sunt folosiți ca și apret în industria textilă, adeziv în industria hârtiei, agenți de îngroșare în industria filmelor și fibrelor.

Esterii de inulină (13) au avantaje majore față de alți esterii ai zaharidelor: sunt mai solubili și de aceea pot fi mai ușor prelucrați în comparație cu esterii celulozei, de exemplu. Caracteristicile hidrofile și hidrofobe pot fi modificate prin varierea DS al produselor finale, practic se pot obține un număr mare de produși cu DS diferite.

Esterificarea inulinei se realizează folosind atât cloruri acide cât și anhidride ale acizilor carboxilici potriviți în care restul alchil variază de la 1 la 22 de atomi de carbon (13).



Reacțiile de esterificare au loc, de obicei, în solvenți de genul: piridină, dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid sau chiar în absența unui solvent, folosind un amestecător sau preferabil, un extruder pentru reducerea degradărilor termice. Viteza de reacție poate fi mărită prin folosirea unui catalizator, de exemplu 4-dimetilaminopiridina, acetatul de sodiu, carbonatul de potasiu, rășină schimbătoare de ioni în forma acidă sau bazică. Cu această metodă se pot obține produși având DS între 0,3-1 [51], exceptând acetilatul de inulină, unde se poate obține o substituție totală, adică DS egal cu trei. [52, 53]

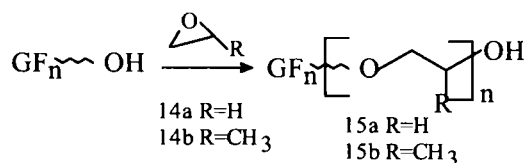
Prin varierea lungimii lanțului alchilic sau a DS se pot obține produși cu caracteristici diferite. Astfel, esterii inulinei cu lanț scurt și DS mic (<1) sunt capabili să scadă tensiunea superficială a soluțiilor apoase. Aceștia, la concentrații mici formează micle, făcându-i potriviți la folosirea lor ca aditivi în industria detergenților. Esterii de inulină cu un DS mare (>1) au o tendință mică de migrare în filme, fiind folosiți ca și plastifianți [50]. Esterii inulinei cu lanț alchilic lung pot fi folosiți ca și surfactanți în industria detergenților, a cosmeticelor, ca și emulgatori în industria farmaceutică, ca și aditiv în industria textilă etc.

Prin reacția inulinei cu anhidride ciclice, esterificarea este însoțită de introducerea unei grupări carboxilice, producând specii anionice în același timp. Reacția dintre inulină și anhidrida succinică permite prepararea, cu randamente bune, a succinatului de inulină și cu un DS dorit.[54,55]

Esterii de inulină sunt de asemenea folosiți ca și agenți modificali de cristalizare. Prin adăugarea unei cantități mici de ester de inulină, se mărește eficiența separării în timpul fracționării uleiurilor trigliceridice. Rezultate foarte bune s-au obținut la fracționarea uleiului palmitic prin adăugarea de 0,01-1% derivați de inulină la cantitatea totală de ulei [56].

3.1.3. Sinteza eterilor inulinei

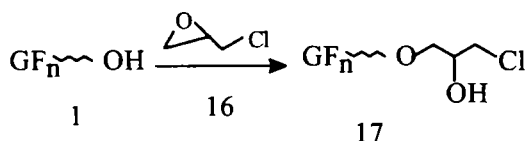
Eterificarea inulinei a fost realizată cu diferiți compuși cu ciclu epoxi ca: etilenoxidul (14a) și propilenoxidul (14b) în mediu apos și în prezența de catalizatori bazici, de exemplu NaOH (2-10%) [57]. Se obțin produși eterificați (15) cu grad de etoxilare diferit ($n=1,2$). Eterificarea inulinei poate fi efectuată și în prezența de catalizatori bazici de tip rășini schimbătoare de ioni (bazice) [57] Utilizarea acestor rășini nu necesită neutralizare, evitându-se astfel formarea de săruri în produsului final.



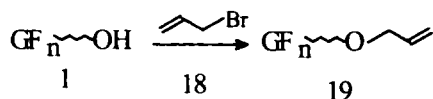
Gradul de etoxilare dorit poate fi obținut prin modificarea cantității de compus cu ciclu epoxi adăugat amestecului de reacție. Trebuie precizat că reactivitatea și solubilitatea în apă scade cu creșterea lanțului compusului cu ciclu epoxi. Adăugarea unei cantități mici de 2-propanol crește solubilitatea produșilor. Acești produși prezintă o solubilitate mai bună în apă rece și de asemenea, prezintă un model de solubilitate inversă, ceea ce înseamnă că precipită la 45-60°C și se solubilizează din nou în timpul răcirii amestecului. Produșii eterificați prezintă o

vâscozitate de 15-25 mPa pentru o soluție de 3% și o tensiune superficială care variază de la 25 la 65 mN/m.

Reacția cu epichelorhidrina (16) are ca rezultat formarea cu un randament bun a derivatului 3-clor-2-hidroxiopropilic (17) [58].



În literatura veche, eterificarea inulinei a fost descrisă folosind bromură de alil (18) și NaOH ca și catalizator bazic.[59]

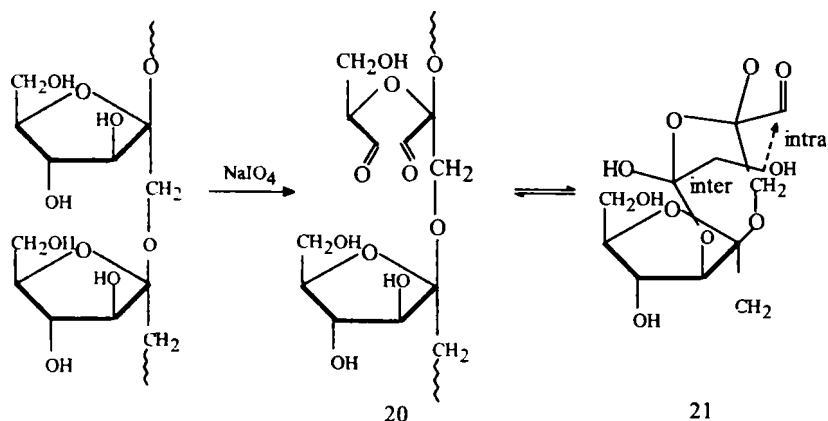


Produsul obținut este interesant din punct de vedere industrial, el fiind folosit în industria cosmeticelor și farmaceutică ca și purtător pentru substanțele insolubile în apă sau ca și agent stabilizator al soluțiilor apoase a moleculelor greu solubile. Alte aplicații potențiale pot fi ca și emulgatori, aditivi în industria textilă și a hârtiei sau ca și plastifianți pentru polimerii termoplastici.

3.1.4. Sinteza dialdehidei de inulină

Grupele hidroxilice vecine ale polizaharidelor pot fi ușor oxidate la grupări aldehidice folosind periodat ca și agent oxidant (Schema3) [60]. Utilizarea periodatului asigură oxidarea grupărilor hidroxilice geminale la două funcțiuni aldehidice. Reacția poate fi monitorizată prin cantitatea de periodat. Excesul de periodat se poate determina prin titrare iodometrică [58].

Schema 3



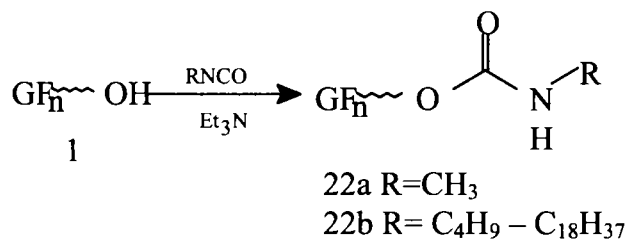
Grupările aldehidice rezultate (20) pot forma hemiacetali, fie prin oxidarea grupărilor fructozice printr-o reacție intramoleculară, fie cu o grupare hidroxilică din

vecinătatea grupării fructozice, printr-o reacție intermoleculară (21) [58]. Există un echilibru între hemiacetali, grupările aldehidice libere și formele solvate. Acest mecanism este confirmat de studii cinetice și de asemenea de formarea difenilformazanului corespunzător [61]. Datele cinetice ne oferă indicații despre apariția unui interreziduu hemiacetal în timpul oxidării cu periodat [58, 62]. Formarea hemiacetalului reduce considerabil accesibilitatea funcțiunii aldehidice față de alte reacții nucleofile (de exemplu amine) și astfel și aplicabilitatea acestuia.

3.1.5. Sinteza carbamatului de inulină

Derivații de inulină se pot utiliza la separarea amestecurilor de enantiomeri în cazul cromatografiei de lichide, în acest caz, inulina modificată fiind faza staționară [63].

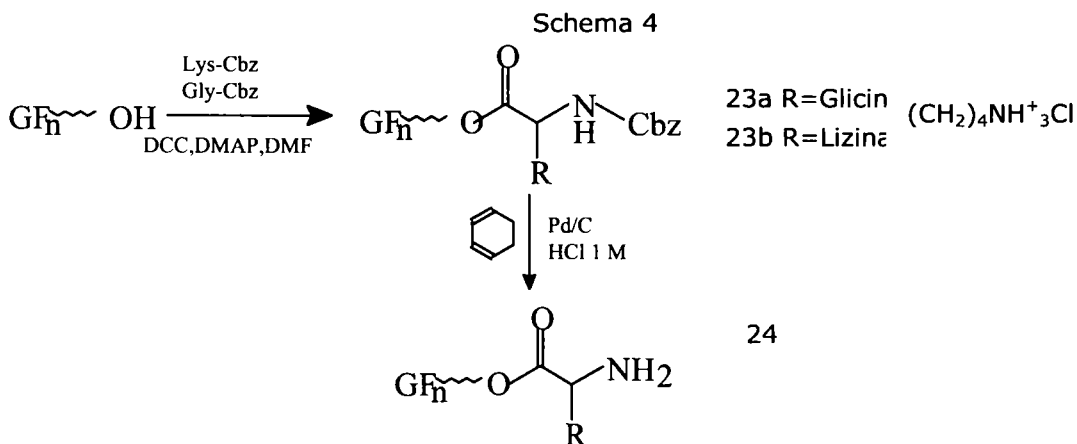
Prin reacția inulinei cu izocianati, se obține carbamatului de inulină.



Reacția se desfășoară în prezența unui catalizator bazic de exemplu amine terțiare sau acizi Lewis. Carbamatul de inulină obținut (22) posedă proprietăți tensioactive și poate fi folosit la obținerea detergenților ca și emulgator, în aplicații cosmetice și farmaceutice [64].

3.1.6. Sinteza derivaților de inulină cu aminoacizi

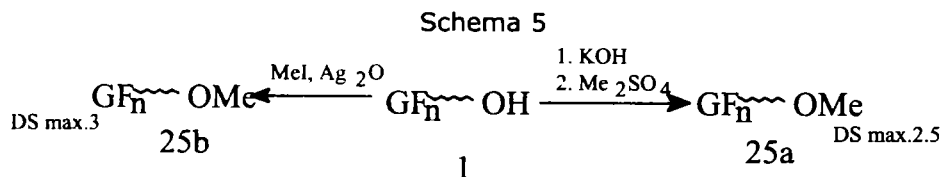
Reacția inulinei cu aminoacizii s-a efectuat folosind aminoacizi N protejați în prezența dimetilaminopiridinei (DMAP), ca și catalizator iar dicitohexilcarboimida (DCC) ca și agent de condensare (Schema 4). [65]



Reacția se realizează în condiții blânde, iar compușii (23a) și (23b) au fost obținuți cu randamente de 67% și respectiv 72%. Valoarea exactă a DS se poate determina prin dozarea aminoacizilor după reacția de hidroliză acidă. DS maxim obținut este de 1, chiar și când se folosesc doi echivalenți gram de aminoacid. DS este limitat de împiedicările sterice ale grupărilor hidroxilice și de vâscozitatea mare a amestecului. În comparație cu inulina, produsul obținut prezintă o vâscozitate ușor crescută și un punct de topire mai scăzut (186,9°C pentru inulină și 135,2°C respectiv 122,3°C pentru produșii modificați 23a, respectiv 23b). Etapa a doua a reacției implică deprotejarea grupărilor amino prin hidrogenare folosind catalizator de paladiu pe carbon activat și 1,4-ciclohexadiena ca și donator de hidrogen. Produsul obținut (24), este folosit ca material de pornire pentru sinteza în faza lichidă a peptidelor și agenților de chelatare pentru ioni metalici. Ei pot fi de asemenea folosiți pentru grefarea diferitelor substanțe biologice active.

3.1.7. Sinteza metilatului de inulină

Metilatul de inulină a fost menționat în câteva articole mai vechi [66-68]. Procesul de obținere implică inițial un tratament al inulinei cu o soluție de KOH la 70°C, timp de două zile. După terminarea reacției, amestecul se răcește la 30°C, se adaugă dimetilsulfat. Astfel, metilatul de inulină (25b) se obține cu un randament bun și DS maxim. (Schema 5)

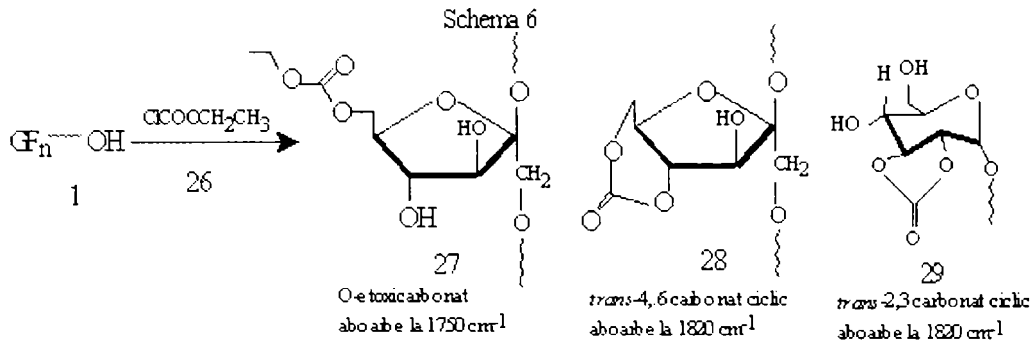


Sinteza unei inuline total metilate se mai poate realiza și folosind iodură de metil și oxid de argint.[47,69]

3.1.8. Sinteza carbonatului de inulină

Carbonații de inulină au fost studiați datorită proprietății de a insolubiliza o moleculă biologic activă [70]. Gruparea carbonat trans 2-3 poate fi utilizată pentru formarea derivaților de enzime activi, insolubili în apă. Dacă se utilizează o polizaharidă neprotejată se obține, de obicei, un amestec de carbonați ciclici. Carbonatul de inulină se poate sintetiza prin reacția inulinei cu etilcloroformiat (26) în dimetilsulfoxid și în prezența trietilaminei ca și catalizator. În urma reacției, se obțin doi produși (Schema 6) care absorb în IR la 1750 și 1820 cm^{-1} .

Prima bandă de absorbție este atribuită prezenței grupei etoxicarbonilice (27) și cea de-a doua, în mod particular, pentru gruparea carbonat trans 2,3 ciclică și respectiv gruparea carbonat trans 4,6, pe restul fructofuranozic al lanțului inulinic (29), respectiv (28) care conțin ambele cicluri de carbon tensionate. S-a observat că odată cu creșterea DS al inulinei cu grupări carbonat, solubilitatea produșilor de reacție finali este mai mare.

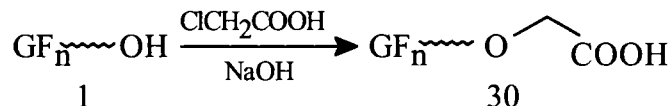


3.2 Reacții de modificare ale inulinei cu obținere de compuși anionici

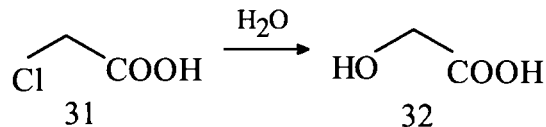
3.2.1 Sinteza carboximetilulinei

Reacția de carboximetilare se poate efectua folosind mono, oligo și polizaharide. În mod particular carboximetilceluloza [71,72], dicarboximetilceluloza [72] și carboximetilzaharoza sunt folosite ca și purtători de ioni metalici la obținerea detergenților pentru a prevenii cristalizarea carbonatului de calciu.

Carboximetilceluloza are o vâscozitate relativ ridicată, ceea ce limitează folosirea acesteia în compoziția detergenților, în timp ce carboximetilzaharoza nu posedă proprietăți de inhibare a cristalizării. Pentru a extinde aplicabilitatea produșilor carboximetilați, a fost studiată carboximetilarea inulinei.



Inulina, prin încălzire în soluție apoasă, se poate carboximetila cu acid monocloracetic, în prezență de hidroxid de sodiu în exces. În mediul apos, s-a detectat prezența unui proces de echilibru între reacția de carboximetilare și cel de hidroliză [74].



La carboximetilarea celulozei, poziția grupării glicozidice este mai reactivă decât poziția C3 sau C4 [75,76]. În contrast cu celuloza, carboximetilarea inulinei nu este o reacție selectivă, temperatura și concentrația amestecului de reacție nu influențează substituția. Distribuția maselor molare a produșilor se poate determina prin cromatografia de gel permeabil (GPC).

Carboximetilulina este un bun inhibitor al cristalizării carbonatului de calciu chiar și la concentrații mici (5-200 ppm); de asemenea, compusul este biodegradabil, iar în momentul de față este sintetizat industrial pentru aceste aplicații. S-a observat că produșii cu DS mari prelungesc perioada de inducție a

cristalizării, datorită abilității grupărilor carboximetilate anionice de a se adsorbi pe suprafața cristalului.

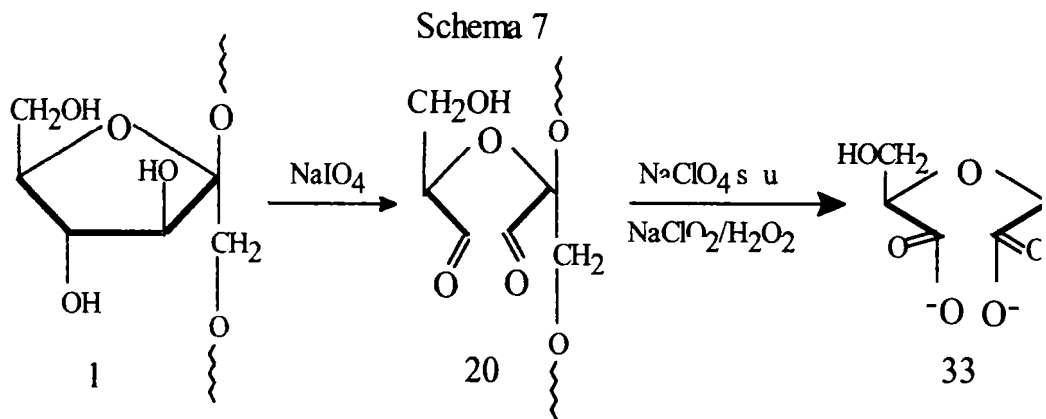
3.2.2 Sinteza inulinei policarboxilate prin oxidare

Oxidările selective ale oligo - și polizaharidelor determină formarea de policarboxilați cu multe aplicații potențiale, în special datorită reacțiilor de complexare cu metalele. Oxidarea cu deschidere de ciclu și în poziția glicozidică a polizaharidelor (de exemplu amidonul sau celuloza), are ca rezultat formarea de policarboxilat care are proprietatea de a forma legături cu ionul de calciu [77,78]. Aceste substanțe pot înlocui polimerii sintetici utilizați în acest sens, ca de exemplu poliacrilații, care nu sunt biodegradabili [70].

Oxidarea inulinei s-a realizat cu scopul de a obține produși cu proprietăți similare, dar cu o biodegradabilitate mai ridicată. În ceea ce privește legarea ionilor de calciu, în mod particular, inulina parțial oxidată se comportă diferit față de amidonul parțial oxidat. Capacitatea de chelatare a amidonului oxidat este mai mică, la un DS mai mic. Această capacitate de chelatare crește dacă DS este mai mare de 40% deoarece pentru a lega ionii de calciu sunt necesare două unități de glucoză oxidate vecine. În cazul inulinei există o relație liniară între gradul de oxidare și capacitatea de chelatare a calciului, deoarece pentru fiecare unitate de fructoză oxidată rezultă o coordonare [79]. Au fost studiate mai multe sisteme de oxidare a inulinei [80].

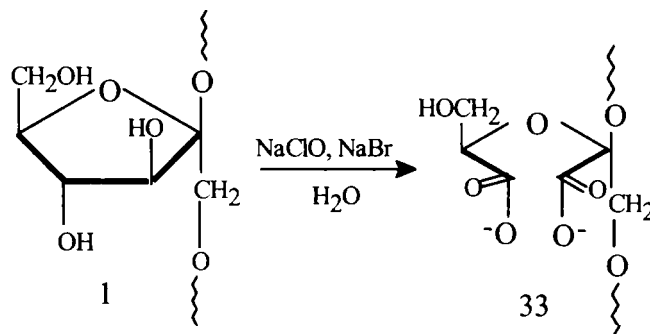
a. Oxidarea cu $\text{NaIO}_4/\text{NaClO}_2$

Oxidarea inulinei se poate realiza în două trepte. În prima etapă, se utilizează periodat de sodiu pentru a forma dialdehida inulinei, iar în etapa a doua, cloritul de sodiu singur sau împreună cu apă oxigenată. (Schema 7). Producții finali prezintă o capacitate de legare a calciului mai mică, datorită formării hemiacetalului, în prima etapă [79].



b. Oxidarea folosind hipoclorit de sodiu

Inulina poate fi de asemenea oxidată într-o singură etapă folosind hipoclorit de sodiu în prezența bromurii de sodiu.



Efectul catalitic al bromurii se explică prin formarea unui oxidant mai activ (hipobromit) comparativ cu hipocloritul [81].



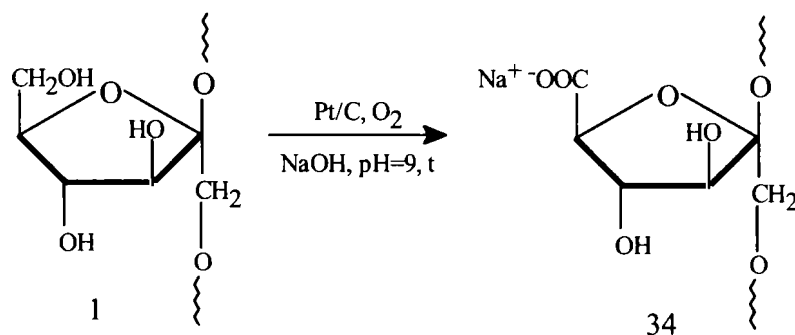
Cele mai bune rezultate au fost obținute prin adăugarea oxidantului într-o singură etapă și prin menținerea pH-ului pe parcursul reacției la o valoare mai mare de 10. Aceste condiții sunt importante pentru a preveni disproporționarea (care are loc la pH = 7, în cazul hipocloritului și la pH = 9, în cazul hipobromitului). Reacția nu poate avea loc la un pH mai mic de 7, deoarece există posibilitatea ca inulina să hidrolizeze.



Randamentul reacției este de 80-95%. Prin modificarea concentrației de NaClO este posibilă obținerea de produși cu un grad de oxidare diferit, care poate fi ușor de determinat prin titrare cu NaOH. Capacitatea de legare a ionilor de calciu pentru produșii astfel obținuți este mai mare (2,0-2,5 mmol/g) decât cea a produșilor obținuți din amidon [82]. Capacitatea de chelatizare a produsului obținut folosind inulina, prezintă o dependență liniară cu gradul de oxidare.

c. Oxidarea folosind catalizator de platină

Oxidarea inulinei se poate realiza folosind un catalizator de platină și în prezența hidroxidului de sodiu [38].



Reacția se poate monitoriza prin consumul de NaOH, iar gradul de oxidare se poate determina după hidroliză, prin ^{13}C RMN și HPLC.

Cantitatea de produși secundari formați crește cu creșterea masei molare și cu creșterea gradului de oxidare a zaharidei.

Conversia maximă de oxidare este limitată la 20%. Această valoare mică a a conversiei obținută în cazul inulinei poate fi explicată prin: acoperirea suprafeței catalizatorului cu materia primă sau cu produșii secundari formați, și afinitatea scăzută a suprafeței catalizatorului de platină față de produșii formați.

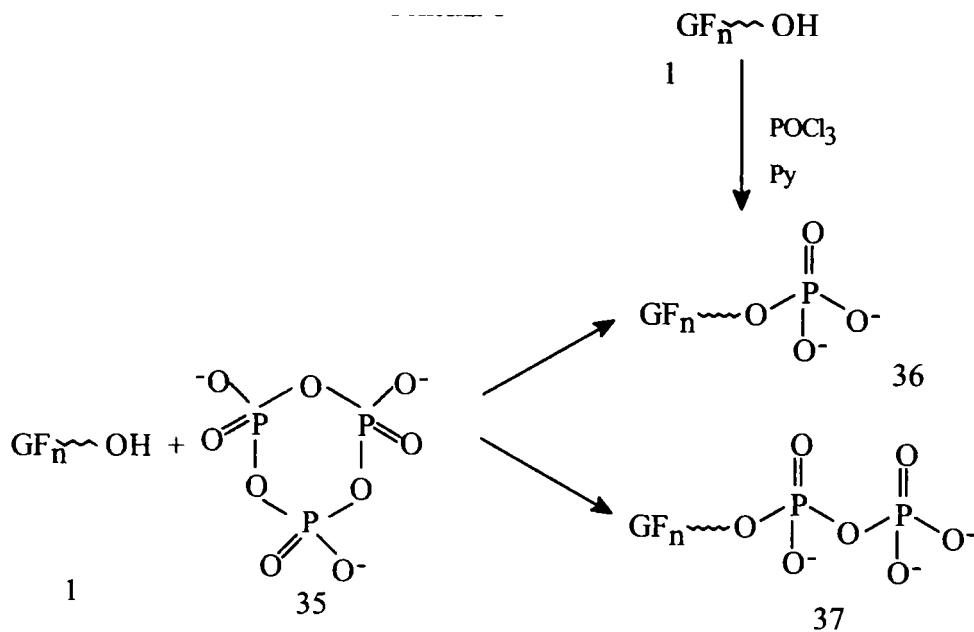
O altă consecință a adsorbției pronunțate a materiilor prime pe suprafața catalizatorului este selectivitatea mică a oxidării pentru funcțiunea hidroxilică primară, în comparație cu substraturile monomerice.

d. Oxidarea cu 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidină (TEMPO)

Inulina poate fi oxidată folosind TEMPO drept catalizator, care poate fi oxidat de sistemul hipobromit/bromură în combinație cu hipoclorit/clorură [83,85]. Agentul de oxidare real este ionul nitrozoni. Selectivitatea oxidării grupărilor hidroxilice primare este mai bună în comparație cu cele secundare, ceea ce face ca TEMPO să fie potrivit în acest caz. Oxidarea grupărilor OH primare este urmată de oxidarea în continuare la C4 și C6, ceea ce poate conduce la degradarea moleculei. Pentru a obține o selectivitate de peste 90% și o conversie de peste 87% este necesar a utiliza 1 mmol NaOH la 1mmol fructoză anhidră.

3.2.3 Sinteza fosfaților de inulină

Fosfații de inulină au fost sintetizați prin reacție cu trimetafosfatului de sodiu (35) (Schema 8). În urma reacției se formează mono și difosfați (36) și (37) [85]. Conținutul total de fosfați se determină spectrofotometric.

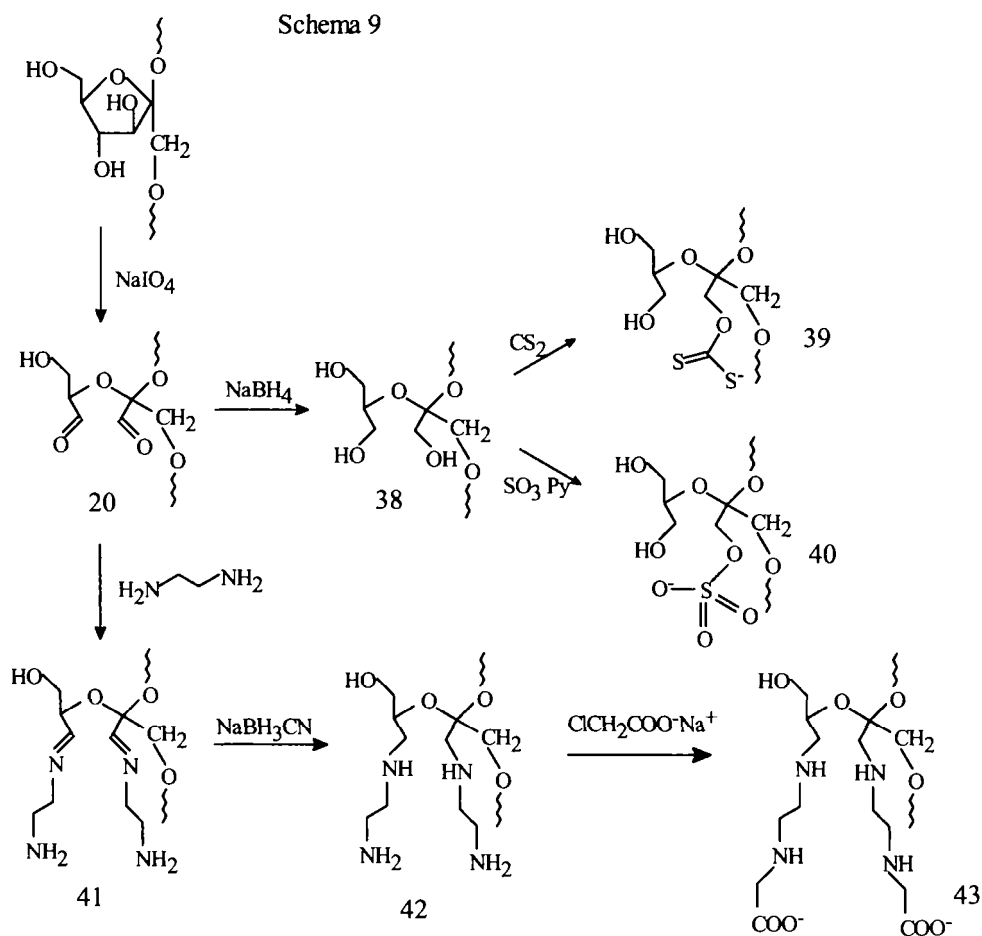


Fosfații de inulină prezintă o vâscozitate mai mare în comparație cu inulina, și valoarea acesteia rămâne relativ constantă și la temperaturi de peste 60°C.

Fosfații de inulină se pot obține și din reacția inulinei cu oxiclurură de fosfor. Reacția are loc în mediu de piridină timp de 12 ore. Reacția inulinei cu un echivalent de POCl_3 , determină formarea doar a monofosfatului de inulină [85].

3.2.4 Sinteza unor derivați de complexare a metalelor grele folosind inulina oxidată

Procesul de îndepărtare a unui metal greu (Zn, Cd, etc.) din deșeurile, reziduuri sau îngrășăminte se bazează pe complexarea acestuia cu acid tetraetilendiaminacetic (EDTA). Dezavantajul folosirii EDTA-ului este biodegradabilitatea redusă a acestuia și faptul că sunt necesare cantități mari de soluție datorită complexării preferențiale și a floculării calciului complexat. De aceea, s-au sintetizat derivați ai inulinei pentru a înlocui EDTA-ul la complexarea metalelor grele [87].

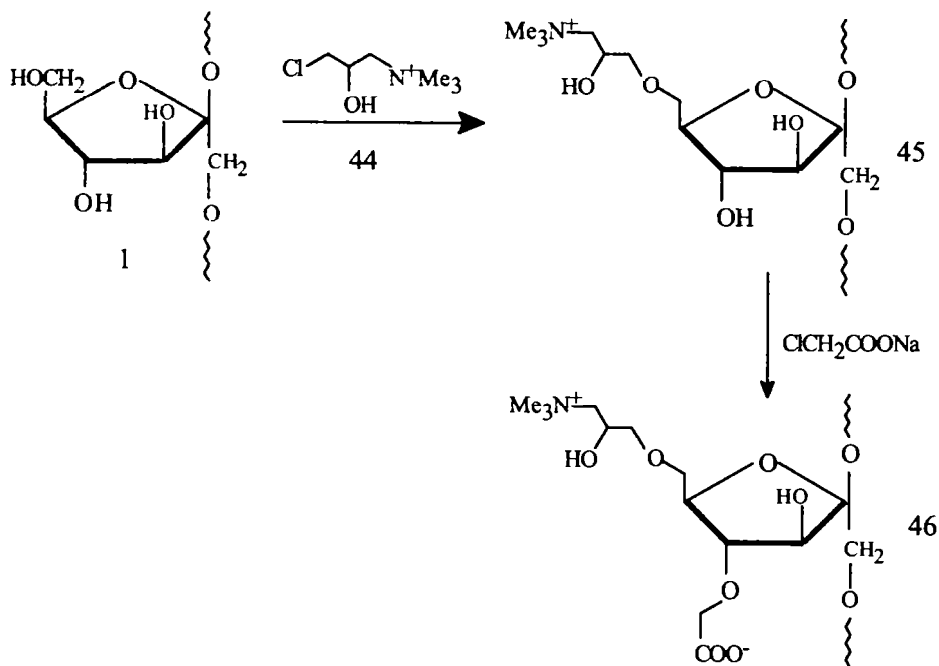


Oxidarea inulinei cu periodat de sodiu determină formarea de dialdehide (20). În etapa a doua dialdehida (20) este redusă la diolul corespunzător (38), folosind borhidrat de sodiu, sau prin reducere catalitică folosind Pt/C și hidrogen (Schema 9). Din polioliul format se pot obține diferiți produși cu bune capacități de complexare. Polioliul (38) poate să reacționeze fie cu disulfura de carbon în prezența de hidroxid de sodiu, formând xantogenat (39) fie poate reacționa cu SO₃ în piridină obținându-se astfel inulina sulfată (40). Dialdehida (20) poate fi redusă la amină folosind diaminoetan și cianoborhidrat de sodiu. Compusul (42) poate reacționa apoi cu sarea de sodiu a acidului monocloracetic cu formarea inulinei carboximetilaminică (43). DS pentru acest derivat este cuprins între 0,2-1,5. Producții (39), (40) și (43) sunt potriviți ca și agenți de complexare și pot fi folosiți pentru a precipita metalele grele.

3.3 Reacții de modificare ale inulinei cu obținere de compuși cationici

Aceste modificări au fost efectuate datorită proprietăților interesante pe care le posedă polizaharidele pozivate. Cationul de inulină constă în mod normal dintr-o grupare care conține un atom de azot provenit de la o amină primară, secundară, terțiară, încărcat pozitiv în mediu acid, sau sare cuaternară de amoniu.

Schema 10



Inulina pozitivată se poate obține apelând la diferiți agenți cum ar fi: N,N,N-tri(2-cloretil)amina, N,N,N-tri(3-clor-2-hidroxiopropil)amina, trialchilamoniumetil-2-cloretil eter, acidul 2-dialchilamino-3-halogenpropionic și 4-clor-1-metil piperidina [88]. Resturile de fructoză hidroxialchilate, carboximetilate și oxidate pot servi ca și

bază pentru modificarea cationică, determinând formarea de compuși multifuncționali. Introducerea de grupări cationice pe derivații de inulină, care conțin grupări carboxilice, determină obținerea de produși amfoteri (46), cu proprietăți interesante. (Schema 10).

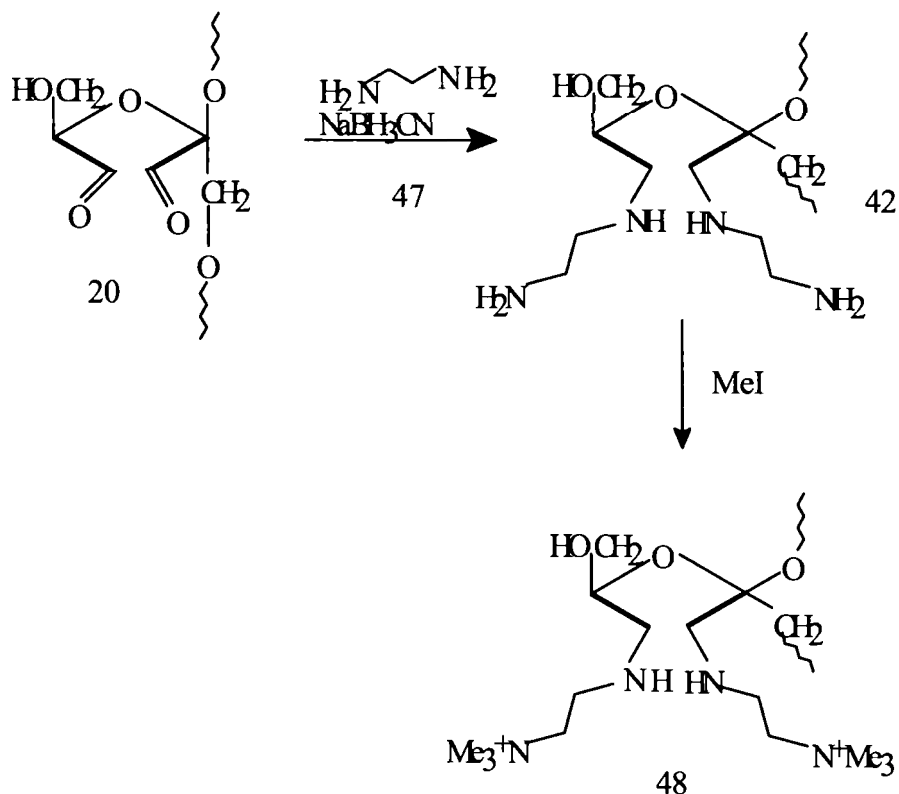
Reacția se desfășoară de obicei în mediu apos, în prezență de bază și la o temperatură cuprinsă între 30 și 150°C.

Un procedeu avantajos pentru aceste reacții implică folosirea unui reactor cu extrudare și amestecare intensivă, care folosește o cantitate mică de solvent.

După terminarea reacției, amestecul se tratează cu o soluție acidă pentru neutralizare. În vederea purificării produsul se poate precipita cu alcool, se poate supune electrodiálizei sau nanofiltrării. Produsul purificat se obține sub formă de sare. DS-ul produșilor este cuprins între 0,1-1,5. Eficiența reacției calculată ca și raportul între DS obținut și raportul molar inulină : reactiv este de 80-90%.

Dialdehida inulinei (20) poate fi redusă cu formarea de aminopolioli (42) din care se obțin derivați cationici (48) (Schema 11).

Schema 11



Derivații cationici ai inulinei prezintă o solubilitate mai bună, o vâscozitate mai mică și o mai bună biodegradabilitate comparativ cu polizaharidele cationice obișnuite. Derivații cu un DS mai mare ($\text{DS} \geq 1$) pot fi folosiți ca și dezinfecanți sau ca și ingrediente în produse cosmetice; ei pot să neutralizeze excesul de sarcini negative și au abilitatea de a hidrata. Pot fi utilizați ca și inhibitori de coroziune și

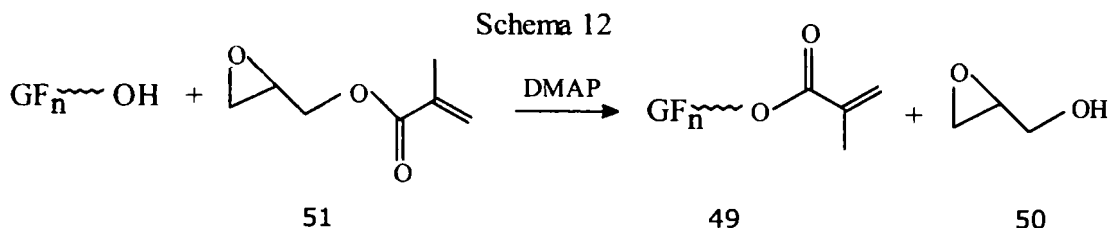
floculație (în tratamentul deșeurilor, apelor reziduale etc.), demulsifiant (în industria metalelor și petrochimică), aditiv textil, plastifiant, adezivi și ca auxiliar în industria de construcții, industria materialelor plastice și industria ceramică [89].

3.4 Reacții de reticulare a inulinei

Reticularea inulinei a fost studiată pentru a dezvolta sisteme de superabsorbție și de eliberare controlată a substanțelor biologice active în organism.

Reacția dintre inulină și epichlorhidrina are ca rezultat greșirea unei legături duble pe lanțul inulinei. Reticularea radicalică a produsului rezultat permite obținerea unui compus care are capacitatea de gonflare în apă cu formare de gel și de formare de complecși cu o stabilitate termică mai mare în comparație cu inulina [90].

O altă metodă de introducere a unor duble legături pe lanțul inulinei susceptibile de reticulare radicalică (Schema 12) se bazează pe reacția inulinei cu glicidimetacrilatul (49) [91,92,93].



Reacția principală constă în transesterificarea inulinei cu glicidimetacrilatul, ciclul epoxi nu participă la reacție. Datorită prezenței catalizatorului dimetilaminopiridina, se formează sarea metacrilolipiridinică, care reacționează mai ușor cu gruparea hidroxilică a inulinei. Metacrilarea inulinei are loc la carbonul C6, produșii sintetizați au un DS cuprins între 0,015-0,1. Eficiența reacției (calculată ca și raportul dintre DS obținut și DS teoretic), relativ mare (0,7-0,8), tinde să scadă cu creșterea raportului molar glicidimetacrilat : inulină.

Polimerizarea radicalică a metacrilatului de inulină folosind persulfat de amoniu și N,N,N',N'-tetrametilendiamina ca și sistem inițiator, determină formarea de geluri prin reticulare. Hidrogelul astfel obținut se folosește ca și sistem de eliberare controlată pentru substanțe biologice active în colon [94,95].

3.5 Eliberarea controlată a grupărilor biologice active

O aplicație interesantă a moleculelor solubile de polizaharide, în special cele compatibile cu sângele, constă în utilizarea acestora în medicină ca și purtător al unei substanțe biologice active, pentru a optimiza viteza de eliberare al agentului terapeutic [96]. Dextranii, folosiți ca și expansori ai plasmei, manifestă îmbunătățiri ale fluxului sangvin și un efect trombofilatic.

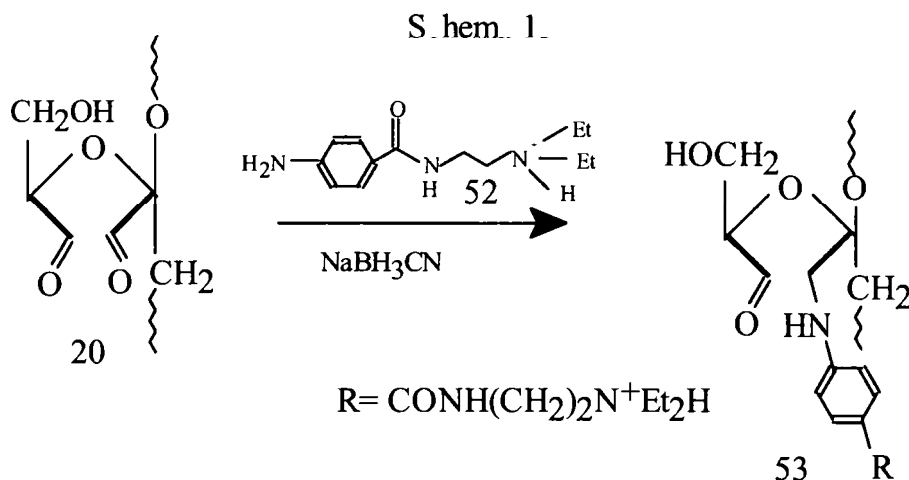
Inulina nativă poate fi folosită ca și marcator extracelular inert pentru studiul proceselor receptor-mediator, sau absorbția endocitotică, absorbția celulelor prin difuziune controlată. O dată ce inulina se găsește în interior, ea funcționează ca și marcator pentru cuantificarea absorbției celulare, deoarece ea nu poate difuza ușor spre exteriorul celulei și nici nu poate fi ușor degradată de enzimele

intracelulare. În consecință inulina a fost folosită la studiul absorbției intracelulare a sistemelor de eliberare a substanțelor biologic active. Inulina este de asemenea un marcator nedifuzibil pentru studiul proceselor de transport a substanțelor biologic active sau a purtătorilor de substanțe biologic active prin bariere difuzionale sau stratul de celule, ca de exemplu bariere epiteliale în piele, stratul corneal și stratul endotelial ale barierelor sânge-creier.

3.5.1 Eliberarea controlată a procainamidei

Hidrogelurile prezentate anterior sunt studiate ca și sisteme de eliberare controlată a substanțelor biologic active în colon. Ele sunt degradate doar de bacteriile din colon, în mod natural de *bifidobacteria*. Substanța biologic activă legată chimic de hidrogel este eliberată și absorbită de organism.

Au fost cercetate proprietățile pinocitice a conjugatului inulină - substanță biologic activă, iar procainamida (52) a fost aleasă ca agent terapeutic model. În organism procainamida ajunge la toate compartimentele organismului prin difuzie pasivă. Legarea de un polimer (Schema 13) previne difuzia și restricționează absorbția substanței biologic active în celule printr-un mecanism cunoscut sub denumirea de pinocitoză.



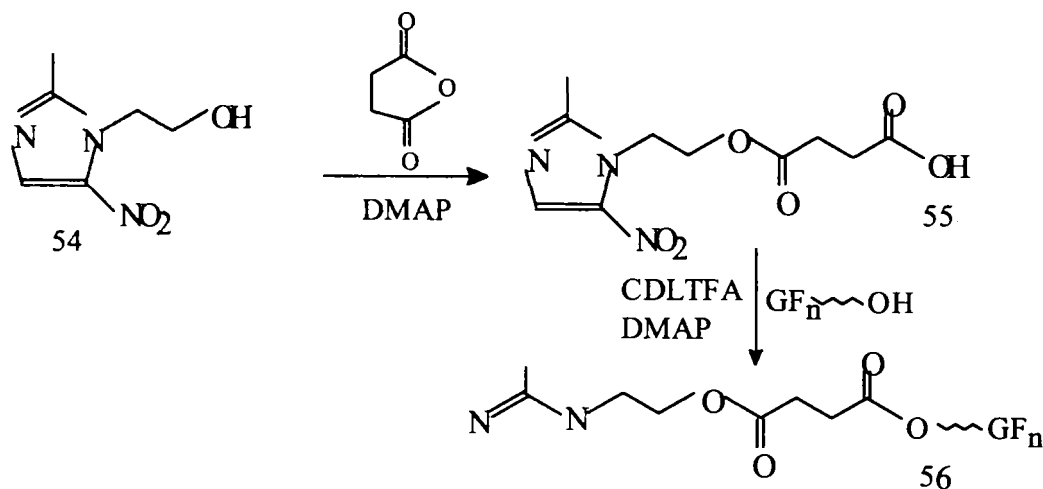
Așa cum s-a descris anterior, oxidarea inulinei cu periodat de sodiu are ca rezultat formarea dialdehidei corespunzătoare (20). Procainamida sau N - (ω - aminoalcanoil) procainamida reacționează cu dialdehida cu formarea bazei Schiff corespunzătoare, urmată de reducere acesteia cu cianoborhidrat de sodiu. Conversia reacției de iminare este mică datorită formării legăturilor intra și intermoleculare care împiedică reacția în continuare. O altă alternativă pentru prepararea compusului (53) constă în cuplarea inulinei cu epichlorhidrina cu formarea 3-clor-2-hidroxipropilulinului, care poate reacționa în continuare cu procainamida [58].

Absorbția substanței biologic active de către celule depinde de mai mulți factori printre care: cantitatea de substanță biologic activă grefată sau de natura spaceru-ului utilizat pentru a atașa substanța biologic activă de inulină [97].

3.5.2 Eliberarea controlată a metronidazolului

Derivații macromoleculari ai metronidazolului au fost utilizați pentru a studia eliberarea controlată a ingredientului activ după administrare, deoarece aceasta poate să conducă la o creștere a duratei de activitate a compusului biologic activ și la o toxicitate mai redusă a acestuia. Prin reacția metronidazolului cu anhidrida succinică, în prezența dimetilaminopiridinei drept catalizator, se obține monosuccinatul corespunzător (55) care se poate introduce în structura inulinei (56) conform Schemei 14 cu formarea compusului (56) [98].

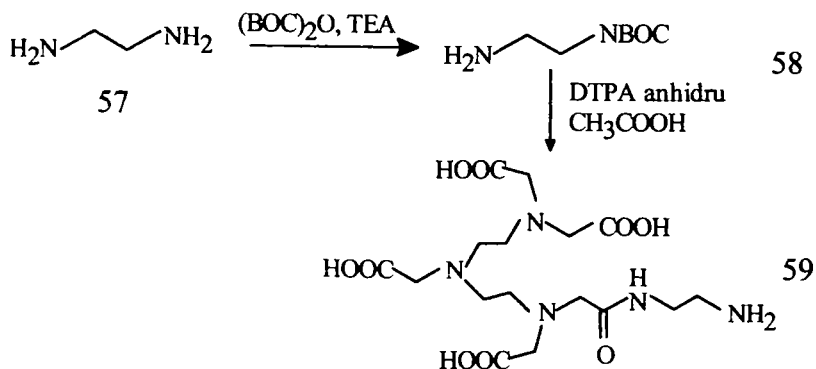
Schema 14



3.5.3 Eliberarea derivaților cu o funcțiune purtătoare

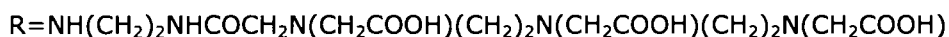
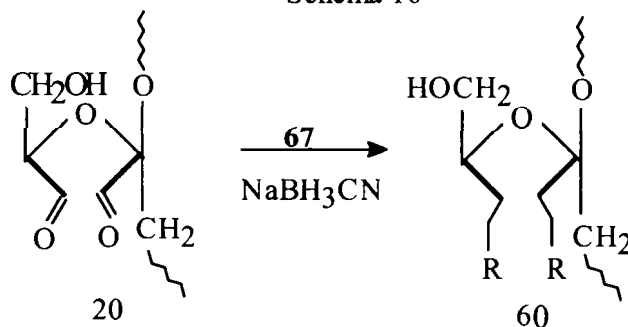
Au fost investigate sinteza și potențialele aplicații ale derivatului de inulină cu acidul dietilentriaminopentaacetic (DTPA) și lipozomi ca și model de substanță biologic activă. În prima etapă a reacției N - etilendiamina protejată (58) reacționează cu anhidrida dietilen-triaminopentaacetică (anhidrida DTPA). Schema 15. [99].

Schema 15



Produsul obținut (59) poate reacționa cu dialdehida inulinei conform schemei 16 (urmată de reacția de reducere a legăturii imidice cu NaBH_3CN).

Schema 16



Sinteza acidului dietilentriaminopentaacetic - conjugat cu inulină decurge cu randament de 72%. Lipo-derivatul inulinei (60) se poate atașa un metal greu radioactiv ce de ex. In^{3+} sau Ga^{3+} , iar datorită complexului format, substanța (60) poate fi utilizată drept marcator multilateral pentru multe aplicații medicale, în studiul transportului și a eliberării controlate a substanțelor biologic active [100]. Datorită dimensiunilor macromoleculor, a naturii hidrofile a inulinei și a faptului că inulina nu este metabolizată în procent semnificativ, distribuția tisulară ne permite estimarea eliberării intracelulare a substanței biologic active de sistemul lipozomial. Urmarea administrării intravenoase a lipozomului încapsulat de derivatului de inulină marcat indium¹¹¹ compusul captat are o biodistribuție caracteristică pentru lipozomi și permite estimarea gradului de absorbție intracelulară a lipozomilor. Inulina conjugată chelatizată, permite studiul eliberării de medicamente în principal la primare și la subiecții umani prin tehnici nedistructive ca de ex. metoda RMN [69].

4. CONCLUZII

Inulina este o polizaharidă intens studiată în ultimul secol, pe de-o parte datorită caracteristicilor ei de a fi metabolizată doar în intestinul gros cât și datorită promovării derivaților ei ca și potențiali compuși biodegradabili. S-a observat că foarte mulți compuși ai inulinei au proprietăți superioare față de compușii amidonului sau a celulozei, acest lucru datorându-se masei molare mai mici a inulinei.

Din cele prezentate anterior s-a putut observa că folosind inulina se poate obține o gamă largă de produși cu aplicații diferite.

O mare parte din derivații inulinei sunt folosiți ca și emulgatori, surfactanți, agenți inhibitori ai cristalizării, substanțe de contrast în scopuri diagnostice etc. Esterii de inulină sunt folosiți ca și agenți modificatori de cristalizare. Eterii inulinei sunt folosiți în industria cosmeticelor, farmaceutică, textilă, a hârtiei etc.

Lucrarea de față propune valorificarea în continuare a inulinei prin sinteza de noi tipuri de esteri micști folosind metode deja cunoscute și copolimerizarea / reticularea acestor esteri cu monomeri în vederea obținerii de noi produse cu proprietăți specifice.

Partea a II –a CONTRIBUȚII ORIGINALE

INTRODUCERE

În această lucrare se propune o nouă metodă de valorificare a inulinei în scopul de a sintetiza materiale plastice cu proprietăți specifice. Astfel, se urmărește obținerea unor esteri de inulină, cu duble legături în structură, pornind de la inulină și două cloruri acide (una nesaturată și cealaltă saturată). Introducerea dublelor legături în structura esterilor de inulină permite copolimerizarea ulterioară cu diverși monomeri nesaturați. Prezența catenei saturate, permite obținerea de materiale cu diferite grade de plastifiere internă.

Esterii de inulină sintetizați, au fost caracterizați prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie în infraroșu, și prin cromatografie pe gel permeabil. Pentru esterii obținuți s-a determinat cifra de vâscozitate limită și parametrul de solubilitate.

Esterii de inulină copolimerizați cu diverși monomeri au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR. Datorită insolubilității, acești produși sunt greu de analizat prin spectroscopie RMN. De asemenea, pentru esterii copolimerizați s-au efectuat analize termice (analize termice diferențiale – DSC, analize termogravimetrice – TG și analize mecanice dinamice, – DMA) analize fizico-mecanice (densitate, rezistență la tracțiune, torsiune, duritate) și analize de stabilitate chimică (în mediu acid și respectiv bazic).

CAPITOLUL I SINTEZA MATERIALELOR PLASTICE UȘOR DEGRADABILE FOLOSIND INULINA

I.1 SINTEZA ESTERILOR DE INULINĂ

Pentru obținerea materialelor plastice ușor degradabile, pe bază de inulină, s-au utilizat substanțele prezentate în tabelul I.1. În acest tabel sunt prezentate totodată și firmele producătoare ale acestor substanțe, precum și abrevierile utilizate în continuare.

În vederea sintezei esterilor de inulină, prima etapă constă în alegerea solventului. Astfel, s-a încercat solubilizarea inulinei în diferiți solvenți: apă, *N,N*-dimetilacetamidă, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, piridină, acetonă, toluen. S-a observat că inulina se dizolvă în solvenții polari: apă, *N,N*-dimetilacetamidă, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid. Solventul ales pentru sinteza esterilor de inulină a fost *N,N*-dimetilacetamida (DMAc). Deoarece reacția de obținere a esterilor se realizează folosind cloruri acide, în sistem trebuie introdusă o amină terțiară, care are rolul de a capta acidul clorhidric care se formează în urma reacției dintre clorura acidă și gruparea hidroxil de pe lanțul inulinei. În acest scop s-a folosit 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

Tabelul I.1 Substanțele utilizate și abrevierile acestora

Denumire produs	Prescurtare utilizată	Firma producătoare
Inulina, $n \sim 10$	I	Aldrich
<i>N,N</i> -Dimetilacetamidă	DMAc	Fluka
4-Dimetilaminopiridină	DMAP	Fluka
Clorură de metacriloil	MCl	Fluka
Clorură de palmitoil	PCI	Fluka
Acrilat de <i>n</i> -butil	AB	Fluka
2-etil-hexil acrilat	EHA	Fluka
Peroxid de benzoil	POB	Fluka

Mod de lucru: 3 g inulină și 6,8 g DMAP se dizolvă în aproximativ 25 ml DMAc. După dizolvare se adaugă 1 Eg/unitatea de fructoză, adică 1,8 ml clorură de metacriloil (MCl) și amestecul de reacție se agită o oră, după care se adaugă clorura de palmitoil (PCI), în cantitățile indicate de tabelul I.2. După terminarea reacției, posibilul exces de cloruri se neutralizează cu 60 ml apă. Schematic reacția de acilare este reprezentată în figura I.1. Izolarea esterilor se realizează prin extracții succesive cu CCl_4 și apă, iar uscarea produșilor se realizează, inițial în atmosferă, apoi la vid.

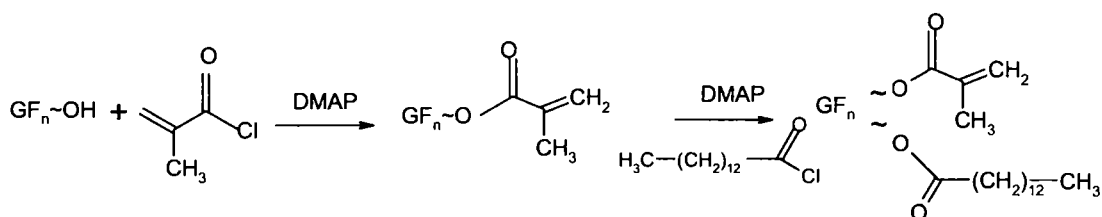


Figura I.1. Acilarea inulinei cu MCl și PCI, în prezența DMAP

Tabelul I.2. Esterii de inulină sintetizați

Probă	Inulină [g]	DMAP [g]	DMAc [ml]	MCl [Eg] *	PCI [Eg] *	η [%]
E1	3	6,8	25	1	1,0	78,5
E2	3	6,8	25	1	1,5	84,5
E3	3	6,8	25	1	2	88,6

*Eg/unitate de fructoză, η - randament

Utilizând acest mod de lucru, s-au sintetizat trei esteri micști de inulină, la care s-a folosit aceeași cantitate de clorură de metacriloil (MCl). Diferența dintre cei trei esteri de inulină este cantitate de clorură de palmitoil utilizată în sinteză. Astfel, esterul E1 a fost obținut utilizând 1 Eg/unitatea de fructoză de clorură de metacriloil și 1 Eg/unitatea de fructoză de clorură de palmitoil. Pentru sinteza esterului E2 s-au folosit 1 Eg/unitatea de fructoză de clorură de metacriloil și 1,5 Eg/unitatea de fructoză de clorură de palmitoil, iar pentru sinteza esterului E3 s-au utilizat 1 Eg/unitatea de fructoză de clorură de metacriloil și 2 Eg/unitatea de fructoză de clorură de palmitoil, obținându-se astfel, materiale cu grade de plastifiere internă diferite [101-104]. Cantitățile de reactanți folosite în sinteză sunt prezentate în tabelul I.2.

Structurile posibile ale esterilor de inulină sintetizați sunt prezentate în figura I.2.

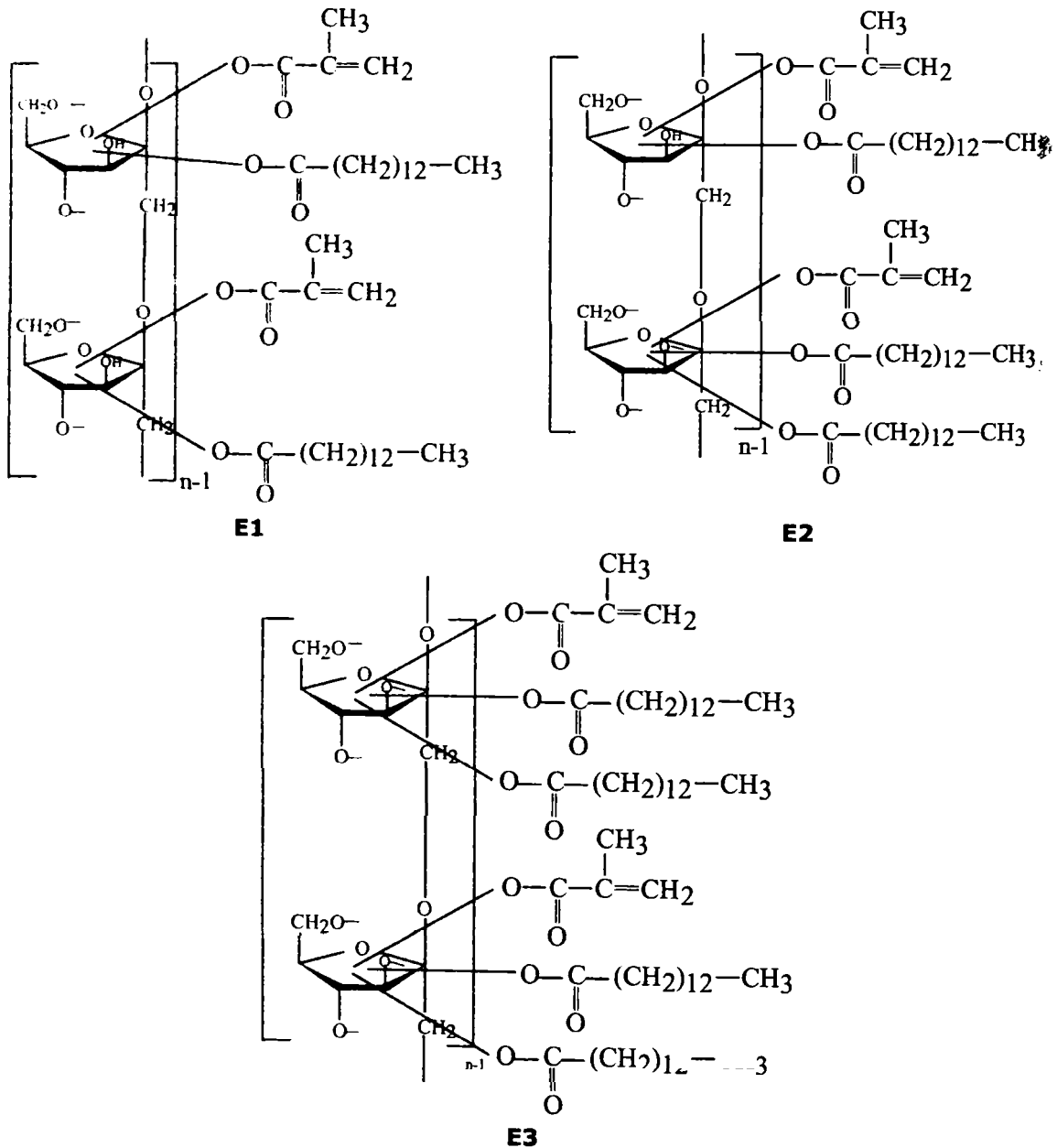


Figura I.2 Structuri posibile ale esterilor de inulină (E1, E2 și E3)

În continuare, esterii de inulină se vor nota cu Ex, unde x = 1, 2 sau 3 în funcție de cantitatea de clorură de palmitoil (PCI) folosită în sinteză.

I.2 COPOLIMERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ

În vederea realizării procesului de copolimerizare raportul masic utilizat între esterii de inulină și monomer este de 1:2. Acest raport a fost ales pentru a asigura omogenitatea sistemului.

Mod de lucru: 0,5 g ester (notat în general cu Ex, $x=1, 2$ sau 3) sunt dizolvați în 1 g monomer (acrilat de *n*-butil, notat cu AB sau 2-etil hexil acrilat notat cu EHA), după care se adaugă POB (1% față de masa de reacție). Soluția astfel obținută, este agitată la 60°C timp de 40 minute după care amestecul de reacție este transferat în tuburi de sticlă termostatare inițial la 60°C unde va avea loc desăvârșirea procesului de copolimerizare. După ce procesul de copolimerizare a avut loc (masa de reacție devine solidă), temperatura este mărită cu o viteză constantă de încălzire de 10°C / oră, până la 110°C [104,105].

O posibilă structură a copolimerilor obținuți cu acrilat de *n*-butil este prezentată în figura I.3. Din figură, se observă că lanțurile de esteri de inulină, sunt legate între ele de punțile de monomer.

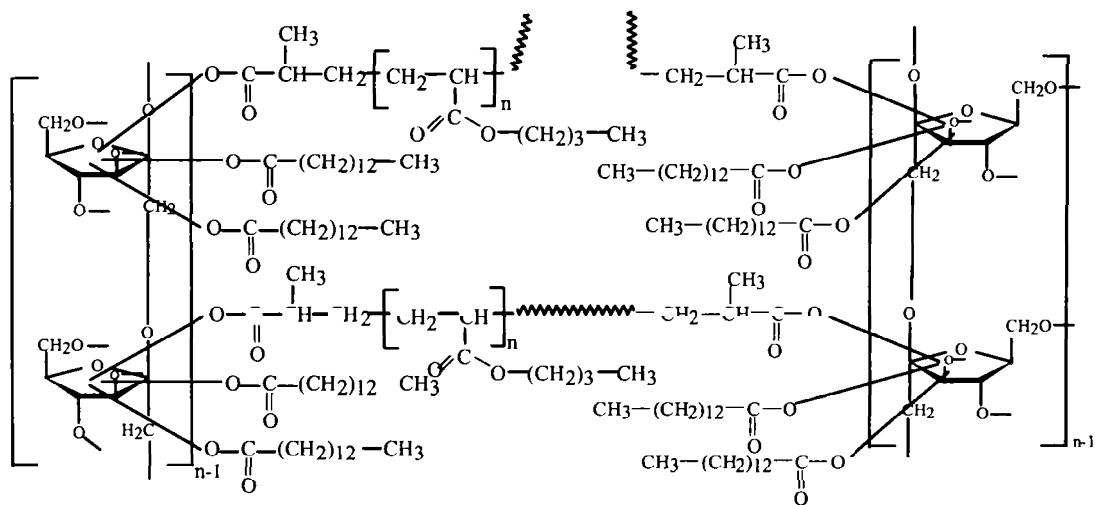


Figura I.3 Structură posibilă a copolimerilor sintetizați cu acrilat de *n*-butil

În aceleași condiții a fost realizată polimerizarea acrilatului de *n*-butil (AB) și a 2-etil hexil acrilatului (EHA) în vederea obținerii homopolimerilor: poli[acrilatului de *n*-butil] (PAB), respectiv a poli[2-etil-hexil-acrilatului] (PEHA) care vor fi folosiți ca și etaloane.

În continuare, produsele obținute în urma procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și cei doi monomeri (AB respectiv EHA), vor fi notate cu Ex_AB, respectiv Ex_EHA, unde $x = 1, 2$ sau 3 , în funcție de esterul de inulină utilizat.

I.3 CONCLUZII LA SINTEZA ESTERILOR ȘI LA PROCESUL DE COPOLIMERIZARE DINTRE ESTERII DE INULINĂ ȘI MONOMERII ACRILICI

Sinteza și separarea esterilor de inulină are loc cu un randament de aproximativ 80% sau mai mare, pierderile provenind în general din procesele de separare.

S-a ales sinteza esterilor micști de inulină deoarece esterul inulinei obținut doar cu PCI (palmiatul de inulină), nu prezintă importanță practică ca și material plastic datorită masei molare mult prea mici, iar metacrilatul de inulină, în schimb prezintă dezavantajul solubilității în apă. Astfel, esterii micști sintetizați cu clorură de metacrilat (MCl) și clorură de palmitat (PCI) elimină aceste dezavantaje, ei fiind solubili doar în solvenți organici. Dubla legătură prezentă în structură va fi valorificată, în etapa următoare, prin copolimerizare cu acrilatul de *n*-butil, respectiv 2-etil hexil acrilatul. Mai mult, creșterea progresivă a cantității de clorură de palmitat utilizată la sinteza esterilor, determină obținerea de produse cu grade diferite de plastifiere internă.

Copolimerizarea a permis creșterea masei molare a produșilor și totodată, conferirea acestora de proprietăți fizico - mecanice convenabile ca materiale plastice.

Procesul a impus o etapă de prepolimerizare, pentru a preîntâmpina evaporarea monomerului (acrilat de *n*-butil sau 2-etil hexil acrilat), datorită căldurii rezultate din efectul exoterm al procesului de copolimerizare, menținându-se constant raportul masic dintre esterul de inulină și monomer.

CAPITOLUL II CARACTERIZAREA ESTERILOR MICȘTI DE INULINĂ SINTETIZAȚI

II.1 CARACTERIZARE ESTERILOR DE INULINĂ FOLOSIND SPECTROSCOPIA RMN

Pentru a caracteriza esterii de inulină sintetizați a fost utilizată spectroscopia de ^{13}C RMN. S-a folosit spectrometrul *Bruker Avance DRX400*, iar solventul a fost DCl_3 .

Spectrele de ^{13}C RMN pentru cei trei esteri micși de inulină sunt prezentate în figurile II.1, II.2 și II.3.

Cele mai importante semnele, prezente în aceste spectre, sunt pentru cele două grupări acil (provenite de la clorura de metacriloil și clorura de palmitoil) la aproximativ 177 ppm și 170 ppm.

De asemenea, se observă prezența semnalelor pentru atomii de carbon nesaturați ($\text{CH}_2=$ și $=\text{C}<$) la aproximativ 129 ppm și 139 ppm, precum și un semnal intens care corespunde grupărilor CH_2 , la aproximativ 30 ppm.

Rezultatele obținute demonstrează că ambele reacții de acilare (cu clorura de metacriloil și cu clorura de palmitoil) au avut loc.

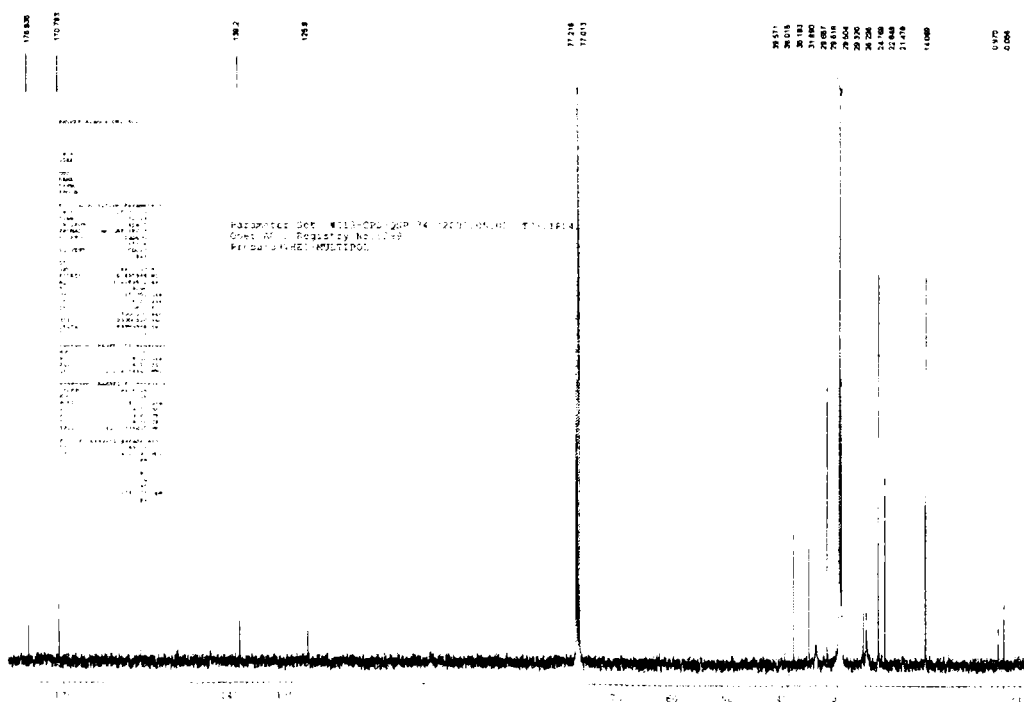


Figura II.1 Spectrul ^{13}C RMN pentru esterul E1

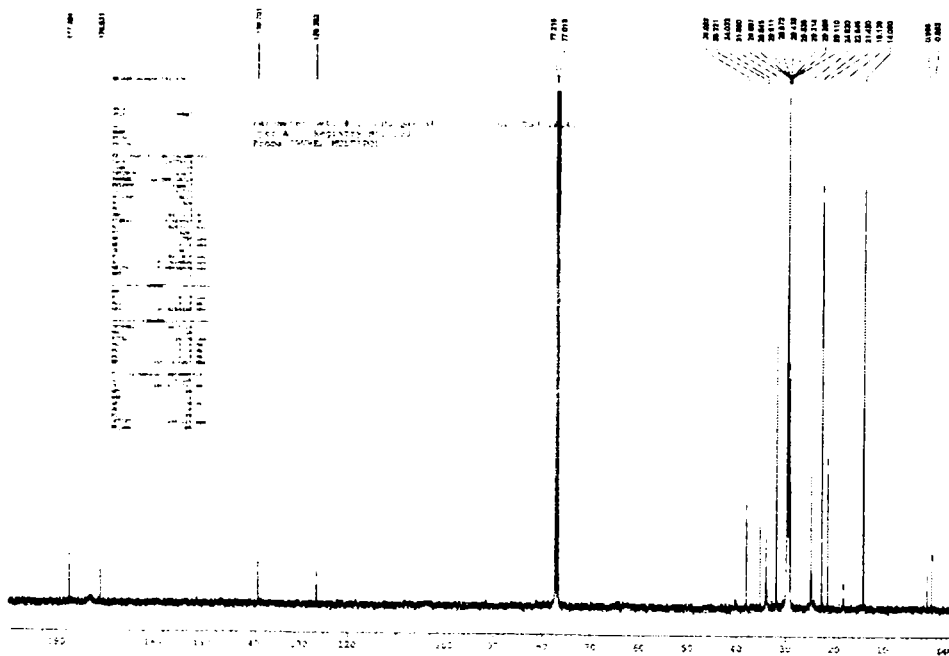


Figura II.2 Spectrul ^{13}C RMN pentru esterul E2

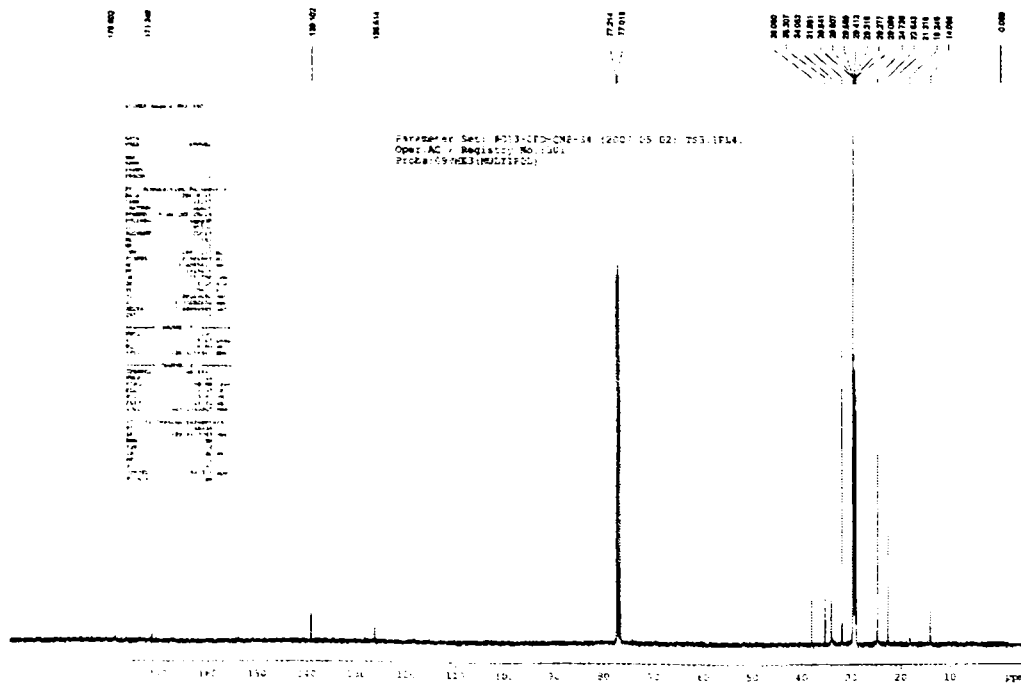


Figura II.3 Spectrul ^{13}C RMN pentru esterul E3

II.2 CARACTERIZARE ESTERILOR DE INULINĂ FOLOSIND CROMATOGRAFIA PE GEL PERMEABIL

Masele molare ale esterilor micști de inulină, au fost determinate folosind un cromatograf pe gel permeabil *Evaporative light scattering detector; PL-EMD 950* cuplat la un detector. S-au folosit coloane 2XPL gel MIXEDC 300x75 mm, temperatura 40°C și solvent cloroform pentru esteri și dimetilformamidă pentru inulină. În figura I.4 este exemplificat rezultatul analizei GPC pentru esterul E2. Diagrame similare s-au obținut și în cazul esterilor E1 și E3.

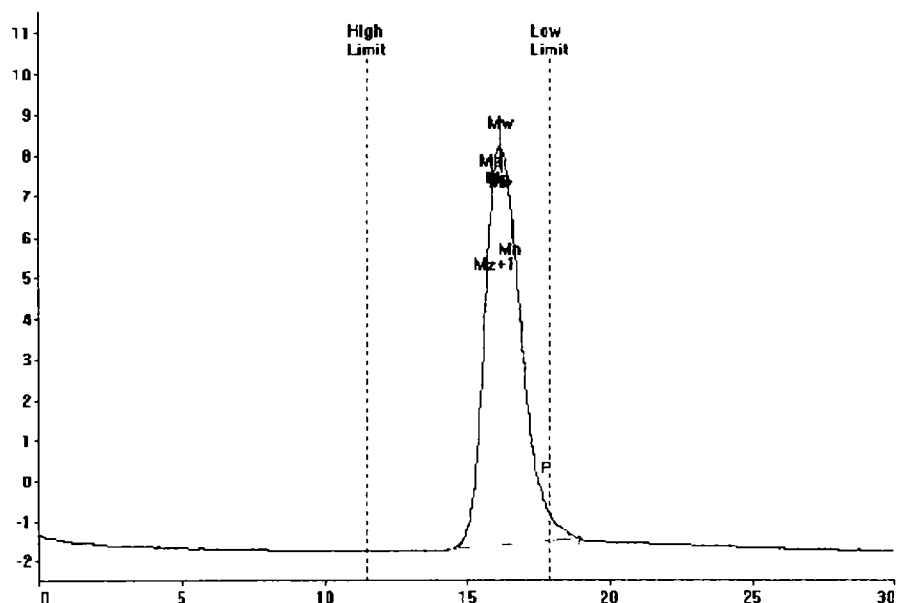


Figura II.4. Diagrama maselor molare pentru esterul E2

Cromatografia pe gel permeabil a permis determinarea masei molare numerice (M_n), a masei molare gravimetrice (M_w), a masei molare Z (M_z), a masei molare Z+1 (M_{z+1}), a masei molare vâscozimetrice (M_v) precum și a polidispersiei. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul II.1

Tabelul II.1. Masele molare ale esterilor de inulină și a inulinei determinate prin GPC

Probă	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	Polidispersia
E1	1734	2233	2785	3328	2153	1,287
E2	2161	3197	4238	5306	3048	1,479
E3	2575	4062	6348	7295	4139	1,375
Inulina	1172	1478	1829	2201	1413	1,263

Din tabel se observă că masele molare determinate experimental sunt mai mici decât cele teoretice (calculate conform raportului utilizat între reactanți la sinteza esterilor și prezentate în tabelul II.4 la subcapitolul II.5), deoarece reacția

de acilare a inulinei cu clorurile acide nu este totală, datorită împiedicărilor sterice, însă cresc pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului.

II.3 CARACTERIZARE ESTERILOR DE INULINĂ FOLOSIND SPECTROSCOPIA IR

Pentru caracterizare, s-a utilizat spectroscopul *FT-IR Jasco 430* iar, ca și accesoriu, dispozitivul de reflexie totală - ATR.

În figura II.5 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru inulină și pentru cei trei esteri E1, E2 și E3. Dacă se compară spectrele esterilor de inulină, Ex, cu cel al inulinei (figura II.5) se poate observa o descreștere în intensitate a benzii corespunzătoare vibrației de valență a grupării hidroxilice, la $\sim 3300\text{cm}^{-1}$, simultan cu apariția benzii caracteristice vibrației de valență a grupării esterice, la $\sim 1740\text{cm}^{-1}$, bandă care lipsește din spectrul materiei prime (inulina). De asemenea, se observă o intensificare a benzilor specifice vibrațiilor de valență a grupărilor CH, la $\sim 2920\text{cm}^{-1}$, provenite de la clorura acidului gras utilizat pentru esterificare (PCI) [101-105].

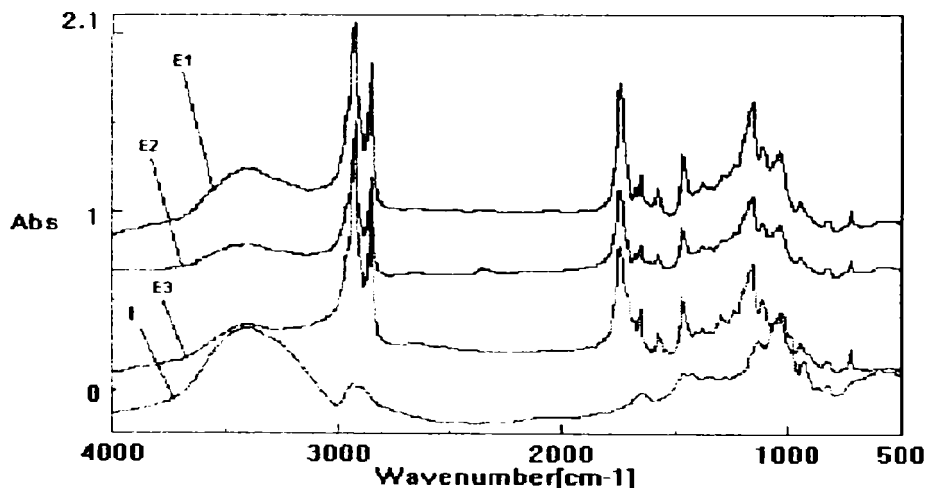


Figura II.5 Spectrele IR pentru esterii de inulină (E1, E2 și E3) și pentru inulină (I)

Dacă se compară spectrele esterilor de inulină și cel al MCI în domeniul $1900-1600\text{cm}^{-1}$, (figura II.6) se poate observa că banda de la aproximativ 1680cm^{-1} , este prezentă și în cazul esterilor de inulină, și ea este specifică vibrației de valență a legăturii duble C=C. De asemenea, se observă că intensitatea acestei benzi scade pe măsură ce gradul de acilare a esterului crește, deoarece raportul dintre numărul de legături duble și celelalte grupări scade.

În tabelul II.2 sunt prezentate valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice. Se poate observa că valorile din tabel diferă foarte puțin de la un ester la celălalt, și prezintă mici diferențe față de valorile numărului de undă pentru aceeași grupare în cazul inulinei sau a MCI.

Banda de la aproximativ 1650cm^{-1} este prezentă atât pentru inulină cât și pentru esterii acesteia și este specifică vibrației de legătură din afara planului a grupării CH.

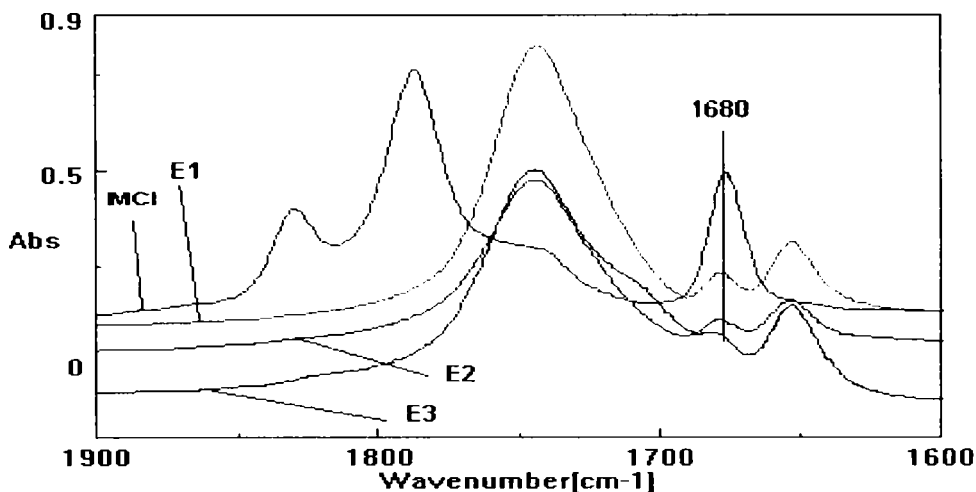


Figura II.6. Spectrele IR pentru esterii (E1, E2 și E3) și MCI în domeniul 1900-1600 cm^{-1}

Tabelul II.2. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice.

Probă	νCH_2		νCOO	$\nu\text{C}=\text{C}$	νCH	
I	-	2933	2883	-	-	1645
E1	-	2919	2851	1743	1677	1652
E2	-	2919	2851	1744	1678	1652
E3	-	2919	2851	1744	1680	1652
MCI	2991	2920	2851	1786	1675	-

II.4 DETERMINAREA DENSITĂȚII ESTERILOR DE INULINĂ

Determinarea densității s-a realizat folosind aparatul *KERN PRJ 620-3M*, care funcționează pe principiul volumului de lichid dezlocuit de probă. Lichidul de imersie folosit a fost etanolul absolut, care nu dizolvă probele. Densitatea acestuia a fost determinată conform aceluiași principiu, folosind un etalon cu volum cunoscut. Astfel, s-a determinat că densitatea alcoolului etilic este $0,790 \text{ g/cm}^3$. Condițiile în care s-au realizat determinările de densitate au fost: temperatura de 23°C , presiunea de 762 mmHg și umiditatea de 42% . Valorile densităților obținute pentru esterii de inulină sunt prezentate în tabelul II.3.

Tabel II.3. Densitățile pentru esterii de inulină Ex

Probă	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$
E1	1,099
E2	1,064
E3	1,048

Din tabelul II.3 se observă că densitatea esterilor scade odată cu creșterea gradului de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras, provenit de la clorura de palmitoil (PCI) [103, 104, 112].

II.5 STUDII DE SOLUBILIZARE A ESTERILOR DE INULINĂ

Valorificarea acestor esteri de inulină sintetizați, care pot fi considerați oligomeri, se realizează prin copolimerizarea acestora cu un solvent reactiv. Pentru a realiza acest lucru, trebuie ca esterul de inulină să se dizolve în monomerul ales. De aceea s-a impus un studiu de solubilitate, pentru alegerea celui mai potrivit solvent reactiv.

Compatibilitatea dintre solvent și solvit poate fi estimată prin calcularea parametrului de solubilitate, care are la bază termodinamica soluțiilor de polimeri. Acest parametru de solubilitate poate fi calculat cunoscându-se constantele de atracție molară date de diferiți autori (Small, Hoy sau Van Krevelen) și structura substanței [106, 107], conform relației (1):

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad (1)$$

unde δ – este parametru de solubilitate, ρ – densitatea, F_i – constantele de atracție molară iar M este masa molară a merului.

Conform ecuației (1), s-au calculat valorile parametrului de solubilitate a esterilor de inulină utilizând constantele de atracție molară după Small [108] și Hoy [109] și conform constantelor de atracție atomică după Van Krevelen [110]. Masele molare ale merilor au fost calculate în funcție de raportul reactanților utilizați la sinteza esterilor. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul II.4.

Tabelul II.4. Valorile maselor molare ale merilor, constantele de atracție molară și ale parametrilor de solubilitate pentru esterii de inulină

Probă		$\sum F_i$ (cal/cm ³)/ ^{1/2} mol	M	ρ [g/cm ³]	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
E1	Small	3516	468	1,099	8,25
	Hoy	3775,2			8,86
	Van Krevelen	3514			8,25
E2	Small	4709	587	1,064	8,53
	Hoy	4930,6			8,93
	Van Krevelen	4606			8,34
E3	Small	5902	706	1,048	8,76
	Hoy	6086			9,03
	Van Krevelen	5694			8,45

Conform tabelului II.4 se observă că valorile parametrului de solubilitate sunt cuprinse între 8,25 și 9,03 și cresc de la E1 la E3, adică pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras [112]. Astfel, dacă se compară valorile din literatură a parametrului de solubilitate pentru solvenții reactivi [114] utilizați în continuare, la procesul de copolimerizare (tabelul II.5), se poate observa că aceștia dizolvă esterii de inulină, pe de-o parte datorită valorilor apropiate ale parametrului de solubilitate și pe de altă parte datorită similitudinii structurale.

Tabelul II.5. Valorile parametrului de solubilitate pentru monomerii utilizați [114]

δ (cal/cm ³) ^{1/2}	
AB	EHA
8,8	7,8

Valorile parametrului de solubilitate ale esterilor de inulină, au valori apropiate cu valorile pentru anumiți solvenți clasici, cum ar fi: tetraclorura de carbon (8,65), toluen (8,91), xilen (8,80) etc. [107] în care esterii de inulină de asemenea se dizolvă. Aceste substanțe pot fi utilizate cu succes ca și solvenți pentru esterii de inulină.

Pe baza determinării parametrului de solubilitate s-a observat că monomerii aleși vor fi solvenți buni, pentru dizolvarea esterilor de inulină.

Pentru determinarea cifrei de vâscozitate limită $[\eta]$, pe esterii de inulină s-a efectuat un studiu vâscozimetric. În acest scop, s-au preparat soluții de aproximativ 0,5 g ester la 100 ml solvent. Pentru calculul cifrei de vâscozitate limită s-a utilizat relația (2) [111].

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2} \quad (2)$$

unde: $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$ și $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$, η este vâscozitatea soluției iar η_0 este

vâscozitatea solventului, iar c este concentrația.

S-a lucrat cu un singur vâscozimetru, iar pentru calculul lui η_{rel} s-a utilizat raportul dintre timpul de scurgere a soluției prin capilară și timpul de scurgere a solventului pur.

În tabelul II.6 sunt prezentate rezultatele obținute pentru cifrele de vâscozitate limită ale soluțiilor de esterii de inulină preparate în acrilat de n -butil și 2-etil-hexil acrilat.

Tabelul II.6. Cifrele de vâscozitate limită pentru soluțiile de esterii de inulină (Ex, $x=1, 2$ sau 3) în acrilat de n -butil (AB) și în 2-etil hexil acrilat (EHA) [112]

Solvent	Probă	c [g/cm ³]	t [s]	t_0 [s]	η_{rel}	η_{sp}	$[\eta]$ [cm ³ /g]
AB	E1	0,005152	52,385	51,25	1,022196	0,22196	4,27
	E2	0,005004	52,410	51,25	1,0022684	0,22684	4,50
	E3	0,006144	52,707	51,25	1,028343	0,28489	4,57
EHA	E1	0,00492	98,34	97,37	1,00991	0,00991	2,00
	E2	0,005072	99,75	97,37	1,02439	0,02439	4,77
	E3	0,005048	101,30	97,37	1,040308	0,040308	7,88

Din datele experimentale, se observă că pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină crește valoarea cifrei de vâscozitate limită, în cazul ambilor solvenți studiați. În cazul soluțiilor cu AB se observă că valoarea cifrei de vâscozitate limită este aproximativ 4 [cm³/g], iar pentru soluțiile de esterii de inulină în EHA, valoarea cifrei de vâscozitate limită crește de la 2 pentru E1 la 4,77 [cm³/g] pentru E2 și respectiv la 7,88 [cm³/g] pentru E3.

II.6 ANALIZE TERMOGRAVIMETRICE

În vederea evaluării stabilității termice a esterilor de inulină, s-au efectuat analize termogravimetrice în atmosferă de azot, în condiții dinamice, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, domeniul de temperatură fiind de la 20 la 600°C. S-a lucrat cu aparatul TG 209 al firmei Netzsch.

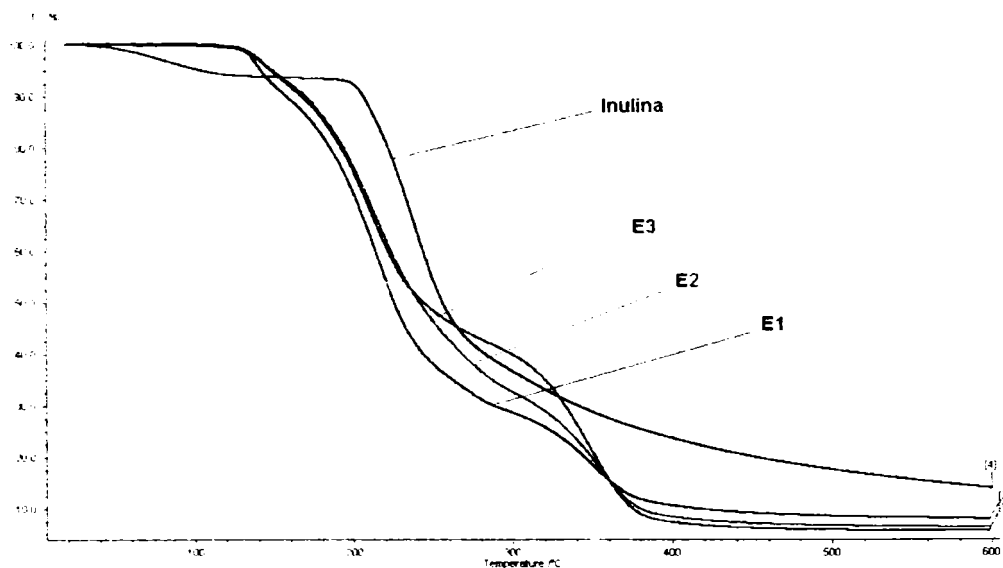


Figura II.7. Termogramele TG pentru inulină și esterii de inulină (E1, E2 și E3)

Figura II.7 prezintă termogramele TG pentru esterii Ex și pentru inulină. Se observă că degradarea esterilor are loc în două etape. Prima etapă de degradare a esterilor de inulină are loc între 180–250°C, pe când ce-a de-a doua etapă are loc între 320–380°C. Deoarece inulina se degradează între 209–285°C, se presupune, că în prima etapă de degradare are loc distrugerea lanțului inulinic, iar în ce-a de-a doua etapă se degradează lanțurile alchilice grefate pe inulină.

În tabelul II.7 sunt prezentate pierderile de masă înregistrate pentru esterii de inulină sintetizați. În intervalul 20 – 100°C pierderea de masă a esterilor de inulină este cuprinsă între 1,5 și 3%. În acest interval, pierderea de masă a inulinei este de peste 4% și se atribuie pierderii de apă, deoarece inulina este higroscopică. Se observă că, în intervalul 20 – 300°C pierderea de masă crește pe măsură ce gradul de acilare a esterului de inulină crește. Între 20–200°C pierderea de masă a esterilor este de aproximativ 20%, pe când inulina pierde aproximativ 7% din masă; în acest interval de temperatura esterii sunt mai puțin stabili decât inulina. În continuare între 20–300°C pierderea de masă atât pentru esterii cât și pentru inulină este de peste 70%. La 400°C pierderile de masă sunt de peste 90%, ceea ce înseamnă, că practic, la această temperatură esterii sunt total degradați [104,121].

Pentru toate celelalte intervale de temperatură studiate, pierderea de masă a inulinei este mult mai mică față de cea a esterilor, acest lucru se întâmplă deoarece inulină are o structură mai compactă, cu puternice legături intermoleculare, pe când esterii au o structură mult mai ramificată și în consecință stabilitate termică mai mică.

Tabelul II.7. Pierderile de masă a esterilor de inulină și a inulinei

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100°C	20-200°C	20-300°C	20-400°C
E1	1,50	19,35	70,50	92,88
E2	1,86	20,20	75,60	96,42
E3	2,81	20,58	80,30	98,60
Inulina	4,73	7,66	63,55	76,53

II.7 CONCLUZII LA CARACTERIZAREA ESTERILOR MICȘTI DE INULINĂ

Spectroscopia de ^{13}C RMN a fost utilizată pentru a verifica structura reală a esterilor cu cea propusă. Din spectrele de ^{13}C RMN s-a observat că ambele cloruri acide au reacționat cu inulina, obținându-se astfel, esterii micști de inulină, ceea ce confirmă structura propusă inițial a esterilor.

Masele molare determinate folosind analiza GPC cresc pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului cu restul de acid gras, însă sunt mai mici decât cele calculate teoretic, deoarece, datorită împiedicărilor sterice, reacția de acilare nu are loc în totalitate.

Eficiența acilării a fost urmărită folosind spectroscopia în infraroșu, prin scăderea intensității benzii specifice grupării OH, intensificarea benzilor specifice grupărilor CH, și în special prin apariția benzilor specifice grupării COO, respectiv cea specifică legăturii duble C=C. Valoarea numărului de undă la care apare banda pentru legătura dublă în spectrul esterilor de inulină este aproximativ aceeași ca și valoarea numărului de undă a legăturii C=C din spectrul MCl, de unde această grupare provine.

Din studiile de densitate se poate observa că valoarea acestora pentru esterii de inulină scade pe măsură ce gradul de acilare a esterului de inulină crește, deoarece scade gradul de împachetare a probelor.

Prin calcularea parametrului de solubilitate se poate evalua, teoretic, compatibilitatea dintre esterii de inulină și monomerii utilizați, valorile parametrilor de solubilitate ale esterilor și monomerilor fiind apropiate. Compatibilitatea structurală a esterilor cu cea a acrilatului de *n*-butil și 2-etil hexil acrilatului este destul de mare, ceea ce determină o bună solubilizare a esterilor de inulină în monomerii și solvenții studiați.

Calculul cifrei de vâscozitate limită, demonstrează că masa molară a esterilor crește de la E1 la E3. Conform ecuației (3), cifra de vâscozitate limită variază direct proporțional cu masa molară a probei [113].

$$[\eta] = K_{[\eta]} \bar{M}_v^a \quad (3)$$

Unde: $K_{[\eta]}$ și a sunt constante care depind de natura polimerului, a solventului și de temperatură iar \bar{M}_v este masa molară vâscozometrică.

Stabilitatea termică a esterilor de inulină a fost studiată deoarece procesele de polimerizare sunt procese puternic exoterme, ceea ce impune o anumită stabilitate termică a monomerilor implicați, respectiv în acest caz a esterilor de inulină sintetizați.

Din datele TG, se poate observa că până la 100°C pierderile de masă sunt neglijabile, sub 3%, însă până la 200°C esterii pierd aproximativ 20% din masă, iar până la 300°C pierderea de masă este de peste 70%. La 400°C pierderea de masă este de peste 90%, deci practic tot esterul este descompus. Inulina, fiind un compus higroscopic, are pierderea de masă până la 100°C de peste 4%, pierderea de masă, fiind, de fapt, apă. Pentru celelalte intervale de temperatură, inulina are o pierdere de masă mai mică decât a esterilor, datorită structurii mai compacte și a existenței forțelor intermoleculare puternice.

CAPITOLUL III CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU ACRILAT DE *n*-BUTIL

III.1 CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU ACRILAT DE *n*-BUTIL (EX_AB) FOLOSIND SPECTROSCOPIA IR

Spectrele au fost înregistrate folosind ca și accesoriu dispozitivul de reflexie atenuată (ATR).

Figura III.1 prezintă spectrele obținute pentru copolimeri, notați Ex_AB, unde $x = 1, 2$ sau 3 , în funcție de esterului de inulină utilizat (E1, E2 respectiv E3), și pentru homopolimer (poli[acrilatul de *n*-butil]) notat PAB [104]. Valorile numărului de undă pentru principalele grupări prezente în spectrele copolimerilor și a homopolimerului (PAB) sunt prezentate în tabelul III.1.

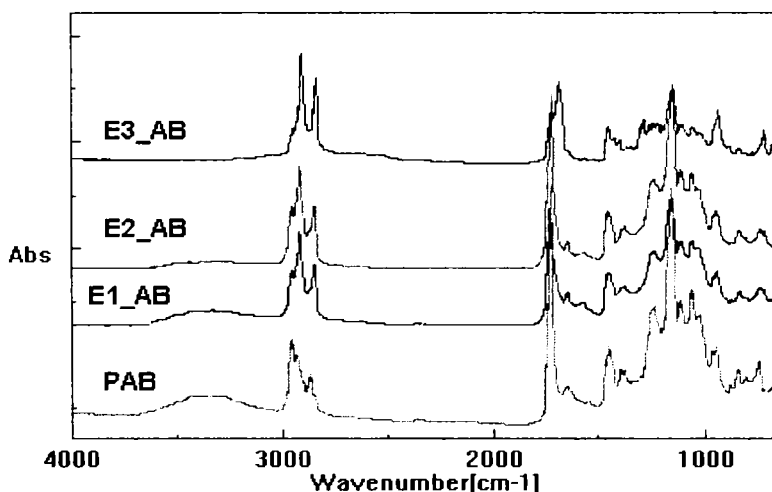


Figura III.1. Spectrele IR pentru copolimerii cu acrilat de *n*-butil (E1_AB, E2_AB și E3_AB) și pentru homopolimer (PAB)

Din figura III.1 se observă că în spectrul esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (E1_AB, E2_AB și E3_AB) și în spectrul PAB apare o bandă la aproximativ 2950 cm^{-1} , datorată vibrației de valență a grupărilor CH din acrilatul de *n*-butil. De asemenea, pentru esterii copolimerizați cu AB, valorile numărului de undă pentru grupările CH de la aproximativ 2920 și 2850 cm^{-1} , suferă foarte mici modificări după copolimerizare; diferențe mai mari ale valorilor numărului de undă se găsesc dacă se compară numerele de undă din spectrul esterilor de inulină cu cele din spectrul PAB. Numărul de undă pentru gruparea esterică din spectrele esterilor de inulină, suferă o mică deplasare după copolimerizarea cu AB, valoarea acestuia fiind mai apropiată de cea a PAB decât de cea a esterului de inulină

corespunzător. Se poate observa că banda specifică vibrației de valență a legării duble de la aproximativ 1680 cm^{-1} este absentă atât din spectrele esterilor copolimerizați cât și din spectrul homopolimerului (PAB), putându-se concluce că reacția de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de *n*-butil a avut loc. Banda de la 1650 cm^{-1} este prezentă pentru inulină, esterii de inulină, copolimerii cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) și homopolimer (PAB) și este specifică vibrației de legătură din afara planului a grupării CH din moleculele acestora. Din figura III.1 se observă, că intensitatea benzii de la aproximativ 2950 cm^{-1} , se diminuează pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras al esterului de inulină ce stă la baza copolimerului [104].

Tabelul III.1. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice ale inulinei, esterilor de inulină (E, E2 și E3), copolimerilor cu acrilat de *n*-butil (E1_AB, E2_AB și E3_AB) și pentru homopolimer (PAB)

Probă	νCH			νCOO	νC=C	νCH
PAB	2957	2932	2871	1730	-	1646
E1_AB	2957	2917	2849	1730	-	1652
E2_AB	2956	2916	2849	1730	-	1652
E3_AB	2953	2913	2847	1729	-	1652
E1	-	2919	2851	1743	1677	1652
E2	-	2919	2851	1744	1678	1652
E3	-	2919	2851	1744	1680	1652
Inulină	-	2933	2833	-	-	1645

III.2 CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU ACRILAT DE *N*-BUTIL (EX_AB) FOLOSIND ANALIZELE TERMICE

În vederea stabilirii comportării și stabilității termice a esterilor de inulină copolimerizați cu AB s-au efectuat analize DSC, TG și DMA. Calorimetria diferențială dinamică (DSC) a fost utilizată pentru realizarea unui studiu cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilatul de *n*-butil. De asemenea, analiza DSC furnizează informații legate de temperatura de vitrifiere a probelor copolimerizate. Analiza termogravimetrică (TG) furnizează informații legate de stabilitatea termică a copolimerilor studiați, permițând efectuarea unui studiu cinetic al procesului de degradare. Tehnica DMA permite evaluarea temperaturii de vitrifiere, a modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, precum și a valorii $\tan\delta$.

III.2.1 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) folosind analiza termică diferențială (DSC)

III.2.1.1 Noțiuni generale legate de cinetica de polimerizare

Ecuția generală, care stă la baza metodelor de evaluare, din date neizoterme, a parametrilor cinetici (energia de activare – E_a , factorul pre-exponențial – A , funcția cinetică – $f(\alpha)$), corespunzătoare unui proces eterogen este:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (4)$$

unde: da/dt – este viteza de reacție, A – factorul pre-exponențial din relația lui Arrhenius, $f(\alpha)$ – funcția cinetică, R – constanta generală a gazelor, Ea – energia de activare, T – temperatura.

Rezolvarea acestei ecuații se face folosind diferite metode consacrate și descrise în literatură [115-118]. Unele din aceste metode fac apel la conversia de la o anumită temperatură. Determinarea conversiei se face utilizând o curbă DSC tipică (figura III.2) și ecuația (5). Astfel, conversia reprezintă raportul dintre aria descrisă de curbă până la temperatura T și aria totală descrisă de curbă. Aria totală a curbei ($A_{tot}=A_{ABCA}$) este proporțională cu efectul termic al întregului proces, iar aria parțială ($a_T=a_{AMNA}$) este proporțională cu efectul termic al procesului până la temperatura T . Gradul de conversie la temperatura T este dat de relației (5):

$$\alpha = \frac{a_T}{A_{tot}} \quad (5)$$

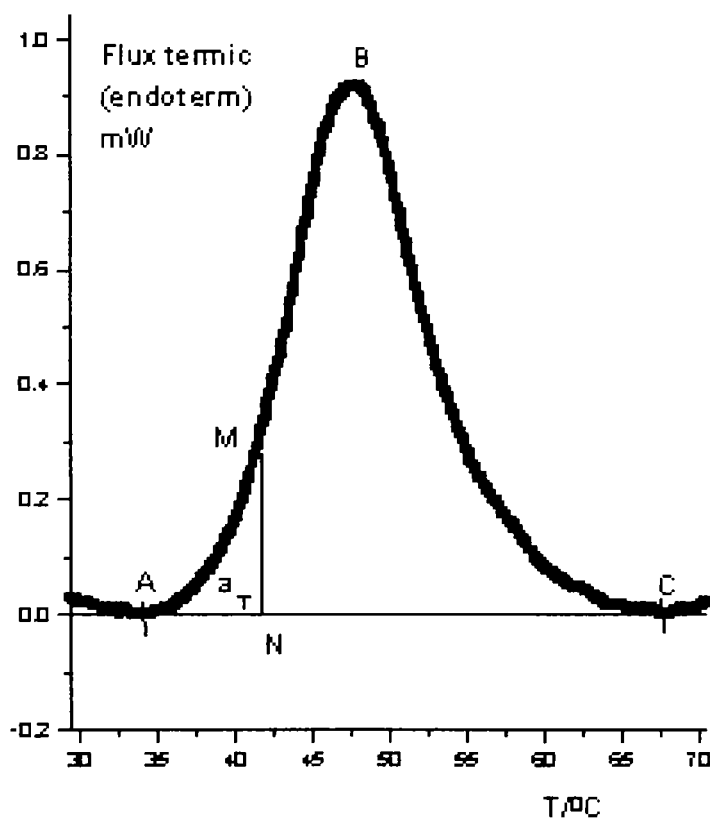


Figura III.2 Curbă DSC tipică

În vederea evaluării cineticii procesului de copolimerizare a esterilor de inulină cu AB în prezență de POB s-au folosit diferite metode: metodele izoconversionale (Kissinger, Ozawa, KAS) și metoda diferențială Chang.

Pentru aplicarea metodelor izoconversionale în scopul analizei cinetice a unei reacții eterogene sunt necesare termograme DSC înregistrate pentru un set de viteze de încălzire. Aceste metode permit evaluarea energiei de activare fără a cunoaște explicit expresia funcției de conversie $f(\alpha)$ (modelul cinetic).

Aplicarea metodei diferențiale descrise de Chang [118] permite evaluarea energiei de activare, a factorului pre-exponențial și a ordinului de reacție n utilizând o singură termogramă DSC.

În continuare sunt prezentate cele mai cunoscute și utilizate metode de realizare a unui studiu cinetic.

III.2.1.2 Metode de determinare a energiei de activare a procesului de polimerizare termică

a. Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger

Este una dintre cele mai vechi metode de determinare a energiei de activare prin intermediul analizei termice și se bazează pe relația dintre temperatura la pic și viteza de încălzire (ecuația 6) [115].

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln[AF(\alpha)] - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

unde: β – este viteza de încălzire (K/min), T – temperatura la pic, A – factorul pre-exponențial din relația lui Arrhenius, $F(\alpha)$ – funcția cinetică, R – constanta generală a gazelor, E_a – energia de activare.

Determinarea energiei de activare se face din panta dreptei obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$.

b. Determinarea energiei de activare folosind metoda Ozawa

La fel ca și metoda Kissinger și metoda Ozawa este una dintre metodele cele mai întrebunțate în caracterizarea din punct de vedere al energiei de activare a diferitelor tipuri de procese [116]. Ea are la bază următoarea ecuație:

$$\ln \beta = C - 1.052 \frac{E_a}{RT_{\%}} \quad (7)$$

unde: β – viteza de încălzire (K/min); E_a – energia de activare (J/mol); R – constanta generală a gazelor (8,314 J / K mol); $T_{\%}$ – temperatura la o anumită conversie.

Reprezentarea grafică a $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$ la conversie constantă, are ca rezultat obținerea unui set de drepte cu pantele negative, iar din valoarea acestora se determină valoarea energiei de activare a procesului.

c. Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger Akahira Sunose (KAS)

Această metodă seamănă cu cea propusă de Kissinger cu deosebirea că valorile temperaturii nu se iau de la maximum picului ci valorile de la o conversie stabilită, urmând să se reprezinte grafic ecuația: [117]:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\%}^2} = C - \frac{E_a}{RT_{\%}} \quad (8)$$

Din panta dreptei obținute prin reprezentarea grafică a ecuației (8) se determină energia de activare pentru aceeași conversie.

d. *Determinarea energiei de activare și a modelului cinetic folosind metoda Chang*

Metoda diferențială ce rezultă direct din ecuația vitezei de reacție este atribuită în unele lucrări lui Chang [118]. Prin logaritmare a ecuației vitezei de reacție, ecuația (4), rezultă:

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (9)$$

Se trasează curba $\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pentru diferite funcții de conversie. Se

consideră că funcția de conversie corespunzătoare procesului investigat este cea pentru care această curbă este o dreaptă ce are valoarea absolută a coeficientului de corelație al regresiei liniare cea mai apropiată de 1.

III.2.1.3 Studiul cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii micști de inulină (Ex) și acrilatul de *n*-butil (AB)

În vederea realizării studiului cinetic, pentru procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și acrilat de *n*-butil (AB), au fost înregistrate termograme DSC la 5, 7, 10, 12 și 15 K/min de la 20 la 150°C în mediu de azot. Aparatul utilizat este DSC 204 al firmei Netzsch, iar programul utilizat pentru interpretarea termogramelor DSC se numește *Proteus – Thermal Analysis* și este furnizat de firma Netzsch.

a. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și acrilat de *n*-butil (AB) utilizând metoda Kissinger*

Termogramele DSC obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului de inulină E3 și acrilat de *n*-butil (AB) la cele 5 viteze de încălzire, ca exemplu, sunt prezentate în figura III.3. Curbe de același tip se obțin și în cazul copolimerizării esterilor E1 și E2.

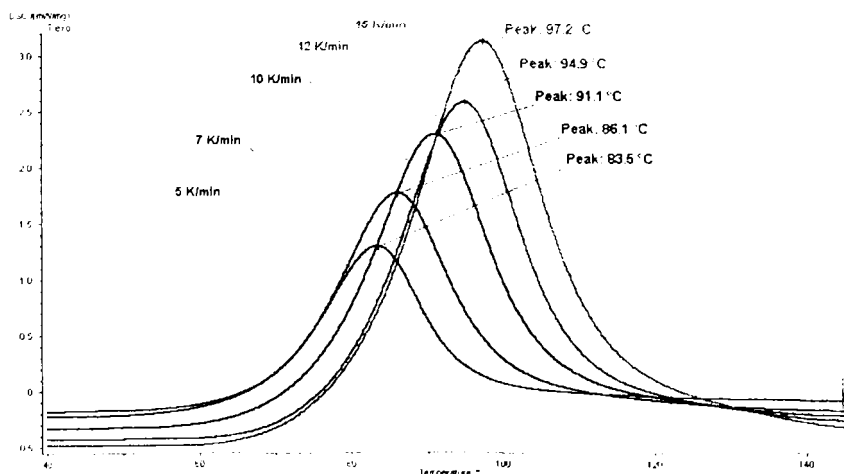


Figura III.3. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru procesul de copolimerizare a E3 cu AB

Pentru a determina energia de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de *n*-butil (AB) prin metoda Kissinger, s-a reprezentat grafic ecuația (6) [120]. Graficul obținut pentru procesul de copolimerizare a celor trei esteri este prezentat în figura III.4. Din pantele acestor drepte se determină energia de activare, iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.2.

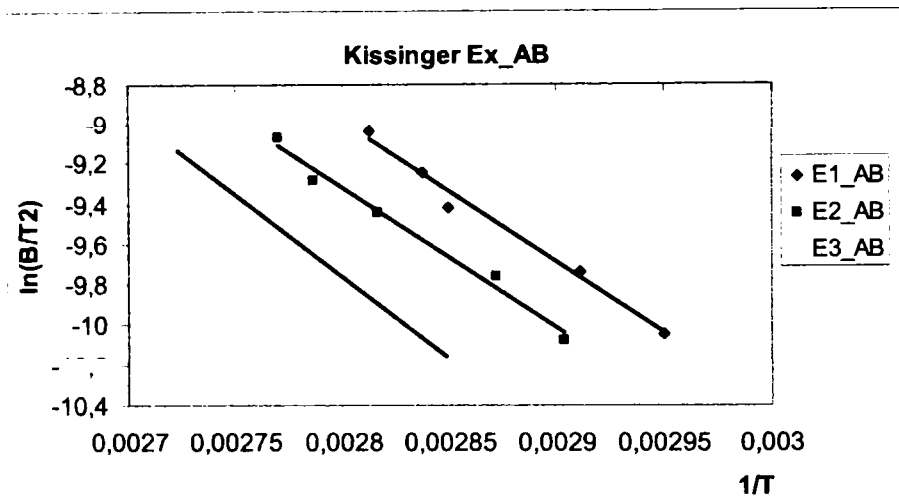


Figura III.4. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a esterilor de inulină (E1, E2 și E3) cu acrilat de *n*-butil (AB)

Tabelul III.2. Valorile energiilor de activare obținute prin metoda Kissinger pentru procesele de copolimerizare a esterilor de inulină și acrilat de *n*-butil

Probă	Ea [kJ/mol]
E1_AB	56,04
E2_AB	61,35
E3_AB	78,65

Din tabelul III.2 se observă că energiile de activare prezintă o ușoară tendință de creștere odată cu creșterea masei molare a esterului, respectiv cu creșterea gradului de acilare a acestuia.

b. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și acrilat de n-butil (AB) utilizând metoda Ozawa

Energiile de activare a proceselor de copolimerizare au fost determinate utilizând și metoda Ozawa. Astfel, prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$, unde β este viteza de încălzire, iar $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie, se obțin un set de drepte cu pante negative și din valoarea acestora se determină energia de activare a procesului de copolimerizare.

În figura III.5 sunt prezentate dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a esterului E1 și acrilat de *n*-butil (AB) la conversii de la 0,1 la 0,8. La fel s-a făcut și pentru copolimerizarea celorlalți esteri (E2 și E3). Din pantele dreptelor se calculează energia de activare iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.3 [120].

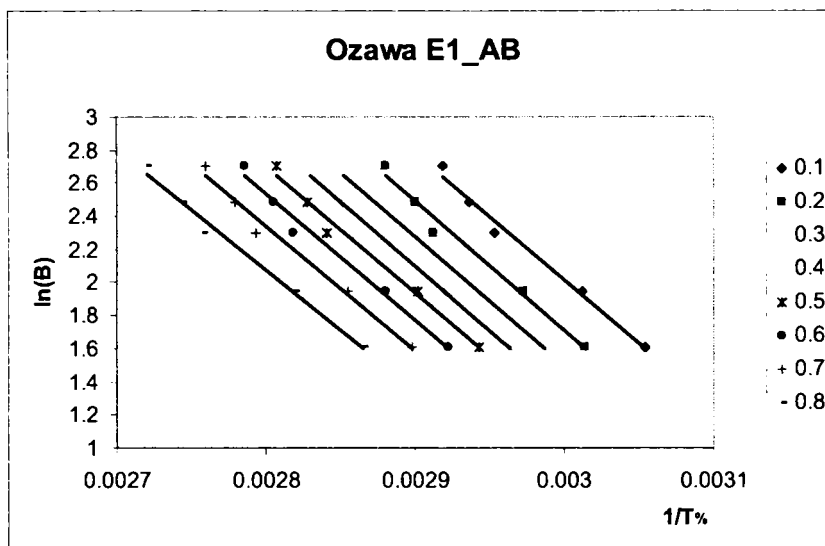


Figura III.5. Dreptele Ozawa obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului E1 cu acrilat de *n*-butil (AB)

Din tabelul III.3 se observă că energiile de activare pentru procesele studiate au valori apropiate cu cele determinate prin metoda Kissinger și au aceeași tendință de creștere pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului cu restul de acid gras, de la 56,2 kJ/mol pentru copolimerizarea E1 cu AB la 65,6 kJ/mol pentru copolimerizarea E2 cu AB și respectiv la 84,7 kJ/mol pentru copolimerizarea E3 cu AB [120].

Tabelul III.3. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a Ex cu AB determinate folosind metoda Ozawa.

Conv.	Ea [kJ/mol]		
	E1_AB	E2_AB	E3_AB
0.1	57.3	69.6	95.5
0.2	57.1	68.0	91.3
0.3	57.0	67.0	88.2
0.4	56.8	66.1	86.6
0.5	56.2	65.0	84.7
0.6	56.0	64.0	81.0
0.7	55.0	62.8	77.7
0.8	54.2	62.6	72.6
Ea medie [kJ/mol]	56.2	65.6	84.7

c. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și acrilat de n-butil (AB) utilizând metoda KAS*

Metoda KAS a fost, de asemenea, folosită pentru a evalua energia de activare pentru procesul de copolimerizare a esterilor de inulină și AB [120].

Diagrama KAS obținută prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$ pentru conversii cuprinse între 0,1 și 0,8, pentru procesul de copolimerizare a esterului E1 și acrilat de *n*-butil este prezentată în figura III.6. În mod analog s-a procedat și pentru esterii E2 și E3.

Energiile de activare obținute pentru procesele de copolimerizare ale esterilor de inulină și AB sunt prezentate în tabelul III.4.

Din tabel se observă că valorile energiilor de activare determinate cu ajutorul metodei KAS au valori similare celor determinate prin metodele Kissinger și Ozawa. Se observă că energiile de activare cresc cu creșterea maselor molare ale esterilor, respectiv cu gradul de acilare cu restul de acid gras a acestora.

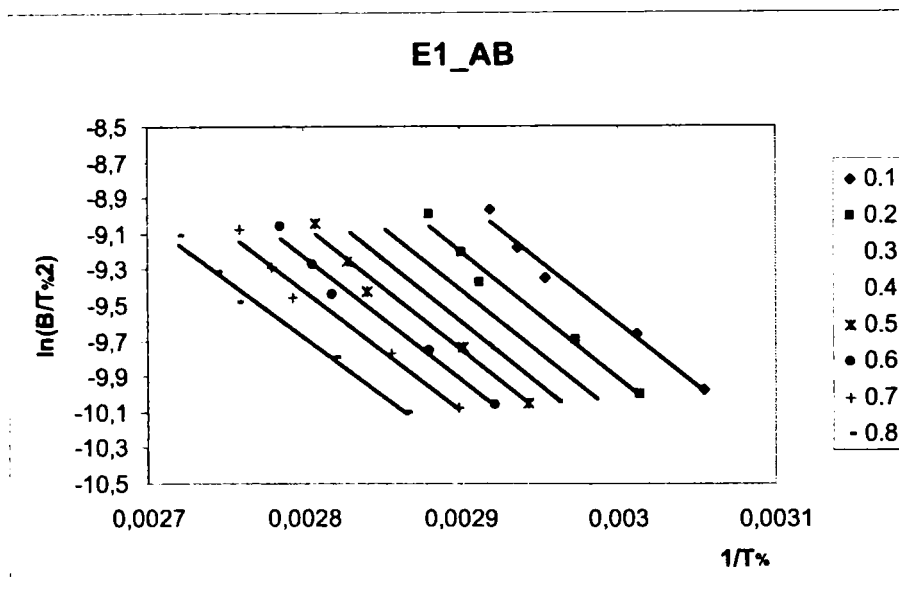


Figura III.6. Diagrama KAS obținută pentru procesul de copolimerizare a esterului E1 și acrilat de *n*-butil (AB)

Tabelul III.4 Energiile de activare determinate prin metoda KAS pentru esterii de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (AB)

Conv.	Ea [kJ/mol]		
	E1_AB	E2_AB	E3_AB
0.1	59.0	67.6	94.7
0.2	58.7	65.9	90.2
0.3	58.7	64.7	86.9
0.4	58.1	63.7	85.2
0.5	58.1	62.5	83.1
0.6	57.4	61.3	70.3
0.7	55.2	60.1	79.2
0.8	52.8	59.8	75.6
Ea medie [kJ/mol]	57.2	63.2	83.1

- d. *Determinarea tripletei cinetice (Ea, A și f(α)) pentru procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și acrilat de n-butil (AB) utilizând metoda Chang*

Utilizând relația lui Chang, ecuația (9), s-a observat că pentru funcția cinetică descrisă de ecuația (10), graficul este liniar, iar coeficientul de corelație a regresiei liniare, este de aproximativ 0,99.

$$f(\alpha) = n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Înlocuind relația (10) în relația (9) se obține ecuația (11) din coeficienții căreia se determină energia de activare, factorul pre-exponențial și ordinul de reacție.

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)} = \ln(A+n) - \frac{Ea}{RT} + (1-\frac{1}{n}) \ln[- \ln(1-\alpha)] \quad (11)$$

Această ecuație se poate rezolva prin regresie liniară multiplă utilizând programul *TableCurve3D* versiunea 4.0. S-a observat că pentru funcția cinetică descrisă în ecuația (10) graficul obținut este liniar. Astfel, mecanismul cel mai probabil, după care are loc procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de n-butil, se numește nucleație și creștere a germeilor sau ecuația Avrami-Erofeev (ecuația 10) [125]. Aplicare acestei ecuații este relevantă doar pentru conversii mici, deoarece la conversii mari intervin alți factori care pot modifica cinetica, cum ar fi creșterea vâscozității sistemului, transferul slab de căldură etc.

Valorile tripletei cinetice: $\ln A$, Ea și n obținute sunt prezentate în tabelul III.5 [120].

Tabelul III.5. Valorile lui $\ln A$, Ea și n pentru copolimerizarea esterilor de inulină cu acrilat de n-butil

Probă	β [K/min]	$\ln A$ [1/mol s]	Ea [kJ/mol]	n
E1_AB	5	22.39	61.18	1.97
	7	23.47	64.09	1.81
	10	26.30	72.72	1.94
	12	27.58	75.97	1.52
	15	28.05	77.45	1.41
	Media	25.56	70.28	1.73
E2_AB	5	27.92	76.35	1.83
	7	29.48	81.42	1.67
	10	30.75	85.70	1.60
	12	31.21	88.00	1.48
	15	32.63	91.45	1.36
	Media	30.40	84.58	1.59
E3_AB	5	27.63	78.78	1.74
	7	30.19	85.95	1.60
	10	30.47	87.22	1.50
	12	33.19	95.00	1.39
	15	34.34	99.07	1.33
Media	31.16	89.21	1.51	

Din datele prezentate în tabel III.5 se observă că valorile energiilor de activare au valori ușor mai ridicate decât cele determinate cu celelalte metode, valorile cresc pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras. Ordinul de reacție n crește de la 1,5 la 1,7 pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului. De asemenea și $\ln A$ crește odată cu creșterea gradului de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras.

III.2.1.4 Determinarea temperaturii de vitrifiere a esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil (Ex_AB)

În vederea determinării temperaturilor de vitrifiere ale copolimerilor obținuți dintre esterii de inulină și acrilat de n -butil, analizele DSC s-au realizat în domeniul de temperatură $-100 \div +50$ °C cu o viteză de încălzire de 5 K/min și în prezență de azot (figura III.7). Pentru interpretarea termogramelor s-a utilizat programul *Proteus – Thermal Analysis* al firmei Netzsch. Din această figură se observă că tranziția vitroasă are loc în domeniul de temperatură de $-60 \div -45$ °C.

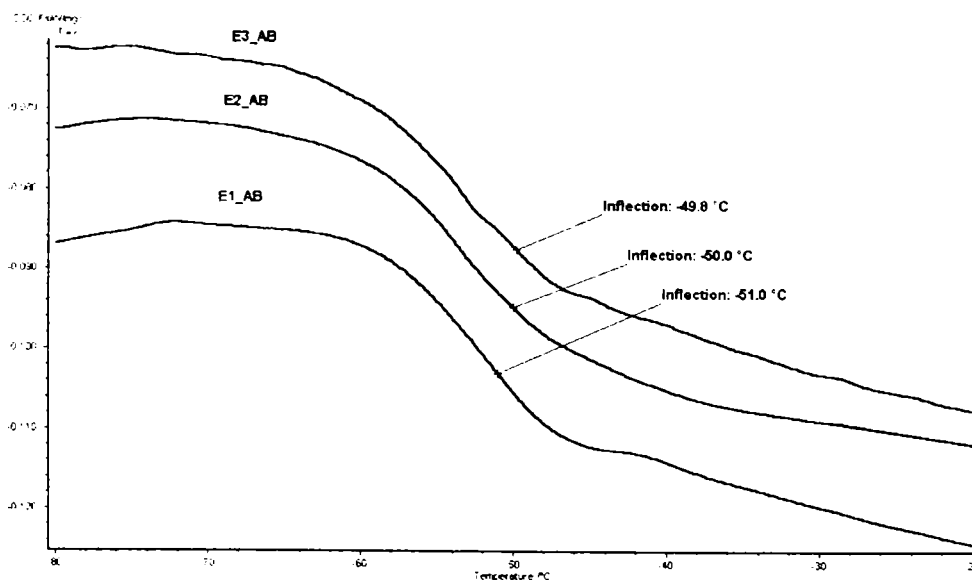


Figura III.7. Termogramele DSC pentru copolimerii E1_AB, E2_AB, E3_AB

Se consideră temperatura de vitrifiere ca fiind valoarea temperaturii corespunzătoare punctului de inflexiune din diagrama DSC. În tabelul III.6 sunt prezentate valorile temperaturilor de vitrifiere obținute din determinări DSC pentru esterii de inulină copolimerizați cu acrilat de n -butil (Ex_AB) [121].

Tabelul III.6. Valorile temperaturilor de vitrifiere ale esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil

Probă	Tv (°C)
E1_AB	- 51,0
E2_AB	- 50,0
E3_AB	- 49,8
PAB	- 54,0

Se poate observa că temperaturile de vitrifiere ale copolimerilor obținuți cu acrilat de *n*-butil se situează în jurul valorii de -50°C , și prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește masa molară a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

Se poate observa, de asemenea, că esterii de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil au valori ale temperaturii de vitrifiere ușor mai ridicate decât temperatura de vitrifiere a PAB [114].

III.2.2 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) folosind analiza mecanică dinamică (DMA)

Pentru studiul dependenței diferitelor caracteristici fizico - mecanice ale esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil au fost realizate studii DMA pentru un interval larg de temperatură (-100°C la 70°C) și pentru diferite frecvențe de solicitare. S-a lucrat cu aparatul *DMA 242 C* al firmei *Netzsch*. Pentru aceste analize s-au folosit epruvetele de formă cilindrică, cu un diametru mediu de 6,5 mm. Interpretarea termogramei s-a realizat folosind programul *Proteus Analysis* al firmei *Netzsch*.

Tehnica DMA este utilizată pentru caracterizarea materialelor din punct de vedere al comportării vâscoelastice. Probei i se aplică o forță oscilatoare urmând a se măsura deformarea rezultată. Din aceste date, se determină rigiditatea și modulul probei. Prin măsurarea timpului de defazaj a deformării, în comparație cu forța aplicată, se determină capacitatea de amortizare a materialului. Materialele vâscoelastice, cum sunt polimerii, se găsesc în două stări distincte. Ei pot să existe în starea sticloasă ce prezintă valori ridicate ale modulului la temperaturi joase și în starea cauciucosă (înalt elastică) caracterizată prin valori mici ale modulului la temperaturi înalte.

În timpul analizei DMA, prin modificarea temperaturii se poate observa trecerea din starea sticloasă în starea cauciucosă a materialului și tranziția vitroasă sau relaxarea α . Temperatura de vitrifiere, determinată de obicei prin tehnica DSC, se poate determina și cu ajutorul tehnicii DMA. Tehnicile DMA care oferă date mai relevante și poate fi de asemenea, utilizată la investigarea dependenței de frecvența de oscilare (și așadar a timpului) a tranziției. Tehnica DMA poate oferi date despre tranziția β , date pe care tehnica DSC nu le poate oferi.

Folosind analiza mecanică dinamică, esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil s-au evaluat modulul de înmagazinare, cel de pierdere și temperatura de vitrifiere sau maximul $\tan\delta$.

Variația modulului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru proba E1_AB este prezentată în figura III.8 [121-124]. Variații similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri (E2_AB și E3_AB)

Pentru esterii copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, cu ajutorul programului *Proteus Analysis* s-au obținut valorile pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și $\tan\delta$, care sunt prezentate în tabelul III.7.

Se poate observa că pentru toți esterii copolimerizați cu AB, modulul de înmagazinare și cel de pierdere cresc pe măsură ce crește frecvența de solicitare. Modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad pe măsură ce crește gradul de plastifiere internă a esterului ce stă la baza copolimerului (crește gradul de acilare cu restul de acid gras).

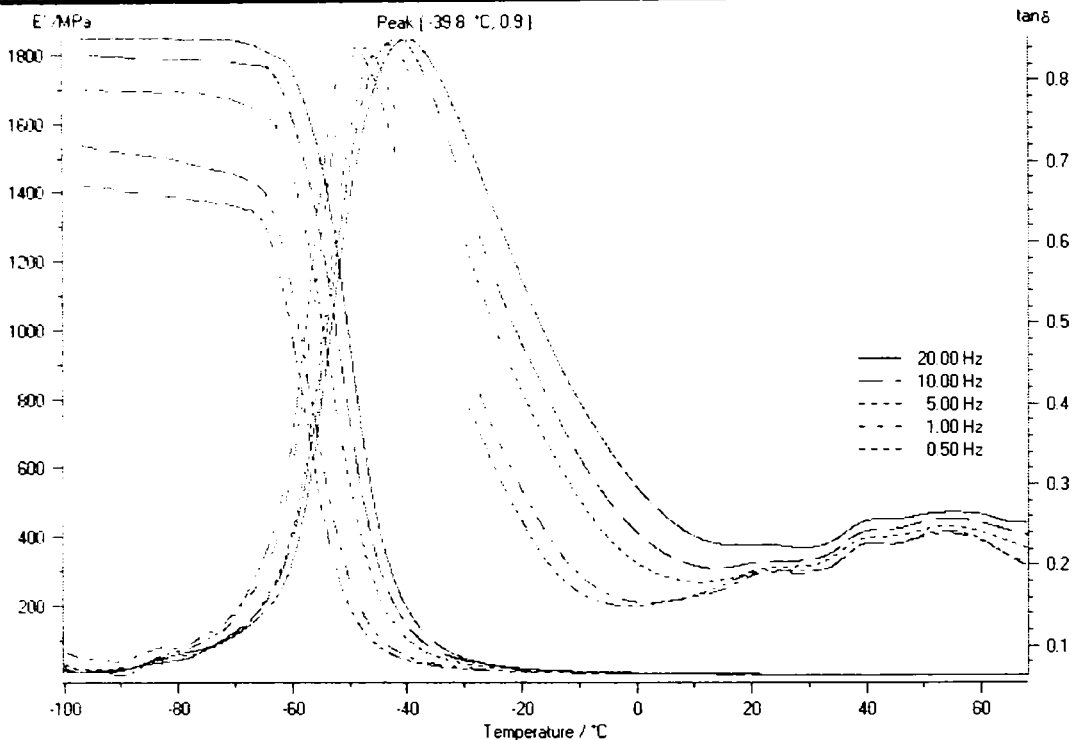


Figura III.8. Variația modulului de înmagazinare E' și a tan δ pentru copolimerul E1_AB

Temperatura de vitrifiere se consideră ca fiind temperatura la care tan δ are valoarea maximă. Astfel, temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului.

Tabelul III.7. Valorile pentru modulului de înmagazinare, cel de pierdere și tan δ pentru copolimerii Ex_AB

Probă	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	Tv/max tan δ
E1_AB	0,5	1352	367	-49,2
	1	1426	390	-47,5
	5	1636	495	-43,4
	10	1766	583	-41,6
	20	1845	671	-39,8
E2_AB	0,5	1221	355	-48,2
	1	1282	362	-46,2
	5	1493	398	-41,5
	10	1612	421	-39,3
	20	1706	437	-37,1
E3_AB	0,5	656	195	-45,6
	1	682	209	-43,9
	5	769	255	-39,8
	10	834	283	-38,0
	20	896	306	-35,2

Energiile de activare ale tranzițiilor vitroase suferite de copolimerii cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) pot fi calculate utilizând programul *Proteus Analysis*, prin reprezentarea grafică a logaritmului din frecvența de solicitare în funcție de $1/\text{temperatura}$, și sunt prezentate în tabelul III.8 [121].

Tabelul III.8. Energiile de activare a tranziției vitroase ale copolimerilor Ex_AB

Probă	E1_AB	E2_AB	E3_AB
Ea [kJ/mol]	172,25	161,46	152,05

Din tabel III.8 se observă că valorile energiilor de activare ale proceselor de vitrifiere scad pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

III.2.3 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) folosind analiza termogravimetrică (TG)

Pentru esterii copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) s-au realizat analize termogravimetrice, în mediu inert (N_2) utilizând un program de încălzire dinamic (de la 20 la 500°C), la diferite viteze de încălzire de 5, 7, 10, 12 și 15 K/min.

III.2.3.1 Determinarea stabilității termice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

În figura III.9 sunt prezentate, ca exemplu, termogramele TG pentru copolimerii Ex_AB și pentru homopolimer (PAB), folosind o viteză de încălzire de 5 K/min.

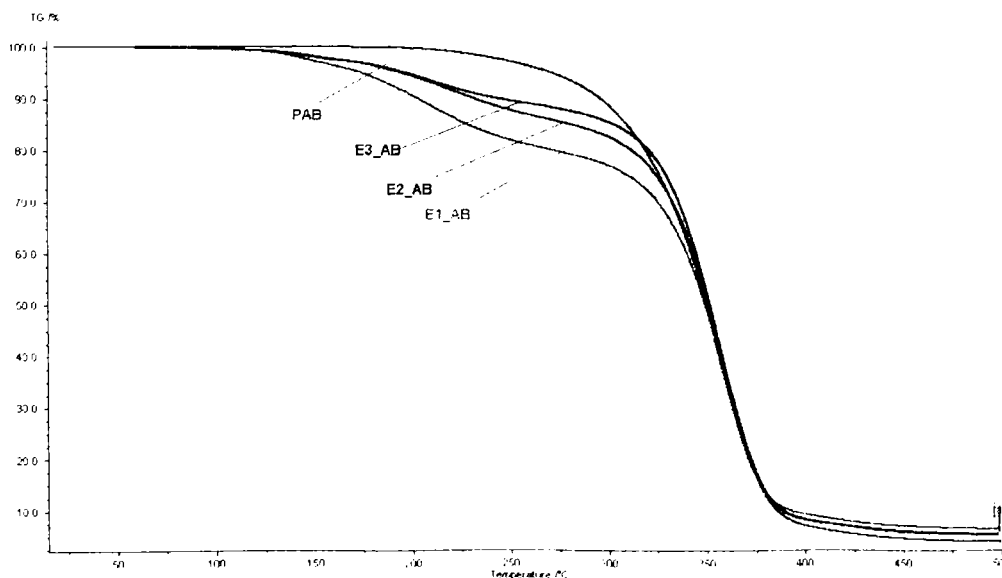


Figura III.9 Termogramele pentru E1_AB, E2_AB, E3_AB și pentru PAB

Se observă că degradarea copolimerilor (Ex_AB) are loc în două etape, pe când degradarea homopolimerului (PAB) are loc într-o singură etapă. Prima etapă de degradare a copolimerilor cu AB are loc între 160–270°C, iar cea de-a doua etapă are loc între 280–410°C. Homopolimerul, PAB se descompune în intervalul de temperatură 260–405°C. Se presupune că în prima etapă de degradare a copolimerilor (Ex_AB) are loc distrugerea lanțului inulinic, deoarece și degradarea inulinei are loc în acest domeniu (185-305°C), în a doua etapă are loc degradarea atât a punțile de acrilat de *n*-butil care leagă lanțurile rigide ale esterilor de inulină cât și a restului alchilic lung, grefat pe lanțul esterului (deoarece în cazul degradării esterilor a doua etapă de degradare are loc tot în acest domeniu, iar degradarea PAB are loc, de asemenea, în acest interval de temperatură) [121].

În continuare, în tabelul III.9 sunt prezentate pierderile de masă înregistrate pentru esterii de inulină, pentru copolimerii Ex_AB și pentru homopolimer PAB.

Tabelul III.9. Pierderile de masă suferite de homopolimer (PAB), esteri și copolimeri

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
PAB	0,10	0,30	11,60	93,04
E1	1,50	19,35	70,50	92,88
E1_AB	0,32	9,43	23,14	90,83
E2	1,86	20,20	75,60	96,42
E2_AB	0,29	7,66	17,58	91,85
E3	2,81	20,58	80,30	98,60
E3_AB	0,25	5,43	14,76	91,91

Se observă că până la 100°C, pierderea de masă are valori neglijabilă; 0,1% pentru homopolimer (PAB), aproximativ 0,3% pentru copolimerii Ex_AB și între 1,5 și 3% pentru esterii simpli (Ex). Pierderea de masă pentru copolimerii Ex_AB, în intervalul 20 – 300°C crește pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras. În intervalul 20-200°C, homopolimerul (PAB) are pierderea de masă mult mai mică decât cea a copolimerilor (0,3% pentru PAB și între 5-9% pentru copolimeri). Diferențele între pierderile de masă ale homopolimerului (PAB) și cele ale copolimerilor (Ex_AB) nu sunt așa de mari până la 300°C (11% pentru PAB și între 14-23% pentru esterii copolimerizați). La 400°C practic atât PAB cât și Ex_AB sunt total degradați, ei având o pierdere de masă de peste 90%. Pentru toate intervalele de temperatură studiate, esterii copolimerizați au pierderi de masă mai mari decât PAB, acest lucru datorându-se structurii ramificate a esterului care stă la baza copolimerului, determinând o scădere a stabilității termice.

Dacă se compară pierderile de masă dintre esterii de inulină simpli și esterii copolimerizați cu AB se observă că pierderea de masă în cazul esterilor este până la 200°C în jur de 20% iar până la 300°C de aproximativ 70%, valori care sunt mult mai mari decât în cazul copolimerilor Ex_AB (între 5-9% la 200°C și între 14-23% la 300°C). De asemenea, din tabelul III.9 se poate observa că stabilitatea termică cea mai bună o prezintă copolimerul E3_AB deoarece are pierderea de masă, în intervalele de temperatură amintite, este cea mai mică. Se observă că stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu AB scade pe măsură ce crește masa molară a esterului ce stă la baza copolimerului. Astfel copolimerul E3_AB are stabilitatea termică cea mai bună pe când E1_AB are o stabilitate termică cea mai slabă, iar E2_AB are o stabilitate termică intermediară celorlalți doi esteri copolimerizați.

Din datele experimentale se observă că esterii de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil au o stabilitate termică superioară decât față de esterii simplii, însă inferioară față de cea a PAB [121].

III.2.3.2 Studiul cinetic al procesului de degradare a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

Studiul cinetic al proceselor de degradare a esterilor copolimerizați cu AB constă în evaluare energiei de activare utilizând diferite metode izoconversionale (Kissinger, Ozawa, KAS) și de asemenea, evaluarea modelului cinetic care descrie cel mai bine procesul de degradare (folosind metoda diferențială Chang).

a. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) folosind metoda Kissinger

Determinarea energiei de activare se face din panta dreptei obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_i^2) = f(1/T_i)$, unde T_i este temperatura la inflexiune pe diagrama TG, iar β este viteza de încălzire.

În figura III.10 sunt prezentate, ca și exemplu, dreptele obținute aplicând metoda Kissinger pentru cea de-a doua etapă de degradare a esterilor copolimerizați.

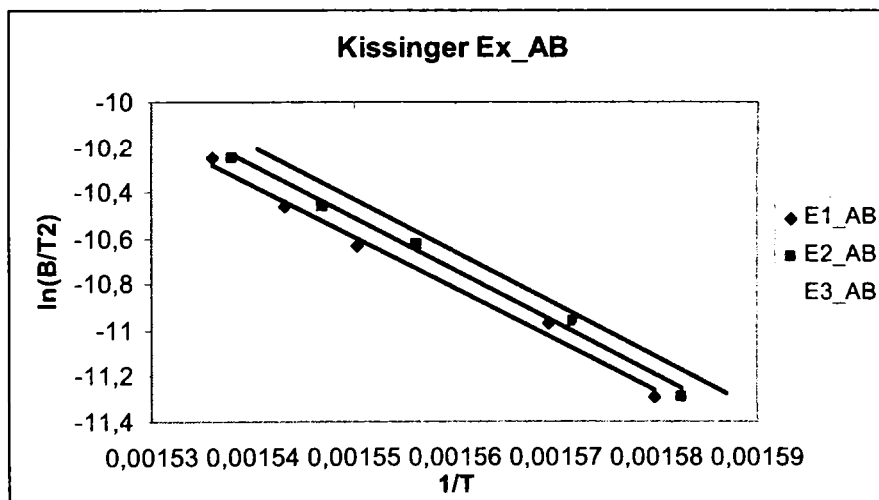


Figura III.10. Dreptele Kissinger pentru a doua etapă de degradare a copolimerilor Ex_AB

În tabelul III.10 sunt prezentate temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare pentru cele două etape de degradare ale esterilor copolimerizați cu AB [120]. Din acest tabel se observă că energia de activare are valori apropiate pentru esterii copolimerizați și în cazul ambelor etape de degradare are o ușoară tendință de creștere odată cu creșterea masei molare, sau odată cu creșterea gradului de acilare a esterului cu restul de acid gras.

Se observă, că energia de activare cea mai mică, pentru prima etapă de degradare, o prezintă copolimerul E1_AB urmat de E2_AB și E3_AB iar pentru etapa a doua de degradare o prezintă copolimerul E1_AB urmat de E2_AB și E3_AB, ceea

ce înseamnă că pentru ambele etape de degradare copolimerul E1_AB se degradează cel mai ușor, urmat de copolimerul E2_AB și respectiv copolimerul E3_AB, care se degradează cel mai greu, având energia de activare a ambelor procese de degradare cea mai mare.

Tabelul III.10. Valorile temperaturilor de inflexiune și a energiilor de activare ale proceselor de degradare pentru esterii copolimerizați cu AB

β [K/min]	ETAPA I			ETAPA a II - a		
	Temperatura la inflexiune (°C)			Temperatura la inflexiune (°C)		
	E1_AB	E2_AB	E3_AB	E1_AB	E2_AB	E3_AB
5	209,8	223,1	211,1	360,0	358,9	357,1
7	223,2	229,1	219,9	364,2	363,2	362,9
10	230,4	244,8	222,8	371,5	369,6	368,0
12	237,1	247,6	236,3	373,5	373,4	371,3
15	238,4	248,2	240,8	378,0	377,2	376,1
Ea [kJ/mol]	58,95	60,5	63,4	187,12	189,34	190,42

b. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil (Ex_AB) folosind metoda Ozawa

Reprezentarea grafică a $\ln(\beta)=f(1/T_{\%})$, din ecuația (7), la un grad de degradare constant, are ca rezultat obținerea de drepte care au pantele negative. Din valorile acestora se determină energiile de activare la gradele de degradare respective. În figura III.11 sunt prezentate, ca exemplu, dreptele Ozawa la diferite grade de degradare (de la 0,1 până la 0,9) pentru procesul de degradare a copolimerului E1_AB la a doua etapă de descompunere [120]. Drepte similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri (E2_AB și E3_AB).

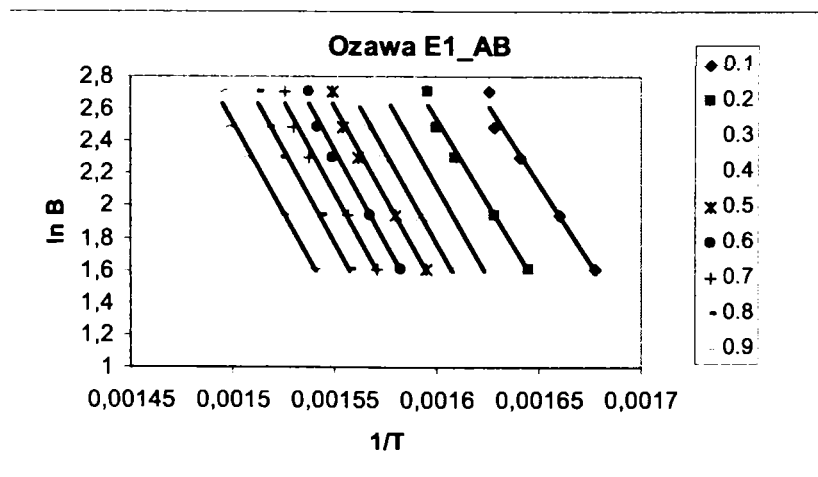


Figura III.11 Diagrama Ozawa pentru etapa a II-a de descompunere a copolimerului E1_AB

Tabelul III.11 prezintă valorile energiilor de activare obținute prin metoda Ozawa pentru cele două etape de degradare.

Tabelul III.11. Valorile energiilor de activare prin metoda Ozawa pentru Ex_AB

Grad de degradare	ETAPA I			ETAPA A II - A		
	E1_AB	E2_AB	E3_AB	E1_AB	E2_AB	E3_AB
0.1	106.89	119.16	148.25	155.49	156.43	179.89
0.2	103.65	111.79	128.96	166.73	168.74	180.19
0.3	98.99	100.90	112.93	162.66	176.29	184.59
0.4	95.77	99.06	107.36	178.90	176.34	186.26
0.5	93.40	96.74	98.42	179.55	183.16	185.00
0.6	92.69	94.46	95.04	182.38	180.29	182.91
0.7	92.47	92.90	94.14	179.00	181.39	181.77
0.8	95.78	95.01	91.24	182.07	180.85	184.18
0.9	103.53	94.89	94.10	177.74	180.07	182.84
Ea medie [kJ/mol]	98.13	100.55	107.83	173.83	175.95	183.07

Din tabel se observă că valorile energiilor de activare au valori cuprinse între 98,13 și 107,83 kJ/mol pentru prima etapă de degradare și între 173,83 și 183,07 kJ/mol pentru cea de a doua etapă de degradare. Aceste valori cresc, pentru ambele etape de degradare, odată cu creșterea masei molare, respectiv cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

c. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil (Ex_AB) folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)*

Reprezentarea grafică, ca exemplu, a ecuației (8), utilizând datele experimentale pentru a doua etapă de degradare pentru E1_AB are ca rezultat obținerea de drepte cu pante negative (figura III.12) [120]. Drepte similare s-au obținut și pentru ceilalți copolimeri (E2_AB și E3_AB), pentru ambele etape de degradare.

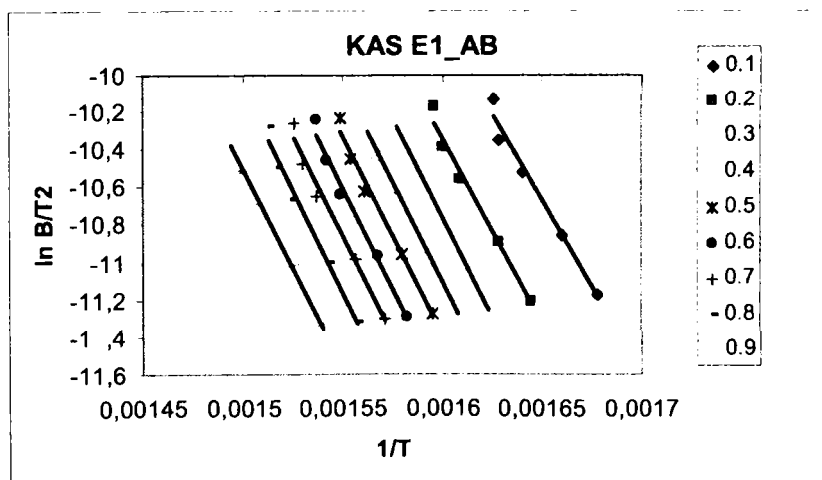


Figura III.12. Diagrama KAS pentru E1_AB, pentru cea de a doua etapă de degradare

În tabelul III.12 sunt prezentate valorile energiilor de activare a proceselor de degradare obținute pentru toți compușii Ex_AB, utilizând metoda KAS.

Și în acest caz se observă că valorile energiilor de activare cresc pe măsură ce crește masa molară a copolimerului, de la 85,01 la 94,26 kJ/mol în cazul primei etape de degradare și de la 173,97 la 182,03 kJ/mol pentru cea de a doua etapă de degradare.

Rezultatele obținute cu ajutorul celor trei metode izoconversionale sunt în bună concordanță, diferențele mici provin, în principal, din modalitățile diferite de abordare.

Tabelul III.12. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru degradarea Ex_AB

Grad de degradare	ETAPA I			ETAPA A II - A		
	E1_AB	E2_AB	E3_AB	E1_AB	E2_AB	E3_AB
0.1	93.98	105.59	133.27	153.50	154.50	179.17
0.2	90.71	98.37	114.74	165.13	167.25	179.30
0.3	86.13	87.84	99.36	175.63	175.07	183.81
0.4	82.92	85.94	93.93	177.71	175.01	185.46
0.5	80.52	83.59	85.30	178.31	182.10	184.05
0.6	79.70	81.29	81.98	181.21	178.99	181.76
0.7	79.34	79.67	80.99	177.57	180.05	180.47
0.8	82.32	81.53	78.09	180.70	179.40	182.90
0.9	89.47	81.24	80.64	176.03	178.43	181.37
Ea medie [kJ/mol]	85.01	87.23	94.26	173.97	174.53	182.03

d. *Determinarea modelului cinetic a procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de n-butil (Ex_AB) folosind metoda Chang*

Folosind ecuația (9), s-a observat că pentru funcția cinetică descrisă de ecuația (12), graficul obținut este o dreaptă, a cărei coeficient de corelație a regresiei liniare este de aproximativ 0,99 (figura III.13).

$$F(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (12)$$

unde α – grad de degradare iar n – ordinul de reacție [125].

Mecanismul descris de ecuația (12) se numește modelul ordinului de reacție [120].

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{Ea}{RT} + n \ln(1 - \alpha) \quad (13)$$

Prin înlocuirea ecuației (12) în ecuația (9) se obține ecuația (13) din coeficienții căreia se determină tripleta cinetică: Ea , $\ln A$ și n . Utilizând programul *TableCurve3D* (versiunea 4.0) se pot determina cele trei necunoscute folosind ecuația generală: $z = a + bx + cy$, unde $z = \ln da/dt$, $a = \ln A$, $b = Ea/R$, $y = 1/T$, $c = n$ iar $y = \ln(1 - \alpha)$.

Rezultatele obținute în urma reprezentării grafice sunt prezentate în tabelul III.13. Din acest tabel III.13 se observă că valorile energiilor de activare pentru prima etapă de degradare cresc, la fel ca și în cazul aplicării celorlalte metode, odată

cu creșterea masei molare sau a gradului de acilare a esterului ce stă la baza copolimerului de la 80,63 la 96,30 kJ/mol. Valoarea lui $\ln A$ crește și ea de la 20,32 pentru copolimerul E1_AB la 23,34 pentru copolimerul E3_AB. Ordinul de reacție pentru aceste procese se situează în jurul valorii 2 [120].

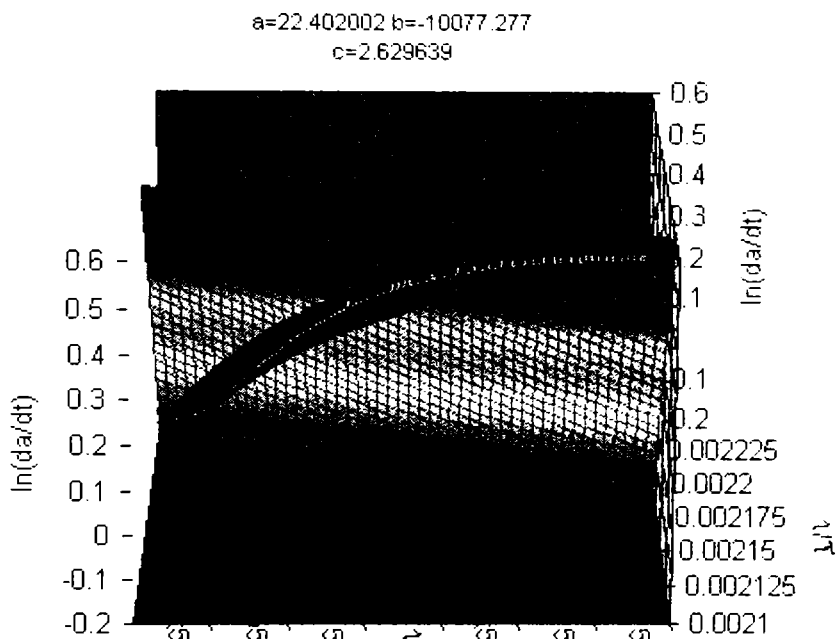


Figura III.13. Diagrama Chang pentru E1_AB (12K/min) pentru a prima treaptă de degradare

Tabelul III.13. Valorile $\ln A$, E_a și n pentru esterii copolimerizați cu AB pentru cele două etape de degradare

Etapa I de degradare									
β [K/min]	E1_AB			E2_AB			E3_AB		
	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n
5	20.02	76.21	2.02	21.48	83.44	1.94	23.67	92.44	1.85
7	19.14	71.64	2.08	21.16	92.80	2.07	24.30	94.52	1.96
10	19.54	73.05	2.40	21.01	79.70	2.40	23.22	120.32	2.36
12	22.40	83.79	2.63	21.83	84.06	2.44	20.23	77.02	2.42
15	20.47	98.45	2.71	21.03	81.13	2.60	25.30	97.17	2.55
Media	20.32	80.63	2.36	21.30	84.21	2.3	23.34	96.30	2.23
Etapa a II - a de degradare									
5	33.83	152.46	1.92	32.45	153.93	1.93	33.77	157.16	1.95
7	32.64	157.05	1.91	32.79	155.41	1.95	33.16	158.91	1.95
10	32.52	156.48	1.89	32.20	157.42	1.94	33.62	160.96	1.95
12	32.18	147.17	1.96	33.30	159.43	1.96	32.09	153.08	1.95
15	32.01	165.74	1.95	33.16	161.70	1.97	33.90	162.01	1.98
Media	32.37	155.78	1.93	32.78	157.58	1.95	33.10	158.42	1.96

Din tabel se observă că valorile energiilor de activare pentru cea de-a doua etapă de degradare cresc odată cu creșterea masei molare de la 155,78 kJ/mol

pentru E1_AB la 158,42 kJ/mol pentru E3_AB. Valoarea lui $\ln A$ crește și ea de la 32,37 pentru E1_AB la 33,10 pentru E3_AB, iar ordinul de reacție pentru aceste procese se situează în jurul valorii 2.

III.3 CARACTERIZAREA FIZICO – MECANICE A ESTERILOR COPOLIMERIZAȚI CU ACRILAT DE *n*-BUTIL (Ex_AB)

Caracterizarea fizico – mecanică a copolimerilor s-a realizat în vederea obținerii caracteristicilor care să furnizeze informații privind stabilirea domeniilor posibile de utilizare.

III.3.1 Determinarea densității esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

Determinarea densității s-a realizat cu aparatul *KERN PRJ 620-3M* utilizând același mod de lucru și condiții, ca și la determinarea densității esterilor de inulină.

Tabel III.14. Densitățile pentru Ex, Ex_AB și PAB

Probă	ρ [g/cm ³]
E1	1,099
E2	1,064
E3	1,048
E1_AB	1,052
E2_AB	1,044
E3_AB	1,037
PAB	1,032

Din tabelul III.14 se observă că pentru copolimerii Ex_AB densitatea scade ușor, odată cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, deoarece scade gradul de împachetare a probei. De asemenea, se observă că densitățile esterilor copolimerizați au valori ușor mai mari față de densitatea homopolimerului (PAB) (determinată prin aceeași metodă), iar valorile densităților esterilor de inulină sunt ușor mai ridicate decât valorile pentru copolimerii corespunzători [104].

III.3.2 Determinarea rezistenței la tracțiune a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

Rezistența la tracțiune a fost evaluată pentru esterii copolimerizați, utilizând standul de încercări mecanice *MultiTest 5-i*, la o viteză de încărcare de 5 mm/min, incertitudinea fiind de ± 0.04803 N. Determinarea rezistenței la tracțiune a fost realizată pe probe cu formă cilindrică, cu diametrul de aproximativ 6,5 mm [104].

În tabelul III.15 sunt prezentate forțele de rupere, diametrul și tensiunile de rupere a probelor.

Tensiunea de rupere (σ) este forța de rupere raportată la aria probei și oferă informații legate de comportarea la tracțiune a probelor, respectiv rezistența la tracțiune a acestora. Se observă, că rezistența la tracțiune scade pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza

copolimerului. Acest lucru se explică luând în considerare gradul de împachetare a copolimerilor Ex_AB. Gradul de împachetare scade de la copolimerul E1_AB la copolimerul E3_AB datorită creșterii gradului de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras, adică datorită creșterii gradului de plastifiere a probei. Lanțurile rigide de inulină sunt îndepărtate unele față de altele de către lanțul acidului gras. Cu cât esterul de inulină care stă la baza copolimerului are o cantitate mai mare de acid gras grefat, cu atât crește gradul de plastifiere internă a copolimerului și în consecință, scade gradul de împachetare ceea ce determină o comportare la tracțiune mai slabă a produsului final.

Tabel III.15. Forța de rupere, diametrul și tensiunea de rupere a probelor supuse încercării la tracțiune

Probă	Forța de rupere [N]	Diametrul epruvetei [mm]	Tensiune de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]
E1_AB	20,9	6,8	575,783
E2_AB	17,9	6,4	556,703
E3_AB	7,5	6,3	240,719
PAB	3,5	6,9	93,648

Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire este prezentată, ca exemplu, pentru proba E1_AB în figura III.14. Grafice similare se obțin și în cazul celorlalți copolimeri (E2_AB și E3_AB). Din grafic, se observă că forța de încărcare crește până la un maxim, când are loc ruperea materialului.

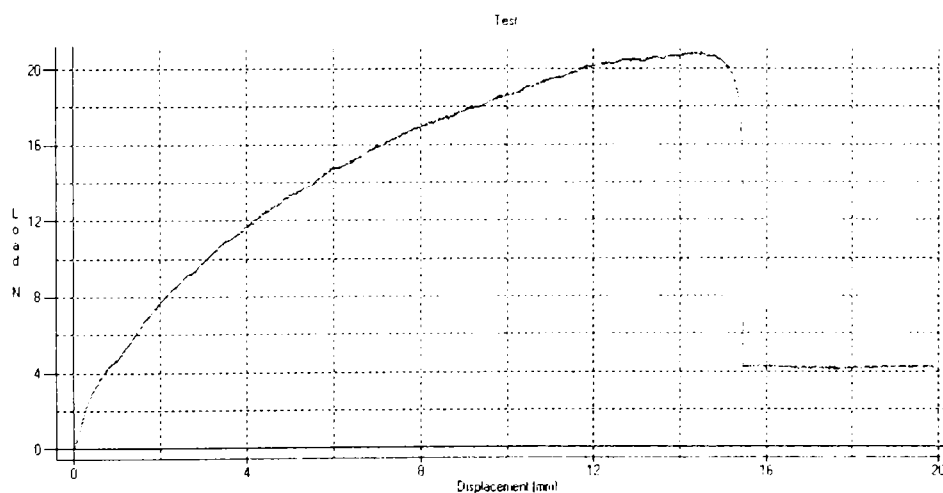


Figura III.14. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul E1_AB

Dacă se compară alungirea la o forță de încărcare constantă (tabelul III.16), se poate observa că aceasta crește odată cu creșterea gradului de plastifiere a probei, însă alungirea copolimerilor este inferioară față de valoarea alungirii homopolimerului (PAB) la aceeași încărcare. Acesta comportare este explică de prezența în molecula copolimerului a lanțului rigid provenit de la inulină, ceea ce

face ca alungirea copolimerilor să fie inferioară față de cea a homopolimerului. Poli[acrilatul de *n*-butil] conține în moleculă catene mai puțin rigide, și care permit într-o anumită măsură desfacerea mai ușoară a ghemurilor macromoleculare și astfel o comportare elastică superioară și, suplimentar, esterii copolimerizați cu acrilatul de *n*-butil sunt produse reticulate.

De asemenea, din figura III.15 se observă efectul de plastifiere a acidului gras folosit la obținerea esterilor care stau la baza copolimerilor. Astfel, alungirea crește pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină cu restul de acid gras ce stă la baza copolimerului. Alungirea cea mai mare o prezintă copolimerul obținut de la esterul care are gradul de acilare cu restul de acid gras cel mai mare, adică copolimerul E3_AB. Această creștere liniară a alungirii în funcție de gradul de acilare, respectiv de plastifiere, poate prezice comportarea copolimerului obținut dintr-un ester de inulină care are un grad de acilare intermediar celor studiați.

Tabelul III.16. Alungirea copolimerilor la forțe de încărcare constante

Probă	l_0 [mm]	Alungirea ($l-l_0$) [mm] la forța de încărcare [N]				
		1	2	3	3,5	4
E1_AB	11,2	0,155	0.290	0.465	0.592	0.7325
E2_AB	10,7	0,302	0.700	1,000	1.150	1.365
E3_AB	10,4	0,330	0.720	1.135	1.327	1.665
PAB	10,1	3.842	6.917	10.79	14.862	-

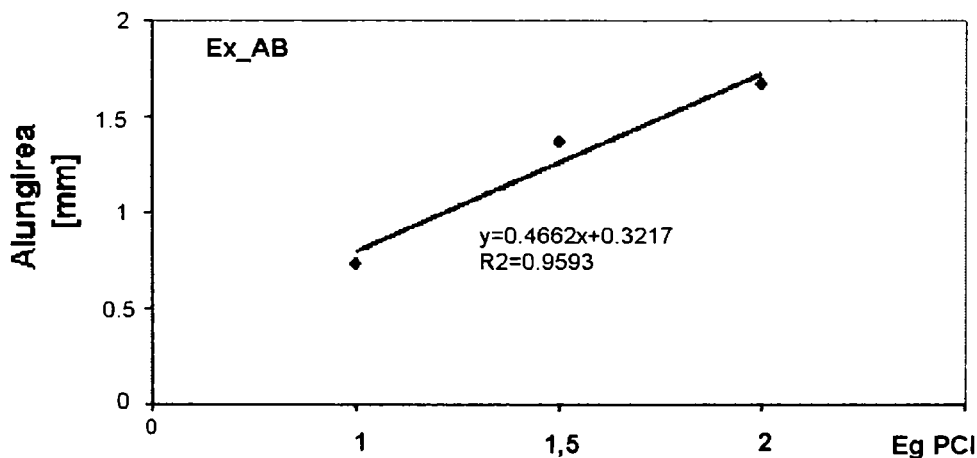


Figura III.15. Reprezentarea grafică a alungirii (la o forță de încărcare de 4 N) în funcție de cantitate de clorură de palmitoil utilizată la obținerea esterului de inulină

III.3.3 Determinarea rezistenței la torsiune a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

Determinările s-au realizat pentru probele de esteri copolimerizați, utilizând aparatul *Vortex-i* la o încărcare de o revoluție / minut, incertitudinea aparatului fiind de ± 0.03503 Nm. Rezistența la torsiune a fost determinată pentru probe de formă cilindrică cu un diametru de aproximativ 6,5 mm. Tabelul III.17 prezintă valorile momentului la care proba se rupe [104].

Tabelul III.17. Momentul de torsiune maxim și deformația unghiulară pentru Ex_AB și PAB

Probă	Momentul de torsiune maxim [Nm]	Deformația unghiulară [grade]
E1_AB	0,045	424
E2_AB	0,027	398
E3_AB	0,017	343
PAB	0,001	221

Din datele experimentale, se observă că momentul de torsiune maxim pentru copolimerii Ex_AB scade pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului cu restul de acid gras, ce stă la baza copolimerului. Și în acest caz explicația acestui fenomen este legată de gradul de împachetare a copolimerilor, astfel copolimerul E1_AB care are gradul de împachetare cel mai mare (deoarece esterul care stă la baza lui este cel mai puțin plastifiat) are rezistența la torsiune cea mai mare; la capătul celălalt se găsește copolimerul E3_AB, care are la bază esterul cel mai plastifiat, adică are gradul de împachetare cel mai mic, și în consecință, rezistența la torsiune cea mai mică. Copolimerul E2_AB are o comportare la torsiune intermediară celorlalți doi copolimeri, având la bază esterul cu grad de plastifiere intermediar. Din aceleași motive, deformația unghiulară scade de la 424°, pentru copolimerul E1_AB la 398° pentru E2_AB, la 343° pentru E3_AB. În schimb, oricare dintre copolimerii Ex_AB prezintă o comportare la torsiune superioară față de homopolimer PAB, ei având valori ale momentului de torsiune maxim și ale deformației unghiulare superioare față de valorile obținute pentru PAB.

III.3.4 Determinarea durității esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB)

Prin duritate se înțelege rezistența pe care un corp o opune la pătrunderea în el a unui alt corp.

Duritatea esterilor de inulină copolimerizați cu AB a fost determinată folosind *consistometrul Höppler*, utilizând următoarea formulă de calcul:

$$F_K = \frac{4G}{\pi * T^2}, \quad (14)$$

unde F_K este duritatea [kg/cm^2], G este încărcarea [kg], T adâncimea de pătrundere [cm].

În tabelul III.18, sunt prezentate valorile experimentale obținute pentru duritățile copolimerilor Ex_AB. Se observă că duritatea scade pe măsură ce esterul utilizat la obținerea copolimerului are un grad mai mare de acilare cu rest de acid gras. De asemenea, se observă că homopolimerul (PAB) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați. Explicația acestei comportări constă în faptul că esterii conțin în moleculă lanțuri rigide (provenite de la inulină), care determină o valoare a durității mai ridicată. Pe măsură ce cantitatea de plastifiant intern crește, scade duritatea copolimerului final. PAB neavând aceste catene rigide în structură are o valoare a durității foarte mică.

Tabelul III.18. Duritatea copolimerilor Ex_AB și a homopolimerului PAB

Probă	Duritate [kg/cm ²]
E1_AB	6,46
E2_AB	5,95
E3_AB	4,59
PAB	1,37

III.4 DETERMINAREA STABILITĂȚII CHIMICE A ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU ACRILAT DE *n*-BUTIL (Ex_AB)

Pentru a determina stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_AB în mediu acid sau bazic, probele au fost păstrate în soluții de acid acetic (cu pH aproximativ 3) și respectiv, de hidroxid de potasiu (cu pH aproximativ 10), timp de 10, 20 și 40 de zile. După fiecare interval de timp s-au efectuat determinări termogravimetrice (TG).

III.4.1 Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) în mediul acid

Pentru a determina stabilitatea în mediu acid, esterii de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil au fost păstrați pentru diferite intervale de timp în soluție de acid acetic care a avut pH~3. După 10, 20 și respectiv 40 de zile probele au fost spălate, uscate și supuse analizei TG. Analizele termogravimetrice au fost realizate folosind un program de încălzire dinamic de la 20 la 500°C cu o viteză de încălzire de 10 K/min, în mediu de azot. Interpretarea termogramelor s-a realizat utilizând programul *Proteus – Thermal Analysis* al firmei Netzsch.

Rezultatele obținute pentru copolimerii Ex_AB și pentru homopolimer (PAB) sunt prezentate în tabelul III.19.

Din tabel se observă că pierderea de masă crește pe măsură ce copolimerii sunt păstrați mai mult timp în mediul acid. De asemenea, se observă că pierderea de masă a copolimerului E1_AB este mai mare față de cea a copolimerului E2_AB care are pierderea de masă mai mare decât copolimerul E3_AB pentru fiecare interval de temperatură studiat. Se observă că în intervalul 300-400°C are loc cea mai mare pierdere de masă. Homopolimerul PAB are pierderea de masă pentru intervalele 100-200°C și respectiv 200-300°C mai mică față de cea a copolimerilor, însă în intervalul 300-400°C el pierde peste 80% din masă.

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 200-300°C) în funcție de timpul de acționare a mediului (figura III.16), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, copolimerul E1_AB va avea pierderea de masă 100% după 2,8 ani de acționare a mediului, copolimerul E2_AB în 3,0 ani iar copolimerul E3_AB în 3,4 ani. Homopolimerul se degradează în 9,4 ani.

Copolimerul obținut din esterul, esterul E3, are stabilitatea chimică în mediul acid cea mai mare deoarece restul alifatic (care se găsește în cantitatea cea mai mare în acest ester) asigură o stabilitate sporită la agenții chimici.

Tabelul III.19 Pierderea de masă a copolimerilor Ex_AB păstrați în mediu acid 10, 20 și 40 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~3 (zile)	Pierderea de masa (%)		
		100-200°C	200-300°C	300-400°C
E1_AB	0	5,17	14,82	75,02
	10	5,99	15,87	75,84
	20	6,16	16,31	76,62
	40	6,97	17,73	77,11
E2_AB	0	3,53	12,20	71,42
	10	3,79	13,32	72,13
	20	4,61	13,60	73,61
	40	5,38	15,28	74,87
E3_AB	0	2,51	10,56	65,19
	10	3,15	11,83	66,67
	20	3,55	12,65	67,55
	40	4,29	13,53	68,09
PAB	0	0,27	3,38	81,37
	10	0,44	3,81	83,73
	20	0,69	4,27	85,38
	40	0,78	4,53	86,75

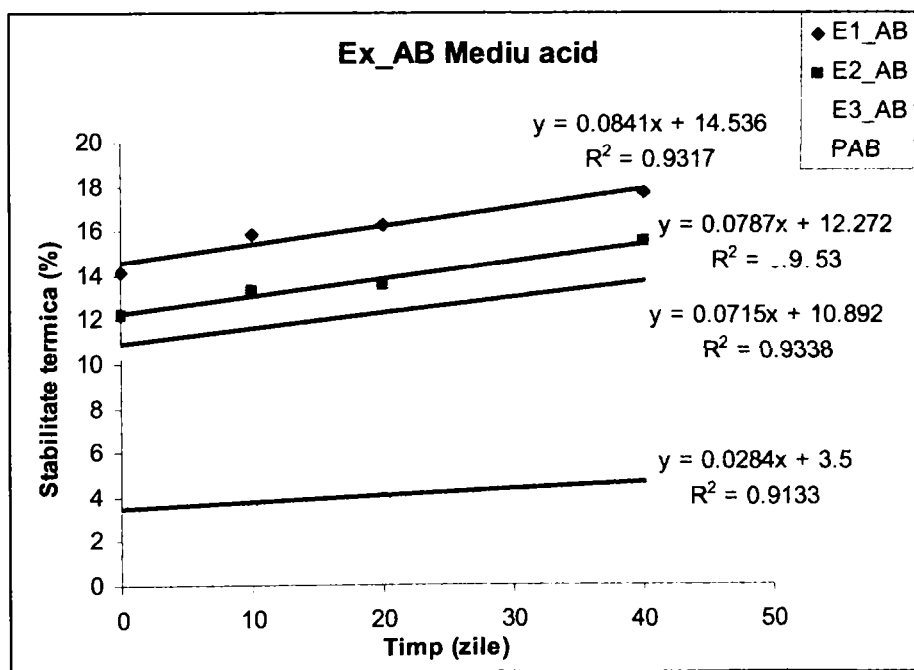


Figura III.16 Stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_AB în mediul acid (în intervalul 200-300°C)

III.4.2 Determinarea stabilității chimice a a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) în mediul bazic

Pentru determinarea stabilității copolimerilor cu acrilat de *n*-butil în mediul bazic, aceștia au fost păstrați timp de 10, 20 și respectiv 40 zile în soluție de KOH cu pH~10. După fiecare interval de timp probele au fost spălate, uscate și analizate termogravimetric. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul III.20.

Tabelul III.20 Pierderea de masă a copolimerilor Ex_AB păstrați în mediul bazic 10, 20 și 40 de zile

Probă	Timp păstrare în mediul bazic cu pH~10 (zile)	Pierderea de masa (%)		
		100-200°C	200-300°C	300-400°C
E1_AB	0	5,17	15,10	75,02
	10	5,51	15,91	76,96
	20	5,77	17,03	77,31
	40	6,25	18,92	78,65
E2_AB	0	3,53	12,20	71,42
	10	4,34	13,34	72,49
	20	4,94	14,42	73,74
	40	5,25	15,87	75,49
E3_AB	0	2,51	9,67	65,19
	10	2,92	11,10	66,83
	20	3,31	12,24	67,12
	40	4,60	13,14	68,35
PAB	0	0,27	2,98	81,37
	10	0,35	3,43	85,69
	20	0,48	3,92	86,07
	40	0,56	4,20	86,90

Prin păstrarea în mediul bazic a copolimerilor obținuți din esterii de inulină și acrilat de *n*-butil, stabilitatea termică a acestora scade proporțional cu timpul de acțiune. Copolimerul E1_AB are pierderea de masă pentru fiecare interval de temperatură studiat mai mare decât copolimerul E2_AB, acesta din urmă având pierderea de masă mai mare față de cea a copolimerului E3_AB. Pierderea de masă cea mai mare, are loc în intervalul 300-400°C unde acești copolimeri (Ex_AB) pierd peste 65% din masa lor.

Homopolimerul are pierderea de masă mult mai mică pentru primele două intervale de temperatură studiate (100-200°C și 200-300°C) față de copolimerii Ex_AB. În intervalul 300-400°C homopolimerul PAB are pierderea de masă cea mai mare (peste 80%).

Prin reprezentarea pierderii de masă în funcție de timpul de acțiune a mediului bazic asupra probelor se poate evalua, prin extrapolare, timpul necesar pentru ca proba să fie degradată 100%. Astfel, copolimerul E1_AB se degradează, în mediul bazic, în 2,4 ani, copolimerul E2_AB în 2,6 ani, copolimerul E3_AB în 2,9 ani, pe când homopolimerul PAB se degradează în 8,8 ani.

Datele experimentale reliefează și susceptibilitatea legăturii esterice la acțiunea mediului bazic.

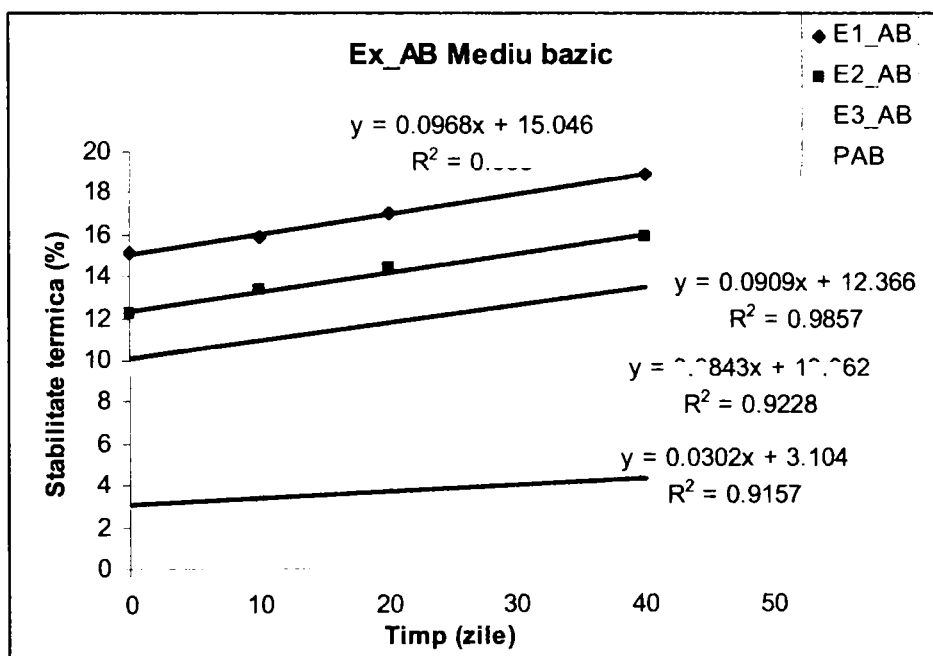


Figura III.17 Stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_AB în mediul bazic (în intervalul 200-300°C)

III.5 CONCLUZII LA CARACTERIZAREA MATERIALELOR OBTINUTE PRIN COPOLIMERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ CU ACRILAT DE *N*-BUTIL (Ex_AB)

În urma procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilatul de *n*-butil, se obțin materiale insolubile, deci reticulate.

O primă metodă folosită pentru a caracteriza structura copolimerilor cu acrilat de *n*-butil a fost spectroscopia de infraroșu. Utilizarea spectroscopiei IR a demonstrat, prin dispariția benzilor specifice legăturii duble C=C, că procesul de copolimerizare a esterilor de inulină cu acrilat de *n*-butil a avut loc. Totodată ea a permis determinarea structurii copolimerilor.

Pentru copolimerii cu acrilat de *n*-butil, folosind două metode diferite DSC și DMA, s-au determinat temperaturile de vitrifiere. S-a observat că tranziția vitroasă are loc în domeniul -60÷-45°C, iar temperaturile de vitrifiere ale copolimerilor Ex_AB prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește masa molară a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului. Astfel, tabelul III.21 prezintă valorile temperaturilor de vitrifiere determinate prin cele două metode.

Tabelul III.21. Temperaturile de vitrifiere determinate prin DSC și DMA pentru copolimerii Ex_AB

Probă	Tv determinată prin DSC (°C)	Tv determinată prin DMA (°C)
E1_AB	-51,0	-44,3
E2_AB	-50,0	-42,8
E3_AB	-49,8	-40,5

Din acest tabel, se poate observa că valorile determinate prin DSC sunt mai mici, comparativ cu cele determinate folosind tehnica DMA, însă pentru ambele metode ele cresc pe măsură ce crește gradul de acilare.

Deoarece procesele de copolimerizare sunt exoterme, metoda DSC a permis și studiul cinetic al acestora, prin evaluarea energiei de activare și a modelului cinetic care descrie cel mai bine procesul de copolimerizare. Energia de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de *n*-butil a fost evaluată folosind metodele izoconverionale: Kissinger, Ozawa, KAS, iar modelul cinetic a fost evaluat folosind metoda diferențială propuse de Chang. În tabelul III.22 se găsesc valorile energiilor de activare astfel determinate.

Tabelul III.22. Energiile de activare pentru copolimerizarea esterilor de inulină cu AB determinate prin diferite metode

Metoda de determinare		Ea [kJ/mol]		
		E1_AB	E2_AB	E3_AB
Kissinger		56,04	61,35	78,65
Ozawa		56,20	65,60	84,70
KAS		57,20	63,20	83,10
Chang	Ea [kJ/mol]	78,28	84,58	89,21
	lnA [1/mol s]	25,56	30,40	31,16
	n	1,73	1,59	1,51

Se poate observa că valorile energiilor de activare sunt în bună concordanță pentru toate metodele utilizate, ele variind de la 56,04 la 78,28 kJ/mol pentru copolimerul E1_AB, de la 61,35 la 84,58 kJ/mol pentru copolimerul E2_AB și respectiv de la 78,65 la 89,21 kJ/mol pentru copolimerul E3_AB. De asemenea, s-a observat că valorile cele mai mici s-au obținut folosind metoda Kissinger iar valorile cele mai mari s-au obținut folosind metoda Chang.

Studiul cinetic a permis evaluarea funcției cinetice care descrie cel mai bine procesul de copolimerizare. S-a observat că modelul nucleației cu creștere a germinilor descrie cel mai bine procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de *n*-butil. Conform acestui model factorul pre-exponențial (care descrie numărul de ciocniri eficiente dintre reactanți), crește pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină care stă la baza copolimerului; ordinul de reacție *n*, scade de la 1,7 și 1,5 odată cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

Tehnica DMA a permis evaluarea, pe lângă temperatura de vitrifiere, a modulului de înmagazinare și a celui de pierdere. Pentru aceeași probă, s-a observat că pe măsură ce frecvența de solicitare crește atât modulul de înmagazinare E' cât și modulul de pierdere E'' cresc. Totodată dacă gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului crește, respectiv gradul de plastifiere a probei crește, atât modulul de înmagazinare E' cât și modulul de pierdere E'' scad.

Stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil a fost studiată folosind analiza termogravimetrică. Dacă se compară termogramele esterilor de inulină (Ex) cu cele ale esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) se observă că ambele materiale se degradează în două etape, pe când degradarea inulinei și a homopolimerului (PAB) are loc într-o singură etapă.

Conform datelor experimentale, inulina, esterii (Ex) cât și esterii copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) au prima etapă de degradare în intervalul 180-300°C. Din acest motiv, se presupune, că în această primă etapă de degradare are loc distrugerea lanțului provenit de la inulină.

Etapă a doua de degradare a esterilor (Ex) și a copolimerilor (Ex_AB) are loc în domeniul în care se degradează PAB, de aceea se presupune, că în această etapă are loc degradarea punților de PAB care au legat inițial lanțurile esterilor de inulină, precum și degradarea restului alchilic grefat pe molecula esterului de inulină.

S-a observat că stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil este mult mai mare față de cea a esterilor ca atare, însă inferioară față de cea a homopolimerului, deoarece esterii care stau la baza copolimerului, au o structură ramificată ceea ce determină scăderea stabilității termice a acestor materiale.

Dacă se compară stabilitatea termică a esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, se observă că, pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului, crește și stabilitatea termică.

Folosind termogravimetria, s-a realizat un studiu cinetic al proceselor de degradare suferite de copolimerii obținuți din esterii de inulină și acrilat de *n*-butil. S-a evaluat, de asemenea, și modelul cinetic care descrie cel mai bine procesele de degradare. În tabelul III.23 sunt prezentate valorile energiilor de activare obținute pentru cele două etape de degradare folosind metodele izoconversionale: Kissinger, Ozawa, KAS și metoda diferențială propusă de Chang.

Conform acestui tabel, energiile de activare pentru ambele etape de degradare au valori apropiate pentru toate metodele utilizate.

Astfel, pentru prima etapă de degradare a copolimerul E1_AB energia de activare variază de 58,95 la 98,13 kJ/mol, iar pentru etapa a doua de degradare ele variază de la 155,78 la 187,12 kJ/mol. Pentru copolimerul E2_AB energia de activare a primei etape de degradare variază de la 60,5 la 100,55 kJ/mol iar pentru a doua etapă de degradare ea variază de la 157,58 la 198,34 kJ/mol. Energia de activare a primei etape de degradare pentru copolimerul E3_AB variază între 63,4 și 107,83 kJ/mol, iar pentru a doua etapă de degradare între 158,42 și 190,42 kJ/mol. Funcția cinetică pentru care, ecuația propusă de Chang, este liniară este modelul ordinului de reacție; $\ln A$ determinat prin această metodă crește pentru prima etapă de degradare de la 20,23 (1/mol s) pentru copolimerul E1_AB la 21,30 (1/mol s) pentru copolimerul E2_AB și respectiv la 23,34 (1/mol s) pentru copolimerul E3_AB. Pentru etapa a doua de degradare $\ln A$ are valori mai mari și anume 32,37 (1/mol s) pentru copolimerul E1_AB, pentru copolimerul E2_AB este de 32,78 (1/mol s) iar pentru copolimerul E3_AB este de 33,10 (1/mol s). Din datele experimentale, se observă că logaritmului factorului pre-exponențial crește pe măsură ce crește

energia de activare și pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului. Valorile ordinului de reacție scad pentru prima etapă de degradare pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului de la 2,36 la 2,30 și respectiv la 2,23. Pentru cea de a doua etapă de degradare valorile ordinului de reacție sunt foarte apropiate între ele (1,93, 1,95 și 1,96), ele fiind mai mici față de valorile primei etape de degradare și au o ușoară tendință de creștere cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

Tabelul III.23. Energiile de activare a proceselor de degradare a copolimerilor Ex_AB determinate folosind diferite metode

Metoda de determinare		Ea [kJ/mol]					
		Etapa I			Etapa a II - a		
		E1_AB	E2_AB	E3_AB	E1_AB	E2_AB	E3_AB
Kissinger		58,95	60,50	63,40	187,12	189,34	190,42
Ozawa		98,13	100,55	107,83	173,83	175,95	183,07
KAS		85,01	87,23	94,26	173,97	174,53	182,03
Chang	Ea [kJ/mol]	80,63	84,21	96,30	155,78	157,58	158,42
	lnA [1/mol s]	20,32	21,30	23,34	32,37	32,78	33,10
	n	2,36	2,30	2,23	1,93	1,95	1,96

Densitatea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil este foarte apropiată de 1, ea este ușor mai mică decât cea a esterilor nepolimerizați dar mai mare decât cea a homopolimerului PAB. Densitatea esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil scade pe măsură ce crește cantitatea de lanț alchilic din molecula esterului ce stă la baza copolimerului, deoarece scade gradul de împachetare a probei.

Copolimerii obținuți din esterii de inulină și acrilat de *n*-butil (Ex_AB) au fost caracterizați din punct de vedere al principalelor caracteristici mecanice: rezistența la tracțiune, rezistența la torsiune și duritatea.

Rezistența la tracțiune a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) este de cel puțin de două ori mai mare decât cea a homopolimerului (PAB), și scade pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, adică, scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei. Această comportare pune în evidență efectul de plastifiere internă oferit de restul alchilic. Restul alchilic depărtează lanțurile provenite de la inulină, scade gradul de împachetare a copolimerului și în consecință și rezistența la tracțiune. Pe de altă parte, alungirea la o forță de încărcare constantă, este mai mare pentru copolimerul care are la bază esterul cu gradul de ramificare mai mare, adică E3_AB. Alungirea celorlalți copolimeri scade pe măsură ce scade gradul de ramificare a esterului ce stă la baza copolimerului. Cea mai mare alungire, însă, o prezintă homopolimerul (PAB), care posedă în moleculă catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația.

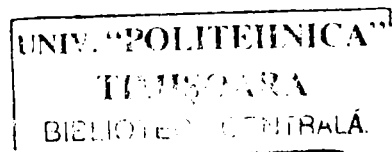
Rezistența la torsiune a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB) scade pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului adică, scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probelor. Explicația acestei comportări este legată, de asemenea, de gradul de

Împachetare a copolimerului, cu cât esterul conține în moleculă mai multe lanțuri alchil cu atât gradul de împachetare este mai mic și în consecință rezistența la torsiune a copolimerului corespunzător mai slabă. La fel ca și în cazul rezistenței la tracțiune, și rezistența la torsiune a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil scade de la copolimerul E1_AB, la copolimerul E2_AB și respectiv la copolimerul E3_AB; cea mai slabă rezistență la torsiune o are, însă, homopolimerul PAB.

Duritatea esterilor de inulină copolimerizați cu acrilat de *n*-butil scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei, adică gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza polimerului. Și în acest caz explicația acestei comportări este strict legată de gradul de plastifiere și în consecință de gradul de împachetare a copolimerului. Duritatea cea mai mare o prezintă copolimerul E1_AB urmat de copolimerul E2_AB și respectiv copolimerul E3_AB; cea mai mică duritate o prezintă homopolimerul PAB.

Termogravimetria a permis și evaluarea stabilității în mediul acid sau bazic al copolimerilor Ex_AB. S-a observat că, pentru copolimerii Ex_AB stabilitatea, atât în mediul acid cât și în mediul bazic, scade proporțional cu durata de păstrare a probelor în mediul respectiv (prin scăderea stabilității termice). Deoarece variația stabilității chimice în funcție de timpul de păstrare este liniară, se poate evalua, prin extrapolare, durata de viață a materialului în mediul respectiv.

Datele experimentale au arătat că atât stabilitatea în mediul acid cât și în cel bazic a copolimerilor Ex_AB crește odată cu gradul de acilare al esterilor de bază și este, pentru toți, mai mică decât pentru PAB.



CAPITOLUL IV CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU 2-ETIL-HEXIL ACRILAT

IV.1 CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU 2-ETIL HEXIL ACRILAT (Ex_EHA) PRIN SPECTROSCOPIA IR

Materialele obținute în urma procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat se vor nota în continuare cu Ex_EHA, unde $x = 1, 2$ sau 3 în funcție de esterul de inulină utilizat.

Deoarece aceste materiale sunt insolubile, pentru a fi caracterizate, s-a folosit spectroscopia în infraroșu, utilizând ca și accesoriu dispozitivul de reflexie totală (ART). Spectrele FT-IR ale copolimerilor Ex_EHA precum și spectrul homopolimerului, notat PEHA, sunt prezentate în figura IV.1. În tabelul IV.1 sunt prezentate valorile numărului de undă pentru grupările cele mai semnificative.

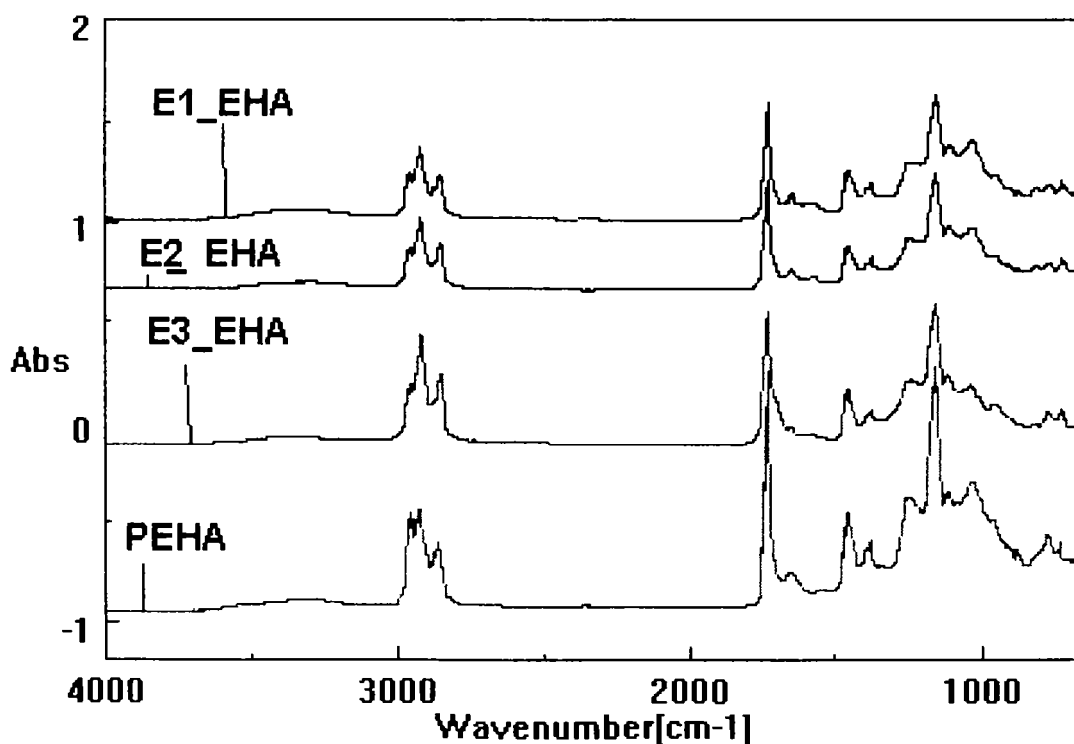


Figura IV.1. Spectrele IR pentru copolimerii Ex_EHA și pentru homopolimer (PEHA)

Din figura IV.1 și tabelul IV.1 se observă prezența în spectru a grupărilor CH, a grupării COO și absența benzii de la aproximativ 1680 cm^{-1} specifică vibrației de valență a legăturii duble C=C [105].

Din figura IV.1 se poate observa că în domeniul $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, domeniu în care sunt prezente vibrațiile de valență ale grupărilor CH se găsesc trei benzi: la 2956 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} și la 2855 cm^{-1} . Banda de la 2956 cm^{-1} este cea mai intensă pentru homopolimer (PEHA) și scade în intensitate pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, adică scade de la E1_EHA, E2_EHA la E3_EHA. Din tabelul IV.1 se poate observa că valorile numărului de undă pentru aceste benzi sunt aproximativ aceleași, cu o ușoară tendință de scădere pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină din care se obține copolimerul. Procesul de copolimerizare face ca valorile numărului de undă pentru aceeași grupare a copolimerilor Ex_EHA să sufere ușoare modificări în sensul diminuării valorilor acestora.

Tabelul IV.1. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice ale copolimerilor Ex_EHA și pentru homopolimer PEHA

Probă	νCH		νCOO	νC=C	νCH	
Inulina	-	2933	2883	-	-	1645
E1	-	2919	2851	1743	1677	1652
E2	-	2919	2851	1744	1678	1652
E3	-	2915	2851	1744	1680	1652
PEHA	2957	2927	2858	1730	-	1650
E1_EHA	2956	2919	2852	1731	-	1650
E2_EHA	2956	2918	2851	1731	-	1650
E3_EHA	2955	2916	2849	1731	-	1650

Absența benzii de la aproximativ 1680 cm^{-1} , din spectrul copolimerilor Ex_EHA, specifică legăturii duble C=C denotă faptul că procesul de copolimerizare a avut loc.

IV.2 CARACTERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU 2-ETIL HEXIL ACRILAT (EX_EHA) UTILIZÂND ANALIZE TERMICE

Esterii de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat au fost supuși unor serii de analize termice în vederea determinării temperaturii de vitrifiere, stabilității termice, modulului de înmagazinare, a modulului de pierdere, tanδ, respectiv evaluarea cineticii proceselor de copolimerizare și a celor de degradare.

IV.2.1 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) utilizând analiza termică diferențială (DSC)

Pentru realizarea studiului cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină, notați Ex și 2-etil hexil acrilat, notat EHA s-au înregistrat termograme DSC de la 20 la 150°C la diferite viteze de încălzire (5 , 7 , 10 , 12 și 15 K/min), în atmosferă de azot. Termogramele au fost înregistrate cu aparatul DSC

204 al firmei Netzsch și interpretate cu ajutorul programului *Proteus – Thermal Analysis* al firmei Netzsch

IV.2.1.1 Studiul cinetic al procesului de copolimerizare dintre esterii micști de inulină (Ex) și 2-etil-hexil acrilat (EHA)

- a. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și 2-etil hexil acrilat (EHA) utilizând metoda Kissinger*

În figura IV.2 sunt prezentate, ca exemplu, termogramele pentru procesul de copolimerizare a esterului E3 cu EHA la diferite viteze de încălzire [120]. Curbe similare s-au obținut și în cazul copolimerizării esterilor E1 și E2 cu EHA.

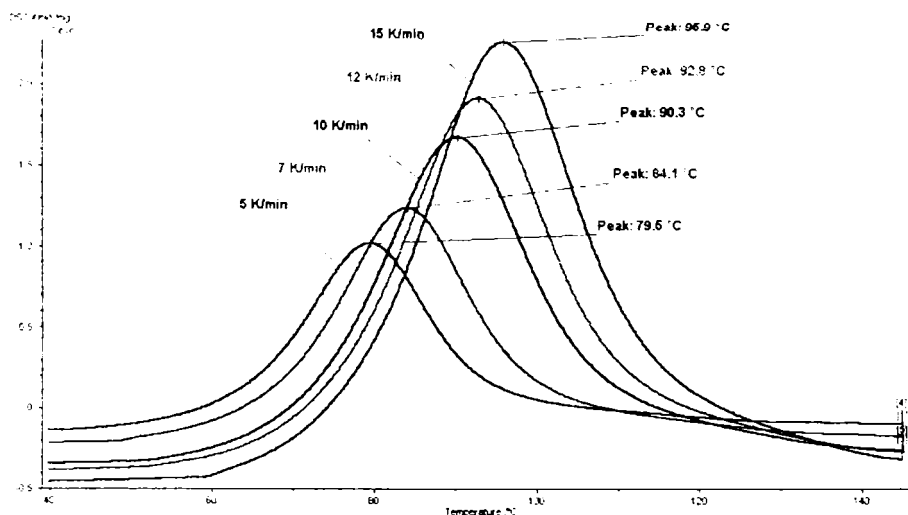


Figura IV.2. Termograme pentru procesul de copolimerizare esterului E3 cu 2-etil hexil acrilat (EHA) la diferite viteze de încălzire

Energiile de activare s-au determinat din pantele dreptelor obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$, unde T este temperatura la pic, iar β este viteza de încălzire (figura IV.3, tabelul IV.2). În figura IV.3 sunt prezentate dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a celor trei esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat.

În tabelul IV.2 sunt prezentate valorile energiilor de activare determinate folosind metoda Kissinger. Se observă că valorile energiilor de activare scad odată cu creșterea masei molare a esterului, respectiv cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină.

Tabelul IV.2. Valorile energiilor de activare obținute prin metoda Kissinger pentru procesul de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat

Probă	Ea [kJ/mol]
E1_EHA	68.31
E2_EHA	67.07
E3_EHA	64.87

Energia de activare scade de la 68,31 kJ/mol pentru procesul de copolimerizare dintre esterul E1 și 2-etil hexil acrilat, la 67,07 kJ/mol pentru procesul de copolimerizare dintre esterul E2 și 2-etil hexil acrilat și la 64,84 kJ/mol pentru procesul de copolimerizare dintre esterul E3 și 2-etil hexil acrilat.

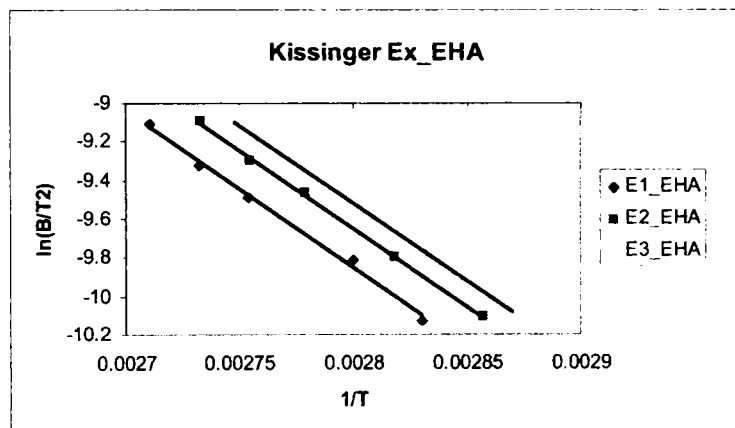


Figura IV.3. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizarea Ex cu EHA

b. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și 2-etil hexil acrilat (EHA) utilizând metoda Ozawa*

Utilizând metoda Ozawa și reprezentând grafic $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$, unde $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie, iar β este viteza de încălzire, se obține un set de drepte din pantele acestora determinându-se energia de activare a procesului de copolimerizare.

În figura IV.4 sunt prezentate, ca exemplu, dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare dintre esterul E1 și 2-etil hexil acrilat, la conversii de la 0,1 la 0,8 [120].

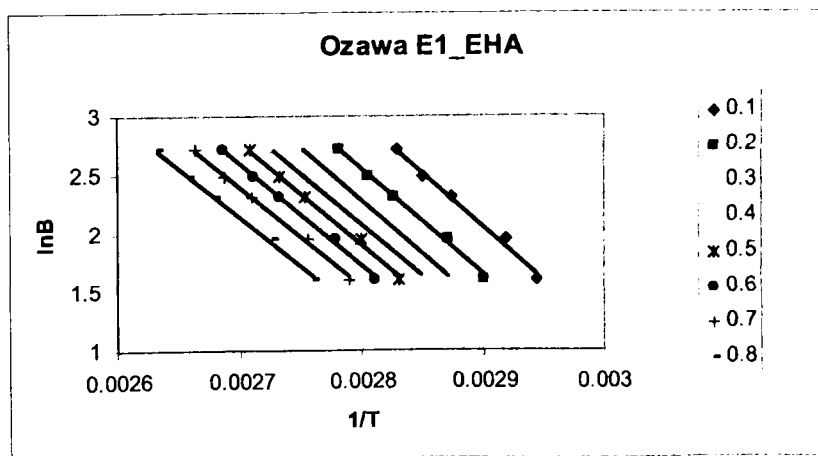


Figura IV.4. Diagrama Ozawa pentru procesul de copolimerizare dintre E1 și EHA

Valorile energiilor de activare determinate prin metoda Ozawa sunt prezentate în tabelul IV.3. Se poate observa că ele au valori apropiate cu cele determinate prin metoda Kissinger și au aceeași tendință de scădere odată cu creșterea masei molare a esterului, respectiv cu creșterea gradul de acilare cu restul de acid gras a acestuia, (de la 69,37 kJ/mol pentru copolimerizare esterului E1 cu EHA la 68,40 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E2 cu EHA și respectiv la 67,14 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E3 cu EHA).

Tabelul IV.3. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a esterilor de inulină (Ex) și 2-etil hexil acrilat (EHA) determinate folosind metoda Ozawa.

Conv.	Ea [kJ/mol]		
	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
0.1	72.20	70.11	69.97
0.2	71.50	70.70	69.75
0.3	70.37	69.96	68.80
0.4	69.98	68.83	67.50
0.5	68.98	68.22	66.87
0.6	68.38	67.02	65.68
0.7	67.30	66.55	64.20
0.8	66.30	65.74	64.40
Ea medie [kJ/mol]	69.37	68.40	67.14

- c. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și 2-etil hexil acrilat (EHA) utilizând metoda KAS*

Determinarea energiei de activare pentru procesele de copolimerizare dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat, utilizând metoda KAS se realizează prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, unde $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie, iar β este viteza de încălzire, pentru conversii cuprinse între 0,1 și 0,8. Diagrama obținută, ca exemplu, pentru procesul de copolimerizare dintre esterul E1 și 2-etil hexil acrilat este prezentată în figura IV.5 [120].

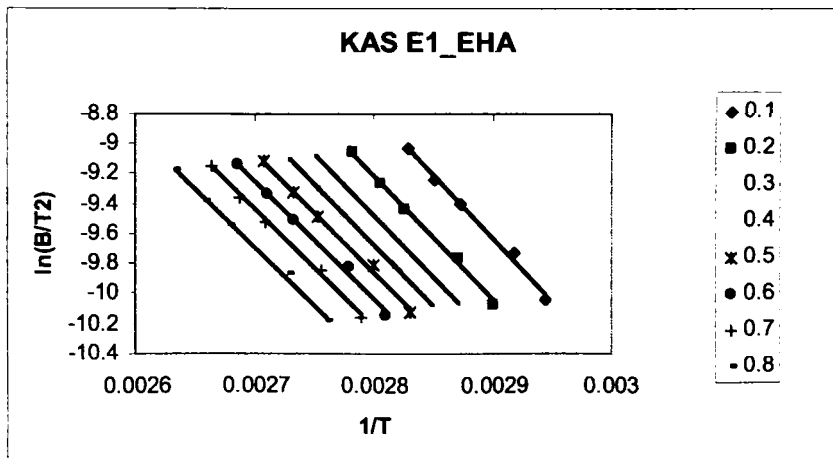


Figura IV.5. Diagrama KAS obținută pentru copolimerizarea esterului E1 cu EHA

Din pantele dreptelor se determină energiile de activare pentru procesele de copolimerizare ale esterilor de inulină și EHA. Valorile acestora sunt prezentate în tabelul IV.4.

Valorile energiilor de activare determinate cu ajutorul metodei KAS sunt apropiate cu cele determinate prin metodele Kissinger și Ozawa. De asemenea, din datele experimentale, se observă că energiile de activare scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină, de la 67,00 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E1 cu EHA, la 66,01 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E2 cu EHA și la 64,67 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E3 cu EHA.

Tabelul IV.4 Energiile de activare determinate pentru copolimerizarea esterilor de inulină și EHA determinate prin metoda KAS

Conv.	Ea [kJ/mol]		
	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
0.1	70.20	68.04	67.84
0.2	69.35	68.55	67.52
0.3	68.12	67.73	66.45
0.4	67.66	66.50	65.04
0.5	66.57	65.80	64.35
0.6	65.88	64.50	63.05
0.7	64.70	63.95	61.45
0.8	63.56	63.02	61.57
Ea medie [kJ/mol]	67.00	66.01	64.67

d. *Determinarea tripletei cinetice (E_a , A și $f(\alpha)$) pentru procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină (Ex) și 2-etil hexil acrilat (EHA) utilizând metoda Chang*

Utilizând metoda Chang, s-a observat că, pentru funcția cinetică descrisă de ecuația (10) – respectiv de modelul numit nucleație și creștere a germenilor sau ecuația Avrami-Erofeev [125], graficul obținut este liniar. Această metodă de determinare a tripletei cinetice se poate aplica doar la conversii mici, deoarece odată cu creșterea conversiei intervin și alți factori care trebuie luați în seamă cum ar fi: vâscozitatea crescândă sau transferul de căldură deficitar.

Astfel, tripleta cinetică (E_a , A , $f(\alpha)$) s-a determinat din coeficienții ecuației (11) prin utilizarea programul *TableCurve3D* (versiunea 4.0). Valorile obținute sunt prezentate în tabelul IV.5.

Se poate observa că energiile de activare sunt ușor mai ridicate decât cele determinate folosind metodele izoconversionale, însă valorile scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină, de la 75,74 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E1 cu EHA la 70,96 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E2 cu EHA și 68,63 kJ/mol pentru copolimerizarea esterului E3 cu EHA. Se observă că ordinul de reacție n crește de la 1,3 la 1,5 pe măsură ce crește masa molară a esterului, iar $\ln A$ scade odată cu creșterea masei molare a esterului de inulină [120].

Tabelul IV.5. Valorile lui $\ln A$, E_a și n pentru copolimerizarea Ex_EHA

Probă	β [K/min]	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n
E1_EHA	5	31.43	90.75	1.24
	7	29.04	83.89	1.25
	10	27.36	79.28	1.33
	12	22.22	63.82	1.34
	15	21.26	60.96	1.32
	Media	26.26	75.74	1.29
E2_EHA	5	29.52	84.80	1.28
	7	27.35	78.46	1.27
	10	25.76	73.95	1.38
	12	20.60	58.87	1.56
	15	20.57	58.70	1.42
	Media	24.76	70.96	1.38
E3_EHA	5	28.91	83.30	1.39
	7	22.96	74.80	1.52
	10	23.43	67.73	1.56
	12	17.92	58.52	1.57
	15	18.33	58.79	1.52
	Media	22.31	68.63	1.51

IV.2.1.2 Determinarea temperaturii de vitrifiere a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

Pentru determinarea temperaturii de vitrifiere s-au înregistrat termograme DSC în domeniul de temperatură $-100 \div 50$ °C cu o viteză de încălzire de 5 K/min (figura IV.6). Termogramele au fost interpretate folosind programul *Proteus Thermal Analysis*, furnizat de firma Netzsch. Se observă că tranziția vitrosă are loc în domeniul de temperatură de $-60 \div -40$ °C [121].

În tabelul IV.6 sunt prezentate valorile temperaturilor de vitrifiere pentru copolimerii Ex_EHA, determinate la punctul de inflexiunea de pe termograma DSC.

Tabelul IV.6. Temperaturile de vitrifiere ale copolimerilor Ex_EHA și a homopolimerului PEHA

Probă	T_v (°C)
E1_EHA	-49,3
E2_EHA	-48,5
E3_EHA	-47,2
PEHA	-50,0

Se poate observa că temperatura de vitrifiere determinată la inflexiunea curbei DSC este cuprinsă între $-47,2$ și $-49,3$ °C pentru copolimerii Ex_EHA. În literatură, temperatura de vitrifiere a homopolimerului (PEHA) este de -50 °C [114]. Se poate observa că temperatura de vitrifiere copolimeri prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului

ce stă la baza copolimerului. Se poate observa, de asemenea, că valorile temperaturilor de vitrifiere ale copolimerilor Ex_EHA sunt ușor mai ridicate decât temperatura de vitrifiere a homopolimerului (PEHA).

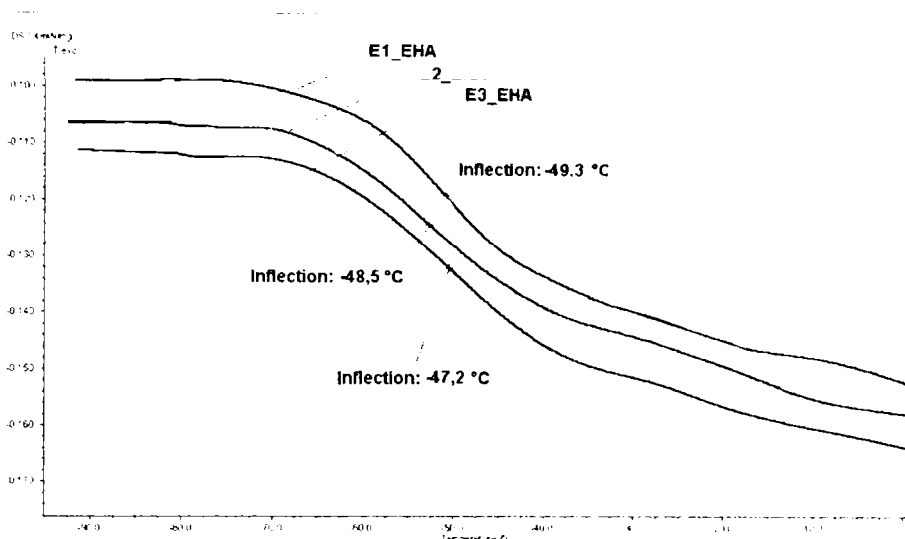


Figura IV.6. Termogramele DSC pentru copolimerii E1_EHA, E2_EHA, E3_EHA

IV.2.2 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) utilizând analiza mecanică dinamică (DMA)

Analizele DMA efectuate copolimerilor Ex_EHA au permis evaluarea modulului de înmagazinare, a celui de pierdere, a tan δ și a temperaturii de vitrifiere în funcție de frecvența de solicitare și în funcție de gradul de plastifiere a probelor. Determinările s-au realizat în aer, în domeniul de temperatură: $-100^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$, iar frecvențele de solicitare au fost de 0,5, 1, 5, 10 și 20 Hz.

În figura IV.7 este prezentată, ca exemplu, variația modulului de înmagazinare și a tan δ pentru copolimerul E1_EHA [121-124]. Variații similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri E2_EHA și E3_EHA.

Valorile obținute cu ajutorul programului *Proteus Analysis* pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și tan δ pentru toți copolimerii Ex_EHA sunt prezentate în tabelul IV.7.

Din tabelul IV.7, se poate observa că modulul de înmagazinare pentru același copolimer crește, pe măsură ce crește frecvența de solicitare. Dacă se compară valorile modulului de înmagazinare (E') la aceeași frecvență de solicitare, pentru cei trei copolimeri se poate observa că valorile acestora scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, respectiv pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei. Același comportare o prezintă și modulul de pierdere, adică crește cu creșterea frecvenței de solicitare, pentru aceeași probă, iar pentru probe diferite, scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere a acesteia.

Temperatura de vitrifiere a copolimerilor Ex_EHA (maximul curbei tan $\delta=f(T)$) crește pe măsură ce crește gradul de acilare, respectiv gradul de plastifiere a probei.

Energiile de activare pentru procesul de vitrifiere determinate folosind programul *Proteus Analysis* al firmei Netzsch sunt prezentate în tabelul IV.8.

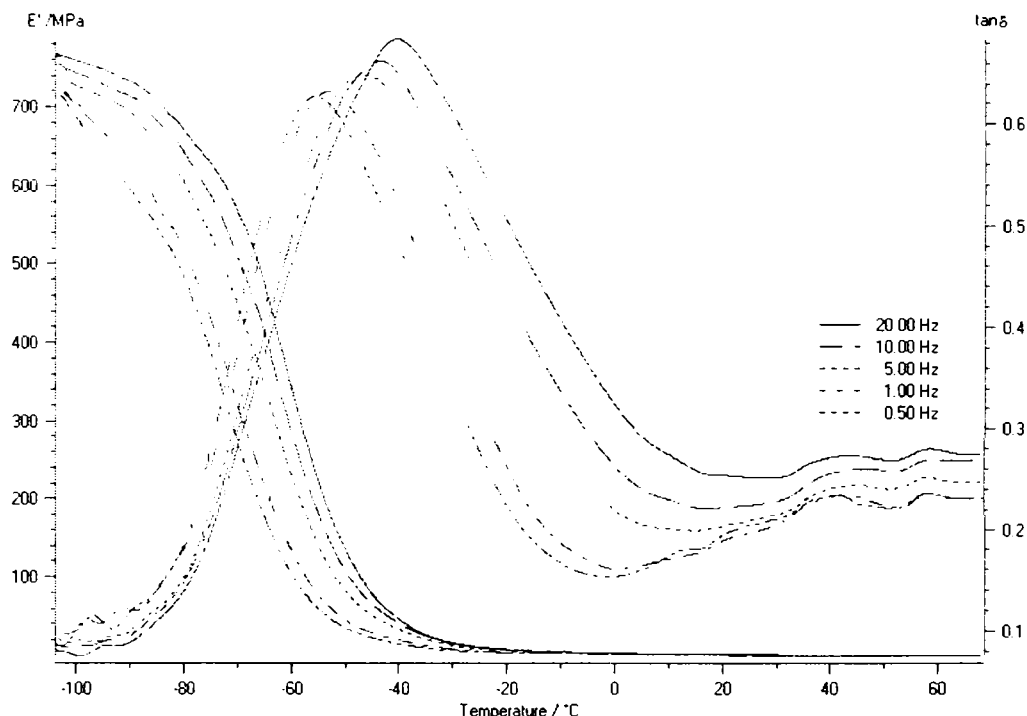


Figura IV.7. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru copolimerul E1_EHA

Tabelul IV.7. Valorile pentru modulul de înmagazinare (E'), cel de pierdere (E'') și $\tan\delta$ pentru copolimerii Ex_EHA

Probă	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	Tv/max $\tan\delta$
E1_EHA	0.5	649	113	55.9
	1	675	121	53.7
	5	711	147	47.5
	10	737	163	44.3
	20	787	177	41.1
E2_EHA	0.5	327.2	104.5	55.6
	1	340.6	116.6	53
	5	362.8	121.6	46.6
	10	393	146	43.5
	20	439.7	152	40.6
E3_EHA	0.5	186	53	55.3
	1	200	58	52.1
	5	237	72	46
	10	256	80	43.1
	20	275	87	39.3

Valorile obținute pentru energiile de activare ale tranziției vitroase (prin reprezentarea grafică a logaritmului frecvenței de solicitare în funcție de $1/T$), au

valori apropiate pentru copolimerii Ex_EHA, cu o ușoară tendință de creștere odată cu gradul de plastifiere a probelor, respectiv pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului.

Tabelul IV.8. Energiile de activare pentru procesul de vitrifiere a copolimerilor Ex_EHA

Probă	E1_EHA	E1_EHA	E1_EHA
Ea [kJ/mol]	101,72	102,44	103,41

Temperaturile de vitrifiere determinate folosind tehnica DMA sunt ușor diferite față de cele determinate folosind tehnica DSC, deoarece și modul de determinare este diferit.

IV.2.3 Caracterizarea esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) utilizând analiza termogravimetrică (TG)

Determinările TG s-au efectuat în vederea determinării stabilității termice și a cineticii de descompunere a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil-hexil acrilat (Ex_EHA). Condițiile în care s-au realizat analizele au fost aceleași ca și în cazul esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil adică în mediu inert (N₂), utilizând un program de încălzire de la 20 la 500°C, la diferite viteze de încălzire de 5, 7, 10, 12 și 15 K/min.

IV.2.3.1 Determinarea stabilității termice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

În figura IV.8 sunt prezentate termogramele TG pentru copolimerii Ex_EHA și pentru homopolimer (PEHA).

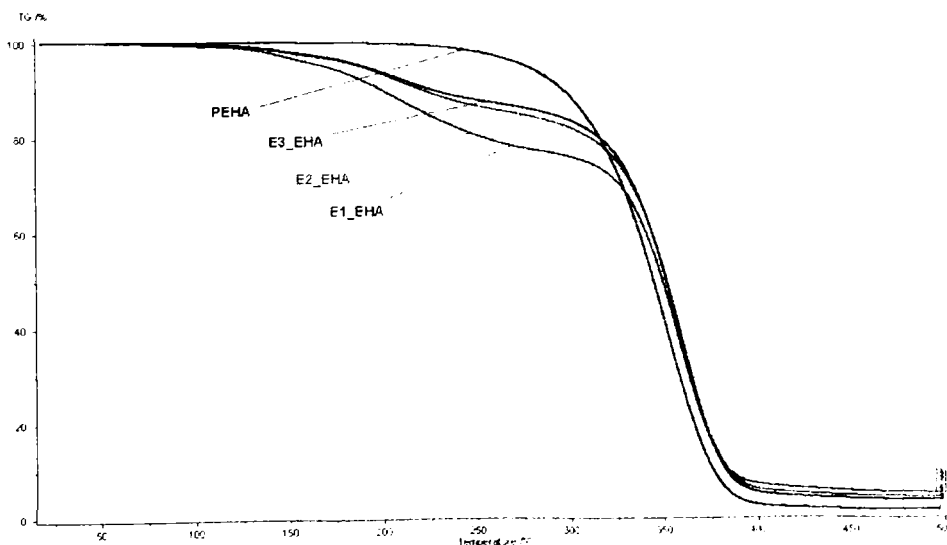


Figura IV.8 Termogramele pentru E1_EHA, E2_EHA, E3_EHA și pentru PEHA

Se observă că și în acest caz degradarea copolimerilor are loc în două etape, pe când degradarea homopolimerului (PEHA) are loc într-una singură. Prima etapă de degradare a copolimerilor Ex_EHA are loc între 160–280°C, pe când ce-a de-a doua etapă are loc între 290–430°C. Homopolimerul (PEHA) se descompune între 250–440°C iar inulina se descompune între 185–305°C. Ținând cont de aceste date, se presupune că în prima etapă de degradare a copolimerilor Ex_EHA are loc distrugerea lanțului inulinic (deoarece și degradarea inulinei are loc în acest domeniu). În ce-a de-a doua etapă se degradează atât punțile de 2-etil-hexil acrilat care au legat inițial lanțurile rigide ale esterilor de inulină cât și restul alchilic lung grefat pe lanțul esterului (deoarece în cazul degradării esterilor a doua etapă de degradare are loc tot în acest domeniu, iar degradarea PEHA are loc, de asemenea, în acest interval de temperatură) [121].

Tabelul IV.9 prezintă pierderile de masă înregistrate pentru esterii de inulină (E1, E2 și E3), copolimeri (E1_EHA, E2_EHA și E3_EHA) și homopolimer (PEHA).

Astfel, se poate observa că până la aceeași temperatură, pierderile de masă ale esterilor sunt mai mari decât ale copolimerilor corespunzători. Dacă până la 100°C pierderile de masă ale esterilor se situează între 1,5–2,8%, în cazul copolimerilor Ex_EHA pierderile de masă sunt între 0,1–0,5%; până la 200°C pierderile de masă în cazul esterilor sunt între 19–20,5% pentru copolimeri aceste pierderi sunt între 6–9%; până la 300°C esterii pierd între 70–80% din masa lor pe când copolimerii pierd între 16–25% din masa lor. La 400°C pierderile de masă atât pentru esterii cât și pentru copolimeri reprezintă peste 90% din masa totală.

Tabelul IV.9. Pierderile de masă suferite de către PEHA, Ex, Ex_EHA,

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
PEHA	0,07	0,31	11,61	97,85
E1	1,50	19,35	70,50	92,88
E1_EHA	0,53	9,95	24,30	93,35
E2	1,86	20,20	75,60	96,42
E2_EHA	0,26	6,63	18,19	94,43
E3	2,81	20,58	80,30	98,60
E3_EHA	0,09	6,27	16,67	95,17

Pierderile de masă ale copolimerilor până la temperaturile prezentate în tabelul IV.9 sunt mai mari decât în cazul homopolimerului (PEHA). Acesta pierde 0,07% din masa lui până la 100°C, 0,31% până la 200°C și 11,61% până la 300°C. La 400°C pierdere de masă a homopolimerului este de peste 90%.

Din datele experimentale se observă că esterii de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) au o stabilitate termică mai bună decât față de esterii ca atare, însă mai slabă decât cea a homopolimerului (PEHA).

IV.2.3.2 Studiul cinetic al procesului de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil-hexil acrilat (Ex_EHA)

Pentru esterii copolimerizați cu 2-etil-hexil acrilat s-a efectuat un studiu cinetic al proceselor de degradare, prin evaluare energiei de activare (folosind metodele izoconversionale Kissinger, Ozawa, KAS) și a modelului cinetic după care are loc procesul de degradare (folosind metoda diferențială propusă de Chang).

- a. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) folosind metoda Kissinger*

Prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_i^2) = f(1/T_i)$, unde β este viteza de încălzire iar T_i este temperatura la inflexiune, din ecuația (6) pentru ambele etape de degradare, se pot determina energiile de activare ale proceselor de degradare corespunzătoare fiecărei etape. În tabelul IV.10 sunt prezentate temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare pentru cele două etape de degradare ale copolimerilor Ex_EHA [105]. Se observă, că energia de activare are valori apropiate pentru esterii copolimerizați și în cazul ambelor etape de degradare prezintă o ușoară tendință de scădere odată cu creșterea mase molare sau odată cu creșterea gradului de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină care stă la baza copolimerului.

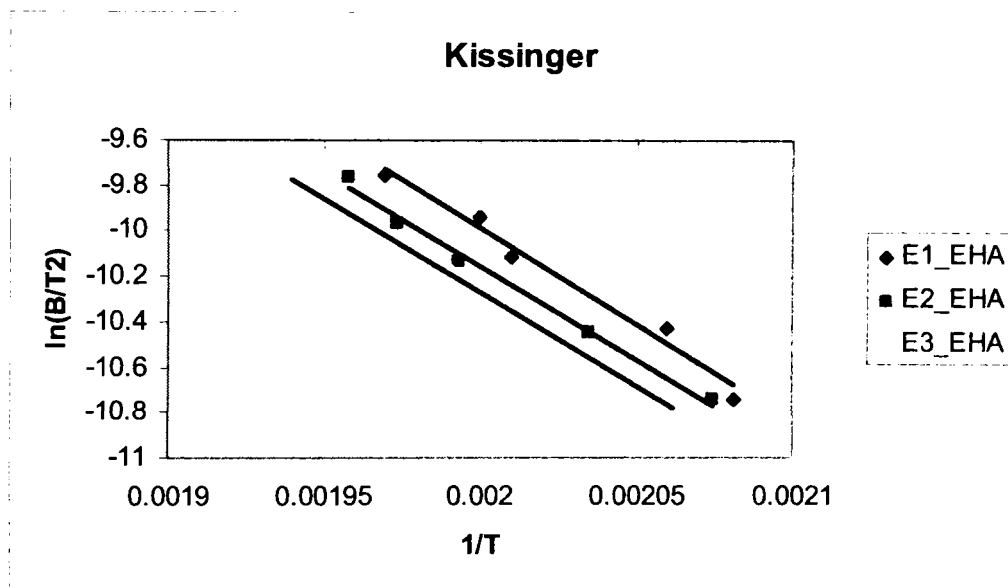


Figura IV.9. Dreptele Kissinger pentru prima etapă de degradare a copolimerilor Ex_EHA

Tabelul IV.10. Temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare determinate pentru copolimerii Ex_EHA prin metoda Kissinger

β [K/min]	ETAPA I			ETAPA a II - a		
	Temperatura la inflexiune (°C)			Temperatura la inflexiune (°C)		
	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
5	207.5	209,0	211,0	359.7	359.9	359,0
7	212.5	218.5	222.7	366.6	364.5	365.5
10	224.6	228.8	229.8	372.5	372.8	371.3
12	227,0	233.7	235.6	375.1	374.4	374.5
15	234.8	237.8	242.6	377.2	378.4	378.7
Ea [kJ/mol]	70,67	67,65	65,83	197.92	185.43	182.70

Valorile energiilor de activare pentru prima etapă de degradare scad de la 70,67 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA la 67,65 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și respectiv la 65,83 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA. Pentru cea de a doua etapă de degradare, valorile energiilor de activare sunt mai mari față de cele determinate pentru prima etapă; valorile acestora scad de la 197,92 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA la 184,43 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și respectiv la 182,70 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA. În figura IV.9 este prezentată, ca exemplu, diagrama Kissinger pentru copolimerii cu EHA, pentru prima etapă de degradare.

b. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) folosind metoda Ozawa

Conform acestei metode, energiile de activare ale proceselor s-au determinat din pantele dreptelor obținute prin reprezentarea grafică a ecuației (7), pentru temperaturile corespunzătoare gradelor de degradare cuprinse în intervalul 0,1-0,9 (figura IV.10) [120].

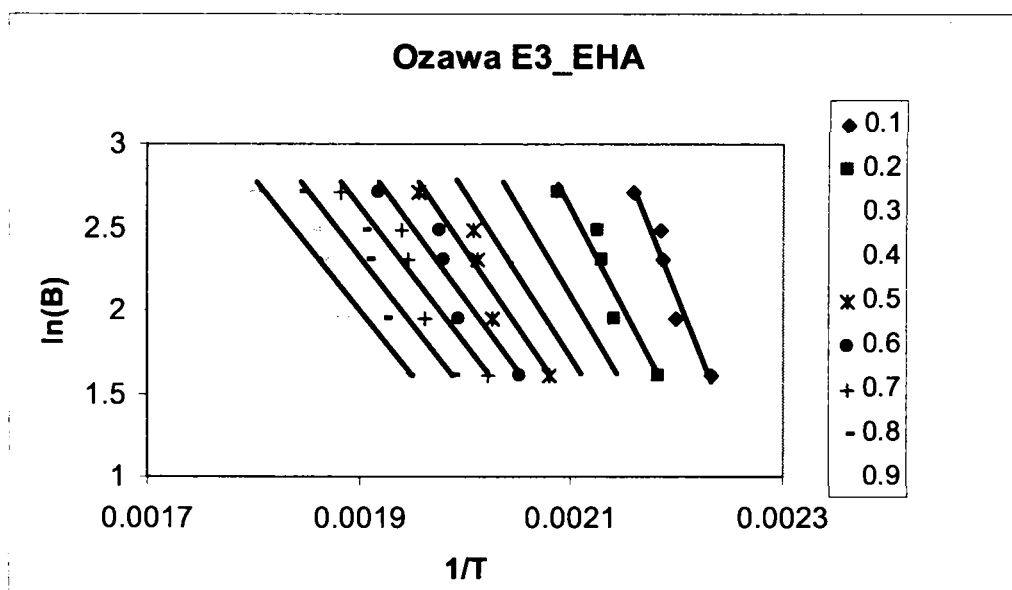


Figura IV.10 Diagrama Ozawa pentru prima etapa de descompunere a copolimerului E3_EHA

Valorile energiilor de activare pentru toți compușii Ex_EHA, obținute folosind această metodă sunt prezentate în tabelul IV.11.

Se poate observa că și în cazul metodei Ozawa, energia de activare a proceselor de degradare pentru ambele etape scad pe măsură ce crește masa molară, sau pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului. Valorile obținute cu ajutorul acestei metode sunt ușor mai ridicate decât cele obținute cu ajutorul metodei Kissinger.

Tabelul IV.11. Valorile energiilor de activare obținute prin metoda Ozawa pentru degradarea copolimerilor Ex_EHA

Grad de degradare	ETAPA I			ETAPA A II - A		
	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
0.1	113.97	99.79	124.86	192.88	151.83	148.00
0.2	102.82	92.42	96.86	195.69	168.63	165.36
0.3	98.76	86.92	85.37	196.49	175.92	172.54
0.4	95.08	82.48	78.20	203.80	181.67	177.81
0.5	91.85	79.48	73.39	206.04	184.07	183.23
0.6	91.35	76.79	69.06	205.40	186.21	186.23
0.7	93.57	75.70	66.49	205.03	185.63	188.72
0.8	95.43	75.19	63.29	202.68	190.85	192.23
0.9	98.20	77.12	62.21	200.57	195.54	195.51
Ea medie [kJ/mol]	97.90	82.88	79.97	200.95	180.04	178.90

Energia de activare pentru prima etapă de degradare, pentru copolimerul E1_EHA este de 97,90 kJ/mol, pentru copolimerul E2_EHA este de 82,88 kJ/mol, iar pentru copolimerul E3_EHA este de 79,97 kJ/mol. Pentru cea de a doua etapă de degradare valorile sunt aproximativ duble față de valorile determinate pentru prima etapă de degradare, pentru copolimerul E1_EHA energia de activare este de 200,95 kJ/mol, pentru copolimerul E2_EHA este de 180,04 kJ/mol iar pentru copolimerul E3_EHA este de 178,90 kJ/mol.

c. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil (Ex_EHA) acrilat folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)

Reprezentând grafic $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, unde $T_{\%}$ este temperatura la un anumit grad de degradare, iar β este viteza de încălzire, se obține diagrama KAS pentru procesul de descompunere a esterilor de inulină copolimerizați cu EHA. Diagrama obținută pentru copolimerul E3_EHA pentru prima etapă de descompunere, este prezentată, ca exemplu, în figura IV.11 [120]. Diagrame similare se obțin și în cazul celorlalți copolimeri, pentru ambele etape de degradare.

Valorile energiilor de activare determinate din pantele dreptelor, pentru ambele etape de degradare cu ajutorul metodei KAS (tabelul IV.12) scad în aceeași ordine E1_EHA, E2_EHA, E3_EHA, pentru ambele etape de degradare, și sunt similare valorilor obținute utilizând metodele Kissinger și Ozawa. Ca și valori, energiile de activare determinate pentru ambele etape de degradare prin metoda KAS sunt ușor superioare celor determinate folosind metoda Kissinger, însă ușor inferioare față de cele obținute folosind metoda Ozawa. Ele variază pentru prima etapă de degradare de la 94,63 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA, la 78,89 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și respectiv 75,89 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA. Valorile energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare ale copolimerilor Ex_EHA sunt superioare valorilor primei etape de degradare. Energiile de activare scad de la 200,73 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA la 178,60 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și respectiv la 177,60 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA.

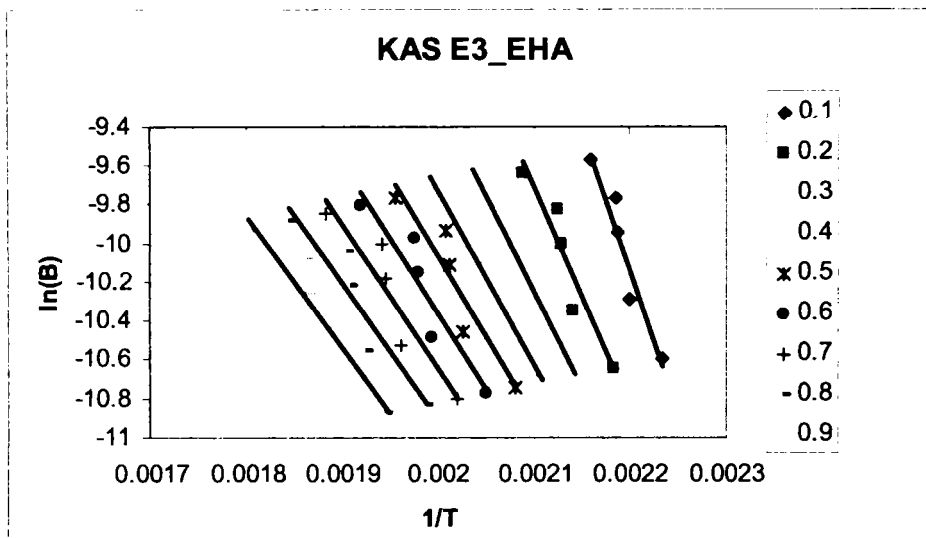


Figura IV.11. Diagrama KAS pentru copolimerul E3_EHA, pentru prima etapă de degradare

Tabelul IV.12. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru degradarea copolimerilor Ex_EHA

Grad de degradare	ETAPA I			ETAPA A II – A		
	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
0.1	112.25	97.29	123.77	192.61	149.66	145.64
0.2	100.31	89.36	94.11	195.48	167.11	163.70
0.3	95.87	83.42	81.85	196.21	174.66	171.12
0.4	91.83	78.60	74.15	203.80	180.60	176.56
0.5	88.29	75.33	68.96	206.07	183.04	182.15
0.6	87.61	72.37	64.27	205.32	185.21	185.22
0.7	89.76	71.08	61.43	204.85	188.22	187.76
0.8	91.53	70.38	57.90	202.29	185.68	191.35
0.9	94.21	72.22	56.59	199.94	193.05	194.66
Ea medie [kJ/mol]	94.63	78.89	75.89	200.73	178.60	177.60

d. *Determinarea modelului cinetic și a energiei de activare pentru procesul de degradare a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) folosind metoda Chang*

Utilizând ecuația (9) s-a observat că funcția cinetică care descrie procesul de descompunere este cea a ordinului de reacție, redată de ecuația (12).

Astfel, energia de activare, ordinul de reacție și factorul pre-exponențial au fost evaluate utilizând ecuația (13), și procedeul de regresie liniară multiplă, cu ajutorul programul *TableCurve3D* (versiunea 4.0). Rezultatele obținute în urma reprezentării grafice sunt redată în tabelul IV.13.

Din datele experimentale, se observă că pentru prima etapă de degradare, energia de activare, factorul pre-exponențial și ordinul de reacție scad pe măsură ce crește masa molară, respectiv gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului. Valorile energiilor de activare determinate cu

ajutorul metodei Chang sunt ușor mai scăzute față de cele determinate utilizând celelalte metode. Energiile de activare pentru prima etapă de degradare scad de la 92,33 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA la 78,95 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și la 64,76 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA [120].

Tabelul IV.13. Valorile $\ln A$, E_a și n ale copolimerilor Ex_EHA pentru cele două etape de degradare

β [K/min]	Etapa I								
	E1_EHA			E2_EHA			E3_EHA		
	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n	$\ln A$ [1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n	$\ln A$ 1/mol s]	E_a [kJ/mol]	n
5	23.85	91.88	2.42	20.21	76.40	2.21	18.3	70.96	2.11
7	24.97	95.86	2.28	21.11	79.64	2.32	18.84	72.40	2.22
10	24.96	95.60	2.32	21,35	79.88	2.52	17.45	66.50	2.42
12	21.85	83.07	2.36	21.02	78.01	2.5	16.09	61.07	2.20
15	24,98	95.24	2.65	21.75	80.84	2.28	14	52.87	2.05
Media	23.91	92.33	2.40	21.02	78.95	2.36	16.93	64.76	2.2
Etapa a II a									
5	26.46	129.20	1.94	19.54	94.19	1.95	20.54	98.80	1.77
7	29.27	142.93	1.73	22.44	107.50	1.63	22.41	107.80	1.88
10	31.03	151.31	1.80	24.77	118.96	1.56	23.62	112.80	1.66
12	30.95	150.47	1.72	24.95	119.19	1.63	21.82	103.30	1.78
15	30.86	149.67	1.76	26.98	128.72	1.89	23.46	111.51	2.18
Media	29.71	144.72	1.82	23.736	113.71	1.812	22.37	106.84	1.802

Din tabelul IV.13 se observă că variația energiei de activare, a factorului pre-exponențial și a ordinului de reacție cu gradul de acilare a esterului de inulină pentru a doua etapă de degradare, are loc la fel ca și pentru prima etapă de degradare, adică scad pe măsură de crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului.

Valorile energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare determinate cu metoda Chang, sunt ușor mai scăzute față de valorile calculate cu celelalte metode, ele scad de la 144,72 kJ/mol pentru copolimerul E1_EHA la 113,71 kJ/mol pentru copolimerul E2_EHA și respectiv 106,84 kJ/mol pentru copolimerul E3_EHA.

IV.3 CARACTERISTICILE FIZICO – MECANICE ALE ESTERILOR COPOLIMERIZAȚI CU 2-ETIL HEXIL ACRILAT (Ex_EHA)

Caracterizarea fizico – mecanică a copolimerilor Ex_EHA s-a realizat la fel ca și în cazul esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, în vederea stabilirii domeniilor posibile de utilizare. Astfel, copolimerilor li s-au determinat densitatea, rezistența la tracțiune și torsiune precum și duritatea.

IV.3.1 Determinarea densității esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

Densitatea copolimerilor Ex_EHA a fost determinată utilizând principiul volumului de lichid dezlocuit. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul IV.14.

Tabel IV.14. Densitățile pentru esterii de inulină (Ex), copolimeri Ex_EHA și homopolimer (PEHA)

Probă	ρ [g/cm ³]
E1	1,099
E2	1,064
E3	1,048
E1_EHA	1,008
E2_EHA	0,999
E3_EHA	0,994
PEHA	0,978

Din tabel se observă că densitățile esterilor de inulină sunt ușor mai ridicate decât densitățile copolimerilor Ex_EHA corespunzători. Pentru copolimeri Ex_EHA sintetizați, valorile densităților sunt în jur de 1 g/cm³ și prezintă o ușoară tendință de descreștere pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului [105].

Se poate observa că homopolimerul (PEHA) are densitatea cea mai mică în comparație cu densitatea esterilor de inulină și cea a copolimerilor Ex_EHA.

IV.3.2 Determinarea rezistenței la tracțiune a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

Rezistența la rupere a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil-hexil-acrilat (Ex_EHA) a fost determinată în aceleași condiții ca și pentru cei copolimerii cu acrilat de *n*-butil (Ex_AB), adică la o viteză de încărcare de 5 mm/min. Și în acest caz probele au formă cilindrică cu un diametru mediu de 6,5 mm. Tabelul IV.15 prezintă forța de rupere și tensiunea de rupere determinate experimental pentru cei trei esterii copolimerizați (Ex_EHA) și pentru homopolimer (PEHA), incertitudinea determinării fiind de ± 0.04803 N [105].

Tabel IV.15. Forța de rupere, diametrul și tensiunea de rupere a probelor supuse încercării la tracțiune

Probă	Forța de rupere [N]	Diametrul epruvetei [mm]	Tensiune de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]
E1_EHA	10,9	6,5	328,647
E2_EHA	7,6	6,5	229,149
E3_EHA	5,1	6,8	140,502
PEHA	1	9,27	20,9380

Se observă că forța de rupere și tensiunea de rupere scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului care stă la baza copolimerului, adică pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei. Astfel, copolimerul E3_EHA are valoarea cea mai mică a forței de rupere și a tensiunii de rupere, urmat de copolimerul E2_EHA și copolimerul E1_EHA, care are comportarea cea mai bună la tracțiune. Se observă că atât forța de rupere cât și tensiunea de rupere scad pe măsură de crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului care stă la baza copolimerului. Acest lucru se explică prin gradele de împachetare

diferite ale copolimerilor. Un grad mic de acilare a esterului care stă la baza copolimerului va determina un grad mai înalt de împachetare și astfel o comportare, respectiv rezistență la tracțiune mai bună (copolimerul E1_EHA), pe când un grad mare de acilare a esterului de inulină care stă la baza copolimerului, va determina o plastifiere mai mare, o împachetare mai slabă și în consecință o comportare, respectiv rezistență la tracțiune inferioară (copolimerul E3_EHA). Copolimerul E2_EHA prezintă o comportare la tracțiune intermediară celorlalți doi esteri copolimerizați.

În figura IV.12 este prezentată, ca exemplu, evoluția forței de rupere pentru copolimerul E1_EHA. Se observă că forța de încărcare crește până când atinge un maxim, moment în care are loc ruperea probei.

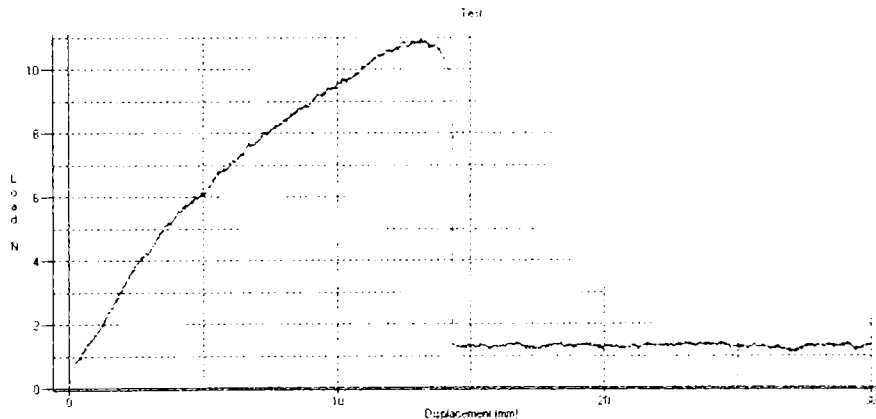


Figura IV.12. Variația forței de încărcare pentru copolimerul E1_EHA

Dacă se compară alungirea la o forță de încărcare constantă (tabelul IV.16) se poate observa că alungirea scade pe măsură ce gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului scade (scade gradul de plastifiere a probei). Astfel, copolimerul E3_EHA are alungirea cea mai mare, pentru fiecare forță de încărcare studiată. Acest lucru se explică prin faptul că esterul de bază (E3) are gradul de plastifiere cel mai mare, respectiv este cel mai elastic copolimer. Copolimerul E2_EHA este obținut din esterul E2, care are un grad de plastifiere mai mic decât esterul E3 și astfel o alungire inferioară. Copolimerul E1_EHA este obținut din esterul E1 care are gradul de plastifiere cel mai mic, și astfel și alungirea cea mai slabă.

Tabelul IV.16. Alungirea copolimerilor la forțe de încărcare constante

Probă	l_0 [mm]	Alungirea [mm] la forța de încărcare [N]				
		1	2	3	3,5	4
E1_EHA	11,0	0.48	1.21	1.87	2.22	2.63
E2_EHA	10,8	0.54	1.41	2.19	2.50	2.95
E3_EHA	10,5	0.62	1.58	2.31	2.85	3.28
PEHA	10,3	8.20	-	-	-	-

Alungirea cea mai mare, o prezintă homopolimerul (PEHA), deoarece acesta conține catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația. În cazul

copolimerilor, în structura acestora sunt prezente lanțuri fructozice, provenite de la inulină, și pe deasupra, fiind produse reticulate au un anumit grad de rigiditate, și în consecință o comportare elastică inferioară față de cea a homopolimerului PEHA.

IV.3.3 Determinarea rezistenței la torsiune a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

Rezistența la torsiune a fost evaluată cu ajutorul aparatul *Vortex-i* la o încărcare de o revoluție / minut pentru probe de formă cilindrică cu un diametru mediu de 6,5 mm, incertitudinea determinării fiind de ± 0.03503 Nm. Tabelul IV.17 prezintă valorile momentului la care proba se rupe [105].

Din tabel se observă că rezistența cea mai bună la torsiune o prezintă copolimerul E1_EHA, deoarece are momentul de torsiune maxim și deformația unghiulară cea mai mare. Dintre copolimerii Ex_EHA, rezistența la torsiune cea mai mică o prezintă copolimerul E3_EHA (are momentul de torsiune maxim și deformația unghiulară cele mai mici), iar copolimerul E2_EHA are o comportare la torsiune intermediară celor doi copolimeri. Se poate observa că rezistența la torsiune scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei. Acest lucru se poate explica prin gradul de împachetare a copolimerilor. Esterul cu un grad mic de acilare cu restul de acid gras permite obținerea unui copolimer cu un grad de împachetare mai mare și astfel cu o comportare la torsiune superioară. Pe măsură ce crește gradul de acilare a esterul, scade gradul de împachetare a copolimerului corespunzător, și astfel produsul prezintă o comportare la torsiune inferioară.

Tabelul IV.17. Momentul de torsiune maxim și deformația unghiulară pentru copolimerii Ex_EHA și homopolimer PEHA

Probă	Momentul de torsiune maxim [Nm]	Deformația unghiulară [grade]
E1_EHA	0.031	338.40
E2_EHA	0.025	313.60
E3_EHA	0.016	295.00
PEHA	0.013	105.40

Din aceleași motive deformația unghiulară scade de la 338,4° pentru copolimerul E1_EHA la 313,60° pentru copolimerul E2_EHA la 295° pentru copolimerul E3_EHA.

Dacă se compară valorile obținute atât la momentul de torsiune maxim cât și la deformația unghiulară maximă se poate observa că oricare din esterii de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) prezintă rezistență la torsiune superioară față de cea a homopolimerul PEHA.

IV.3.4 Determinarea durității esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA)

Duritatea esterilor copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat a fost determinată folosind *consistometrul Höppler*. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul IV.18.

Din acest tabel se poate observa că duritatea scade, după cum era de așteptat, pe măsură ce crește gradul de plastifiere a copolimerului. Copolimerul cu duritatea cea mai mare este E1_EHA, urmat de E2_EHA și E3_EHA. Homopolimerul PEHA are duritatea cea mai scăzută.

Tabelul IV.18 Duritatea copolimerilor Ex_EHA și a homopolimerului PEHA

Probă	Duritate [kg/cm ²]
E1_EHA	4,53
E2_EHA	3,98
E3_EHA	3,53
PEHA	1,26

IV.4 DETERMINAREA STABILITĂȚII CHIMICE A ESTERILOR DE INULINĂ COPOLIMERIZAȚI CU 2-ETIL HEXIL ACRILAT (EX_EHA)

IV.4.1 Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) în mediul acid

La fel ca și pentru produșii obținuți în urma procesului de copolimerizare dintre esterii de inulină și acrilat de *n*-butil și pentru copolimerii cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) s-a determinat stabilitatea termică după păstrarea, în prealabil, în mediu acid (cu pH~3) timp de 10, 20 și respectiv 40 de zile. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul IV.19.

Tabelul IV.19 Pierderea de masă a copolimerilor Ex_EHA păstrați în mediu acid timp de 10, 20 și 40 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~3 (zile)	Pierderea de masa (%)		
		100-200°C	200-300°C	300-400°C
E1_EHA	0	4,59	17,09	73,04
	10	4,74	18,10	73,95
	20	5,87	19,70	74,70
	40	5,95	20,74	75,91
E2_EHA	0	4,24	12,87	72,15
	10	4,38	13,80	73,61
	20	4,75	14,52	74,12
	40	5,66	16,48	75,22
E3_EHA	0	4,07	11,19	70,40
	10	4,29	12,39	71,97
	20	4,77	13,17	73,48
	40	5,01	14,72	74,05
PEHA	0	0,29	4,04	87,55
	10	0,43	4,14	88,56
	20	0,57	4,96	88,97
	40	0,63	5,34	89,37

Din tabel se observă că stabilitatea chimică a copolimerilor scade pe măsură ce timpul de păstrare în mediul acid crește. Se observă, că stabilitatea chimică a homopolimerului este cea mai mare, el având pierderea de masă cea mai mică pentru fiecare interval de temperatură studiat. Dintre copolimeri, stabilitatea chimică crește pe măsură ce crește gradul de ramificare a esterului ce stă la baza copolimerului, deoarece cu creșterea gradului de plastifiere, se asigură o stabilitate sporită la agenții chimici.

Dacă se reprezintă grafic pierderea de masă în funcție de timpul de acționare a mediului bazic, pentru fiecare copolimer Ex_EHA și pentru homopolimer, PEHA (figura IV.13), prin extrapolare, se poate determina timpul teoretic necesar până la degradarea totală a probei de către mediul acid.

Se observă că pentru copolimerul E1_EHA timpul necesar degradării este 2,4 ani, pentru copolimerul E2_EHA 2,6 ani, pentru copolimerul E3_EHA 2,8 ani, iar pentru homopolimer PEHA 8,8 ani.

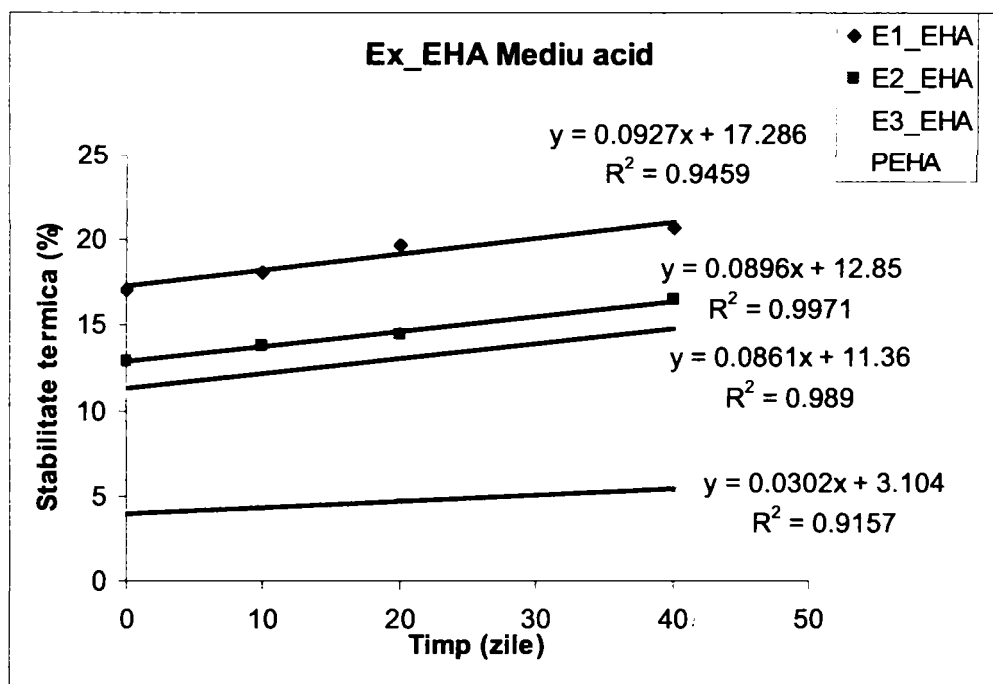


Figura IV.13 Stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_EHA în mediul acid (în intervalul 200-300°C)

IV.4.2 Determinarea stabilității chimice a esterilor de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) în mediul bazic

Similar copolimerilor Ex_AB și copolimerii Ex_EHA au fost supuși acțiunii mediului bazic (soluție KOH pH~10). După un timp de acționare prestabilit (10, 20 și 40 de zile) probele au fost spălate, uscate și supuse analizei termogravimetrice. Rezultatele sunt prezentate în tabelul IV.20.

Tabelul IV.20. Pierderea de masă a copolimerii Ex_EHA păstrați în mediu bazic timp de 10, 20 și 40 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu bazic cu pH~10 (zile)	Pierderea de masa (%)		
		100-200°C	200-300°C	300-400°C
E1_EHA	0	4,59	16,39	73,04
	10	5,82	17,99	77,36
	20	6,05	18,51	77,59
	40	6,61	20,67	77,99
E2_EHA	0	4,24	12,87	72,15
	10	4,37	14,03	75,43
	20	5,34	14,68	76,63
	40	6,50	16,71	77,09
E3_EHA	0	4,07	11,09	70,40
	10	4,43	11,90	71,19
	20	5,07	12,55	72,92
	40	5,19	14,67	73,06
PEHA	0	0,29	3,94	87,55
	10	0,38	4,21	89,04
	20	0,47	4,81	90,72
	40	0,70	5,54	94,37

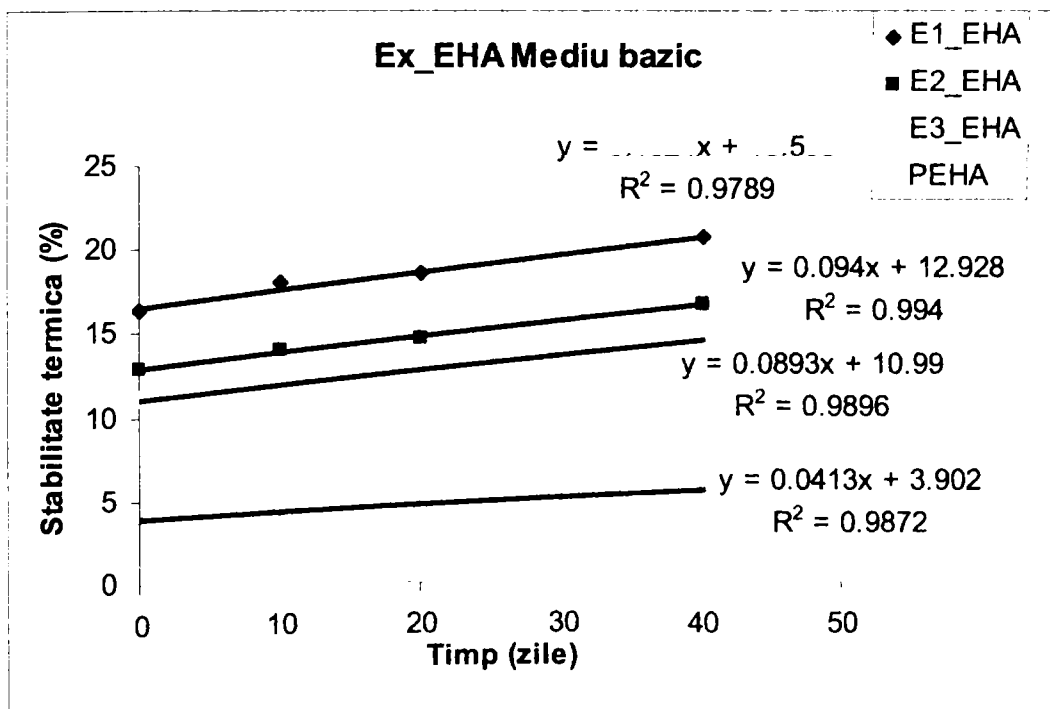


Figura IV.14 Stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_EHA în mediul bazic (în intervalul 200-300°C)

Stabilitatea la acțiunea mediului bazic a copolimerilor de tipul Ex_EHA crește pe măsură ce crește gradul de ramificare a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, deoarece cu creșterea gradului de plastifiere, se asigură o stabilitate sporită la agenții chimici. Astfel, copolimerul E3_EHA are stabilitatea chimică la acțiunea mediului bazic cea mai bună. Copolimerul E1_EHA are stabilitatea chimică la acțiunea mediului bazic cea mai mică. Copolimerul E2_EHA prezintă o comportare intermediară.

Prin reprezentarea pierderii de masă în funcție de timpul de acțiune a mediului bazic asupra copolimerilor Ex_EHA și asupra homopolimerului PEHA, se poate evalua stabilitatea chimică în mediul respectiv. Astfel, extrapolând până la pierdere de masă 100% se determină timpul teoretic necesar realizării degradării totale a copolimerului în mediul respectiv. Copolimerul E1_EHA se degradează în 2,2 ani, copolimerul E2_EHA în 2,4 ani și copolimerul E3_EHA în 2,7 ani. Homopolimerul necesită cel mai îndelungat timp de degradare în mediul bazic de 6,4 ani.

IV.5 CONCLUZII LA CARACTERIZAREA MATERIALELOR OBTINUTE PRIN COPOLIMERIZAREA ESTERILOR DE INULINĂ CU 2-ETIL-HEXIL ACRILAT (Ex_EHA)

Esterii de inulină copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat sunt insolubili, deci cu o structură reticulată. O primă metodă de caracterizare a structurii acestora a fost spectroscopia în infraroșu. Spectrele obținute pentru copolimerii Ex_EHA relevă faptul că banda specifică pentru legătura dublă, prezentă în spectrul esterilor nepolimerizați nu mai există în spectrele esterilor copolimerizați cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA).

Procesul de copolimerizare a esterilor de inulină cu 2-etil hexil acrilat a fost studiat din punct de vedere cinetic cu ajutorul DSC, prin evaluarea energiilor de activare și a modelului cinetic care descrie cel mai bine procesul de copolimerizare. Astfel, valorile energiilor de activare determinate folosind atât metodele izoconverionale (Kissinger, Ozawa, KAS) cât și metoda diferențială propusă de Chang sunt în bună concordanță și au o ușoară tendință de scădere pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină (tabelul IV.21).

Prin metoda DSC a fost determinată și temperatura de vitrifiere (tabelul IV.22) pentru copolimerii Ex_EHA. Valorile experimentale se situează sub -50°C , și cresc de la $-49,3^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E1_EHA, la $-48,5^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E2_EHA și respectiv la $-47,2^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E3_EHA, deci, pe măsură ce masa molară a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului. Aceste valori sunt ușor superioare față de temperatura de vitrifiere a homopolimerului, PEHA (-50°C) existentă în literatură [114]. Temperaturile de vitrifiere au fost determinate și folosind tehnica DMA. Valorile experimentale respectă ordinea de creștere de la $-48,5^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E1_EHA la $-47,86^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E2_EHA și respectiv $-47,16^{\circ}\text{C}$ pentru copolimerul E3_EHA. Valorile temperaturilor de vitrifiere determinate prin DMA sunt ușor mai mici față de cele determinate prin DSC. Diferențele apar deoarece principiile de determinare a temperaturilor de vitrifiere a celor două aparate sunt diferite (la DSC este punctul de inflexiune, pe când la DMA este valoarea maximă a lui $\tan\delta$).

Tabelul IV.21. Energiile de activare ale proceselor de copolimerizarea dintre esterii de inulină și 2-etil hexil acrilat determinate prin diferite metode

Metoda de determinare		Ea [kJ/mol]		
		E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
Kissinger		68,31	67,07	64,87
Ozawa		69,37	68,40	67,14
KAS		67,00	66,01	64,67
Chang	Ea [kJ/mol]	75,74	70,96	68,63
	lnA [1/mol s]	26,26	24,76	22,31
	n	1,29	1,38	1,51

Tabelul IV.22. Temperaturile de vitrifiere ale copolimerilor Ex_EHA determinate prin DSC și DMA

Probă	Tv determinată prin DSC (°C)	Tv determinată prin DMA (°C)
E1_EHA	-49,3	-48,5
E2_EHA	-48,5	-47,86
E3_EHA	-47,2	-47,16

Folosind datele experimentale oferite de analiza DMA, s-a evaluat modulul de înmagazinare și cel de pierdere pentru copolimerii Ex_EHA. S-a observat că pentru aceeași probă, la diferite frecvențe de solicitare modulul de înmagazinare și cel de pierdere cresc pe măsură ce crește frecvența. Pentru probe diferite, modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad, pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei, respectiv gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină care stă la baza copolimerului.

Analiza termogravimetrică TG oferă informații legate de stabilitatea termică a probelor și a cineticii de degradare. Stabilitatea termică copolimerilor Ex_EHA crește pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, adică pierderea de masă la o temperatură stabilită scade pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras. Stabilitatea termică a copolimerilor este inferioară față de stabilitatea termică a homopolimerului, PEHA. Din tabelul IV.9 se poate observa că stabilitate termică a esterilor Ex scade cu creșterea gradului de acilare, respectiv cu creșterea gradului de ramificare, pe când stabilitatea termică a copolimerilor Ex_EHA crește pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului.

Energiile de activare a proceselor de degradare studiate cu metodele Kissinger, Ozawa, KAS și Chang (tabelul IV.23) scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, pentru ambele etape de degradare. Aceste valori sunt în bună concordanță pentru toate metodele folosite. Pentru prima etapă de degradare, conform tabelului IV.23, valorile energiilor de activare a proceselor de degradare variază de la 65,83 la 97,89 kJ/mol, pe când pentru etapa a doua de degradare aceste valori sunt mult mai mari, ele situându-se între 180,04-200,95 kJ/mol (doar cele determinate cu ajutorul metodei Chang sunt mai mici).

Tabelul IV.23. Energiile de activare a proceselor de degradare a copolimerilor Ex_EHA determinate folosind diferite metode

Metoda de determinare		Ea [kJ/mol]					
		Etapa I			Etapa a II - a		
		E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA	E1_EHA	E2_EHA	E3_EHA
Kissinger		70,67	67,65	65,83	197,92	185,43	182,70
Ozawa		97,89	82,88	79,97	200,95	180,04	178,90
KAS		94,63	78,89	75,89	200,73	178,60	177,60
Chang	Ea [kJ/mol]	92,33	78,95	64,76	144,72	113,71	106,84
	lnA [1/mol s]	23,91	21,02	16,93	29,71	23,73	22,37
	n	2,40	2,36	2,20	1,82	1,81	1,80

Mecanismul cel mai probabil după care are loc procesul de degradare este cel al ordinului de reacție ($F(\alpha)=(1-\alpha)^n$). Valorile pentru $\ln A$ determinate cu acest model, scad pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului, pentru ambele etape de degradare. Aceeași tendință de scădere o are și ordinul de reacție n , acesta fiind aproximativ 2 pentru prima etapă de degradare și aproximativ 1,8 pentru cea de a doua etapă de degradare.

Copolimerii Ex_EHA au fost caracterizați din punct de vedere fizico - mecanic prin determinarea densității, a rezistenței la tracțiune și torsiune și a durității.

Densitatea copolimerilor Ex_EHA este aproximativ $0,9 \text{ g/cm}^3$, are o ușoară tendință de scădere pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului. Acest lucru se datorează cantității crescânde al lanțului alchilic care se găsește grefat pe molecula de ester de inulină, care determină scăderea gradului de împachetare a copolimerului și în consecință scăderea densității.

Rezistența la ruperea a copolimerilor Ex_EHA scade pe măsură ce crește gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului de inulină ce stă la baza copolimerului; de asemenea, și forța de rupere scade în același sens. Explicația acestui fenomen este legată de gradul de împachetare a copolimerului. Prezența în cantitate crescândă a restului de acid gras în molecula esterului de inulină determină un grad de împachetare mai slab, și în consecință, copolimerul va avea o comportare, la tracțiune mai slabă. Rezistența la tracțiune cea mai bună o prezintă copolimerul E1_EHA, urmat de copolimerul E2_EHA și respectiv copolimerul E3_EHA. Cu toate acestea, rezistențele la tracțiune a esterilor copolimerizați sunt de cel puțin 6 ori mai mari față de cea a homopolimerului (PEHA).

Alungirea la o forță de încărcare constantă crește pe măsură ce crește gradul de acilare a esterului ce stă la baza copolimerului, respectiv pe măsură ce crește gradul de plastifiere a probei. Din acest punct de vedere copolimerul E3_EHA are comportarea cea mai bună, fiind cel mai elastic, urmat de copolimerul E2_EHA și respectiv de copolimerul E1_EHA. Alungirea cea mai mare o prezintă, însă homopolimerul, PEHA deoarece, în structura acestuia există catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația, determinând o bună comportare elastică a acestuia, spre deosebire de structura copolimerilor Ex_EHA care conțin în structură restul de lanț inulinic, rigid, care nu permite o comportare la alungire foarte bună.

Rezistența la torsiune scade pe măsură ce gradul de acilare cu restul de acid gras a esterului ce stă la baza copolimerului crește, deformația unghiulară urmând aceeași comportare. Astfel, copolimerul E1_EHA care are gradul de plastifiere cel mai mic (gradul de împachetare cel mai mare) are rezistența la torsiune cea mai bună, urmat de copolimerul E2_EHA cu grad de plastifiere, respectiv de împachetare intermediar și copolimerul E3_EHA cu gradul de plastifiere cel mai mare (gradul de împachetare cel mai mic) și cu rezistența la torsiune cea mai mică. Cu toate acestea, rezistența la torsiune a copolimerilor Ex_EHA este mai mare decât cea a homopolimerului (PEHA).

După cum era de așteptat, duritatea esterilor copolimerizați scade pe măsură ce gradul de plastifiere a probei crește. Copolimerul cel mai dur este E1_EHA, urmat de copolimerul E2_EHA și respectiv copolimerul E3_EHA; proba cea mai puțin dură este homopolimerul, PEHA.

Studiile de stabilitate în mediul acid și bazic au demonstrat că probele supuse acțiunii mediului își modifică proprietatea studiată (stabilitatea termică) direct proporțional cu timpul de acționarea mediului. Dacă este comparată stabilitatea chimică a copolimerilor Ex_EHA se observă că aceasta scade pe măsură ce crește timpul de acțiune a mediului pentru toate intervalele de temperatură studiate. Copolimerul E3_EHA are stabilitatea chimică cea mai bună (odată cu creșterea gradului de plastifiere internă se asigură o stabilitate sporită la agenții chimici), urmat de copolimerul E2_EHA și respectiv copolimerul E1_EHA.

Homopolimerul (PEHA) are stabilitatea chimică, atât în mediul acid cât și în mediul bazic cea mai bună.

Din rezultatele acestui studiu se poate presupune că probele obținute din esterii de inulină prin copolimerizare cu 2-etil hexil acrilat sunt mai puțin stabile în mediile studiate, față de homopolimer, ele fiind mai ușor degradabile.

Din datele experimentale prezentate pentru probele obținute prin copolimerizarea esterilor de inulină cu 2-etil hexil acrilat (Ex_EHA) se poate observa că deși stabilitatea termică este mai mică decât cea a homopolimerului (PEHA), comportarea la tracțiune, torsiune și duritatea sunt superioare acestuia; acești copolimeri pot fi utilizați cu succes în domeniile în care se folosește homopolimerul – PEHA. Pe lângă aceste avantaje, din studiile de stabilitate chimică copolimerii Ex_EHA sunt materiale mai ușor degradabile în diverse medii decât homopolimerul PEHA.

CAPITOLUL V CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Scopul acestei teze de doctorat a fost promovarea inulinei ca și material plastic cu proprietăți specifice. În urma studiului efectuat se pot prezenta următoarele concluzii:

1. Dintre polizaharidele cunoscute, în acest studiu, s-a utilizat inulina deoarece are masa molară mică și permite obținerea de derivați ușor solubili în solvenți organici, spre deosebire de alte polizaharide.
2. S-au sintetizat trei esteri ai inulinei, nemenționați în literatură, folosind clorura de metacrilol și clorura de palmitol. Ideea de bază a fost obținerea de produse susceptibile în continuare de polimerizare radicalică și care să prezinte grade convenabile de plastifiere internă. S-a urmărit, de asemenea, ca esterii să fie solubili în monomeri adecvați, în vederea obținerii de copolimeri cu proprietăți convenabile.
3. Esterii micști ai inulinei astfel obținuți sunt oligomeri cu mase molare determinate prin GPC situate între 1700 și 7300.
4. Structura esterilor a fost confirmată prin spectroscopie FT-IR și ^{13}C -RMN.
5. Prin copolimerizarea esterilor de inulină cu acrilat de *n*-butil și 2-etil hexil acrilat s-au obținut șase tipuri de copolimeri reticulați, nemenționați în literatura de specialitate.
6. Cinetica procesului de copolimerizare s-a urmărit prin DSC, utilizând metodele: Kissinger, Ozawa, KAS și Chang. Valorile energiilor de activare determinate experimental sunt cuprinse între 50 și 90 kJ/mol, ceea ce denotă faptul că procesele au loc cu ușurință. S-a constatat că modelul cinetic care descrie cel mai bine procesul de copolimerizare este modelul nucleației cu creștere a germinilor sau ecuația Avrami Erofeev. Conform acestui model s-a determinat că $\ln A$ are valori cuprinse între 22 și 31 1/mol s, iar ordinului de reacție are valori cuprinse între 1,3 și 1,7.
7. Copolimerii obținuți au fost caracterizați complet prin spectroscopie FT-IR, metode termice (DSC, TG și DMA) și determinări de însușiri fizico - mecanice.
8. Analiza DSC a permis evaluarea temperaturii de vitrifiere a copolimerilor. S-a determinat că tranziția vitrosă are loc în intervalul $-60\div-40^\circ\text{C}$, valori care sunt apropiate cu cele prezentate în literatura de specialitate pentru homopolimerii corespunzători (-54°C pentru PAB și -50°C pentru PEHA).
9. Valori similare ale temperaturilor de vitrifiere s-au obținut și prin metoda DMA. În plus, folosirea metodei DMA a arătat că modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad cu creșterea gradului de plastifiere a probelor. Datele experimentale confirmă faptul că materialele sunt diferit plastifiate intern, atât prin gradul de acilare a esterului ce stă la baza copolimerului, cât și prin lungimea grupărilor laterale ale monomerilor acrilici utilizați la copolimerizare.
10. Analiza TG a evidențiat faptul că degradarea termică a copolimerilor se produce în două etape, prima între 160 și 300°C și a doua între 300 și 430°C . În prima etapă se degradează lanțurile provenite de la inulină, iar în cea de a doua etapă catenele provenite de la monomerii acrilici. De asemenea, s-a observat că stabilitatea termică a copolimerilor este

- superioară față de cea a esterilor, însă inferioară față de stabilitatea termică a homopolimerilor corespunzători (PAB și PEHA).
11. Studiul TG a permis, de asemenea, examinarea cineticii proceselor de degradare corespunzătoare celor două etape, prin folosirea metodelor Kissinger, Ozawa, KAS și Chang. Energiile de activare determinate, pentru ambele tipuri de copolimeri au valori, pentru prima etapă de degradare, cuprinse între 57 și 100 kJ/mol, iar pentru a doua etapă de degradare, între 150 și 200 kJ/mol. S-a constatat că modelul cinetic care descrie cel mai bine procesul de degradare este modelul ordinului de reacție. Conform acestui model, s-a determinat că $\ln A$ are valori cuprinse între 16 și 23 1/mol s pentru prima etapă de degradare, și între 29 și 33 1/mol s pentru cea de a doua etapă de degradare, iar ordinul de reacție este cuprins între 2,2 și 2,4 pentru prima etapă de degradare, și între 1,8 și 1,9 pentru cea de a doua etapă de degradare.
 12. Gradul de împachetare a structurilor tridimensionale ale polimerilor reticulați, diferit în funcție de gradele de acilare și tipul de comonomer, s-a evidențiat prin valorile densităților copolimerilor, precum și prin mărimea caracteristicilor mecanice (tracțiune, torsiune și duritate). Toți acești parametri fizico - mecanici scad odată cu creșterea efectului de plastifiere internă.
 13. Rezultatele determinărilor mecanice pentru copolimerii sintetizați au evidențiat comportări la tracțiune, la torsiune și durități superioare față de homopolimerii corespunzători, datorită prezenței, în structura copolimerilor, a lanțului rigid provenit de la inulină.
 14. Urmărirea stabilității chimice, în mediu acid și respectiv bazic, a copolimerilor a arătat că stabilitatea chimică în mediul bazic este mai mică față de cea în mediul acid, deoarece legătura esterică este mai susceptibilă degradării în mediul bazic. Copolimerii au o rezistență chimică la acțiunea mediului acid sau bazic, de cel puțin trei ori mai mică față de stabilitatea chimică a homopolimerilor corespunzători (PAB și PEHA), datorită faptului că în homopolimeri grupele esterice sunt numai ca și grupări laterale, pe când în copolimer aceste grupări există și în lanțul macromolecular.
 15. Datele obținute în elaborarea tezei sunt încurajatoare în a presupune că derivații inulinei realizați și caracterizați, pot fi utilizați ca polimeri relativ ușor degradabili, în comparație cu homopolimerii corespunzători, cu proprietăți acceptabile pentru utilizarea, cu deosebire, în domeniul ambalajelor.

Rezultatele cercetărilor fac obiectivul unui număr de 4 lucrări publicare în reviste de specialitate (dintre care 3 în reviste cu impact), 4 lucrări în curs de publicare și 1 lucrare comunicată la o conferință națională de chimie.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Aguado, D. Serrano, J. H. Clark, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 1-3, **1999**
2. SOFRES Conseil for APME, *Plastics of Choice for the 21st Century*, APME, Brussels, **1998**
3. M. Gebauer, U. Hofmann, *Proceedings of Recycle'93*, Davos, Switzerland, **1993**
4. C. A. Harper, E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes*, John Wiley and Sons, New Jersey. United States of America, p. 55, **2003**
5. P.C. Srinivasa, M.N. Ramesh, K.R. Kumar, R.N. Tharanathan, *J. Food Eng.*, 63, **2004**, 79
6. R. Solaro, E. Chiellini, *Biodegradable Polymers and Plastics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, SUA, p. 3, 47, **2003**
7. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindal, *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 1605
8. V.N. Kuleznev, V.A. Shershnev, *The chemistry and physics of polymers*, Mir Publishers, Moscow, p.13, **1990**
9. E. S. Stevens, *Green Plastics*, Princeton University Press, p. 67, 83, **2001**
10. D. L. Kaplan, *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer - Verlag Berlin, Germany, p.3, **1998**
11. V. Rose, *Neues Allg. Jahrb. Chem.* 3, **1804**, 217
12. E. L.Hirst, D. I.McGilvray, E. G. V.Percival, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1297
13. M. Suzuki, N. Chatterton, *Science and technology of Fructans*, CRC Press: Boca Raton, FL, Florida SUA, p 21, **1993**
14. A. De Bruyn, A. P.Alvarez, P.Sandra, L. De Leenheer, *Carbohydr. Res.*, 235, **1992**, 303
15. L. De Leenheer, H. Hoebregs, *Starch*, 46, **1994**, 193
16. L. De Leenheer, H. van Bekkum, H. Roper, H., Voragen, A. L. J. *Carbohydrates as Organic Raw Materials III*, VCH Weinheim Eds, p. 67, **1996**
17. <http://en.wikipedia.org/wiki/Inulin>
18. J. Van Loo, P. Coussement, L. De Leenheer, H. Hoebregs, G. Smits, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 35, **1995**, 525
19. K. E. B. Knudsen, I. Hessov, *Br. J. Nutr.*, 74, **1995**, 101
20. G. R. Gibson, M.B. Roberfroid, *Br. J. Nutr.*, 125, **1995**, 1401
21. K. Wada, *Internal Report Tiense Suikerraffinaderij* **1990**
22. M. Roberfroid, G.R. Gibson, N. Delzenne, *Nutr. Rev.*, 51, **1993**, 137
23. T. Sanno, M. Ishikawa, Y. Nozawa, K. Hoshi, K. Someya, *Proc.2nd Neosugar Research Conference*, Tokyo, **1984**
24. N. M. Delzenne, N. Kok, M.F. Fiordaliso, D.M. Deboyser, F.M. Goethals, M.B. Roberfroid, *Am. J. Clin. Nutr.*, 57, **1993**, 820
25. H.S. Taper, C. Lemort, M.B. Roberfroid, *Anticancer Res.*, 18, **1998**, 4123
26. H.S. Taper, N.M. Delzenne, M.B. Roberfroid, *Int. J. Cancer*, 71, **1997**, 1109

27. B.S. Reddy, R. Hamid, C.V. Rao, *Carcinogenesis* 18, **1997**, 1371
28. B.S. Reddy, *Br. J. Nutr.* **1998**, 80, Suppl. 2, S219
29. C.V. Stevens, A. Meriggi, K. Booten, *Biomacromol.*, 2, **2001**, 1
30. A. Hebeish, M.I. Khalil, *Starch*, 40, **1998**, 104
31. J. H. MacGregor, *J. Soc. Dyers Colour*, 67, **1951**, 66
32. D.L. Verraest, L.P. da Silva, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Starch*, 48, **1996**, 191
33. C.V. Stevens, A. Meriggi, M. Peristeropoulou, P.P. Christov, K. Booten, B. Levecke, A. Vandamme, N. Pitteviels, T.F. Tadros, *Biomacromol.*, 2, **2001**, 1256
34. H.M. Spurlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, **1939**, 2222
35. H.M. Spurlin, *Cellulose and Cellulose Derivatives Part III*, Wiley-Interscience: New York, p 811, **1971**
36. P.W. Arisz, J.A. Lomax, J.J. Boon, *Carbohydr. Res.*, 243, **1993**, 99
37. P. Arisz, H.J.J. Kauw, J.J. Boon, *Carbohydr. Res.*, 271, **1995**, 1
38. D. L. Verraest, *Ph.D. Dissertation*, University of Delft, Delft, The Netherlands, **1997**
39. T. Satoh, S. Suzuki, Y. Suzuki, Y. Miyaji, Z. Imai, *Tetrahedron Lett.*, 52, **1969**, 4555
40. J.C.M. van Hest, D.A.P. Delnoye, M.W.P.L. Baars, C. Elissen-Roman, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, 2, **1996**, 1616
41. N.M. Bikales, L. Segal, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Wiley-Interscience: New York, p 811, **1971**
42. R. Schroter, E. Muller, *Methoden der Org. Chemie, Band XI/1*, G. Thieme Verlag: Stuttgart, p 547, **1957**
43. A.R. Doumaux Jr., *J. Org. Chem.*, 38, **1972**, 508
44. O. Popovych, R.P.T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, p 54, **1981**
45. D.L. Verraest, J.A. Peters, H. van Bekkum, PCT WO 96/34017, 1996, *Chem. Abstr.*, 126, **1997**, 9432
46. F.C. Schaefer, Z. Rapport, *The Chemistry of the Cyano Group*, Interscience Publishers: New York, p 239, **1970**
47. H.L. Vaughn, M.D. Robbins, *J. Org. Chem.*, 40, **1975**, 1187
48. M.H. Millen, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1968**, 408
49. D. Hall, F.J. Llewellyn, *Acta Crystallogr.*, 9, **1956**, 108
50. G. Bognolo, F. D. Gunstone, F. B. Padley, *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker: New York, p. 633, **1997**
51. S. Ehrhardt, A. Haji Begli, M. Kunz, L. Sheiwe, US Patent 5 877 144, 1999, *Chem. Abstr.*, 127, **1997**, 249640
52. W.N. Haworth, H.R.L. Streight, *Helv. Chim. Acta*, 15, **1932**, 609
53. W.E. Hagenbuch, *Helv. Chim. Acta*, 15, **1932**, 616
54. J. Vermeersch, E. Schacht, *Makromol. Chem.*, 187, **1986**, 125
55. L.F. Brown, J.C. van de Pas, A. Visser, C. Winkel, Eur. Patent 0 703 243 A1, 1996, *Chem. Abstr.*, 125, **1996**, 13848
56. P.H. van Dam, C. Winkel, A. Visser, US Patent 5 872 270, 1999, *Chem. Abstr.*, 125, **1996**, 171495
57. M. Kunz, A. Haji Begli, Eur. Patent 0 638 589 A1, 1995, *Chem. Abstr.*, 123, **1995**, 35688
58. E. Schacht, L. Ruys, J. Vermeersch, J.P. Remon, *J. Controlled Release*, 1, **1984**, 33
59. C.G. Tomecko, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, **1923**, 2698

60. T. Painter, B. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, 24, **1970**, 2366
61. L. Mester, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, **1955**, 5452
62. M.F. Ishak, T. Painter, *Acta Chem. Scand.*, 25, **1971**, 3875
63. Y. Okamoto, K. Hatada, Eur. Patent 0 157 365 A2, 1985, *Chem. Abstr.*, 104, **1986**, 188583
64. C.V. Stevens, K. Booten, I.M.A. Laquiere, L. Daenekindt, PCT WO 99/64549, 1999, *Chem. Abstr.* 132, **2000**, 37278
65. C.Y. Won, C.C. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, **1998**, 953
66. I. Steele, *J. Chem. Soc.*, 117, **1920**, 1474
67. I. Steele, *J. Chem. Soc.*, 121, **1922**, 1060
68. J.C. Irvine, T.N. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, **1933**, 1988
69. P. Karrer, L. Lang, *Helv. Chim. Acta*, 4, **1921**, 249
70. J.F. Kennedy, H. Cho Tun, *Carbohydr. Res.*, 26, **1973**, 401
71. E. Janseen, Brit. Pat. 138116, 1920, *Chem. Abstr.*, 14, **1920**, 1755
72. E. Janseen, Ger. Pat. 332203, 1921, *Chem. Abstr.*, 15, **1921**, 2184
73. M. Diamantoglou, H. Magerlein, R. Zielke, *Tenside Deterg.*, 14, **1977**, 250
74. D.L. Verraest, J.A. Peters, J.G. Batelaan, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 271, **1995**, 101
75. S. Chaudhari, K. Gounden, G. Srinivasan, V. Ekkundi, *J. Polym. Sci.*, 25, **1987**, 337
76. A. Parfondry, A.S. Perlin, *Carbohydr. Res.*, 57, **1977**, 39
77. S.C. Bright, V. Lamberti, P.J. Powers, Brit. Pat. 1 330 122, 1973, *Chem. Abstr.*, 80, **1974**, 61392
78. S.C. Bright, V. Lamberti, P.J. Powers, Brit. Pat. 1 330 123, 1973, *Chem. Abstr.*, 80, **1974**, 61393
79. A.C. Besemer, H. Van Bekkum, *Starch*, 46, **1994**, 419
80. D.L. Verraest, J.A. Peters, H. van Bekkum, *Zuckerindustrie*, 120, **1995**, 799
81. A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 113, **1994**, 398
82. A.C. Besemer, H. van Bekkum, PCT WO 17189, 1991, *Chem. Abstr.*, 115, **1991**, 73980
83. A.E.J. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 113, **1994**, 165
84. A.E.J. de Nooy, A.C. Besemer, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.*, 269, **1995**, 89
85. E. Berghofer, A. Cramer, E. Schiesser, A. Fuchs, *Inulin and Inulincontaining Crops.*, Ed. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, p. 135, **1993**
86. M. Ludtke, *Biochem.*, 212, **1929**, 475
87. P.M. Bogaert, T.M. Slaghek, H.W. Raaijmakers, PCT WO 98/ 06756, 1997, *Chem. Abstr.*, 128, **1998**, 184270
88. H.C. Kuzee, M.E. Bolkenbaas, R. Jonker, PCT WO 98/14482, 1998, *Chem. Abstr.*, 128, **1998**, 258727
89. J.G. McAfee, F.D. Thomas, G. Subramanian, R.D. Schneider, B. Lyons, M. Roskopf, C. Zapf-Longo, D. Whaley, *J. Nucl. Med.*, 27, **1986**, 513
90. I.G. Grinenko, L.D. Bobrovnik, R.I. Groushetsky, I.S. Guliy, *Seventh Seminar on Inulin*, European Fructan Association, Louvain, Vol. II-2, p 15, **1998**

91. L. Vervoort, G. Van den Mooter, P. Augustijns, R. Busson, S. Toppet, R. Kinget, *Pharm. Res.*, 14, **1997**, 1730
92. B. Maris, L. Verheyden, K. Van Reeth, C. Samyn, P. Augustijns, R. Kinget, G. Van den Mooter, *Int. J. Pharm.*, 213, **2001**, 143
93. B. Stubbe, B. Maris, G. Van den Mooter, S.C. De Smedt, J. Demeester, *J. Controlled Release*, 75, **2001**, 103
94. L. Vervoort, G. Van den Mooter, P. Augustijns, R. Kinget, *Int. J. Pharm.*, 172, **1998**, 127
95. L. Vervoort, P. Rombaut, G. Van den Mooter, P. Augustijns, R. Kinget, *Int. J. Pharm.*, 172, **1998**, 137
96. L. Molteni, *Methods in Enzymology*, Academic Press: New York, p 285, **1985**
97. J.P. Remon, R. Duncan, E. Schacht, *J. Controlled Release*, 1, **1984**, 47
98. J. Vermeersch, F. Vandoorne, D. Permentier, E. Schacht, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 94, **1985**, 591
99. H. Essien, J.Y. Lai, K.J. Hwang, *J. Med. Chem.*, 31, **1988**, 898
100. P. Rongved, J. Klaveness, *Carbohydr. Res.*, 214, **1991**, 315
101. **Gerlinde Grandtner**, N. Joly, R. Granet, G. Bandur, L. Rusnac, P. Martin, P. Krausz, *E-Polymers*, 051, **2005**, 1
102. **Gerlinde Grandtner**, N. Joly, J.P. Cavrot, L. Rusnac, G. Bandur, P. Martin, *Polymer Bulletin*, 55 (4), **2005**, 235-241
103. **Gerlinde Grandtner**, G. Bandur, I. Manovicu, L. Rusnac, Monica Simon, N. Joly and P. Martin, *Mat. Plast. – trimis spre publicare*
104. **Gerlinde Rusu**, G. Bandur, L. Rusnac, I. Manovicu, V. Pode, *Mat. Plast.*, 2, **2007** - în curs de editare
105. **Gerlinde Rusu**, G. Bandur, L. Rusnac, I. Manovicu, P. Martin, N. Joly, *E-Polymers – trimis spre publicare*
106. A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir. Publ. Moscow, p. 13 **1972**
107. I. Mîndru, M. Leca, *Chimia Macromoleculilor și a Coloizilor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, p. 248, **1977**
108. P.A. Small, *J. Appl. Chem*, 3, **1953**, 71
109. K.L. Hoy, *J. Paint Technol.*, 42, **1970**, 76
110. D.W. Van Krevelen *Properties of polymers. Correlation with Chemical Structure*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam **1972**
111. H. Toma *Polymer solutions*, Butterwoths Scientific Publications, London, **1956**
112. **Gerlinde Rusu**, G. Bandur, I. Manovicu, L. Rusnac, N. Joly, P. Martin, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*, 51 (65), **2006**, 74
113. T. Volintiriu, G. Ivan, *Introducere în fizico – chimia polimerilor*, Editura Tehnică, București, p. 451, **1980**
114. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, John Wiley&Sons, p. 215, **1989**
115. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, **1957**, 1702
116. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, **1965**, 1881
117. T. Akahira, T. Sunrose, *Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper*, 246, **1969**
118. W.L. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, **1993**, 1359
119. G. Bandur, L. Rusnac, A. Petrean, **Gerlinde Grandtner**, V. Pode, N. Plesu, *Mat. Plast.*, 43, 4, **2006**, p. 331

120. **Gerlinde Rusu**, L. Rusnac, G. Bandur, I. Manoviciu, N. Joly, P. Martin, *Le 8^{eme} Colloque Franco – Roumain sur les polymères*, Grenoble, France **2007**, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*, 52 (66), **2007** – trimis spre publicare
121. **Gerlinde Rusu**, L. Rusnac, G. Bandur, I. Manoviciu, N. Joly, P. Martin, *Le 8^{eme} Colloque Franco – Roumain sur les polymères*, Grenoble, France **2007**, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*, 52 (66), **2007** – trimis spre publicare
122. R. E. Mărieș, I. Manoviciu, G. Bandur, **Gerlinde Rusu**, V. Pode, *Mat. Plast.* – în curs de publicare
123. R. E. Mărieș, I. Manoviciu, G. Bandur, **Gerlinde Rusu**, V. Pode, *Mat. Plast.* – în curs de publicare
124. R. E. Mărieș, I. Manoviciu, G. Bandur, **Gerlinde Rusu**, V. Pode, *Mat. Plast.* – în curs de publicare
125. M. E. Brown, *Handbook of Thermal and Calorimetry, vol. 1 Principales and Practice*, Elsevier Science, p. 115, **1998**