

POLIMERI BIODEGRADABILI PE BAZĂ DE MONOZAHARIDE

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

Ing. Liliana-Marinela Ștefan

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Lucian Mircea Rusnac
prof.univ.dr.ing. Marcel Popa
prof.univ.dr.ing. Eugen Nicolae-Vintilă Șișu
conf.univ.dr.ing. Geza Bandur

Ziua susținerii tezei: 02.10.2012

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

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul stagiului de doctorat cu frecvență în cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Universitatea "Politehnica" din Timișoara.

Recunosc și sincere mulțumiri, se cuvin conducătorului științific, domnului Prof.dr.ing. Lucian-Mircea Rusnac, pentru îndrumarea competentă acordată pe parcursul întregii perioade de stagiu.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, domnul Prof.dr.ing Marcel Popa de la Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, domnul Prof.dr.ing. Eugen Nicolae-Vintilă Șișu de la Universitatea de Medicină și Farmacie Victor Babeș din Timișoara și domnul Conf.dr.ing. Geza Bandur de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei.

Deosebite mulțumiri domnului Prof.dr.ing. Francisc Peter de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara pentru prețioasele sugestii; Mulțumesc doamnei Prof.dr.ing. Cornelia Păcurariu de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara pentru sprijinul acordat în realizarea testelor de termogravimetrie.

Mulțumesc d-nei cercetător Dr.fiz. Paula Sfirloagă, de la Institutul Național de Electrochimie și Materie Condensată Timișoara pentru realizarea analizelor SEM/EDX și d-lui ș.l.dr. biolog Vasile Gherman, de la Facultatea de Hidrotehnică, Universitatea „Politehnica” din Timișoara pentru îndrumarea și ajutorul acordat în cercetările legate de biodegradarea produselor polimerice.

Mulțumiri speciale și recunoștință d-nei Dr.ing. Ana-Maria Pană pentru entuziasmul constant cu care m-a îndrumat și sfătuit dar și pentru sprijinul moral acordat pe perioada stagiului.

Totodată, adresez mulțumiri colegilor mei, din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali, pentru ajutorul acordat, în special d-lui Dr.ing. Cosmin-Mihai Pascariu.

Calde mulțumiri familiei, prietenilor și tuturor celor care mi-au fost alături și m-au susținut în finalizarea acestei lucrări. Mulțumesc iubitului meu căruia îi dedic această reușită.

Timișoara, octombrie 2012

Liliana-Marinela Ștefan

Familiei mele, cu multă recunoștință

Ștefan, Liliana-Marinela

Polimeri biodegradabili pe bază de monozaharide

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 60, Editura Politehnica, 2012, 190 pagini, 124 figuri, 37 tabele, 8 scheme de reacție

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-537-3

Cuvinte cheie:

D-glucoză, D-manoză, glicomonomeri, polimeri biodegradabili

Rezumat,

Materialele plastice au devenit din ce în ce mai importante în viața omului, având aplicații în cele mai diverse domenii ale industriei. Polimerii sunt indispensabili societății moderne, însă prezintă un important neajuns și anume poluarea mare pe care o produc în raport cu durata scurtă de utilizare. Polimerii biodegradabili reprezintă rezolvarea pentru toate problemele legate de protecția mediului, astfel că în ultimii ani, în industria polimerilor se remarcă tendința de a înlocui materiale plastice convenționale cu polimeri biodegradabili derivați din resurse regenerabile cu proprietăți de prelucrare bune și un preț competitiv astfel să poată fi o alternativă la polimerii convenționali obținuți din produse de origine fosilă.

Studiul efectuat a urmărit obținerea și caracterizarea de noi polimeri pe bază de hidrați de carbon care să prezinte o biodegradabilitate mult îmbunătățită față de polimerii clasici. În urma cercetărilor experimentale s-au obținut doi noi monomeri pornind de la monozaharide (glucoza și manoză). Aceștia au fost caracterizați prin metode fizico-chimice și metode termice. Prin analiza DSC s-a studiat procesul de copolimerizare al acestora cu monomeri de sinteză (stiren și metacrilat de metil). Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea radicalică în masă a glicomonomerilor cu monomerii sintetici au fost caracterizați prin spectroscopie ATR-FTIR, termogravimetrie, analiză dinamic-mecanică, microscopie electronică de baleiaj. Glicopolimerii au fost testați în ceea ce privește biodegradabilitatea lor, in vitro, in mediu de cultură lichid, în prezența unor microorganisme des întâlnite în natura (*Zymomonas mobilis* și *Trichoderma reesei*) și în mediu natural, în probe de apă și sol (din zona orașului Timișoara).

“Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783, ID50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European “Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013.

CUPRINS

INTRODUCERE	9
LISTA DE ABREVIERI	11
1. CAPITOLUL I. STUDIU DE LITERATURĂ	12
1.1. Considerații generale. Importanța temei	12
1.1.1. Noțiuni generale despre chimia verde	15
1.1.2. Biomasa, materie primă pentru industria chimică organică	16
1.2. Polimeri pe bază de hidrați de carbon	20
1.2.1. Glicopolimeri. Definiție și clasificare	21
1.3. Hidrații de carbon	22
1.3.1. Noțiuni generale despre hidrații de carbon	22
1.3.2. Chimia hidraților de carbon	23
1.3.2.1. Monozaharide	25
1.3.2.2. Oligozaharide	33
1.3.2.3. Polizaharide	33
1.4. Sinteza și proprietățile glicopolimerilor	38
1.4.1. Polimeri pe bază de carbohidrați. Istoric	38
1.4.2. Metode de obținere a glicopolimerilor	42
1.4.2.1. Polimerizarea monomerilor vinilzaharidici	43
1.5. Aspecte legate de biodegradabilitatea polimerilor	46
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	49
2. CAPITOLUL II. REZULTATE ORIGINALE	55
2.1. Introducere	55
2.2. Obținerea și caracterizarea monomerilor derivați de la monozaharide	55
2.2.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție	57

2.2.1.1.	Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	57
2.2.1.2.	Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	60
2.2.1.3.	Spectrometria de masă HPLC-MS	62
2.2.2.	Caracterizarea glicomonomerilor	65
2.2.2.1.	Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	65
2.2.2.2.	Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	67
2.2.2.3.	Spectrometria de masă HPLC-MS	69
2.2.2.4.	Analiza termogravimetrică	69
2.2.2.5.	Evaluarea biodegradabilității	70
2.2.3.	Concluzii parțiale	72
2.3.	Obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de glicopolimeri	73
2.3.1.	Studiul copolimerizării glicomonomerilor cu stiren și metacrilat de metil prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)	73
2.3.1.1.	Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri cu stiren și metacrilat de metil prin metoda izoconversională Kissinger	78
2.3.1.2.	Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri cu stiren și metacrilat de metil prin metoda izoconversională Ozawa	81
2.3.1.3.	Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri cu stiren și metacrilat de metil prin metoda izoconversională Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	85
2.3.2.	Determinarea temperaturii de vitrifiere a glicopolimerilor prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)	93
2.3.3.	Spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier	94

	prin reflexie totală atenuată (FTIR-ATR)	
	2.3.4. Analiza termogravimetrică (TG)	97
	2.3.5. Analiza dinamic-mecanică (DMA)	104
	2.3.6. Analiza morfologică	108
	2.3.6.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	108
	2.3.6.2. Sistem de analiză al datelor pe baza energiei de dispersie a razelor X (EDX)	113
	2.3.7. Teste de biodegradabilitate	115
	2.3.8. Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor	133
	2.3.9. Concluzii parțiale	137
3.	CAPITOLUL III. MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE	139
3.1.	Materiale utilizate	139
3.2	Tehnici analitice	139
	3.2.1. Cromatografia în strat subțiere (CSS)	139
	3.2.2. Purificarea pe coloană cromatografică cu silica gel	139
	3.2.3. Distilări în vid	139
	3.2.4. Spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	139
	3.2.5. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	139
	3.2.6. Spectrometria de masă HPLC-MS	140
	3.2.7. Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)	140
	3.2.8. Analiza termogravimetrică (TG)	142
	3.2.9. Analiza dinamic-mecanică (DMA)	142
	3.2.10. Analiza morfologică	142
	3.2.10.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	143
	3.2.10.2. Spectroscopia de raze X cu dispersie de	143

	energie (EDX)	
3.3.	Proceduri experimentale	144
	3.3.1. Obținerea glicoderivaților	144
	3.3.2. Obținerea glicopolimerilor prin polimerizare radicalică în masă	152
	3.3.3. Obținerea mediului de cultură pentru microorganisme în vederea efectuării testelor de biodegradabilitate	153
	3.3.4. Determinarea gradului de gonflare al glicopolimerilor	153
	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	154
4.	CAPITOLUL IV. CONCLUZII FINALE	160
	ANEXE	164
	LISTA DE LUCRĂRI	189

INTRODUCERE

Majoritatea prognozelor științifice prevăd că finalul erei industriei chimice bazată pe resurse de origine fosilă va fi atins în decursul acestui secol. Sunt două argumente principale pentru această predicție:

1. Stocurile de resurse fosile finite.
2. Problemele legate de protecția mediului. Toate tipurile de poluare, de la încălzirea globală la ploile acide și la poluarea apelor de adâncime, au fost legate de utilizarea combustibililor fosili.

Principala provocare pe care industria chimică va trebui să o rezolve în viitorul cât mai apropiat este cea a resurselor utilizate. În prezent, materiile prime necesare majorității nevoilor societății umane sunt bazate pe combustibilii fosili, care reprezintă o resursă finită.

Polimerii sunt indispensabili societății moderne, însă prezintă un important neajuns și anume poluarea mare pe care o produc în raport cu durata scurtă de utilizare. Materialele plastice au devenit în decursul ultimului secol tot mai importante, găsindu-și aplicații în cele mai diverse domenii ale industriei; acestea constituie o soluție acceptabilă pentru multe domenii tehnice, datorită caracteristicilor fizico-mecanice bune și prețului avantajos. Polimerii biodegradabili reprezintă rezolvarea pentru toate problemele legate de protecția mediului astfel că, în ultimii ani, în industria polimerilor se remarcă tendința de a înlocui materiale plastice convenționale cu unele care provin din resurse regenerabile și care sunt susceptibile biodegradării.

Obiectivul principal al lucrării de față constă în obținerea și caracterizarea de noi polimeri pe bază de hidrați de carbon care să prezinte biodegradabilitate mult îmbunătățită.

În vederea îndeplinirii obiectivului urmărit, cercetările experimentale s-au cristalizat pe următoarele direcții:

- Obținerea de noi glicomoneri derivați de la monozaharide (glucoză și manoză);
- Caracterizarea noilor glicomoneri obținuți precum și a intermediarilor de reacție;
- Obținerea unor glicopolimeri derivați de la noii glicomoneri prin polimerizare radicalică în masă cu alți comonomeri frecvent folosiți în practică;
- Caracterizarea noilor glicopolimeri prin tehnici specifice: analiză termogravimetrică (TG), analiză dinamic-mecanică (DMA), calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC);
- Studii de morfologie, utilizând tehnici de microscopie optică și microscopie electronică de baleiaj (SEM/EDX);
- Evaluarea biodegradabilității noilor glicopolimeri.

Teza de doctorat se structurează în patru părți:

1. **Capitolul I. Studiu de literatură**, sunt prezentate importanța temei, stadiul actual al cunoașterii în domeniul glicopolimerilor cu privire la definirea, clasificarea, istoria glicopolimerilor și metode de obținere a acestora; câteva noțiuni generale despre "chimia verde", biodegradabilitate și biomasă, noțiuni generale despre hidrații de carbon.

2. **Capitolul II. Rezultate originale**, cuprinde rezultatele obținute pe parcursul cercetărilor experimentale, cât și descrierea sintezei și caracterizării glicomonomerilor respectiv glicopolimerilor precum și analiza rezultatelor experimentale obținute.

3. **Capitolul III. Materiale și metode experimentale**, detaliază materialele utilizate pe parcursul experimentelor, metodele de sinteză și analiză folosite.

4. **Capitolul IV. Concluzii finale**, rezultate din studiile experimentale în conformitate cu obiectivele stabilite, evidențiind contribuțiile originale ale tezei.

Rezultatele obținute pe parcursul tezei au fost valorificate prin publicarea și trimiterea spre publicare a 6 lucrări, dintre care 4 la reviste cu factor de impact, precum și în comunicarea a 12 lucrări la manifestări științifice naționale și internaționale.

LISTA DE ABREVIERI

AlICI	clorură de alil
ATR	reflexie totală atenuată
COSY	spectroscopia RMN de proton corelativă
CSS	cromatografie în strat subțire
DAG	diacetonoglucoza
DAM	diacetonomanoza
DMA	analiza dinamic-mecanică
DMF	N,N-dimetilformamida
DSC	calorimetrie diferențială de baleiaj
E_a	energia de activare
$E_{a\ med}$	energia medie de activare
EDX	spectroscopie de raze X cu dispersie de energie
ESI	ionizare prin electrospray
EtOAc	acetat de etil
FTIR	spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier
G	monomerul pe bază de D-glucoză
HPLC	cromatografie de lichid de înaltă performanță
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
M	monomerul pe bază de D-manoză
MA	acid metacrilic
MCPBA	acid metacloroperbenzoic
MeOH	metanol
MMA	metacrilat de metil
MS	spectrometrie de masă
POB	peroxid de benzoil
ppm	părți pe milion
RMN	rezonanță magnetică nucleară
SEM	microscopie electronică de baleiaj
TG	termogravimetrie
TEA	trietilamină
TMS	tetrametilsilan

1. CAPITOLUL I. STUDIU DE LITERATURĂ

1.1. Considerații generale. Importanța temei

Etapa actuală de dezvoltare a civilizației umane este dominată pe de o parte de eforturile pentru protejarea și reconstrucția mediului înconjurător, iar pe de altă parte de cererea, mereu crescândă, de materiale cu proprietăți controlate, orientate spre aplicații specifice [1]. Datorită proprietăților lor, polimerii sunt indispensabili societății moderne, însă prezintă un dezavantaj și anume durata scurtă de utilizare în raport cu poluarea pe termen lung pe care aceștia o produc [2]. În consecință, o problemă importantă a perioadei pe care o trăim o constituie reconsiderarea materiilor prime pentru sinteza polimerilor biodegradabili, ceea ce a adus în prim plan materiile prime regenerabile. În prezent, materialele plastice convenționale sunt derivate din produse petroliere, care reprezintă o resursă finită. De aceea, cercetările recente se concentrează pe obținerea unor polimeri biodegradabili derivați din resurse regenerabile, prin diferite transformări chimice [2].

Zaharurile reprezintă o categorie de resurse regenerabile cu utilizare extinsă și constituie un rezervor larg de compuși chirali ușor accesibili [3]. Conversia resurselor regenerabile în materiale plastice biocompatibile reprezintă o provocare atractivă și o temă de mare actualitate.

În contextul scăderii resurselor de materii prime fosile și al creșterii preocupărilor pentru protecția mediului intervine o reconsiderare a materiilor prime necesare industriei chimice, astfel utilizarea materiilor prime regenerabile devenind imperios necesară.

Din punct de vedere istoric, acum 100 de ani baza de materii prime regenerabile (biomasa) a fost echilibrată cu cea de natură fosilă (cărbune). În 1920, materialele pe bază de cărbune au atins maximum; mai târziu conducerea a fost preluată de gazul metan și țiței, eliminând aproape complet cărbunele și reducând ponderea materiilor prime regenerabile la nivele modeste (**fig. 1.1**).

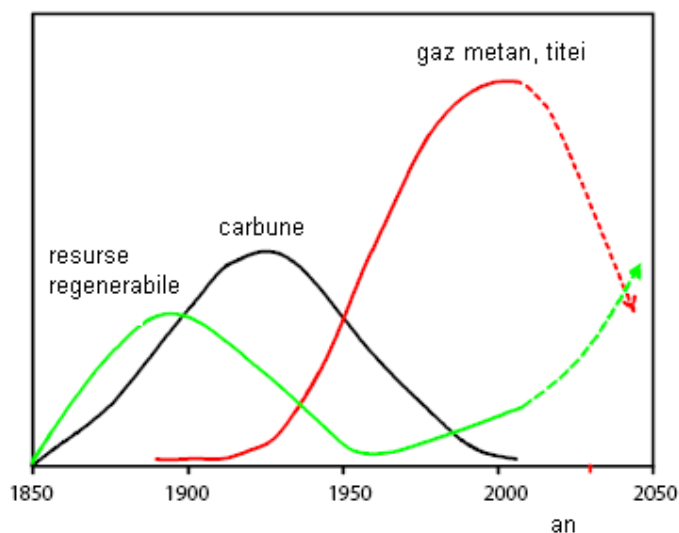
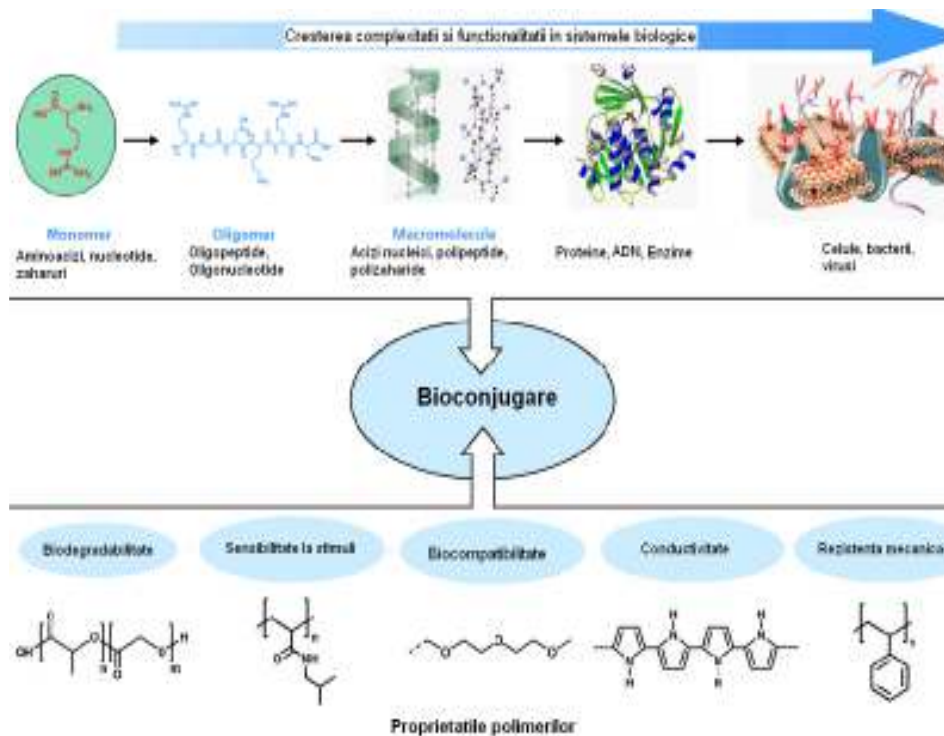


Fig. 1.1. Materii prime utilizate în industria chimică. Evoluția în timp [4]

Dependența industriei chimice aproape în întregime de materii prime de origine fosilă are limite ușor de prevăzut și de anticipat, singura întrebare ce se pune fiind: când se vor epuiza combustibilii fosili ieftini? Sau, mai exact: când vor deveni materiile prime de origine fosilă atât de scumpe încât materiile prime regenerabile să fie o alternativă economic competitivă? Experții prevă sfârșitul erei țițeiului ieftin cel mai târziu, pentru anul 2040. Astfel luând în considerare pronosticul pentru sfârșitul țițeiului ieftin, curba de utilizare a biomasei trebuie să o ajungă pe cea a materiilor prime fosile în jurul acestui an. Trecerea de la materii prime fosile la cele regenerabile întâmpină unele obstacole: materiile prime fosile au un preț relativ scăzut în prezent iar tehnologia organică pentru transformarea produselor petroliere în diferite chimicale este extrem de bine pusă la punct. Această situație provine din structurile foarte diferite din punct de vedere chimic ale celor două tipuri de materii prime, biomasa fiind considerabil mai complexă, constând dintr-un șir de produse cu mase moleculare mai mari sau mai mici, ca zaharuri, hidroxi- și aminoacizi, lipide și biopolimeri cum sunt celuloza, hemiceluloza, chitina, amidonul, lignina și proteinele [4].

Domeniul polimerilor biodegradabili reprezintă una din principalele realizări ale industriei secolului XX. În contextul presiunii în ceea ce privește protecția mediului, necesitatea de a obține materiale polimerice care prezintă biocompatibilitate mărită a crescut foarte mult în ultimii ani. Definițiile tradiționale pentru biocompatibilitate fac adesea referire la hidrofilicitatea unui material care poate fi destinat unor aplicații în domeniul biomaterialelor. Odată cu dezvoltarea științei polimerilor, s-au dezvoltat metode noi de sinteză și caracterizare care permit un design controlat al polimerilor destinați pentru aplicații ale biomaterialelor. Un

grup de monomeri potriviți pentru biomateriale ar fi cei care conțin o funcțiune de carbohidrat [4-8].



Schema 1.1. Bioconjugarea materialelor polimerice [9]

În **schema 1.1** se prezintă o imagine rațională a motivațiilor fundamentale din spatele bioconjugării. Este evident faptul că sistemele biologice pot fi exploatate la diferite niveluri ale organizării lor ierarhice naturale (de exemplu, monomerică, oligomerică, polimerică, supra-moleculare) pentru crearea de polimeri bioconjugăți. De exemplu, blocuri moleculare ca nucleobaze, oligonucleotide sau oligopeptide sunt în general cuplate cu polimeri sintetici, din cauza tendinței lor excepționale de auto-organizare (de exemplu pentru crearea de nanomateriale sintetice), în timp ce entități de complexitate mai mare, ca proteine sau enzime sunt de obicei mai mult utilizate pentru proprietățile lor biologice, mai degrabă decât pentru un scop structural.

Schema 1.1 subliniază de asemenea faptul că macromoleculele sintetice joacă un rol complementar important în bioconjugarea polimerilor. Numărul polimerilor sintetici este mai mare decât al celor sintetizați natural și se caracterizează printr-o diversitate chimică remarcabilă și proprietăți fascinante. Mai mult decât atât, polimerii sintetici pot fi, în general, produși la scară relativ mare și sunt adesea mult mai ieftini decât moleculele biologice. Astfel, o mare varietate de macromolecule produse de om sunt potențial interesante pentru bioconjugare, chiar

dacă numai câteva au fost explorate până în prezent. Bioconjugarea polimerilor este un domeniu de cercetare caracterizat printr-o dezvoltare rapidă și o continuă transformare. Mono-, oligo- sau polizaharidele sunt accesibile în principal prin intermediul a trei mijloace diferite: prin extracția din surse native, prin sinteză chimică și prin sinteză enzimatică. Complexitatea clasei de carbohidrați, care este foarte diversă în blocuri de monomeri, conexiuni între monomeri, stereochimie, arhitectură și funcționalitate, este reflectată în gama largă a metodelor de sinteză [10, 11]. Carbohidrații sunt recunoscuți pentru îndeplinirea următoarelor funcții biologice: depozitarea și transportul de energie (de exemplu, amidon, glicogen) și generarea de structură de rezistență (de exemplu, celuloză, chitină, chitozan). Mai mult decât atât, carbohidrații dețin controlul presiunii osmotice în țesuturile conective (de exemplu, proteoglicani), prezintă proprietăți lubrifiante (glucozaminoglicanului sau acidul hialuronic) și joacă un rol esențial în coagularea sângelui (polizaharide sulfatate, ca heparina) [12-14].

Domeniul carbohidraților care conțin polimeri sintetici se extinde rapid. Principalele forțe motrice sunt transferul de biofuncționalități ale carbohidraților spre polimeri sintetici pentru aplicații biomedicale, farmacologice și cosmetice. Copolimerizarea permite crearea unor materiale hidrofiele conținând monomeri comuni (ca metacrilatul de metil), rezultând polimeri cu rezistență mare care prezintă bune caracteristici de acoperire și abilitatea de a forma hidrogeluri. Copolimerizarea carbohidraților nu numai că le mărește hidrofilicitatea dar poate conferi și multe avantaje în ceea ce privește aplicațiile în știința biomaterialelor [15, 16]. În multe sisteme biologice, carbohidrații pot juca rolul receptorilor pentru proteine, ca sisteme de recunoaștere a moleculelor, permițând astfel legarea de celule. Mai mult, polimerii cu grupe zaharidice pot fi utilizați în diagnostic și în terapia de gene [4, 17-19].

Datorită diversității aplicațiilor glicopolimerilor și recentelor descoperiri în domeniul polimerizării care permit cercetătorilor proiectarea macromoleculelor cu structură controlată, polimerii pe bază de carbohidrați reprezintă un domeniu bogat și interesant de cercetare pentru viitor [20, 21].

1.1.1. Noțiuni generale despre "chimia verde"

Chimia verde, chimia durabilă sau chimie sustenabilă, este un concept care a prezentat o dezvoltare substanțială de la apariția sa, cu mai bine de un deceniu în urmă și reprezintă proiectarea, dezvoltarea și implementarea de produse și procese chimice pentru reducerea sau eliminarea utilizării și generării de substanțe periculoase pentru sănătatea umană și pentru mediu [22, 23]. În contextul actual, termenul de „chimie verde” este folosit de mai bine de 20 ani. Discuțiile despre sustenabilitate au început în 1987, când Comisia Națiunilor Unite asupra Mediului și Dezvoltării atrăgea atenția asupra faptului că dezvoltarea economică conduce la o deteriorare a calității vieții oamenilor și nu la o îmbunătățire. Aceasta a dus la o definiție a dezvoltării durabile ca fiind: "Dezvoltarea asigurării necesităților prezentului fără a compromite capacitatea generațiilor viitoare de a-și asigura propriile necesități" [24].

La nivelul anilor 1990, Agenția pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii (EPA = "Environmental Protection Agency") a anunțat pentru prima dată conceptul de "**Chimie Verde**": "Promovarea tehnologiilor chimice inovative pentru reducerea sau eliminarea utilizării sau generării de substanțe toxice în design-ul, fabricarea și utilizarea produselor chimici". Chimia verde este mai degrabă o metodă de realizare a dezvoltării durabile decât o simplă metodă de prevenire a

poluării. Poate fi privită ca un proces de reducere a multor factori implicați în industrie: reducerea cantităților de materii prime utilizate, costuri scăzute de capital, costuri scăzute de tratament și eliminare a deșeurilor. Astfel, cea mai mare provocare a industriei chimice este de a continua să asigure bunurile de care beneficiază societatea la ora actuală fără a cauza distrugerea mediului înconjurător, iar aceasta trebuie făcută cu costuri acceptabile. Anastas și Warner enunță cele 12 principii ale chimiei verzi [25-28]:

1. *Prevenirea formării deșeurilor:* Este preferabil să se prevină formarea deșeurilor decât tratarea și neutralizarea acestora după formare.
2. *Economia de atomi:* Metodele sintetice trebuie realizate de așa manieră încât să maximizeze încorporarea tuturor materiilor prime în produsul de reacție, în timpul procesului chimic.
3. *Sinteze chimice mai puțin toxice:* Dacă sunt practicabile, metodele sintetice trebuie realizate de așa manieră încât să utilizeze și să genereze substanțe cu toxicitate redusă sau netoxice asupra sănătății umane și a mediului înconjurător.
4. *Proiectarea chimicalelor netoxice:* Producții chimice trebuie să-și aplice funcția dorită în același timp cu minimizarea toxicității lor.
5. *Utilizarea solvenților de reacție netoxici:* Utilizarea auxiliarelor trebuie eliminată, dacă este posibil, sau să fie netoxici dacă trebuie utilizați.
6. *Eficiența energetică:* Necesarul energetic al proceselor chimice trebuie recunoscut pentru impactul lui economic și asupra mediului și trebuie minimizat. Dacă este posibil, metodele sintetice trebuie realizate la temperatură și presiune ambiantă.
7. *Utilizarea materiilor prime regenerabile:* utilizarea materiilor regenerabile eficiente atât din punct de vedere economic cât și tehnic.
8. *Reducerea derivatizării:* dacă este posibil, derivatizarea trebuie minimizată și chiar evitată, deoarece astfel de etape necesită reactivi adiționali și pot genera deșeuri.
9. *Cataliza:* Reactivii catalitici sunt superiori reactivilor stoichiometrici.
10. *Degradare:* Producții chimice trebuie preparați astfel încât după utilizare aceștia să poată fi transformați în produși de degradare și să nu persiste în mediul înconjurător.
11. *Analiza în timp real pentru prevenirea poluării:* Metodologiile analitice trebuie să fie dezvoltate suplimentar pentru a permite monitorizarea și controlul formării deșeurilor în timp real.
12. *Reducerea riscurilor de accidente:* Substanțele utilizate într-un proces chimic trebuie să fie astfel alese încât să permită minimizarea potențialelor accidente chimice, incluzând exploziile, incendiile și emanațiile de gaze.

Secolul al XX-lea va rămâne emblematic datorită dezvoltării industriale și exploziei de inovații și idei tehnologice în toate domeniile științei. Totuși la sfârșitul acestui secol s-au vehiculat tot mai mult termenii de "chimie verde" și "dezvoltare durabilă". Acum, la începutul secolului al XXI-lea suntem datori să dezvoltăm noi proceduri și metode care să nu aibă consecințe dramatice asupra mediului [29].

1.1.2. Biomasa. Materie primă pentru industria chimică organică.

Producția mondială de biomasă este de aproximativ 170.000 milioane tone pe an, dintre care doar 3%, adică 6000 milioane tone pe an sunt produse cultivate, recoltate și utilizate (alimentar sau nealimentar). Mai mult de 90% din resursele

fosile sunt utilizate pentru producerea de energie și mai puțin de 10% ca materii prime pentru industria chimică organică. Biomasa produsă anual, în afară de lemn pentru hârtie (200 milioane tone pe an) și pentru materiale de construcție, este utilizată în principal pentru hrană [29].

Biomasa poate fi utilizată în diferite moduri pentru a produce compuși organici și materialele necesare:

a) natura furnizează compuși doriți iar izolarea acestora de cele mai multe ori necesită doar metode fizice.

Exemple: polizaharide (celuloza, amidonul, pectina, chitina, inulina, etc.), dizaharide (zaharoza și lactoza), trigliceride, lecitina, cauciucul natural, gelatina, arome și parfumuri.

b) compuși naturali de la punctul (a) modificați (bio)chimic într-o singură etapă.

Exemple: derivații celulozei și amidonului, glucoza și fructoza, acizii grași, etanolul, acidul citric, acidul glutamic și acidul lactic obținut prin fermentație, lactuloza, lactitolul și acidul lactobionic prin izomerizarea, hidrogenarea respectiv oxidarea lactozei.

c) materiale chimice organice obținute din compuși naturali în mai multe etape.

Exemple: etanolul poate fi convertit la etilenă, iar sorbitolul și manitolul se obțin prin hidrogenarea glucozei, respectiv zaharozei; obținerea vitaminei C din glucoză în câteva etape; acizi grași și amine se obțin din trigliceride, iar (-)-mentolul în șase etape din β -pinen, etc.

d) se poate afirma că unele produse cu eticheta 'green' (provenite din resurse regenerabile) prezintă un mare avantaj. Menționăm: arome și parfumuri, cosmetice, detergenți, agrochimicale, lubrifianți, adezivi.

În **fig. 1.2** este redată o privire de ansamblu asupra tehnologiei de conversie primară a biomasei, ierarhizate în funcție de conținutul de apă:

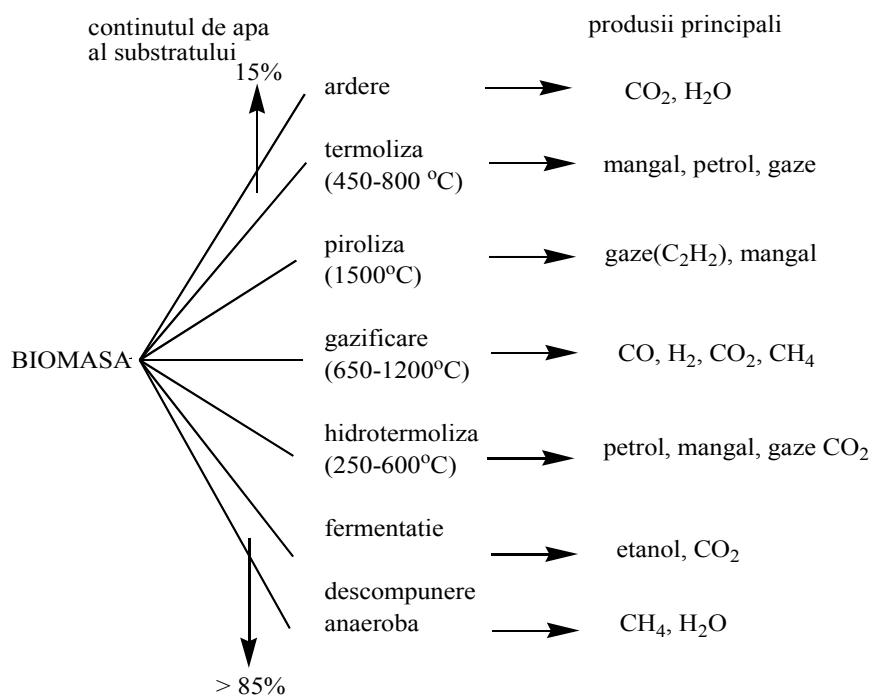


Fig. 1.2. Tehnologii de conversie a biomasei [30]

În **fig. 1.3** și **1.4** se prezintă posibilitățile de obținere din biomasă a doi compuși organici importanți: polietilena și polistirenul, care implică etape de oxidare/reducere, dimerizare, gazificare etc., în prezența sau în absența catalizatorilor specifici.

1. Polietilena

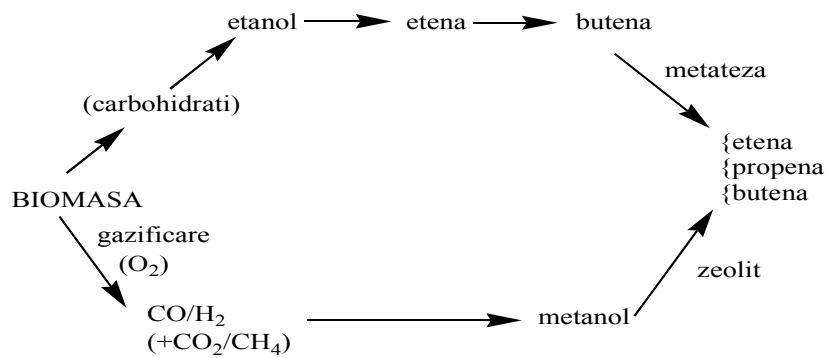


Fig. 1.3. Transformarea biomasei în olefine mici [30]

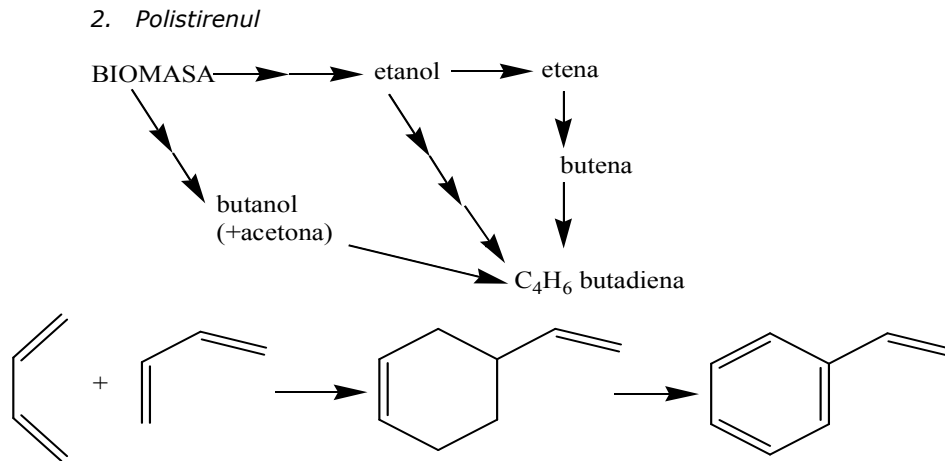


Fig. 1.4. Transformarea biomasei în butadienă și stiren [30]

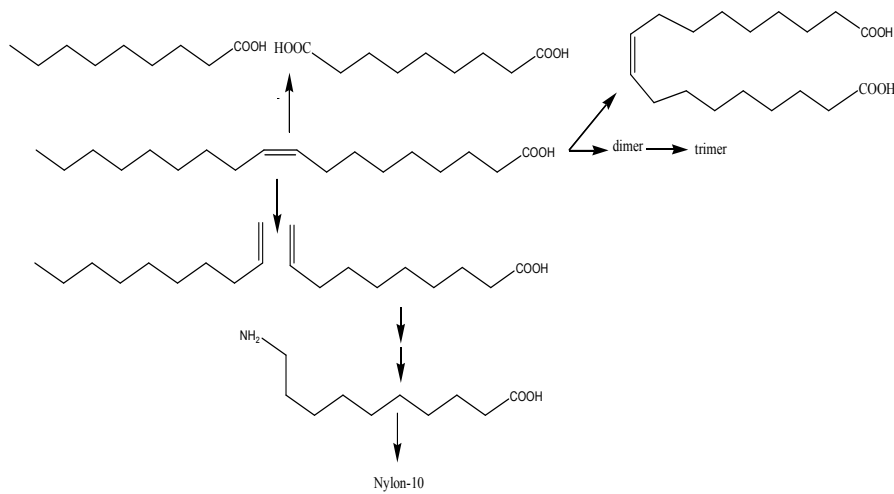


Fig. 1.5. Acidul oleic-compus cheie [30]

Transformarea biomasei în materiale chimice organice poate reprezenta o alternativă la industria chimică actuală, care este bazată în principal pe resurse de origine fosilă, obținându-se în același timp materiale cu proprietăți noi. De menționat posibilitățile oferite de acizii oleici naturali mononesaturați C₁₈ (fig. 1.5.)

care prin oxidare sau metateză duc la formarea acizilor dicarboxilici C_9 respectiv C_{18} , care pot constitui monomeri pentru noi materiale polimerice.

Tot în acest context menționăm surfactanții neionici obținuți prin alchilarea (sau acilarea) mono-și dizaharidelor (**fig. 1.6**) [31-33].

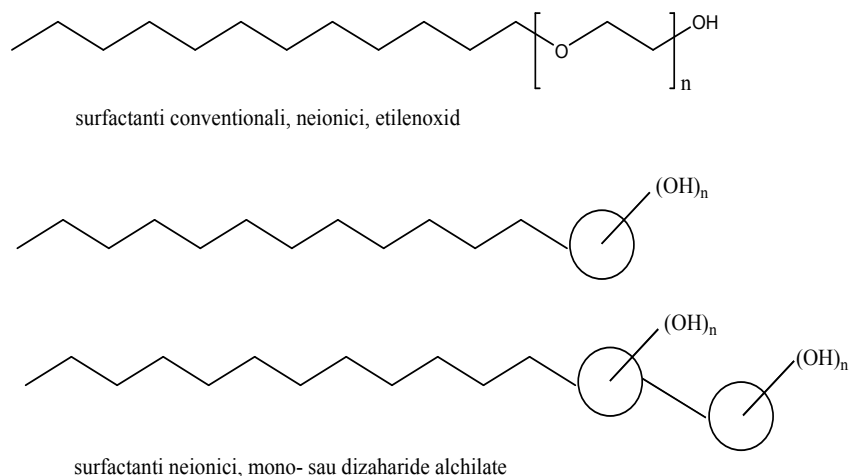


Fig. 1.6. Zaharuri alchilate, surfactanți neionici [30]

Utilizarea carbohidraților ca resurse regenerabile pentru obținerea de glicomonomeri și polimerii lor corespunzători este una dintre multiplele aplicații ale resurselor regenerabile. Din acest punct de vedere, obținerea unor noi materiale polimerice, bazate pe resurse regenerabile, ca derivați ai unor monozaharide (glucoza și manoză), a acaparat interesul unui larg colectiv tehnico-științific.

1.2. Polimeri pe bază de hidrați de carbon

În ultima perioadă consumul de materiale bazate pe resurse petrochimice asociat cu producția de polimeri a motivat numeroși cercetători în a găsi o alternativă în ceea ce privește materiile prime utilizate [34-36]. Se prezice că în viitorul cât mai apropiat biomasa va fi o materie primă mult mai ieftină decât resursele petrochimice. Trecerea progresivă a industriei chimice către resurse regenerabile este privită ca o necesitate inevitabilă. Din această perspectivă carbohidrații oferă excelente oportunități de a înlocui resursele de origine fosilă [37, 38]. Polimerii pe bază de carbohidrați sunt susceptibili la biodegradare, prin urmare ar putea fi o soluție viabilă pentru obținerea de biomateriale [39-42]. Glicopolimerii își găsesc aplicații în toate domeniile esențiale cum ar fi: medicină, industria alimentară, cosmetică, etc. [43-45].

1.2.1. Glicopolimeri. Definiție și clasificare

Definiția glicopolimerilor nu a fost încă stabilită în mod clar. Termenul de glicopolimer are un sens larg și se referă atât la polimerii naturali, cât și la cei artificiali, dar și la polimerii naturali pe bază de zaharuri modificați prin sinteză chimică. Termenul include atât polimerii care conțin entități de zahar în lanț, dar și pe cei în care zaharurile sunt grefate pe un lanț polimeric hidrocarbonat. Se face referire atât la polimerii liniari cât și la polimerii multiramificați și dendrimerii [46, 47]. Astfel, glicopolimerii pot fi clasificați în trei grupe (**fig. 1.7**):

- polimeri în care unitățile de hidrați de carbon sunt atașate la un lanț de atomi de carbon (a);
- polimeri care au unități de carbohidrați legate prin lanțuri scurte de atomii de carbon (b);
- polimeri reticulați în care polizaharidele sunt încorporate într-o matrice hidrocarbonată (c).

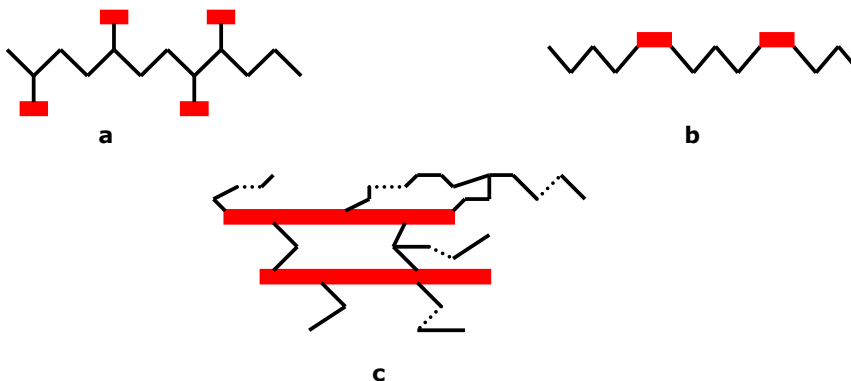


Fig. 1.7. Clasificarea glicopolimerilor [47]

În **fig. 1.8** se prezintă clasificarea polimerilor biodegradabili. Majoritatea polimerilor se obțin din resurse regenerabile (biomasă), cu excepția ultimei clase. Prima clasă este reprezentată de polizaharide obținute din biomasă prin fracționare. Clasele 2 și 3 reprezintă poliesterii obținuți prin fermentarea biomasei sau din plante modificate genetic (polihidroxiacanoați) și prin polimerizarea monomerilor obținuți din biomasă (acid polilactic). Următoarea clasă este cea a poliesterilor, obținuți prin procese biochimice (policaprolactona, poliesteramidele, copoliesteri alifatici sau aromatici). Un mare număr din acești biopolimeri sunt disponibili comercial, concurând din punct de vedere economic oricând cu polimerii clasici. Polimerii biodegradabili pot fi clasificați în: polinucleotide, poliamide, polizaharide, polioxoesteri, politioesteri, polifosfați, poliizoprenoizi și polifenoli [48].

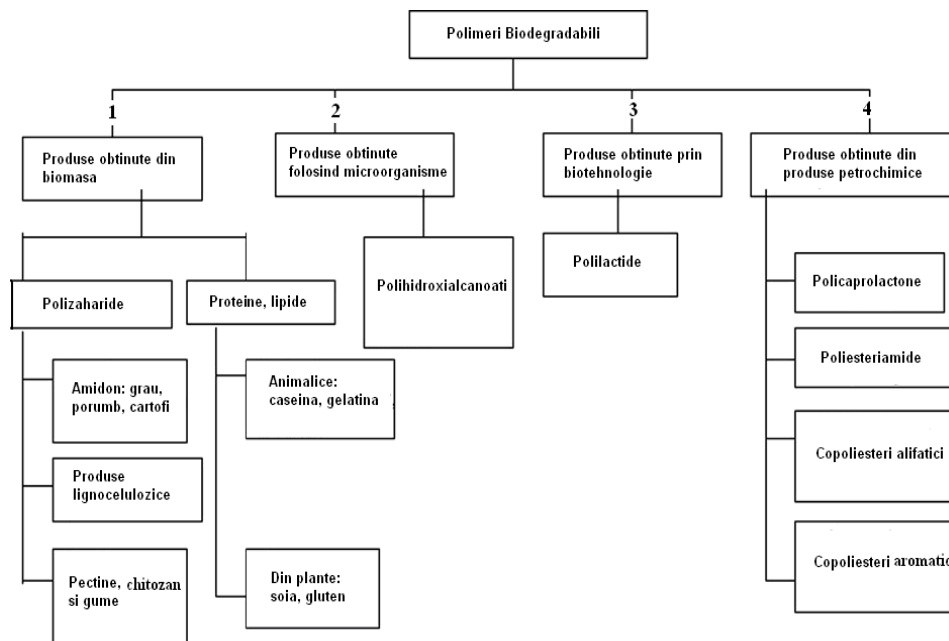


Fig. 1.8. Clasificarea polimerilor biodegradabili [48]

1.3. Hidrații de carbon

1.3.1. Noțiuni generale despre hidrații de carbon

Carbohidrații reprezintă cea mai importantă clasă de compuși organici în ceea ce privește volumul produs, aceștia însemnând aproximativ 75% din cele 200 miliarde de tone de biomasă produsă anual în lume [49-52]. Hidrații de carbon joacă un rol foarte important într-o gamă largă de funcții biologice, fiind folosite de la surse naturale de energie (amidon și glicogen) până la furnizarea materialelor structurale necesare (celuloză, chitină) [53-55].

Prin urmare, cercetătorii au acordat o mare atenție pentru elucidarea detaliilor specifice de interacțiune dintre hidrații de carbon, care sunt responsabili pentru unele procese vitale [56].

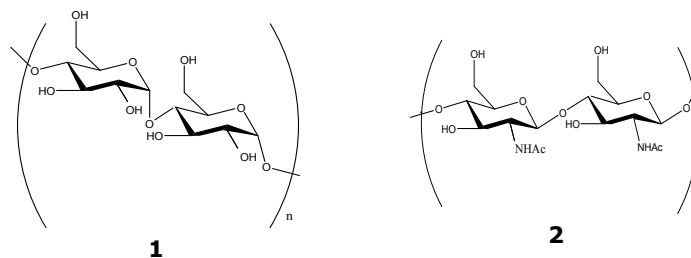
Datorită biocompatibilității și biodegradabilității lor, materialele pe bază de hidrați de carbon sunt investigate pe scară largă pentru aplicații farmaceutice și medicale [57]. Heparina, polianion natural compus din unități dizaharidice repetate, este prima polizaharidă aplicată în medicină și joacă un rol important în coagularea sângelui [58-60]. Au fost create materiale noi de către oamenii de știință pentru ingineria țesuturilor, pentru medicină, sau pentru vindecarea rănilor. Alginatul și chitozanul sunt materiale utilizate pe scară largă în acest domeniu [61-63]. Mai mult decât atât, Disney și Seeberger

au subliniat importanța hidraților de carbon în diferite procese: celulele neuronale utilizează hidrații de carbon pentru a facilita dezvoltarea și regenerarea, progresia celulelor canceroase este deseori caracterizată de creșterea celulelor dependente de hidrații de carbon și expunerea sporită a hidraților de carbon pe suprafața celulelor, virușii recunosc hidrații de carbon ce ocupă celulele gazdă, iar bacteriile se leagă de hidrații de carbon pentru a adera la celulele gazdă [64-66].

Carbohidrații sunt cea mai importantă clasă de compuși organici în ceea ce privește volumul produs, care reprezintă aproximativ 75% din cele 200 miliarde de tone de biomasă produse anual. Deci, carbohidrații pot oferi condiții ideale pentru dezvoltarea unei industrii care să înlocuiască produsele de origine fosilă [67]. În prezent valorificarea nealimentară a carbohidraților cu masă moleculară mică (dintre care zaharoza, glucoza și fructoza sunt cele mai răspândite), se află la un nivel destul de modest față de gama largă de mărfuri fabricate pe piață. Exemple includ alchil poliglucozidele, acidul polilactic și furfurotul. O schimbare în acest sens este previzibilă deoarece epuizarea materiilor prime fosile va duce inevitabil la creșterea prețului acestora, astfel încât produsele bio vor deveni o alternativă atractivă și competitivă. Specialiștii estimează acest scenariu pentru cel mai târziu anul 2040 [68]. În același timp este necesar ca hidrații de carbon să fie folosiți eficient în procese economice și nepoluante pentru obținerea la scară industrială de produse chimice, farmaceutice sau materiale polimerice organice [69-71].

1.3.2. Chimia hidraților de carbon [15].

Studiul carbohidraților s-a cristalizat la începutul secolului al XIX-lea odată cu munca depusă de Emil Fisher. Structura ciclică a carbohidraților a fost elucidată în 1930 de către Haworth. Polizaharidele au pătruns în atenția cercetătorilor imediat după și s-a descoperit că sunt prezente în fiecare organism viu, vegetal sau animal. Polizaharidele manifestă o gamă largă de funcțiuni biologice: de la faptul că acționează ca sursă de energie (amidonul și glicogenul) până la furnizarea de materiale de structură (celuloza, chitina, colagenul) 1-3 (**fig. 1.9**) [15].



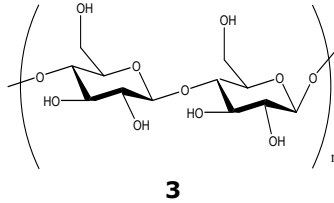


Fig. 1.9. (1) Amidon; (2) chitină; (3) celuloză

Hidrații de carbon îndeplinesc o gamă mult mai mare de roluri biologice. De exemplu, polizaharida sulfatată, heparina 4 (**fig. 1.10**), joacă un rol esențial în coagularea sângelui, în timp ce hialurona 5 (**fig. 1.10**) care acționează ca lubrifianț în articulații, a fost utilizată la implantarea lentilelor de plastic intraoculare din 1980. Mai mult, hialurona, la fel ca o altă polizaharidă sulfatată, sulfatul de condroitină 6 (**fig. 1.10**), manifestă o activitate antiinflamatoare și au fost studiate pentru tratamentul osteoartritei și artritei reumatoidă [15].

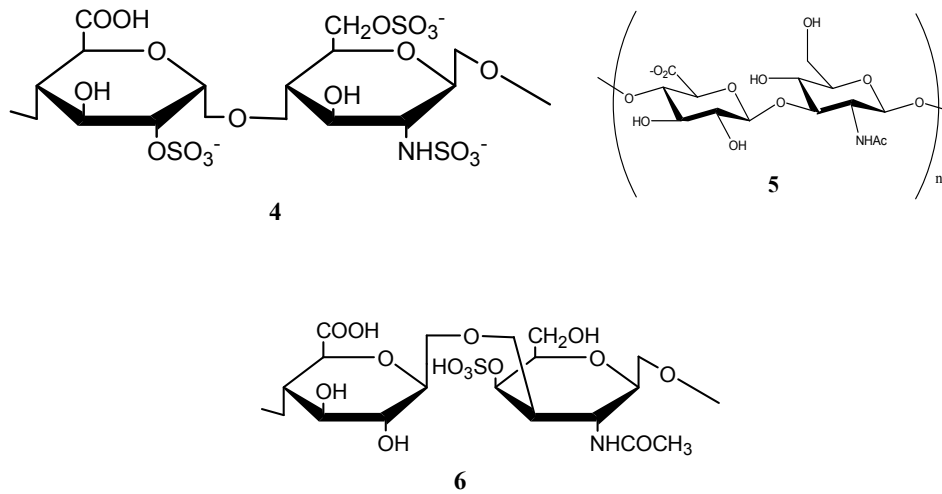


Fig. 1.10. (4) heparina; (5) hialurona; (6) sulfatul de condroitină;

Caracteristica hidraților de carbon cunoscută ca glicocod se referă la densitatea de informații pe care le poate transmite un zahar. În peptide și oligonucleotide informația implică numărul aminoacizilor prezenți și secvența acestora, în timp ce în carbohidrați, informația este de asemenea codată în poziția și configurația (α sau β) unităților glicozidice. Prin urmare, patru monozaharide diferite pot forma 35560 tetrazaharide în timp ce patru aminoacizi sau nucleotide pot forma

doar 24 tetrameri [53]. Astfel, în teorie, un număr enorm de oligozaharide poate fi derivat dintr-un număr relativ mic de monozaharide. Concomitent cu realizarea potențialului lor de codificare a informațiilor biologice, hidrații de carbon s-au localizat pe suprafața fiecărei celule sub formă de polizaharide, glicoproteine, glicolipide sau alte glicoconjugate [15, 53].

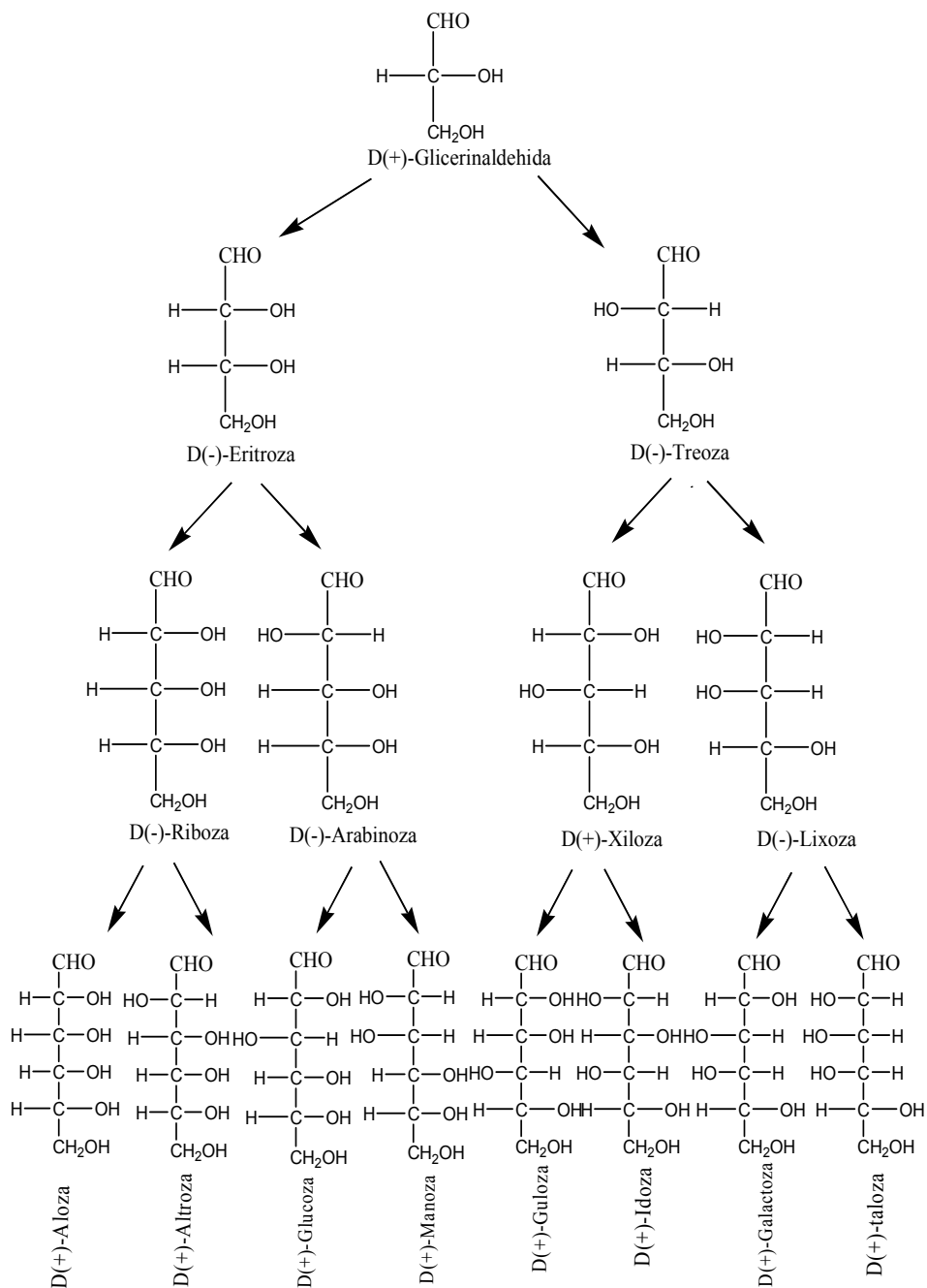
Clasa hidraților de carbon cuprinde un număr mare de combinații, dintre care unele au o însemnătate imensă ca produși naturali și ca materii prime pentru industrie [72]. Numele acesta impropriu (fiindcă nu cuprinde dezoxizaharurile) vine de la faptul că principalii reprezentanți ai clasei, ca, de exemplu, glucoza, $C_6H_{12}O_6$, sau celuloza, $(C_6H_{10}O_5)_n$, au formula generală $C_n(H_2O)_m$, a unor presupuși hidrați ai carbonului [73].

Hidrații de carbon se împart în:

- a) Monozaharide
- b) Oligozaharide și
- c) Polizaharide

1.3.2.1. Monozaharide

Monozaharidele sunt polihidroxi-aldehide sau polihidroxi-cetone, cu grupa carbonil în partea modificată prin formare de semiacetali interni. Monozaharidele pot fi considerate ca produși de oxidare ai polioliilor alifatici simpli, cum sunt: glicerina, tetritolii, pentitolii și hexitolii, în care o grupă de alcool primar este oxidată în aldehydă, sau una de alcool secundar, în cetonă. După numărul de atomi de carbon din moleculă, monozaharidele se împart în trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.; după funcțiunea grupei carbonil, se disting aldoze și cetoze. Cele mai importante monozaharide sunt pentozele și hexozele, fiindcă unele dintre ele apar în natură, libere sau combinate, în cantități uriașe; de aceea, pentozele și hexozele au fost cel mai bine studiate [73].



Schema 1.2. Seria D a monozaharidelor [73]

În **schema 1.2** sunt redată formulele aldazelor din așa numita "serie D". În mod asemănător se poate ușor deduce o schemă analogă, aceea a "seriei L". Aceste scheme cuprind formulele tuturor monozaharidelor posibile (până la hexoze), în conformitate cu teoria atomului de carbon asimetric.

Monozaharidele naturale conțin o catenă neramificată, ceea ce se dovedește, după Berthelot, prin hidrogenare energetică cu acid iodhidric. Existența grupelor alcoolice, în monozaharide, se recunoaște prin reacții de esterificare și eterificare, caracteristice pentru alcooli. Comportarea grupei carbonil este mai puțin simplă deoarece, de obicei, această grupă nu se află în stare liberă, ci formează cu una dintre grupele alcoolice din moleculă un semiacetal ciclic printr-o adădire intramoleculară. În structura rezultată astfel, grupa carbonil este „mascată” și în locul ei apare o nouă grupă hidroxil, numită hidroxil glicozidic, acesta având proprietăți deosebite de ale celorlalți hidroxili din moleculă [74].

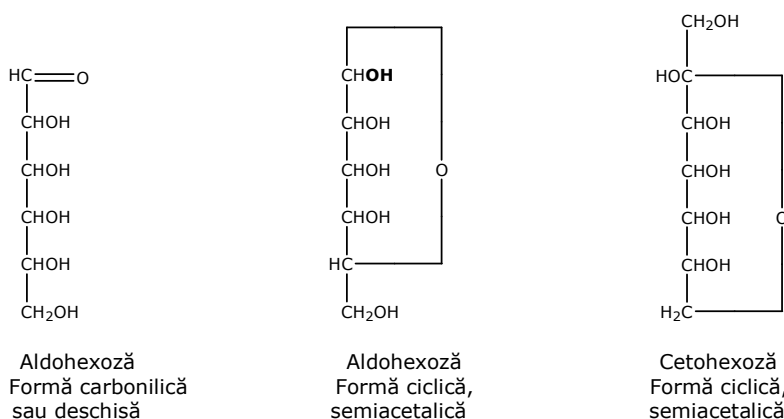
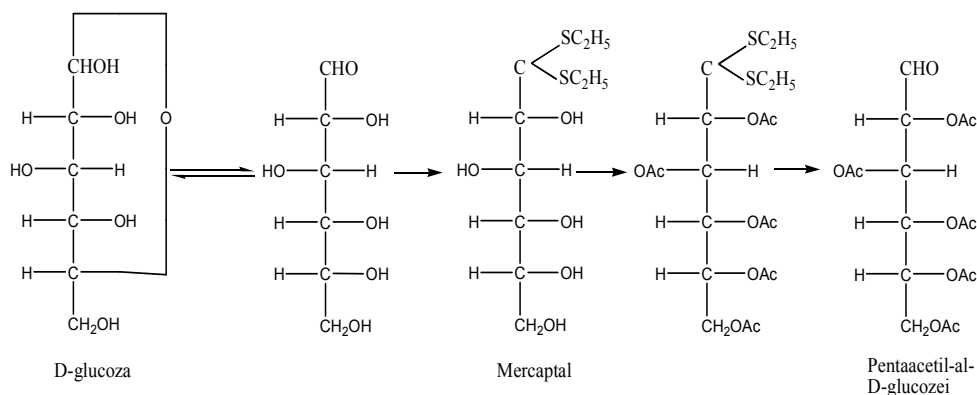


Fig. 1.11. Forma carbonilică și semiacetalică a aldohexozelor și cetoheozelor [73]

Forma ciclică a monozaharidelor a fost propusă de Colley (1870) și de Tollens (1884), admisă în mod general de E. Fischer (1912), iar natura ciclului a fost stabilită de W. N. Haworth (1926) [53, 75].

Se pot obține unii derivați ai aldazelor în care toate grupele OH alcoolice sunt protejate prin acetilare sau metilare, așa încât nu mai este posibilă închiderea ciclului. D-glucoza reacționează, de exemplu, cu mercaptanii (**schema 1.3**), întocmai ca aldehidele simple și dă un mercaptan derivând de la forma carbonilică. Dacă se acetilează, în acest compus, grupele alcoolice prin tratare cu anhidridă acetică, și se elimină apoi resturile mercaptanice prin tratare cu săruri de mercur, se obține un derivat pentaacetilat (Ac = CH₃CO) al formei carbonilice a D-glucozei. În acest compus, grupa aldehidică dă reacția normală cu pararozanilină și bioxid de sulf.



Schema 1.3. Reacția D-glucozei cu mercaptanii [73]

Existența formelor anomere α , β (**fig. 1.12**) a fost descoperită în legătură cu fenomenul mutarotației (Dubrunfaut, 1846). Glucoza cristalizată obișnuită este forma α . În formulele ciclice ale aldohelor, atomul de carbon C^1 este și el asimetric, cei doi anomeri deosebindu-se prin configurația grupei hidroxil de la C^1 (hidroxilul glicozidic):

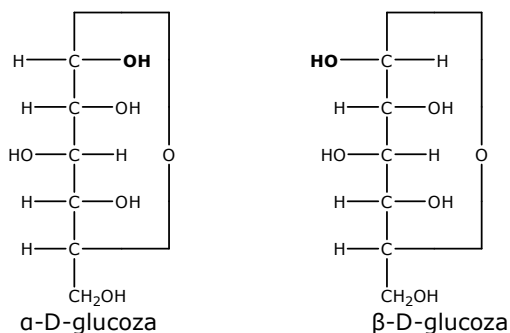


Fig. 1.13. Formele anomere α și β ale monozaharidelor [73]

Anomerizarea recunoscutibilă prin mutarotație la dizolvare se întâlnește la toate monozaharidele. Configurația α și β a grupei OH a anomerilor se determină prin diferite metode fizice. Cea mai sigură metodă este determinarea structurii monozaharidelor cristalizate, prin difracția razelor X. Atunci când cei doi anomeri α și β sunt cunoscuți în stare pură, proporția de α/β în soluție, la echilibru poate fi determinată din puterea rotatorie a soluțiilor de anomeri puri proaspăt preparate și a soluțiilor de echilibru. S-a găsit astfel că soluțiile la echilibru ale celor trei aldohexoze mai importante, D-glucoza, D-manoza și D-galactoza, conțin la echilibru 36%, 69%, respectiv 30% anomer α . O altă metodă pentru determinarea procentului de anomeri α și β se bazează pe oxidarea cu brom. La glucoză și galactoză formele β sunt mai stabile, la manoză, forma α este mai stabilă. La monozaharidele din seria D, anomerul α are rotația pozitivă cea mai mare, iar anomerul β cea mai mică. Spectrele de absorbție în infraroșu ale anomerilor α , β

sunt puțin diferite; benzile de absorbție ale celor două forme sunt puțin decalate. În mod similar, spectrele RMN permit să se distingă atomii de hidrogen legați axial de carbon de cei legați ecuatorial.

Monozaharidele (în special pentozele și hexozele) sunt substanțe incolore, cristalizate, ce pot fi distilate fără descompunere. Derivații în care grupele hidroxil sunt blocate, cum sunt eterii metilici, pot fi distilați în vid. Din cauza numeroaselor grupe hidroxil din moleculă, monozaharidele sunt ușor solubile în apă, greu solubile în alcool și insolubile în eter, cloroform și în hidrocarburi [73].

Monozaharidele se condensează cu acetonă, în prezență de puțin acid clorhidric sau sulfuric, la rece, dând cetali ciclici, de obicei frumoși cristalizați. Iau parte la reacție două grupe hidroxil vecine și situate de aceeași parte a inelului monozaharidic. În molecula α -D-galactopiranozei există două perechi de grupe OH, în poziția cis; se formează în consecință, prin condensare cu acetonă, un diacetonoderivat, numit în mod corect un diizopropiliden-derivat (**fig. 1.14**):

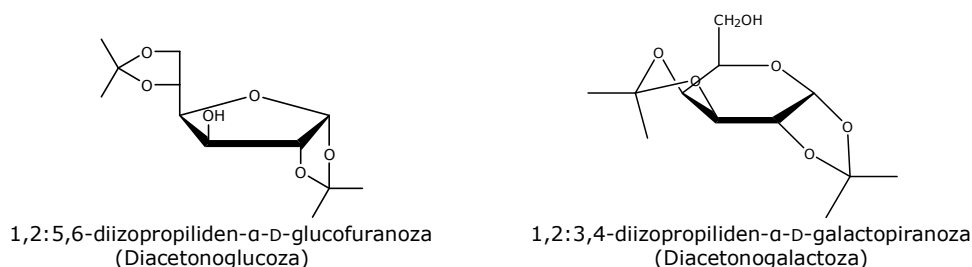


Fig. 1.14. Formulele diacetonoglucozei și diacetonogalatozei [73]

D-glucoza formează și ea un diacetonoderivat (**fig. 1.14**) deși în molecula D-glucopiranozei nu există grupe OH cis vecine; în schimb acesta derivă de la forma ei α -furanozică. Prin urmare, dintre cele cinci forme izomere, în echilibru, ale D-glucozei în soluție, reacționează numai aceea care conține două perechi de grupe OH în poziție sterică favorabilă pentru acetalizare cu acetonă. Până la sfârșit, toată glucoza prezentă reacționează în această formă, prin deplasarea continuă a echilibrului. În mod similar se condensează monozaharidele cu aldehidele, dând de obicei compuși cu structură diferită de cei obținuți cu acetonă. Astfel D-glucoza dă, cu benzaldehida, 4,6-benziliden-D-glucopiranoză [74].

Cetali ciclici de acest tip se hidrolizează ușor cu acizi diluați, regenerând monozaharidele inițiale. Din diacetonoderivați pot fi îndepărtate prin hidroliză fie numai o singură grupă izopropiliden, fie ambele. S-a observat că grupa acetalică în care este implicat hidroxilul glicozidic este în general cea mai stabilă [76].

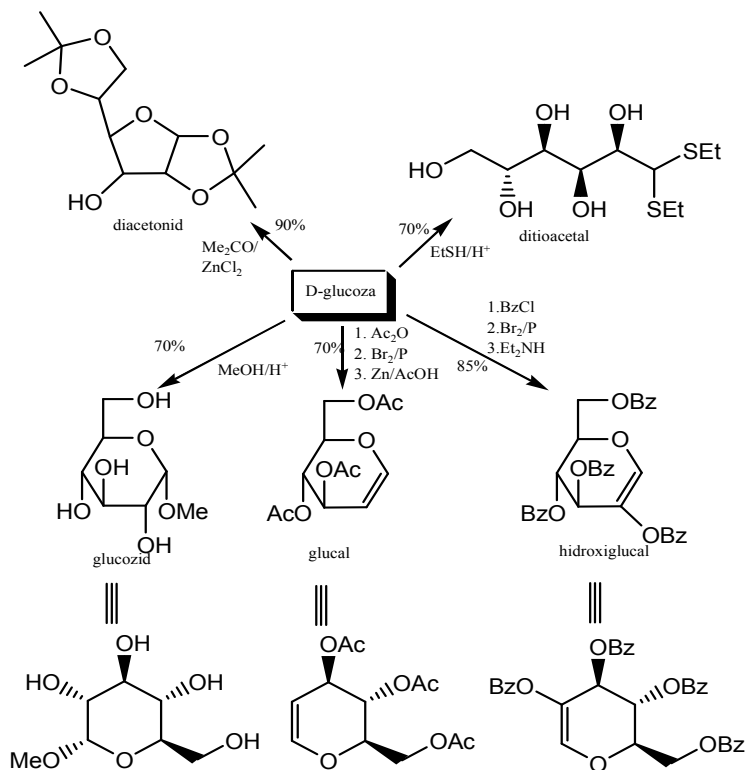
Aldohexozele au patru atomi de carbon asimetrici. În consecință pot exista 16 izomeri optici, astăzi toți cunoscuți. Cetohexozele având trei atomi asimetrici, pot forma opt izomeri optici. Principalii reprezentanți ai clasei hexozelor sunt D-glucoza, D-manoza, D-galactoza și D-fructoza, care sunt totodată și cele mai răspândite monozaharide. Ele se găsesc în natură libere, sub formă de glicozide, oligozaharide și polizaharide. O reacție caracteristică pentru hexoze este comportarea față de acizii minerali care le transformă în acid levulic.

Cele patru monozaharide naturale fermentează sub acțiunea drojdiei de bere. D-glucoza, D-manoza, și D-fructoza fermentează ușor; D-galactoza care se deosebește prin configurația atomului de carbon din poziția 4, fermentează mai greu. Fermentația poate servi și la dozarea acestor hexoze (măsurându-se bioxidul

de carbon degajat). Fermentația se poate folosi și pentru izolarea altor zaharuri amestecate cu hexozele naturale, dacă aceste zaharuri nu sunt atacate de drojdie.

D(+)-glucoza

D-glucoza este cel mai important dintre zaharuri, în special pentru fiziologia vegetală și animală. În stare liberă, D-glucoza se găsește în fructe, de exemplu în struguri, și în flori alături de D-fructoză și zaharoză. D-glucoza se găsește, combinată cu ea însăși sau cu alte monozaharide, în dizaharidele: maltoza, lactoza, zaharoza, celobioza și în polizaharidele cele mai importante: amidonul și celuloza. D-glucoza mai apare de asemenea în nenumărate glicozide. Din toate aceste combinații, D-glucoza se obține prin hidroliză cu acizi sau cu enzime. În regnul animal D-glucoza joacă un rol însemnat. Ea se găsește în sânge, în concentrație constantă de 0,1%. Scăderea concentrației sub această limită duce la tulburări grave. În boala numită diabet apare D-glucoza în concentrație mărită în sânge și în urină. D-glucoza se prepară industrial din amidon prin hidroliză cu acid clorhidric diluat, în autoclave, la 2 atmosfere. Produsele comerciale sunt: sirop de glucoză de concentrație 32-40%, glucoză solidă de puritate 65-70% și glucoză cristalizată de 99%. La concentrație dublă, glucoza are un gust cam tot atât de dulce ca zaharoza. D-glucoza cristalizată din apă este forma α . După condițiile în care se face recristalizarea, D-glucoza se poate obține cu o moleculă de apă de cristalizare (p.t. 83°C) sau anhidră (p.t. 146°C). Prin recristalizare din acid acetic diluat se obține β -glucoza cristalizată (p.t. 150°C). Aceasta nu este stabilă, căci urmele de apă o transformă repede în α -glucoză. Prin oxidarea D-glucozei se obțin acizii D-gluconic și D-zaharic. Prin reducerea ei cu amalgam de sodiu, de aluminiu sau cu hidrogen activat catalitic, se formează un hexanhexol, D-sorbitolul. O deosebită importanță pentru fiziologia animală și vegetală o au esterii glucozei cu acidul fosforic [73].



Schema 1.4. Derivați ai D-glucozei [68]

Principalele derivatizări ale D-glucozei sunt mercaptalizarea în acetali dithioaciclici, obținerea derivaților izopropilidenici în sisteme furanozice sau generarea structurilor piranozice la glucozide, glucali și hidroxiglucaliesteri (**schema 1.4**).

D(+)- manoză

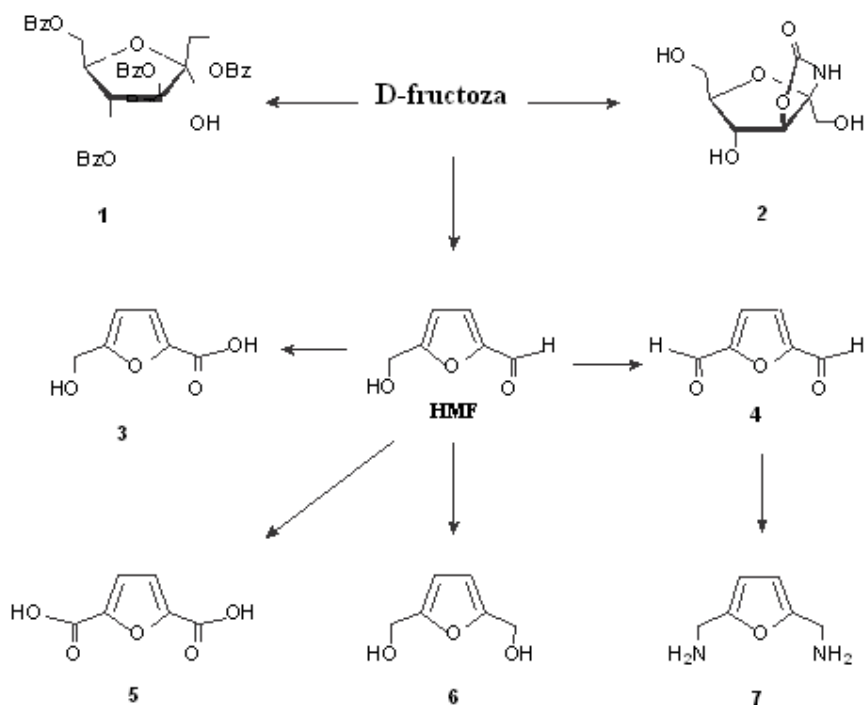
Manoza nu se întâlnește liberă în natură; sunt frecvente polizaharidele ei, mananii. Unul dintre aceștia, fildeșul vegetal din nuca de fildeș, fructul unui palmier sud-american, este cel mai bun material pentru obținerea D-manozei, prin hidroliză cu acizi; din siropul rezultat, D-manoza nu cristalizează decât greu, de obicei numai prin însămânțare. D-manoza se transformă prin reducere în D-manitol și se formează din acest hexitol prin oxidare. Oxidarea D-manozei duce la acidul D-manonic și la acidul D-manozaharic [73].

D(-)-fructoza

D(-)-fructoza este mult răspândită în vegetale, atât liberă (alături de D-glucoză, în fructele dulci și în miere) sau combinată, în dizaharide (zaharoză), trizaharide (gentianoză), tetrazaharide (stahioză) și polizaharide (fructozani, levani). Cantități mari din aceste cetohexoze se obțin prin izomerizarea catalitică a derivaților glucozei din amidon, dar poate fi obținută de asemenea prin hidroliza

inulinei, o fructooligozaharidă. Tautomerul β -D-fructopiranoză este de 1,5 ori mai dulce decât fructoza și este mult utilizat ca îndulcitor pentru băuturi.

În **schema 1.5** se prezintă câteva variante accesibile pentru exploatarea industrială a derivaților furanozici.



Schema 1.5. Derivați furanozici ai *D*-fructozei [68]

Diacetonofrucoza este materia primă pentru medicamentul Topamax (**fig. 1.15**)

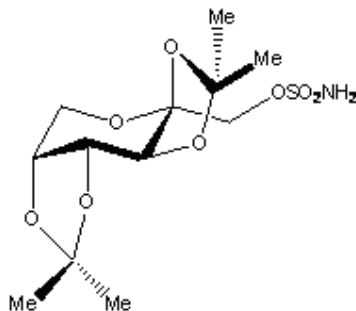


Fig. 1.15. Topamax [68]

Cei mai simpli compuși obținuți din fructoză sunt tetrabenzoatul (1), ciclocarbamatul (2) și 5-hidroximetilfurfurotul (HMF).

1.3.2.2. Oligozaharide

Oligozaharidele sunt derivați funcționali ai monozaharidelor cu caracter de eteri, rezultați din condensarea a două sau mai multe molecule de monozaharide. Legătura dintre moleculele de monozaharide, în oligozaharide, se face deci prin atomi de oxigen.

Oligozaharidele se clasifică în dizaharide, trizaharide, tetrazaharide, etc., după numărul de monozaharide care le compun [77].

Zaharoza

Este cea mai răspândită dintre oligozaharide, găsindu-se în mai toate plantele; în cantități mai mari apare în sucii florilor, alături de monozaharide, apoi în sfeclă, în trestia de zahăr și în cocenii de porumb.

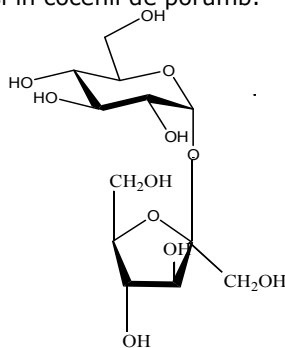


Fig. 1.16. Zaharoza [81]

1.3.2.3. Polizaharide [73]

Polizaharidele sunt compuse din macromolecule în care resturile de monozaharidă sunt unite între ele în același mod ca în oligozaharide, prin atomi de oxigen. Oligozaharidele și polizaharidele pot fi convertite în monozaharide, prin hidroliză acidă sau enzimatică.

Hidrații de carbon care alcătuiesc grupa polizaharidelor au structură macromoleculară. Polizaharidele sunt mult răspândite în natură, mai ales în vegetale. Se găsesc în natură polizaharide compuse din hexoze, din derivați ai acestora și din pentoze. Cele mai însemnate sunt cele două polizaharide derivând de la D-glucoză, celuloza și amidonul. Se mai întâlnesc în vegetale polizaharide compuse din D-galactoză, D-manoză și D-fructoză numite generic galactozani, manani, fructozani. Mult răspândite în natură sunt și unele polizaharide compuse din două sau mai multe monozaharide diferite.

Polizaharide de origine non-umană

1. Celuloza

Dintre toate combinațiile organice de pe glob, celuloza se întâlnește în cele mai mari cantități. Celuloza este materialul din care sunt constituiți pereții celulelor vegetale. Se găsește adesea în formă de fibre. Cea mai pură celuloză este aceea din fibrele vegetale textile, cum sunt perii semințelor de bumbac, fibrele din tulpina de ramie (crescând în Asia Orientală) și fibrele de in. Celuloza este cel mai abundent polimer natural și componentă structurală a peretelui celular al plantelor. Este o polizaharidă lineară formată din unități D-anhidroglucopiranozice legate între ele

prin legături β -(1 \rightarrow 4)-glicozidice. Diferența majoră dintre celuloză și alte polizaharide bazate pe D-glucoză este faptul că resturile D-glucozei prezintă configurația β , în timp ce în amiloză, amilopectină și glicogen, D-glucoza prezintă configurația α . Această diferență îi conferă proprietăți fizice și chimice deosebite.

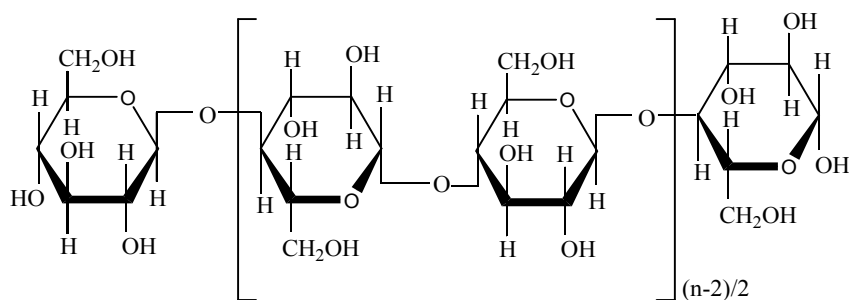


Fig. 1.17. Macromolecula celulozei [81]

Principalele aplicații ale celulozei sunt arătate în **fig. 1.18**. Celuloza în formă pură nu se găsește în natură; forma ei cea mai pură este fibra de bumbac care conține 95% celuloză și 5% alte substanțe. În funcție de specie, lemnul conține aproximativ 40-45% celuloză, 15-35% lignină și 25-40% hemiceluloze. Peretele celular al plantelor este un compozit format din celuloză, lignină și hemiceluloză, conferind astfel duritate, rigiditate și prevenind gonflarea peretelui [78-80].

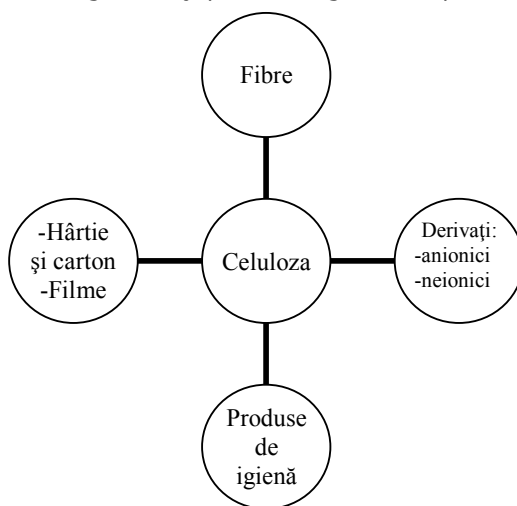


Fig. 1.18. Principalele aplicații ale celulozei [81]

2. Amidonul

Cea de-a doua polizaharidă, după celuloză, răspândită universal în regnul vegetal, este amidonul. Ca și celuloza, amidonul este compus numai din D-glucoză. Glicogenul (descoperit de Claude Bernard, 1855), mult asemănător amidonului ca

structură, îndeplinește în organismul animal aceeași funcțiune ca acesta în organismul vegetal. Glicogenul este depozitat în ficat dar se transformă prin hidroliză enzimatică în glucoză care este transportată pe calea sângelui în mușchi și țesuturi.

Amidonul nu este o substanță unitară, ci un amestec de două polizaharide, numite amiloză și amilopectină.

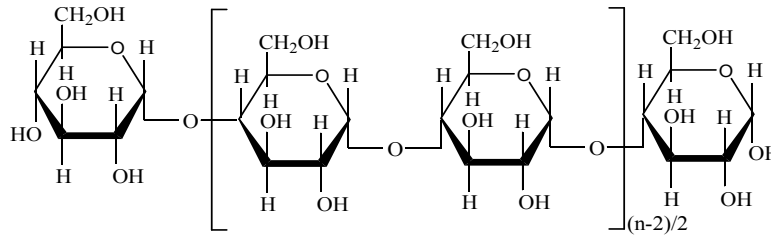
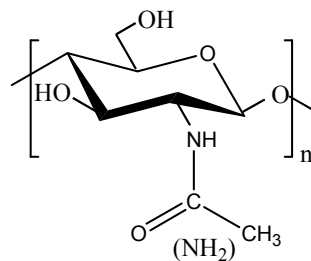


Fig. 1.19. Macromolecula amidonului (amiloză)[81]

3. Chitina

Substanța organică de schelet a insectelor, viermilor și moluștelor este chitina, o polizaharidă conținând azot. Chitina se mai găsește și în ciuperci. Chitina dă prin hidroliză *N*-acetilglucozamină. Chitina tinde să formeze copolimeri cu derivatul său *N*-dezacetilat, chitozanul. Chitozanul este polimerul β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucozei. Prin cercetări cu raze X s-a stabilit că macromoleculele chitinei au o structură și o așezare paralelă în cristal (perioada de identitate este 10,4 Å), asemănătoare cu cea a celulozei, de care se deosebește prin faptul că grupa OH din poziția a 2-a a acesteia este înlocuită printr-un rest NHCOCH_3 . Această structură explică marea rezistență mecanică a chitinei. Atunci când fracția acetamido depășește 50% (între 70-90% cel mai adesea), copolimerul se numește chitină și constă din grupe de chitină și chitozan legate între ele aleator și distribuite de-a lungul lanțului polimeric [81].



Chitină >90% NHAc
Chitozan >75% NH₂

Fig. 1.20. Chitină și Chitozan [81]

Alte polizaharide naturale [73]

În afară de glucozani de răspândire universală, celuloza, amidonul și glicogenul descriși mai sus, se mai găsesc în natură, într-o diversitate uimitoare de forme, numeroase alte polizaharide. Pentru separarea și identificarea monozaharidelor rezultate din hidroliza acestor polizaharide a fost folosită cu succes metoda cromatografiei de repartiție pe coloane cu diferiți adsorbanti sau pe hârtie.

Pentozani. Xilanul ($C_5H_8O_4$)_n, un însoțitor permanent al celulozei din lemn și din paie, în care se găsește în proporție de 11-30%, se extrage ușor din aceste materiale cu o soluție de hidroxid de sodiu.

Macromoleculele xilanului sunt compuse din resturi de D-xilopiranoză, unite prin legături 1,4-β-glicozidice, la fel ca în celuloză.

Arabanul, de asemenea mult întâlnit în natură are o structură complexă, cu multiple ramificații, în care resturile de L-arabinoză sunt conținute întotdeauna în formă furanozică și sunt legate prin diferite tipuri de legături glicozidice.

Hexozani. Glucozani. Dextrani. Caracteristică pentru dextrani este legătura 1,6-α-glicozidică:

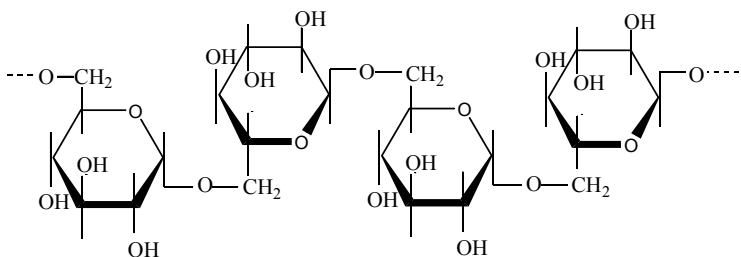


Fig. 1.21. Structura dextranului [73]

Dextranul (**fig. 1.21.**) produs de o tulpină de *Leuconostoc mesenteroides* se utilizează ca înlocuitor de plasmă sanguină. Acest dextran conține, cu mare probabilitate, catene laterale compuse dintr-un rest de glucoză, fixate pe o catenă principală de tipul formulat mai sus și anume în proporție de 1:5. Menținerea dextranului timp îndelungat în sânge se datorează lipsei unei enzime adaptată legăturii 1,6. Dextranii sintetici sunt folosiți în produsele comerciale, pot fi folosiți la fracționarea proteinelor prin cromatografie de excluziune sterică [80]. *Manani.* Se găsesc manani în nuca de fildes, în drojdia de bucătărie, în lemnul coniferelor, în coaja dură a multor sămburi (curmale, coacăze). Acești manani și mananul de salep (din diverse specii de orhidee) se compun din resturi de D-manopiranoză legate prin legături β-1,4, la fel ca în celuloză.

Mananii din microorganisme au structură și proprietăți deosebite de ale mananilor din plante superioare. Vom menționa numai mananul din drojdie, izolat din guma acestei viețuitoare. Macromolecula se compune din unități de câte șase resturi de manoză, ramificate în două locuri. În aceste unități, resturile de manoză sunt legate în pozițiile 1,2, 1,3 și 1,6 (**fig. 1.22**). Una din structurile posibile, ale unităților ce se repetă în catena macromoleculară este prezentată în figura 1.22 (în care M reprezintă un rest de manoză):

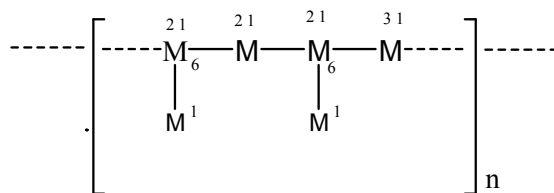


Fig. 1.22. Structura mananilor [73]

Mult răspândite sunt unele polizaharide mixte, conținând manoză alături de alte monozaharide.

Galactani. Deși atât D-galactoza cât și L-galactoza sunt mult răspândite în natură printre polizaharidele mixte (gume și mucilagii vegetale), ele se întâlnesc mai rar neasociate cu alte monozaharide.

Galactanul care însoțește acidul pectic în pectinele vegetale este compus din resturi de D-galactopiranoză, legate β -glicozidic, în pozițiile 1,4.

Fructozani. Polizaharidele D-fructozei, mult răspândite în vegetale, în special în compozite și graminee, se împart în două clase, ai căror reprezentanți caracteristici sunt inulina și levanul.

Inulina (fig.1.23) se găsește în rădăcinile de dalie, de nap porcesc, de cicoare și de iarbă mare. Se izolează din acestea prin extracție cu apă, în care se dizolvă relativ ușor și din care cristalizează după câțva timp. Remarcabilă este ușurința cu care aceste polizaharide se hidrolizează cu acizi dând fructoză. Metodele fizico și chimice confirmă o structură în care resturile de D-fructofuranoză sunt legate β -glicozidic, prin legături 1,2.

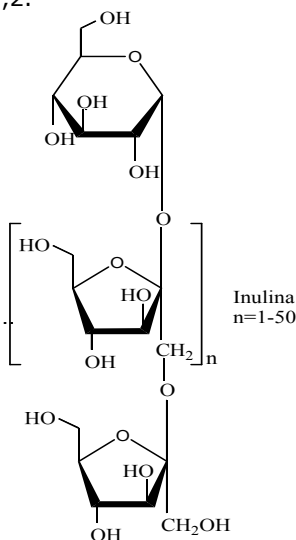


Fig. 1.23. Inulina [81]

La ora actuală inulina este intens studiată, un prim succes fiind considerat obținerea unui compus nou prin carboximetilarea inulinei [81] (**fig.1.24**). Inulina carboximetilată este un inhibitor excelent cu vâscozitate mică pentru cristalizarea carbonatului de calciu [82].

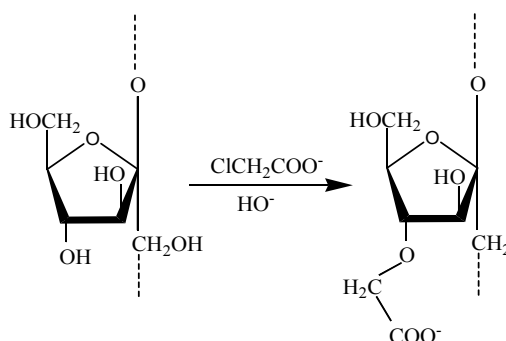


Fig. 1.24. Carboximetilarea inulinei [81]

Acidul hialuronic dă prin hidroliză *N*-acetilglucozamină și acid glucuronic, în proporție echimoleculară. Aceste două componente sunt legate între ele în catene macromoleculare, cu greutate moleculară aproximativ 200000.

Polizaharide conținând resturi de sulf

Polizaharidele din algele marine conțin adesea sulf legat sub formă de sulfat acid, $>CH-O-SO_3H$. *Agarul* din algele roșii dă prin hidroliză *D*-galactoză și în cantitate mai mică *L*-galactoză. Este cunoscută utilizarea agarului în mediile de cultură. *Acidul condroitinsulfuric* este, alături de colagen, o componentă esențială a cartilajelor (de exemplu a septului nazal) și a materiei organice din oase și piele. *Acidul condroitinsulfuric* formează combinații cu proteinele [83-84]. *Heparina*, un anticoagulant sanguin utilizat în medicină, este un copolimer al glucozaminei cu acid *D*-glucuronic.

1.4. Sinteza și proprietățile glicopolimerilor

1.4.1. Polimeri pe bază de carbohidrați. Istoric [85]

Sinteza glicopolimerilor a devenit din ce în ce mai populară în anii 1990, când majoritatea încercărilor s-au bazat pe polimerizarea monomerilor ce conțin resturi de zahar în moleculă. Acești glicomonomeri (monomeri purtători de zahar) au fost polimerizați cationic, anionic, prin tehnicile de polimerizare cu deschidere de ciclu, prin metateză și prin polimerizare radicalică în masă [10].

Reppe a fost prima persoană care a sintetizat monomerii ai zaharurilor vinilice (glicomonomeri), sintetizând eteri vinilici pornind de la glucoză și fructoză prin adăugarea acetilenei la monozaharide în cataliză alcalină, pe la începutul anilor 1930. Tot el a sintetizat doi monomeri vinil-zaharidici: 1-*O*-vinil-1,2:4,5-di-*O*-izopropiliden- α -*D*-fructopiranoza și 3-*O*-vinil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -*D*-glucopiranoza, pe care mai târziu i-a polimerizat în vederea obținerii de polimeri insolubili.

Yanovsk a studiat sinteza glicopolimerilor în anul 1940, având succes doar în obținerea polimerilor reticulați. În 1946, Haworth, Gregori și Wiggins au polimerizat cu succes carbohidrați substituiți cu două grupe acrilat sau metacrilat pentru a obține un produs de asemenea reticulat. Reacțiile au fost efectuate în absența catalizatorilor. Helferich și Hofmann în 1952 și Helferich și Jung în 1958 au avut succes în sinteza unor glicopolimeri solubili în apă: poli(*p*-hidroxistiren- α -D-galactozidul) și poli(*p*-hidroxistiren- β -D-glucozidul). În 1959, Wolfrom, Swan, Ennor și Chanez au realizat polimerizarea pentaazotatului de 3-metacriloil-D-manitol. Până în anii 1950 toate cercetările s-au concentrat asupra sintezei derivaților monomerici și asupra polimerizării acestora, în loc să se obțină polimeri cu proprietăți specifice pentru diferite aplicații. Sinteza glicopolimerilor liniari a fost rareori raportată până în 1960. Poli(metacriloilglucoza) a fost primul glicopolimer cu masă moleculară ridicată și solubil în apă, fiind precizat pentru prima dată în 1960 de către Bidr, Black, Dejar și Rutherford. În anii 1960 două grupuri de cercetători, Bird (1960) respectiv Kimura cu Imoto (1961), au lucrat simultan pentru a sintetiza poli(metacriloilglucoza) [85].

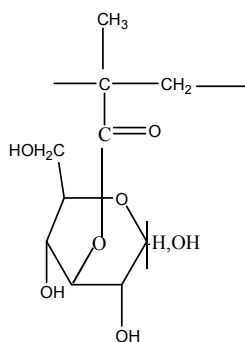


Fig. 1.25. Poli(3-O-metacriloil-D-glucoza)

Aceștia au obținut poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-izopropiliden-D-glucofuranoza) prin polimerizarea radicalică a 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranoza cu metacrilat de metil (fig. 1.26.).

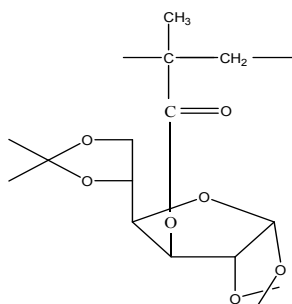


Fig. 1.26. Poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranoza)

Îndepărtarea grupelor izopropilidenice din poli(3-*O*-metacriloil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -D-glucofuranoză) duce la obținerea poli(metacriloilglucozei) (fig.1.25.). Acești polimeri pot fi vopsiți cu coloranți solubili în apă.

1-acrilamino și 1-metacrilamino-1-dioxi-D-glucitol au fost sintetizați și polimerizați în vederea obținerii unui nou tip de glicopolimeri având resturi de hidrați de carbon în moleculă.

În anii 1960 s-a obținut eterul 6-*O*-vinilic al 1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden- α -D-galactopiranozei, respectiv 3-*O*-vinilic al 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -D-glucofuranozei, care au fost apoi polimerizați cationic.

Totuși, nu s-a acordat o atenție deosebită caracterizării polimerilor sau proprietăților soluțiilor apoase ale produșilor deprotejați. Klein (1986) a sintetizat poli(6-*O*-vinil-1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden- α -D-galactopiranoza) (fig. 1.27) prin polimerizare cationică, produs caracterizat prin ^{13}C -RMN. De asemenea, a studiat vâscozitățile soluțiilor polimerice formate după deprotejarea grupelor izopropilidenice.

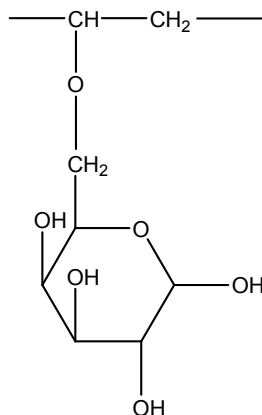


Fig. 1.27. Poli(6-*O*-vinil-1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden-*D*-galactopiranoza)

Polimeri cu masă moleculară de până la 100000 au fost sintetizați cu succes în 1963 (Black). Klein (1982) a obținut polimeri cu masă moleculară de până la 715000, prin polimerizare în soluție. În 1985, același colectiv de cercetători și-a extins studiul și asupra glicopolimerilor pentru a obține mase moleculare mari prin polimerizare în emulsie, obținând glicopolimeri cu masă moleculară de până la $2,9 \cdot 10^7$.

O altă strategie de obținere a glicopolimerilor o reprezintă polimerizarea cu deschidere de ciclu a anhidrozaharurilor, folosind halogenuri macromoleculare ca sisteme de inițiere (1981 - Uryu, Kitano, Ito, Yamanouchi și Matsuyaki). În anii 1990 a fost elucidată importanța glicopolimerilor în sistemele biologice. Aceștia au fost extrem de utili în elucidarea rolului carbohidraților în procesele biochimice, în domenii ca procesele de recunoaștere celulară, legarea hepatocitelor, antigeni sintetici, etc.. În 2000 Tokiwa a demonstrat faptul că poli(alcoolul vinilic) ce conține glucoza legată de acidul adipic este biodegradabil.

Furuike, Nischi, Tokura, Nishimura (1995), Matsuoka, Nishimura (1995), Nishimura (1991, 1994), Nishimura (1990), au sintetizat un număr mare de glicoconjugate. Aceștia au studiat specificitatea de legare cu lecitine și au

descoperit faptul că glicopolimerii ce au în catenele laterale derivați dizaharidici prezintă o capacitate mărită de legare cu lecitina, bazată pe efectul de cluster al polimerului [86-88]. În 1986 Kobayashi, Akaike, Sumitomo au sintetizat polistiren având resturi de lactoză grefate pe lanț, prin polimerizarea lactonelor oligozaharidice cu p-vinilbenzilamina, folosind metoda de polimerizare radicalică.

Kabayashi (2001) a studiat comportamentul micelar al glicoconjugatelor în apă, prin diferite tehnici: spectroscopia fluorescentă, difuzia dinamică a luminii, experimente de transfer al energiei fluorescente. Glicoproteinele au fost sintetizate în laboratorul lui Uryu pentru a studia legăturile lanțurilor oligozaharidice la enzime și proteinele imunoactive, precum și activarea și stabilizarea proteinelor naturale.

Ruckel și Schuerch (1966) au fost primii care au sintetizat cu succes o polizaharidă obișnuită prin polimerizarea anhidrozaharurilor. Lin și Schuerch (1972), Ruckel și Schuerch (1966, 1967), Uryu și Schuerch (1971), Zchoval și Schuerch (1969) au studiat sinteza D-gluconului în diferite sisteme de solvenți, la diferite temperaturi.

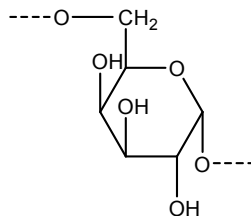


Fig. 1.28. *D*-glucan

De asemenea au reușit polimerizarea eterului tribenzilic al 1,6-anhidro- β -D-glucopiranozei (fig. 1.29), urmată de debenzilare pentru a obține polimeri stereoregulați cu randamente ridicate.

Polimerizarea cu deschidere de ciclu a anhidrozaharurilor s-a extins la sinteza glicoconjugatelor, dizaharidele fiind legate de diverse proteine. Anhidrozaharurile care pot fi sintetizate și polimerizate sunt: 1,2-, 1,3-, 1,4- și 1,6-anhidropiranoze și 1,2-, 1,3-, 1,5-, și 1,6-anhidrofuranoze.

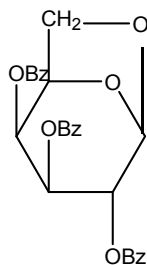


Fig. 1.29. Tribenzil eterul 1,6-anhidro- β -D-glucopiranozei

Prima încercare de polimerizare a 1,6-anhidrozaharului datează din 1918. De atunci s-a încercat polimerizarea polizaharidelor liniare însă fără succes. Bredereck și Hutten (1963) au polimerizat pentru prima dată eterul perbenzilic și levoglucozanul peracetilat, folosind halogenuri organice și perclorat de argint.

Glucanii au fost sintetizați din 1,6-anhidromaltoză și 1,6-anhidrocelobioză. De asemenea, a fost studiată reactivitatea la polimerizare a formelor izomerice ale 1,6-anhidroaldohexozelor, valoarea maximă fiind obținută pentru manoză. 1,6-anhidrozaharurile nu au fost doar homopolimerizate ci și copolimerizate cu succes cu alți monomeri cum ar fi: epiclorhidrina, 3,3-bis-clorometiloxetanul și 1,3-dioxolanul (1980).

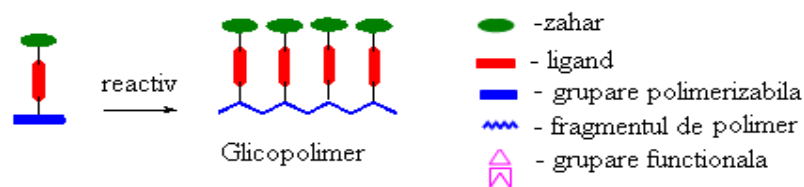
1,6-anhidrozaharurilor au fost polimerizate prin deschidere de ciclu utilizând halogenuri macromoleculare, acizi Lewis sau hexafluorofosfat de argint, pentru a genera ioni de oxoniu sau ioni de carboniu care inițiază polimerizarea anhidrozaharurilor [88].

Varma și Schuerch (1981) au sintetizat 1,3-anhidro-2,4,6-tri-*O*-benzil și 1,3-anhidro-2,4,6-tri-*O*-(*p*-bromobenzil)- β -*D*-manopiranoza, care mai târziu au fost polimerizate de către Kong și Schuerch (1984) pentru a obține manani stereoregulați. Schuerch a realizat sinteza glucopiraniilor și manopiraniilor prin polimerizarea 1,2-anhidrozaharurilor corespunzătoare. 5,6-anhidro-1,2-*O*-izopropiliden- α -*D*-glucofuranosa a fost polimerizată prin deschidere de ciclu a anhidrozaharurilor. Uryu, Ito și Matsuzaki (1979) au realizat polimerizarea 3,5-anhidrozaharurilor: 3,5-anhidro-1,2-*O*-izopropiliden- α -*D*-xilofuranosa [89]. De asemenea au fost polimerizate cu succes și alte anhidrozaharuri [89].

1.4.2. Metode de obținere a glicopolimerilor

Metodele existente pentru sinteza glicopolimerilor pot fi clasificate în două mari clase. În prima instanță, glicopolimerii pot fi obținuți avantajos prin polimerizarea unui rest de zahar cu o grupă funcțională polimerizabilă (**fig. 1.30**). De exemplu glicopolimerii pot fi obținuți prin polimerizarea radicalică a glicomonomerilor. Alternativ, glicopolimerii pot fi de asemenea obținuți în două etape: în prima etapă polimerii sunt obținuți având o grupare funcțională care poate fi folosită pentru "a lipi" un monomer pe bază de zahar cu o grupare funcțională ortogonală (**fig. 1.30**) [11].

Metoda 1 :



Metoda 2 :

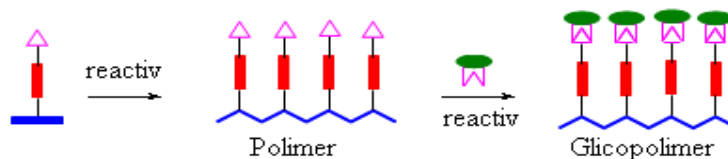


Fig. 1.30. Strategii pentru sinteza glicopolimerilor [11]

Există patru metode generale de preparare a polizaharidelor sintetice [85]:

- Polimerizarea monomerilor vinilzaharidici;
- Polimerizarea cationică a anhidrozaharurilor;
- Polimerizarea enzimatică și chemoenzimatică;
- Grefarea zaharurilor pe lanțuri polimerice prin reacții polimerice analoge.

1.4.2.1. Polimerizarea monomerilor vinilzaharidici

Una dintre cele mai frecvente metode de sinteză a poli(vinilzaharidelor) o constituie polimerizarea radicalică a vinilzaharidelor. Zaharul este atașat de lanțul polimeric prin mai multe tipuri de legături: legătura eterică, amidică sau esterică. Zaharul poate fi separat de scheletul hidrocarbonat printr-un spacer (spacer alchilic) [53]. Polimerizarea vinilzaharidelor s-a realizat folosind azobisisobutironitrilul (AIBN) sau peroxidul de benzoil (POB) ca inițiator (**fig. 1.31**).

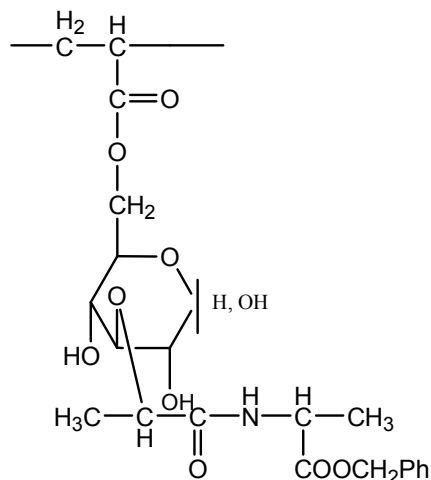


Fig. 1.31. Poli{1-{3-O-[1-(benziloxycarboniletilaminocarbonil)etil]-6-O-D-glucofuranozilcarbonil}etilen}

În mediu neapos s-a folosit o alcoxiamina di-*t*-butilnitroxid și peroxid de dicumil ca accelerator. Peroxidul de *t*-butil a fost de asemenea utilizat la polimerizarea poli(vinilzaharidelor). Ulterior, majoritatea polimerizărilor vinilzaharidelor au fost realizate în medii apoase, folosind persulfatul de amoniu sau de potasiu și tetraetilendiamina. Persulfatul de amoniu a fost utilizat drept inițiator radicalic pentru polimerizarea în emulsie a 3-*O*-metacriloil-1,2;5,6-di-*O*-izopropiliden- α -D-glucofuranozei [90].

Inițiatorii redox ((NH₄)₂S₂O₈/Na₂S₂O₈) au fost utilizați pentru polimerizare în medii apoase. Polimerizarea radicalică cu transfer de atomi a zaharurilor ce conțin monomeri polimerizabili a fost realizată în prezența unui inițiator de tip carbohidrat bromurat, a unui ligant și a CuBr.

Există mai multe metode de obținere a monomerilor vinilzaharidici astfel încât aceștia pot fi legați de polimer prin mai multe feluri de legături. Acestea sunt:

- încorporarea unui ester acrilic pe schelet zaharidic și homopolimerizarea sau copolimerizarea sa cu un acrilat utilizând un catalizator radicalic, fie chimic, fie enzimatic (**fig. 1.32**)

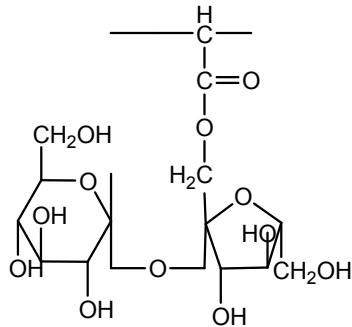


Fig. 1.32. Poli(zaharoză acrilată)

- convertirea zaharului într-o oximă și homopolimerizarea cu protecția grupelor hidroxilice (**fig. 1.33**)

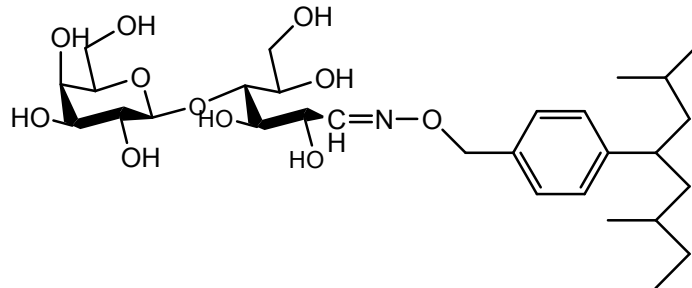


Fig. 1.33. Homopolimerul O-(p-vinilbenzil)oximei D-lactozei

- convertirea unui alchil izocianat cu amina unui carbohidrat, urmată de polimerizare radicalică pentru a obține poli(vinilzaharide) cu legături ureice (**fig. 1.34**)

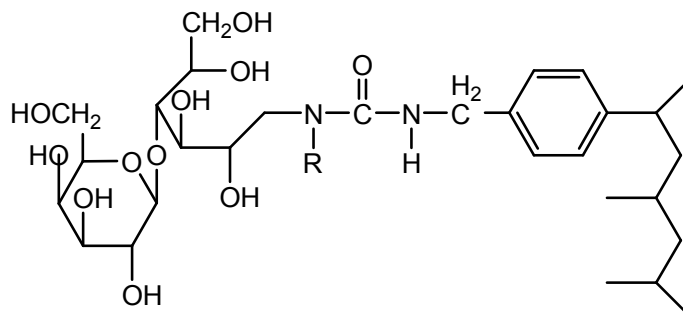


Fig. 1.34. Polistiren legat la lactoză prin legături de tip ureic

- oxidarea zaharurilor la lactonele corespunzătoare, apoi reacția cu *p*-vinilbenzilamină, urmată de polimerizare radicalică (**fig. 1.35**)

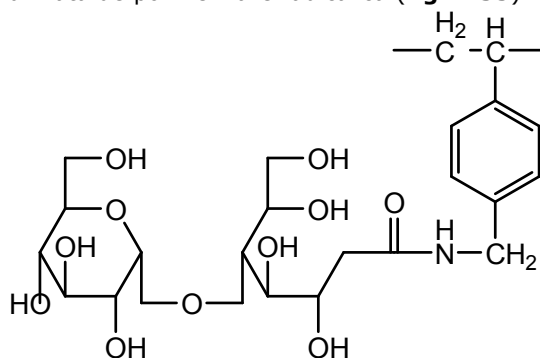


Fig. 1.35. Maltoza legată la polistiren prin legături amidice

- conversia zaharidelor la aminele glicozilice corespunzătoare, apoi obținerea de *N*-acriloi derivați și polimerizarea radicalică (**fig. 1.36**);

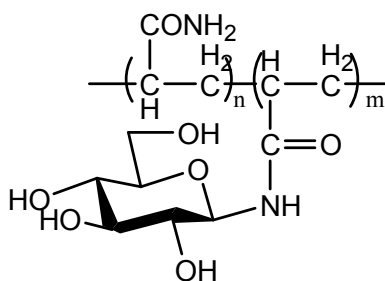


Fig. 1.36. Copolimerul *N*-acriloi-4-*O*-(β -*D*-galactopiranoză)- β -*D*-glucopiranozilaminei cu acrilamide

- polimerizarea în masă a vinil zaharidelor protejate cu grupe izopropilidenice (**fig. 1.37**).

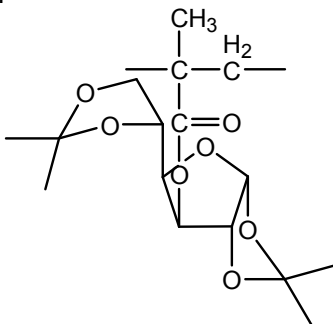


Fig. 1.37. Poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-diizopropiliden-a-D-glucofuranoză)

1.5. Aspecte legate de biodegradabilitatea polimerilor

În ultima perioadă, producția și utilizarea materialelor plastice a crescut foarte mult, găsiindu-și aplicații în foarte multe domenii. Aceste materiale plastice sunt, în general, obținute din prelucrarea chimică a combustibililor fosili, având consecințe grave asupra mediului înconjurător. O metodă la îndemână pentru a reduce cantitatea de reziduuri de mase plastice nebiodegradabile o reprezintă incinerarea acestor polimeri, dar produsul final este dioxidul de carbon (responsabil de efectul de seră) sau diverse alte gaze potențial poluante. O altă metodă ar fi reciclarea acestor materiale, dar această metodă necesită mult timp și energie, iar produsul final are calitatea inferioară produsului inițial. Prin urmare, o soluție viabilă ar fi obținerea unor polimeri din resurse regenerabile care să prezinte biodegradabilitate mult îmbunătățită [91-93].

Din această perspectivă, în ultima perioadă, s-au efectuat cercetări relevante pentru producerea de sisteme polimerice biodegradabile. Polimerii biodegradabili sunt studiați și utilizați într-un număr foarte mare de aplicații, cum ar fi: ambalaje, filme, fibre, straturi protectoare pentru hârtie și textile, aplicații medicale pentru suturi chirurgicale, implanturi, matrici pentru sisteme cu eliberare controlată a unor medicamente sau principii active utilizate în domeniul agriculturii [94]. Obținerea de amestecuri polimerice biodegradabile constituie o direcție de cercetare prioritară și multidisciplinară, aflată în strânsă conexiune cu cercetări fundamentale în domeniul termodinamicii și compatibilizării polimerilor, a ingineriei mediului, a biotehnologiilor. Biodegradabilitatea reprezintă proprietatea unui material (inclusiv a celui polimeric) de a-și modifica structura sa chimico-morfologică sub acțiunea diverselor specii de microorganisme [95-97].

Tendențele actuale în știința procesării polimerilor sunt orientate către:

- crearea de noi tipuri de materiale cu proprietăți de biodegradabilitate, biocompatibilitate, rezistență la coroziune, flexibilitate, proprietăți optice și electrice, care să înlocuiască materialele folosite tradițional în agricultură, electronică, industrie, medicină;
- posibilitatea de recuperare și reciclare a acestor materiale pentru protejarea ecosistemului.

În contextul preocupărilor legate de protejarea mediului înconjurător, reciclarea deșeurilor din materiale plastice, înlocuirea polimerilor sintetici tradiționali cu polimeri obținuți din resurse regenerabile, realizarea de amestecuri polimerice biodegradabile, cu aplicații în industria alimentară, agricultură, medicină este de strictă actualitate. Deșeurile de materiale plastice sunt rezistente la atacul microbian și astfel se acumulează cantități mari în sol. Aceste deșeuri nu ajută la fertilizarea solului. Cea mai bună alternativă pentru deșeurile de materiale plastice este sintetizarea materialelor plastice degradabile [98, 99].

Polimerii biodegradabili pot fi definiți ca polimerii care suferă o scindare a lanțului polimeric, scindare indusă microbiologic [100, 101].

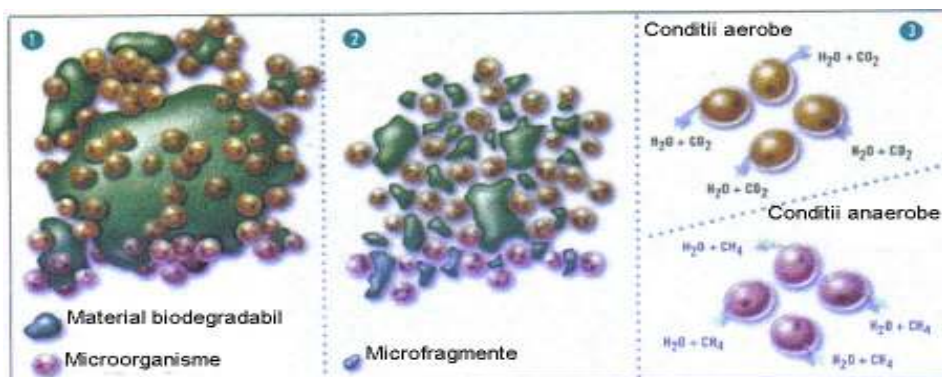
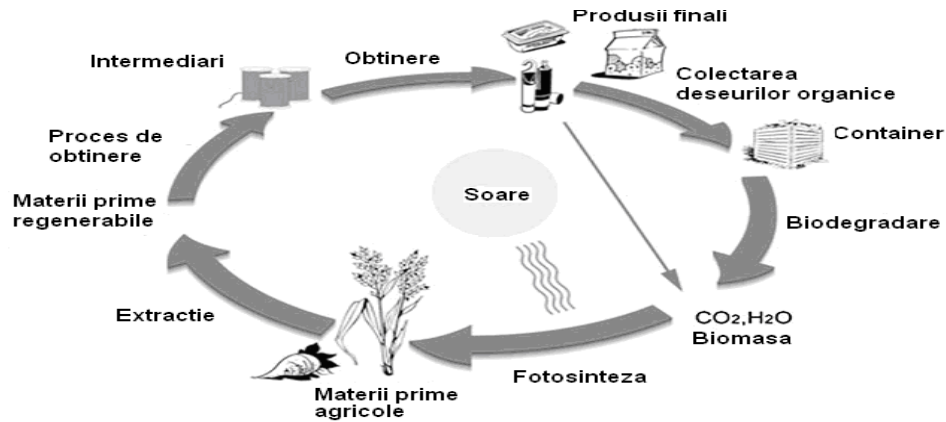


Fig. 1.38. Modalități de desfășurare a procesului de degradare [102]

Conținutul total de carbon (C) din polimer este convertit în trei produse finale (**fig. 1.38**):

- CO_2 este produsul de respirație al microorganismelor;
- reziduul care rămâne din polimer sau orice produs care se formează;
- biomasa produsă de către microorganismele prin reproducere și creștere.

Biodegradarea totală rezultă atunci când se îndepărtează complet C din mediu. Reziduul este constituit din fragmente de material plastic sau metaboliți produși în procesele de biodegradare [102]. Scopul unui material bioplastic este acela de a parcurge ciclul de viață al biomasei, descris în **schema 1.6**.



Schema 1.6. Ciclul de viață al biomasei [103]

Viteza de degradare depinde de anumiți factori: temperatură, umiditate, numărul și tipul microorganismelor. Degradarea este rapidă numai atunci când toate aceste cerințe sunt optim îndeplinite. În industria deșeurilor, bioplasticul este convertit la biomasă, apă și CO_2 în aproximativ 2-6 săptămâni. Colectarea și tratarea deșeurilor organice diferă mult în toate țările din Uniunea Europeană (fig. 1.39). În prezent doar 35% din potențialul total de deșeuri bio sunt separate și recuperate [102, 103].

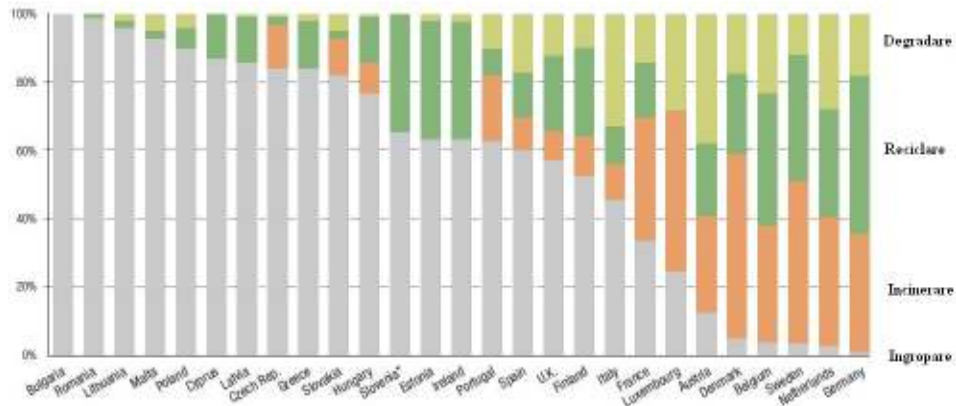


Fig. 1.39. Stadiul actual referitor la managementul deșeurilor în Europa [103]

Datorită proprietăților lor, polimerii sunt indispensabili societății și vieții omului în general. O problemă importantă a perioadei pe care o trăim o constituie reconsiderarea materiilor prime pentru sinteza polimerilor având în vedere și problemele legate de poluarea pe termen lung pe care aceștia o produc. În consecință cercetările recente se concentrează pe obținerea unor polimeri biodegradabili derivați din resurse regenerabile, prin diferite transformări chimice, în aceste tendințe se concentrează și eforturile depuse de colectivul nostru de cercetare [104-120].

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Szamel G., Domjan A., Klebert S., Pukanszky B., *Molecular structure and properties of cellulose acetate chemically modified with caprolactone*, Eur. Polym. J., **2008**, 44, 357-365
2. Stanek L. G., Heilmann S. M., Gleason W. B., *Preparation and copolymerization of a novel carbohydrate containing monomer*, Carbohydr Polym, **2006**, 65, 552-556
3. Pascariu M. C., *Teza de doctorat*, Editura Politehnica, **2011**
4. Lichtenthaler F. W., Peters S., *Carbohydrate as green raw materials for the chemical industry*, C.R.Chimie, **2004**, 7, 65-90
5. Wang Q., Dordick J. S., Linhardt R. J., *Synthesis and application carbohydrate-containing polymers*, Chem Mater, **2002**, 14, 3232-3244
6. Shah A. A., Hasan F., Hameed A., *Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by a newly isolated actinomadura sp. AF-555 from soil*, Int Biodeter Biodegr., **2010**, 64, 281-285
7. Sanchez-Chaves M., Ruiz, C., Cerrada, M. L., Fernandez-Garcia M., *Novel glycopolymers containing aminosaccharide pendant groups by chemical modification of ethylene-vinyl alcohol copolymers*, Polymer, **2008**, 49, 2801-2807
8. Mancera M., Roffé I., Rivas MGalbis., J. A., *New derivatives of d-mannaric and galactaric acids: Synthesis of a new stereoregular Nylon 66 analog from carbohydrate-based monomers having the d-manno configuration*, Carbohydrate Res., **2003**, 338(10), 1115-1119
9. Lutz J. F., Borner H. G., *Modern trends in polymer bioconjugates desing*, Progr. Polym. Sci., **2008**, 33, 1-39
10. Slavin S., Burns J., Haddleton D. M., Becer C. R., *Synthesis of glycopolymers via click reactions*, Eur Polym J., **2011**, 47, 435-446
11. Shivaji A. T., Mritunjoy K., Sayam S. G., Srinvas H., *Gold catalyzed glycosidations for the synthesis of sugar acrylate/ acrylamide hybrids and their utility*, Carbohydrate Res., **2011**, 346, 1511-1518
12. McAlindon T. E., LaValley M. P., Gulin J. P., Felson D. T., *Glucosamine and Chondroitin for Treatment of Osteoarthritis A Systematic Quality Assessment and Meta-analysis.*, JAMA J Am Med Assoc., **2000**, 283, 1469-1475
13. Dwek R. A., *Glycobiology: Toward Understanding the Function of Sugars*, Chem Rev., **1996**, 96, 683-720
14. Suzuki K., Tetsuo Koyama T., Yingsakmongkon S., Yasuo Suzuki Y., Hatano K., Matsuoka K., *Synthesis and biological evaluation of sialic acid derivatives containing a long hydrophobic chain at the anomeric position and their C-5 linked polymers as potent influenza virus inhibitors*, Bioorgan Med Chem., **2012**, 20, 446-454
15. Ladmiral V., Melia E., Haddleton D. M., *Synthetic glycopolymers: an overview*, Eur. Polym. J., **2004**, 40, 431-449
16. Yuan J., Meng J. Q., Kang Y. L, Du Q. Y., Zhang Y. F., *Facile surface glycosylation of PVDF microporous membrane via direct surface-initiated AGET ATRP and improvement of antifouling property and biocompatibility*, Appl Surf Sci., **2012**, 258, 2856- 2863
17. Hua K., Zhang L., Zhang Z., Guo Y., Guo T., *Surface hydrophilic modification with a sugar moiety for a uniform-sized polymer molecularly imprinted for phenobarbital in serum*, Acta Biomater., **2011**, 7, 3086-3093
18. Kohri M., Sato M., Abo F., Inada T., Kasuya M., Taniguchi T., Nakahira T., *Preparation and lectin binding specificity of polystyrene particles grafted with glycopolymers bearing S-linked carbohydrates*, Eur Polym J., **2011**, 47, 2351-2360
19. Freichels H., Jérôme R., Jérôme C., *Sugar-labeled and PEGylated (bio)degradable polymers intended for targeted drug delivery systems*, Carbohydr Polym., **2011**, 86, 1093-1106

20. Loupy A., *Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry*, C. R. Chimie, **2004**, 7, 103–112
21. Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gignes D., Charleux B., *Nitroxide-Mediated Polymerization*, Progress in Polymer Science, **2012**, doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002
22. Nameroff T. J., Garant R. J., Albert M. B., *Adoption of green chemistry: an analysis based on US patents*, Research Policy, **2004**, 33, 959–974
23. http://opengis.unibuc.ro/index.php?option=com_content&view=article&id=405:chimia-verde—chimia_viitorului&catid=38:articole998
24. Anastas P. T., Warner J. C., *Green Chemistry, Theory and Practice*, **1998**, Oxford University Press, New York
25. Bourne R. A., Poliakoff M., *Green chemistry: what is the way forward?*, Focus Article, *Mendeleev Communication*, **2011**, 21, 235–238
26. Tang S. L. Y., Smith R. L., Poliakoff M., *Principles of green chemistry: Productively*, Green Chem., **2005**, 7, 761–762
27. Warner J. C., Cannon A. S., Dye K. M., *Environmental Impact Assessment Review*, Green Chem., **2004**, 24, 775–799
28. Garcia-Serna J., Perez-Barrigon L., Cocero M. J., *New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering*, Chem Eng J., **2007**, 133, 7–30
29. Eggersdorfer M., Meijer J., and Eckers P., *Use of renewable resources for non - food materials*, FEMS Microbial. Rev., **1992**, 103, 355–364
30. Okkerse C. and Van Bekkum V., *From fossil to green*, Green Chem., **1999**
31. Pascariu M. C., Rusnac L. M., Macsim A. M., *Tethered glycoderivatives with unsaturated spacer: Synthesis and Characterization*, Synthetic Commun., **2012**, 42, 2503–2511
32. Pascariu M.-C., Rusnac L. M., *Selective deprotection of tethered glycoderivatives with unsaturated spacer*, Heterocycl Commun., **2011**, 17, 99–103
33. Pascariu M.-C., Mosoarca C., Zamfir A., and Rusnac L. M., *"Bolaform glycoderivatives with unsaturated spacer: synthesis and mass spectrometric characterization"*, 1st International Conference of the Romanian Chemical Society for Mass Spectrometry, 25–29 aprilie **2010**, Sinaia, Romania
34. Saiah R., Sreekumar P. A., Leblanc N., Saiter J. M., *Structure and thermal stability of thermoplastic films based on wheat flour modified by monoglyceride*, Industrial crops and products, **2009**, 29, 241–247
35. Thadke S. A., *Gold catalyzed glycosidations for the synthesis of sugar acrylate/acrylamide hybrids and their utility*, Carbohydr Res., **2011**, 346, 1511–1518
36. Șișu E., Neanu C., Șișu I., Lascu A., Căproiu M., Francisc P., Csunderlik C., Rusu V., *Pseudoceramide și derivați ai acestora. 1 Izopropiliden acetali ai N-acetil-metilglucozaminei-un studio preliminar*, Rev. Chim. (Buch.), **2002**, 53(11), 750–754
37. Rusu V., Șișu E., Neanu C., Șișu I., Lascu A., Căproiu M., Francisc P., Csunderlik C., *Pseudoceramide și derivați ai acestora. 2. Ciclohexiliden acetali ai N-acetil-N-metilglucozaminei*, Rev. Chim. (Buch.), **2002**, 53(12), 815–818
38. Bertini V., Pocci M., Alfei S., Idini B., Lucchesini F., *Synthesis of crosslinked nanostructured saccharidic vinyl copolymers and their functionalization*, Tetrahedron, **2007**, 63(47), 11672–11680
39. Verraest D. L., Peters J. A., van Bekkum H. and van Rosmalen G. M., *Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation*, J. Am. Oil Chem. Soc., **1996**, 73, 55–60
40. Vert M., *Progr. Polym. Sci., Polymeric biomaterials: Strategies of the past vs. strategies of the future*, **2007**, 32, 755–761
41. Erceg M., Kovacic T., Klaric I., *Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends*, Polym Degrad Stabil., **2005**, 90, 86–94
42. Liu F., Liu X. N., Wang Q., *Examination of Kissinger's equation for solid-state transformation*, Journal of Alloys and Compounds, **2009**, 473, 152–156
43. Okada M., *Molecular design and syntheses of glycopolymers*, Progr. Polym.Sci. **2001**, 26, 67–104

44. Weber C., Hoogenboom R., Schuberta U. S., *Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s*, Progr. Polym. Sci., **2012**, 37, 686-714
45. Du Z., Wang L., Wang G., Wang S., *Synthesis, surface and aggregation properties of glucosamide-grafted amphiphilic glycopolysiloxanes*, Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, **2011**, 381, 55-60
46. Tokiwa Y., Ugwu C. U., *Biotechnological production of (R)-3-hydroxybutyric acid monomer*, J Biotechnol., **2007**, 132, 264-272
47. Pană A.-M., Rusnac L.-M., Bandur G., Șișu E., Badea V., Sillion M., *Synthesis and Characterization of New Glycopolymers Based on Monosaccharides and Maleic Anhydride. I. Glucose derivatives*, Mat. Plast. (Buch), **2010**, 47(1), 28-34.
48. John M. J., Thomas S., *Biofibers and biocomposites*, Carbohyd Polym., **2008**, 71, 343-364
49. Namazi H., Sharifzadeh R., *Regioselective synthesis of vinylic derivatives of common monosaccharides through their activated stannylene acetal intermediates*, Molecules, **2005**, 10, 772-782
50. Ahmed M., Narain R., *The effect of polymer architecture, composition, and molecular weight on the properties of glycopolymer-based non-viral gene delivery systems*, Biomaterials, **2011**, 32, 5279-5290.
51. Park, J. B., Bronzino J., Biomaterials. Principles and Applications, **2002**, CRC Press, Boca Raton, New York
52. Dontulwar, J. R., Borikar, D. K., Gogte, B. B., *Synthesis and characterization of biodegradable polymer from mixed carbohydrate and maleic anhydride as precursor*, Carbohyd Polym., **2006**, 63, 375-378
53. Sashiwa H., Aiba S., *Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials*, Prog. Polym. Sci., **2004**, 29, 887-908
54. Richter J. R., de Guzman R. C., Van Dyke M. E., *Mechanisms of hepatocyte attachment to keratin biomaterials*, Biomaterials, **2011**, 32, 7555-7561
55. Bezouška K., *Design, functional evaluation and biomedical applications of carbohydrate dendrimers (glycodendrimers)*, Reviews in Molecular Biotechnology, **2002**, 90, 269-290
56. Muthukrishnan S., Drechsler M., Mori H., Müller A.H.E., *Glycopolymers with Branched Architectures: Sugar Balls and Sugar Sticks*, Polymer Preprints (ACS, Division of Polymer Chemistry, **2005**, 46, 247-248
57. Muñoz-Bonilla A., Bordegé V., León O., Cuervo-Rodríguez R., Sánchez-Chaves M., Fernández-García M., *Influence of glycopolymers structure on the copolymerization reaction and on their binding behavior with lectins*, Eur Polym J., **2012**, 48, 963-973
58. Jian Yu W., YanLing Q., Fan Z., BaoKu Z., You Yi X., *Synthesis and self-assembly of amphiphilic ABA type triblock copolymer with well-defined glycopolymer segments*, Chinese Sci Bull., **2008**, 53, 1343-1351
59. Verraest D. L., Peters J. A., Kuzee H., Raaymakers H. W. C., and van Bekkum H., *Distribution of Substituents in O-Carboxymethyl and O-Cyanoethyl Ethers of Inulin*, Carbohydr. Res., **1997**, 302, 203-212
60. Lia Y., Liu L., Shenb X., Fang Y., *Preparation of chitosan/poly(butyl acrylate) hybrid materials by radiation-induced graft copolymerization based on phthaloylchitosan*, Radiat Phys Chem., **2005**, 74, 297-301
61. Fernández C., Hattan C. M., Kerns R. J., *Semi-synthetic heparin derivatives: chemical modifications of heparin beyond chain length, sulfate substitution pattern and N-sulfo/N-acetyl groups*, Carbohydr Res., **2006**, 341, 1253-1265
62. Shchipunov Y. A., Ivanova N. A., Sarin S. A., *In situ formation of chitosan hydrogels with anionic polysaccharides*, Mendeleev Commun., **2009**, 19, 149-151
63. Disney M. D., Seeberger P. H., *The Use of Carbohydrate Microarrays to Study Carbohydrate-Cell Interactions and to Detect Pathogens*, Chemistry & Biology, **2004**, 11, 1701-1707
64. Cuervo R., Bordegé V., Fernández-García M., *Synthesis and characterization of novel glycopolymers based on ethylhydroxymethylacrylate*, Carbohydr Polym., **2007**, 68, 89-94
65. Disney M.D., Zheng J., Swager T. M., Seeberger P. H., *Detection of Bacteria with Carbohydrate-Functionalized Fluorescent Polymers*, J. AM. CHEM. SOC, **2004**, 126, 13343-13346

66. Borges M. R., Dos Santos J. A., Vieira M., Balaban R., *Polymerization of a water soluble glucose vinyl ester monomer with tensioactive properties synthesized by enzymatic catalyst*, Mat. Sci. Eng.: C., **2009**, 29, 519-523
67. Tharanathan R. N., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future*, Trends Food Sci Tech., **2003**, 14, 71-78
68. Lichtenthaler F. W., Mondel S., *Perspectives in the use of low molecular weight carbohydrates as organic raw materials*, Pure&Appl.Chem., **1997**, 69(9),1853-1866
69. Jain K., Kesharwani P., Umesh Gupta U., Jain N. K., *A review of glycosylated carriers for drug delivery*, Biomaterials, **2012**, 33, 4166-4186
70. Siegwarta D. J., Ohc J. K., Matyjaszewski K., *ATRP in the design of functional materials for biomedical applications*, Prog Polym Sci., **2012**, 37, 18-37
71. Wang Z-H., Zhu Y., Chai M. Y., Yang W.T., Xu F. J., *Biocleavable comb-shaped gene carriers from dextran backbones with bioreducible ATRP initiation sites*, Biomaterials, **2012**, 33, 1873-1883
72. Haddleton D. M., Edmonds R., Heming A. M., Kelly E. J., Kukulj D., *Atom transfer polymerisation with glucose and cholesterol derived Initiators*, New J. Chem., **1999**, 23, 477-479.
73. Nenițescu C. D., *Chimie Organică Vol. II Ediția a VII-a*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 209-276
74. Meng X-B., Li Y-F., Li Z-J., *Acyl chloride/DABCO-promoted acetal migration of 1,2:4,5-di-O-isopropylidene-D-fructopyranose*, Carbohyd Res., **2007**, 342, 1101-1104
75. Rajput V. K., Mukhopadhyay B., *Sulfuric acid immobilized on silica: an efficient reusable catalyst for the synthesis of O-isopropylidene sugar derivatives*, Tetrahedron Lett., **2006**, 47, 5939-5941
76. Crittenden R. G., Playne M. J., *Production, properties and applications of food-grade Oligosaccharides*, Trend Food Sci Tech., **1996**, 71, 353-361
77. Bouyer D., Vachoud L., Chakrabandhu Y., Pochat-Bohatier C., *Influence of mass transfer on gelation time using VIPS-gelation process for chitin dissolved in LiCl/NMP solvent—Modelling and experimental study*, Chem Eng J., **2010**, 157, 605-619
78. Gil E. S., Hudson S.M., *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*, Prog. Polym. Sci., **2004**, 29, 1173-1222
79. Koroskenyi B., McCarthy S. P., *Microwave-assisted solvent-free or aqueous-based synthesis of biodegradable polymers*, J Polym Environ., **2002**, 10(3), 93-104
80. Lupea A. X., *Biochimie Fundamente*, Editura Academiei Române, București, vol I, **2007**, 264-298
81. van Bekkum H., Besemer A. C., *Carbohydrates as Chemical Feedstock*, Chemistry for sustainable Development, **2003**, 11, 11-21.
82. Varma A. J., Kennedy J. F., Galgali P., *Synthetic polymers functionalized by carbohydrates*, Carbohyd Polym., **2004**, 56, 429-445
83. Bedini E., Parrilli M., *Synthetic and semi-synthetic chondroitin sulfate oligosaccharides, polysaccharides, and glycomimetics*, Carbohyd Res., **2012**, 356, 75-85
84. Sarkara S, Lightfoot-Vidalb S. E., Schauerb C. L., Vresilovic E., Marcolongob M., *Terminal-end functionalization of chondroitin sulfate for the synthesis of biomimetic proteoglycans*, Carbohyd Polym., **2012**, in press
85. Sashiwa H., Aiba S., *Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials*, Prog. Polym. Sci., **2004**, 29, 887-908
86. Cerrada M. L., Ruiz C., Sánchez-Chaves M., Fernández-García M., *Molecular recognition capability and rheological behavior in solution of novel lactone-based glycopolymers*, Eur Polym J., **2009**, 45, 3176-3186
87. Bardonnnet P-L., Faivre V., Pirot F., Boullanger P., Falson F., *Biomedical and Biophysical Research Communications*, **2005**, 329, 1186-1192
88. Satoha T., Kakuchi T., *Cyclopolymerization of dianhydro sugar leading to novel carbohydrate polymers as macromolecular ionophores*, Prog. Polym. Sci., **2004**, 29, 13-43
89. Al-Bagoury M., Yaacoub E. J., *Semicontinuous emulsion copolymerization of 3-O-methacryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-D-glucofuranose (3-MDG) and butyl acrylate (BA) bu pre emulsion addition technique*, Eur Polym J., **2004**, 40, 2617-2627

90. Schlemmer D., Sales M. J. A., Resck I. S., *Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil*, Carbohyd Polym., **2009**, 75, 58–62
91. Massardier-Nageotte V., Pestre C., Cruard-Pradet T., Bayard R., *Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization*, Polym Degradn Stabil., **2006**, 91, 620-627
92. Rimdusit S., Jingjid S., Damrongsakkul S., Tiptipakorn S., Takeichi T., *Biodegradability and property characterizations of Methyl Cellulose: Effect of nanocompositing and chemical crosslinking*, Carbohyd Polym., **2008**, 72, 444–455
93. Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Solaro R., *Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials*, Prog. Polym. Sci., **2003**, 28, 963–1014
94. <http://www.denison.edu/chem/journal/scottv1n1.html>
95. Park J. B., Bronzino J., *Biomaterials. Principles and Applications*, CRC PRESS, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., **2003**
96. Russo M. A. L., O'Sullivan C., Rounsefell B., Halley P. J., Truss R., Clark W. P., *The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials*, Bioresource Technol., **2009**, 100, 1705–1710
97. Bruggeman J. P., Jan de Bruin B., Christopher J. Bettinger C. J., Langer R., *Biodegradable poly(polyol sebacate) polymers*, Biomaterials, **2008**, 29, 4726–4735.
98. Araujo J. R., Waldman W. R., De Paoli M. A., *Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect*, Polym Degrad Stabil., **2008**, 93, 1770–1775
99. Suprakas S. R., Mosto B., *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*, Prog Mater Sci., **2005**, 50, 962-1079
100. Kalea G., Auras R., Singha S. P., Narayan R., *Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions*, Polym Test., **2007**, 26, 1049–1061
101. Râpa M., Grosu E., Scheau A., Stanescu C. F., *Tehnologii disponibile pentru procesarea polimerilor biodegradabili*, Simpozionul Impactul acquis-ului comunitar asupra echipamentelor si tehnologiilor de mediu - acqistem, editia a VIII-a, 28 - 29 iulie **2011**
102. Siracusaa V., Rocculib P., Romanib S., Dalla Rosab M., *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, Trend Food Sci Tech., **2008**, 19, 634-643
103. <http://www.european-bioplastic.org>
104. Pascariu M. C., Hălmăgean R., Badea V., Rusnac L. M., *Synthesis and Characterization of two surfactants precursors based on monosaccharides*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timisoara, May, 27-29, **2010**
105. Rusu G., Bandur G., Rusnac L. M., Joly N., Martin P., *Degradation kinetics of some inulin modified polymer*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timisoara, May, 27-29, **2010**
106. Sălăgean I. R., Bandur G., Rusnac L. M., *Thermal analysis of the compounds obtained by copolymerization between glycomonomers and 2-hydroxypropyl methacrylate*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timisoara, May, 27-29, **2010**
107. Pană A. M., Rusnac L. M., Bandur G., *La synthese et la caracterisation des nouveaux polymers a base de sucres et d'anhydride maleique*, IX^{eme} Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**
108. Sălăgean I. R., Rusnac L. M., Bandur G., *Les proprietes thermiques des copolymeres a base de sucres*, IX^{eme} Colloque Franco-Roumain sr les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**
109. Kiss A. G., Bandur G., Rusnac L. M., *Aspects modernes dans les polyurethanes flexibles pour proteger l'environnement*, IX^{eme} Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**
110. Rusu G., Bandur G., Rusu L., Rusnac L. M., *Mechanical characteristics of some modified polysaccharide*, IX^{eme} Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**
111. Bandur G., Rusu G., Rusnac L. M., *Le recyclage du PET en materiaux composites*, IX^{eme} Colloque Franco-Roumain sur les Polymeres, Alba-Iulia, 27-29 Aout, **2009**

54 Referințe bibliografice

112. Bandur G., Rusu G., Rusnac L. M., Boran S., Pleșu N., Ilia G., *The Influence of Different Fillers on the Mechanical Properties of Polystyrene*; International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timișoara, 28 - 30 may **2008**
113. Rusu G., Bandur G., Rusnac L. M., Manovicu I., Joly N., Martin P., *Degradable Polymers with Inulin Content*; International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timișoara, 28 - 30 may **2008**
114. Joly N., Crépy L., Chaveriat L., Rusu G., Rusnac L. M., Banoub J., Martin P., Bandur G., *Use of Polysaccharides to Obtain New Materials*; International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timișoara, 28 - 30 May **2008**
115. Pană A. M., Bandur G., Rusnac L. M., Hălmăgean R., *Thermal Properties of new D Mannose Oligomer Copolymerized with 2-Hydroxypropyl Methacrylate*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, **2010**, ISSN 2068-374X
116. Pascariu M.-C., Mosoarca C., Zamfir A., and Rusnac L. M., "Bolaform glycoderivatives with unsaturated spacer: synthesis and mass spectrometric characterization", 1st International Conference of the Romanian Chemical Society for Mass Spectrometry, 25-29 aprilie **2010**, Sinaia, Romania
117. Pană A. M., Rusnac L. M., Gherman V., Bandur G., *Thermal properties of biodegradable glycopolymers obtained by the copolymerization of a new D-glucose oligomer and 2-hydroxypropyl acrylate*, 7th ICOSECS, 15-17 Septembrie, **2010**, București, Romania
118. Pană A. M., Bandur G., Rusnac L. M., Sillion M., *Thermal analysis of glycopolymers obtained by copolymerization of a new D-glucose oligomer with 2-hydroxy-propyl acrylate*, 20th International Conference "Polymer Networks Group", 29 August-2 Septembrie, **2010**, Goslar, Germania
119. Pană A. M., **Ștefan L. M.**, Bandur G., Sillion M., Crepy L., Rusnac L. M., Popa M., *Synthesis of a new glycomonomer based on D-glucose and itaconic anhydride*, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials, 3-4 November **2011**, Timișoara, Romania
120. **Ștefan L. M.**, Pană A. M., Bandur G., Popa M., Rusnac L.M., *Synthesis and characterization of novel glycopolymers based on mannose and styrene*, New trends and strategies in the chemistry of advanced materials, 3-4 November **2011**, Timișoara, Romania

2. CAPITOLUL II. REZULTATE ORIGINALE

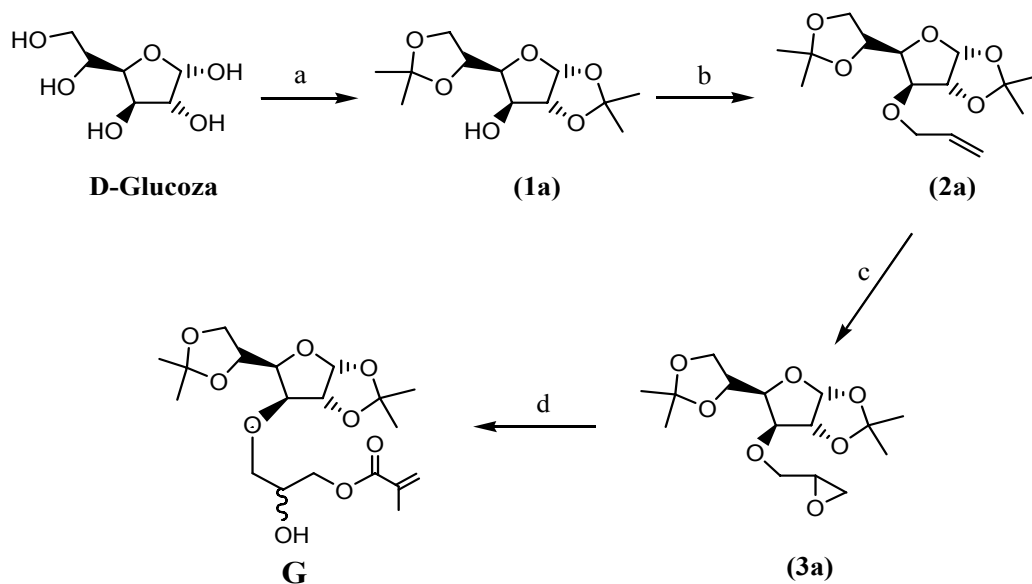
2.1. Introducere

Lucrarea de față propune o nouă cale de valorificare a unor materii prime regenerabile, hidrații de carbon. Scopul principal este obținerea de noi monomeri pornind de la monozaharide și valorificarea lor prin copolimerizare cu comonomeri uzuali în vederea obținerii de materiale plastice cu o biodegradabilitate mult îmbunătățită. Materiile prime, D-glucoza și D-manoza, au fost supuse unei serii de transformări chimice în vederea obținerii unor astfel de monomeri care să prezinte duble legături în moleculă.

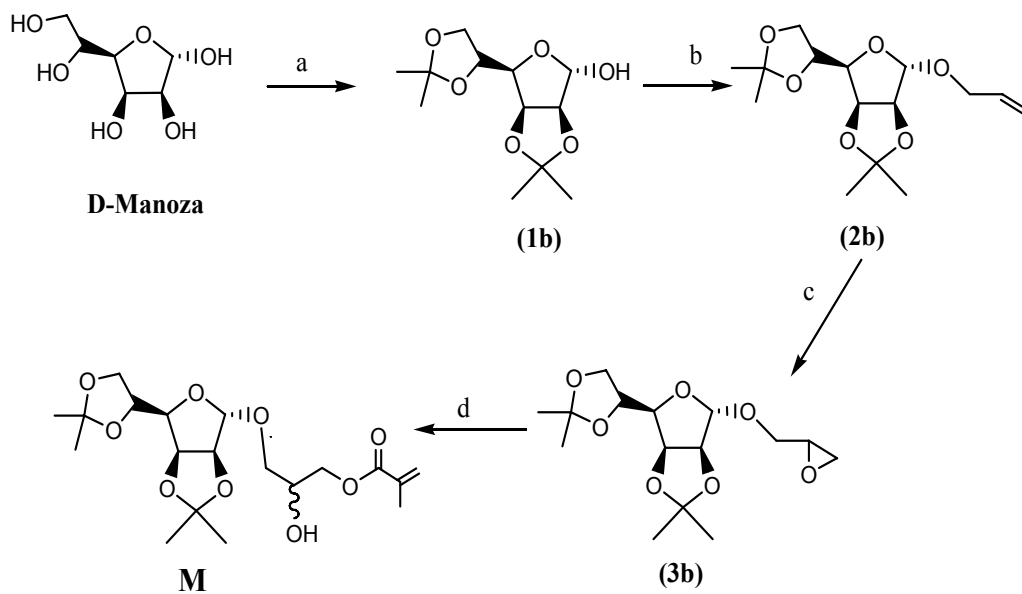
Structurile monomerilor, precum și a intermediarilor de reacție, au fost confirmate folosind metode fizico-chimice: spectroscopie în infraroșu, rezonanță magnetică nucleară, spectrometrie de masă. Monomerii sintetizați au fost copolimerizați cu stiren și MMA folosind ca inițiator peroxidul de benzoil. Studiul copolimerizării monomerilor cu stiren și MMA a fost realizat cu ajutorul analizei DSC. Glicopolimerii obținuți au fost analizați prin spectroscopie ATR-FTIR, analiză termogravimetrică (TG), analiză dinamic-mecanică (DMA) și microscopie electronică de baleiaj (SEM). Biodegradabilitatea glicopolimerilor a fost studiată atât in vitro, folosind culturi pure de microorganisme cât și în mediu natural în prezența bacteriilor heterotrofe din apă și sol.

2.2. Obținerea și caracterizarea monomerilor derivați de la monozaharide

În vederea obținerii glicomonomerilor (**schemele 2.1 și 2.2**) s-a pornit de la D-glucoză, respectiv D-manoză care au fost supuse diizopropilidenării în cataliză acidă (H_2SO_4 96%) pentru a obține derivații diizopropilidenici ai monozaharidelor **1a** și respectiv **1b** [1-4]. Grupa hidroxilică rămasă liberă în poziția 3, respectiv poziția 1, a inelului furanozic a fost protejată cu radicalul alil (compușii **2a** și **2b**). Epoxizii pot fi obținuți prin reacția grupărilor vinil cu acizii peroxidici [5-14]. Dintre numeroasele metode existente, s-a selectat epoxidarea dublei legături la temperaturi joase, cu acid metacloroperbenzoic obținând compușii **3a** și **3b**. Gruparea epoxi poate fi mai departe homopolimerizată sau reacționată cu compuși care conțin hidrogen activ ca de exemplu amine, fenoli sau acizi [15]. În lucrarea de față, am optat pentru obținerea unor monomeri vinilici biocompatibili, astfel încât gruparea epoxi a fost supusă esterificării cu acid metacrilic obținându-se esterii glicoderivați **G** și **M** [16, 17].



Schema 2.1. Obținerea 3-O-(2'-hidroxi-3'-metacrililoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei: a) acetonă, H₂SO₄; b) AlCl₃, NaH, DMF, MeOH; c) MCPBA, CHCl₃; d) MA, TEA, 60 °C



Schema 2.2. Obținerea 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacrililoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei: a) acetonă, H₂SO₄; b) AlCl₃, NaH, DMF, MeOH; c) MCPBA, CHCl₃; d) MA, TEA, 60 °C

2.2.1. Caracterizarea intermediarilor de reacție

Etapele de sinteză au fost monitorizate cu ajutorul CSS, iar intermediarii de reacție au fost analizați prin metode fizico-chimice (FTIR, RMN, MS) pentru a confirma structurile propuse.

D-glucoza și D-manoza au fost supuse reacției de diizopropilidenare în cataliză acidă obținându-se derivații diacetonați 1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranosa **1a**, respectiv 2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoza **1b** [18]. Grupa hidroxilică liberă din poziția 3, respectiv 1, a inelului furanozic a fost protejată cu gruparea alilică, în condiții bazice (NaH), pentru a evita o eventuală deprotejare neselectivă a grupelor protectoare izopropilidenice, obținându-se 3-O-alil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranosa **2a** / 1-O-alil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoza **2b** [18]. Reacția de epoxidare a grupei alil s-a realizat cu MCPBA, la temperatură scăzută, obținându-se 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranosa **3a**, respectiv 1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoza **3b**, compuși ce prezintă un ciclu epoxidic și care vor fi supuși unei O-acilări, cu acid metacrilic în mediu bazic de trietilamină [19]. Se obțin astfel esterii derivați de la D-glucoză și D-manoză, glicomonomeri ce vor fi apoi copolimerizați cu monomeri sintetici pentru a produce noi tipuri de polimeri zaharidici susceptibili la biodegradare [20, 21].

2.2.1.1. Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Prin FTIR s-a urmărit obținerea unor informații structurale de bază ale compușilor sintetizați, permițând trasarea unor concluzii cu privire la existența sau absența unor anumite grupări funcționale.

În **fig. 2.1** și **2.2** se prezintă comparativ spectrele intermediarilor de reacție implicați în obținerea monomerilor derivați de la D-glucoză respectiv de la D-manoză, iar în **tabelul 2.1** se prezintă principalele benzi din spectrul FTIR pentru derivații D-manozei [21]. Comparând spectrele diacetonglucozei **1a** și diacetonmanozei **1b** se observă că acestea prezintă o bandă intensă la 3429 cm^{-1} , respectiv 3435 cm^{-1} , corespunzând hidroxilului liber din poziția 3 a ciclului furanozic, în cazul diacetonglucozei (1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranosa) respectiv poziția 1 a ciclului furanozic în cazul diacetonmanozei (2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoza). Alilarea compusului **1a/1b** este confirmată de spectrul IR; la alilarea acestei poziții cu clorură de alil se remarcă dispariția totală a acestei benzi, concomitent cu apariția benzii de la 3082 cm^{-1} caracteristic vibrației asimetrice $\nu_{\text{as}}\text{ C}=\text{CH}_2$ și a benzii $\nu\text{ C}=\text{C}$ de la 1645 cm^{-1} pentru derivatului D-glucozei, respectiv 1648 cm^{-1} pentru derivatul D-manozei. Ambele tipuri de benzi caracteristice legăturii duble $\text{C}=\text{C}$ au dispărut în spectrul compusului **3a/3b**, acest lucru și apariția vibrației de valență $\nu\text{ O-CH}$ epoxidic de la 3055 cm^{-1} confirmând oxidarea dublei legături.

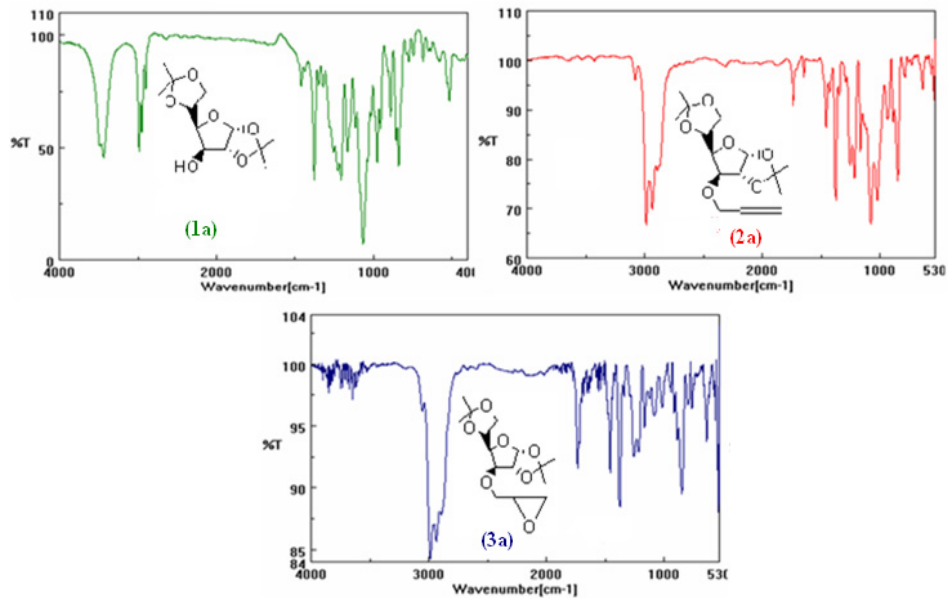


Fig. 2.1. Prezentarea comparativă a spectrelor FTIR ale intermediarilor de reacție implicați în obținerea monomerului pe bază de D-glucoză

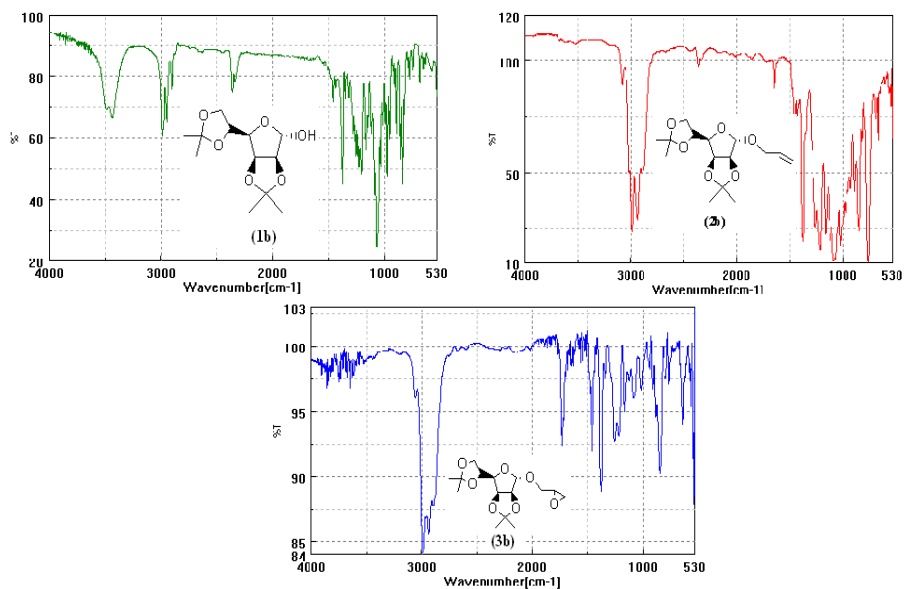
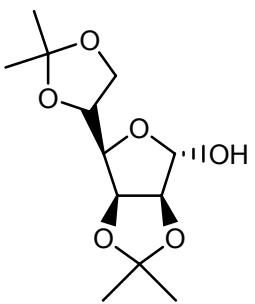
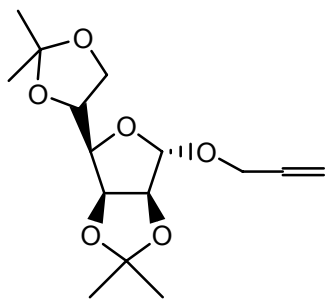
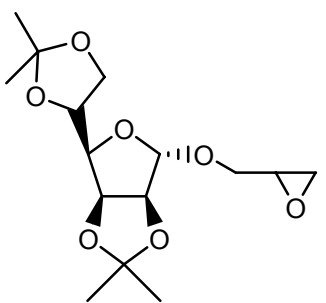


Fig. 2.2. Prezentarea comparativă a spectrelor FTIR ale intermediarilor de reacție implicați în obținerea monomerului pe bază de D-manoză

Tabelul 2.1. Spectrele FTIR ale derivaților D-manozei

Compusul	Frecvența benzilor (cm ⁻¹)	Atribuire
 <p>2,3:5,6-di-O-izopropiliden-D-manofuranoza</p>	3435,56; 2986; 2949; 2901; 2872; 838; 776; 687;	v O-H alcoolic v C-H alifatic v C-C alifatic
 <p>1-O-alil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-D-manofuranoza</p>	3082; 1648; 2991; 2937; 2890; 1457; 1374; 1259; 850; 758; 686;	v _{as} C=CH ₂ ; v C=C v C-H alifatic v C-O eteric v C-C alifatic
 <p>1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-D-manofuranoza</p>	3054,69; 915,05; 2979,48; 2937,04; 2895,59; 1454,06; 1374,03; 1264,11; 851,41; 752,10; 718,35;	v O-CH epoxidic v C-H v C-O v C-C alifatic

2.2.1.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Analiza FTIR a permis o primă confirmare a structurii compușilor sintetizați privind grupările funcționale prezente în moleculă. Pentru a obține însă informații precise privind structura catenei și natura protonilor conectați la aceasta s-a utilizat tehnica de analiză RMN, cunoscută ca fiind cea mai completă metodă utilizată pentru confirmarea structurilor chimice.

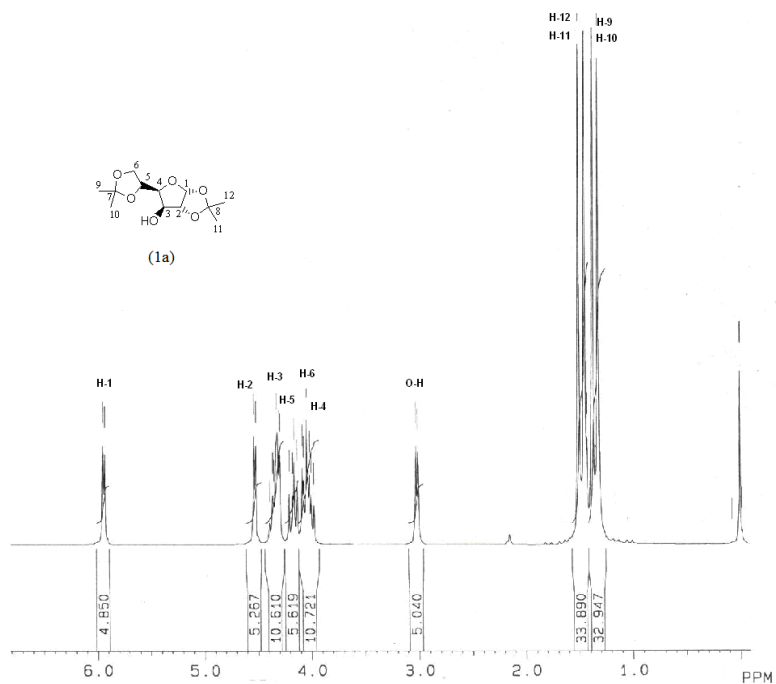


Fig. 2.3. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al 1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei

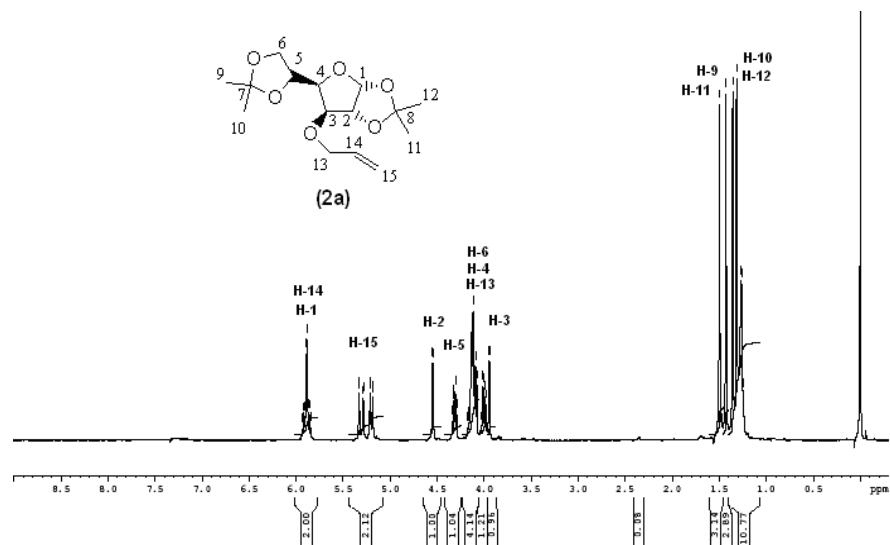


Fig. 2.4. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al produsului 2a

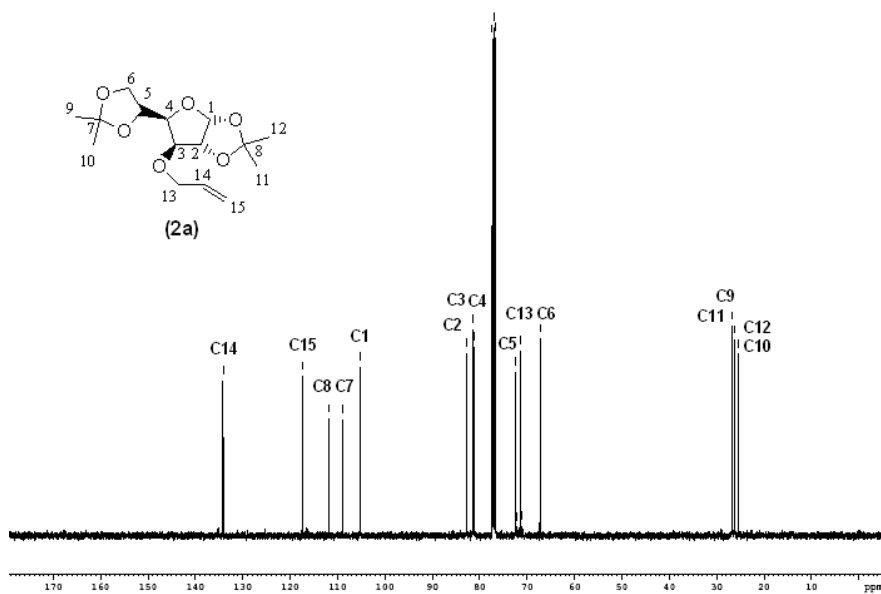


Fig. 2.5. Spectrul $^{13}\text{C-RMN}$ al produsului 2a

Spectroscopia RMN a confirmat de asemenea structura derivaților D-glucozei și D-manozei (fig. 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 și respectiv Anexe, fig. 1-15). Din

spectroscopia ^1H -RMN s-a putut observa că singletul de la 3,02 ppm corespunzând protonului hidroxilic din spectrul diacetonglucozei **1a** a dispărut, confirmând faptul că alilarea a avut loc. Spectrul ^{13}C -RMN al compusului **2a** (fig. 2.5) prezintă semnalul corespunzător carbonului alchilat deplasat spre stânga cu aproximativ 7-8 ppm, modificare tipică pentru transformarea hidroxilului într-un alcoxil [22]. De asemenea protonul legat de carbonul implicat suferă o deplasare în direcția opusă (de la 4,30 la 3,95 ppm).

Figura 2.6 prezintă spectrul ^1H -RMN al compusului epoxidat **3a**, care indică formarea ambilor epoxizi datorată apariției noului centru de asimetrie (raport $\sim 3:2$, utilizând protonii 15b/15b'). Prezența ambilor diastereoizomeri crește complexitatea spectrelor RMN (care se păstrează și în cazul glicomonomerilor), dublând semnalele ^{13}C și ^1H . Cum era de așteptat, semnalele corespunzătoare protonilor din legătura dublă în compusul **2a**, (5,89 ppm și 5,25 ppm) sunt înlocuite de semnalele corespunzătoare grupării epoxi (în compusul **3a**), (2,71 ppm și 3,15 ppm). Protonul alilic suferă de asemenea o deplasare spre dreapta datorită creșterii ecranării magnetice. De asemenea, carbonul C14 suferă o deplasare de la 134,16 la 50,7/50,5 ppm iar carbonul C15 de la 117,3 la 44,4/44,1 ppm în compusul **3a/3b**, în comparație cu compusul **2a/2b**.

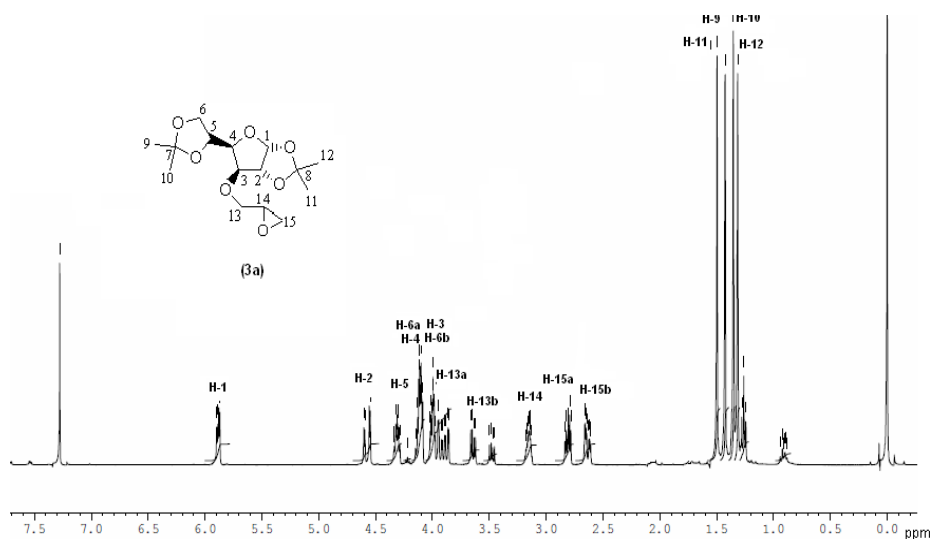


Fig. 2.6. Spectrul ^1H -RMN al compusului **3a**

2.2.1.3. Spectrometria de masă HPLC-MS

Metodele de ionizare ale spectrometriei de masă sunt mult utilizate pentru elucidarea structurii compușilor naturali, în particular pentru glicoderivați [23-25]. Din acest motiv, s-a efectuat analiza HPLC-ESI-MS pentru compușii sintetizați. Spectrul de masă pentru compusul **2a** este prezentat în **fig. 2.7**. Picul observat la $m/z = 323,11$ este asociat cu prezența unui aduct cu o sarcină pozitivă, $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Picul de la $m/z = 623,25$ corespunde unui aduct a două molecule cu Na^+ ,

$[2M+Na]^+$. Ceilalți ioni prezenți la $m/z = 363,4$ (picul de bază), $379,33$ și $703,31$ pot fi atribuiți tot unor aducti cu Na^+ : $[M+C_3H_4+Na]^+$, $[M+C_3H_4O+Na]^+$ și $[2(M+C_3H_4)+Na]^+$.

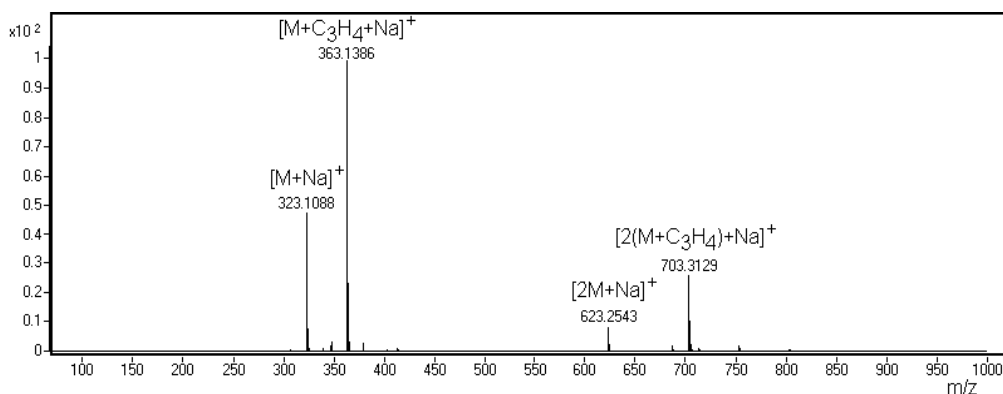


Fig. 2.7. Spectrul HPLC-ESI-MS al produsului **2a**

Spectrul de masă pentru compusul **3a** este prezentat în **fig. 2.8**. Ionul cel mai abundent corespunde unui aduct cu o singură sarcină pozitivă cu Na^+ , la $m/z = 339,10$. Picurile care însoțesc picul de bază sunt: $[2M+C_3H_6O_2+Na]^+$ la $m/z = 729,36$ și $[2(M+C_3H_6O_2)+Na]^+$ la $m/z = 803,48$, corespunzând unui aduct a două molecule asociat cu Na^+ și $C_3H_6O_2$. De asemenea un alt pic poate fi observat la $m/z = 413,22$ și poate fi asociat cu $[M+C_3H_6O_2+Na]^+$.

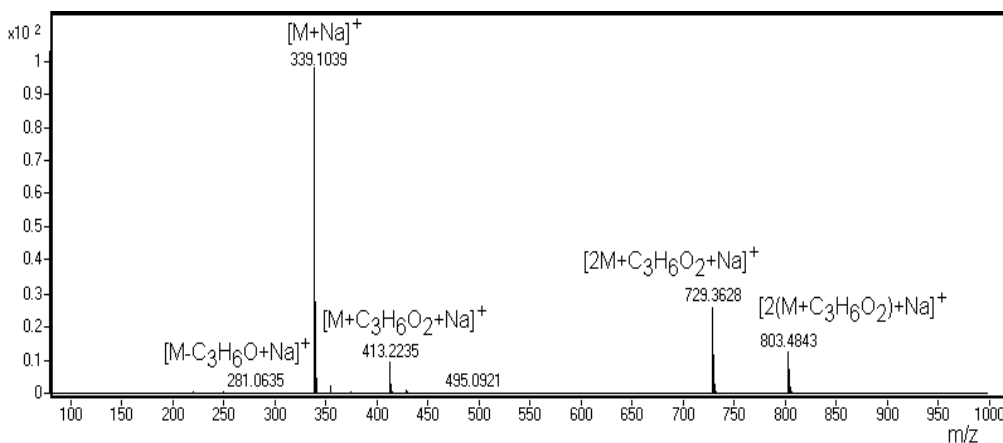


Fig. 2.8. Spectrul HPLC-ESI-MS al produsului **3a**

Derivații pe bază de manoză au fost detectati ca aducti cu Na^+ și H^+ . Spectrul de masă pentru compusul **2b** este prezentat în **fig. 2.9**. Picul de bază este observat la $m/z = 323,07$ și este asociat cu prezența unui aduct cu o singură sarcină pozitivă asociat cu Na^+ , $[M+Na]^+$. Alt pic este de asemenea detectat la $m/z = 363,10$ și poate fi atribuit tot unui aduct cu Na^+ , $[M+C_3H_4+Na]^+$.

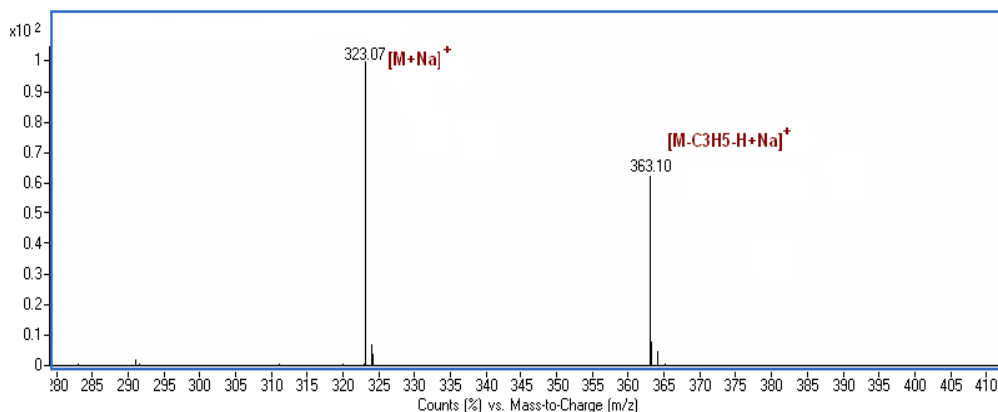


Fig. 2.9. Spectrul HPLC-ESI-MS al produsului 2b

Figura 2.10 prezintă spectrul de masă al compusului 3b. Se observă că cel mai abundent ion corespunde picului molecular ca aduct cu o singură sarcină pozitivă cu Na^+ , $[M+Na]^+$, $m/z = 339,07$. Picul observat la $m/z = 317,09$ este asociat cu prezența unui aduct cu H^+ , $[M+H]^+$. Picurile care însoțesc picul de bază sunt $[2M+C_3H_6O_2+Na]^+$ la $m/z = 729,29$ și $[2(M+C_3H_6O_2)+Na]^+$ la $m/z = 803,41$. De asemenea un alt pic poate fi observat la $m/z = 413,18$ și este atribuit structurii $[M+C_3H_6O_2+Na]^+$.

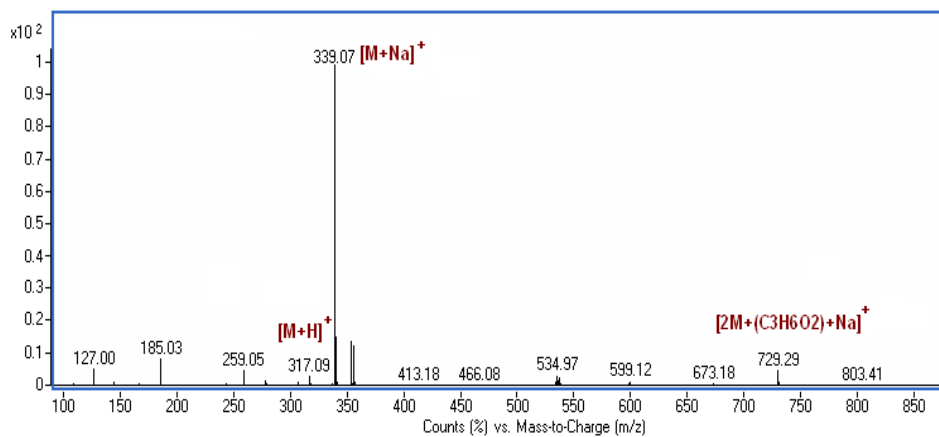


Fig. 2.10. Spectrul HPLC-ESI-MS al produsului 3b

2.2.2. Caracterizarea glicomonomerilor

Reacția de esterificare a compușilor **3a**/**3b** a fost realizată în mediu bazic (TEA), pentru a evita eventualele reacții secundare datorate unor eventuale deprotejări ale grupelor izopropilidenice. Reacția a fost monitorizată folosind cromatografia în strat subțire. Esterii obținuți, 3-O-(2'-hidroxi-3'-metacrililoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranoză (**G**) / 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacrililoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoză (**M**) au fost purificați prin cromatografie pe coloană cu silicagel (Hex: AcOEt = 1:1, v/v).

2.2.2.1. Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrul FTIR al glicomonomerilor (**fig. 2.11** și **2.12**) prezintă vibrațiile de valență ale grupării C=O esterice la 1719 cm^{-1} , banda caracteristică pentru ν_{as} C-O esteric la 1160 cm^{-1} , iar banda largă de la 3482 cm^{-1} confirmă hidroxiilul. Vibrațiile de valență ale legăturii duble C=C din scheletul acidului metacrilic sunt prezente în spectru la 1637 cm^{-1} [26].

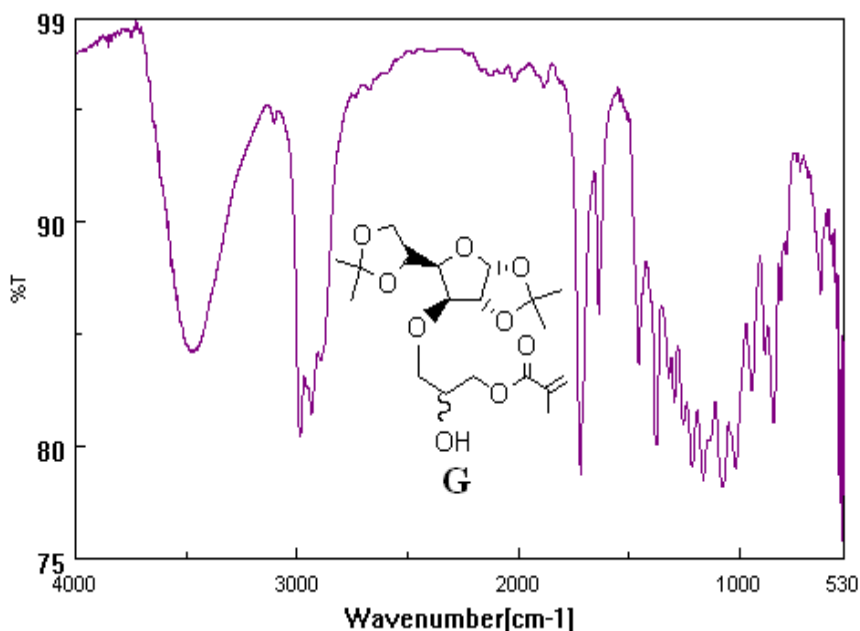


Fig. 2.11. Spectrul IR pentru glicomonomerul derivat de la D-glucoză

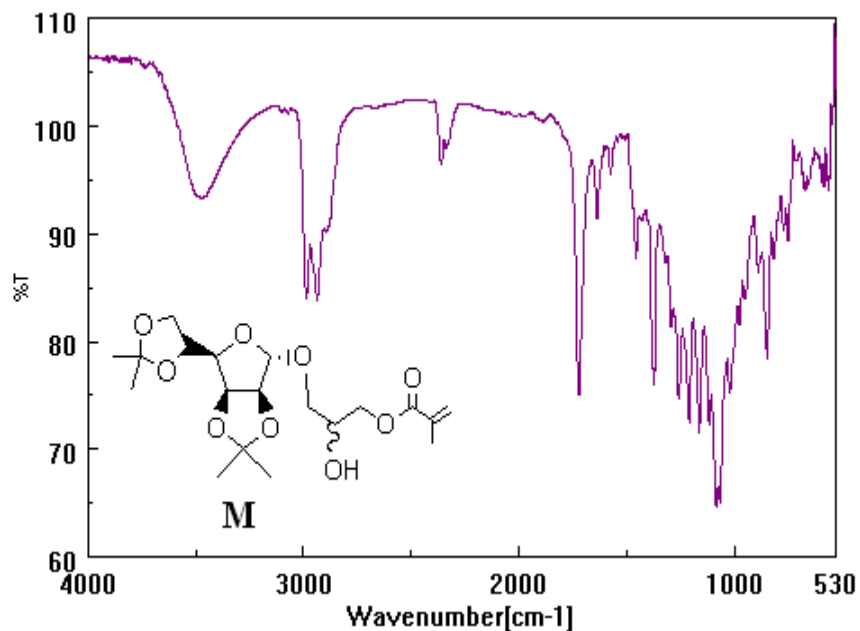


Fig. 2.12. Spectrul IR pentru glicomonomerul derivat de la D-manoză

2.2.2.2. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Spectrele RMN confirmă de asemenea structurile propuse pentru cei doi comonomeri. Spectrul ^1H -RMN al monomerului D-glucozei (**G**) este redat în **fig. 2.13** și prezintă semnalele pentru protonii din legătura dublă (5,5 – 6,5 ppm) și metilul (1,95 ppm) din restul metacrilic. Din raportul protonilor **18a/18a'** și **18b/18b'** s-a obținut un raport de 3:1 între cei doi diastereoizomeri. Protonii 14 și 15 s-au deplasat spre valori mai mari în comparație cu protonii din compusul **3a**. Protonul hidroxilic prezintă un semnal slab la aproximativ 2,9 ppm.

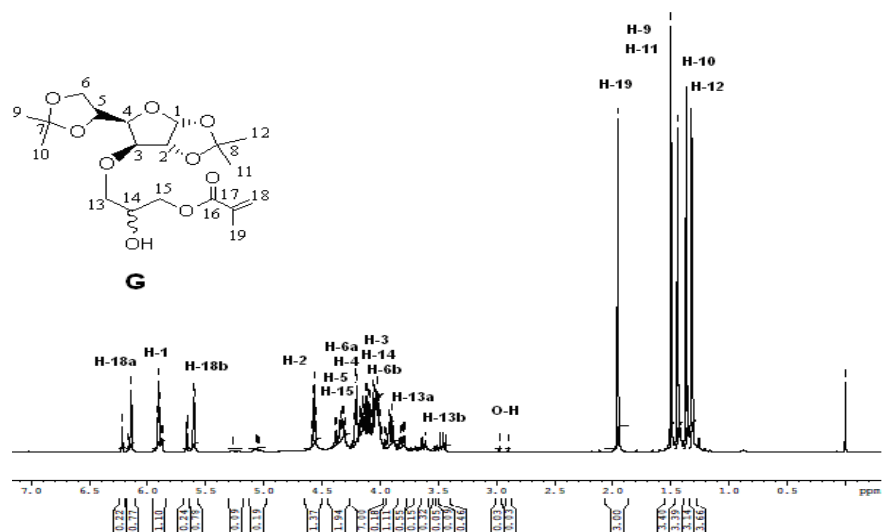


Fig. 2.13. Spectrul ^1H -RMN pentru monomerul *D*-glucozei (**G**)

În **fig. 2.14** este prezentat spectrul ^{13}C -RMN al monomerului *D*-glucozei. Carbonul esteric prezintă un semnal caracteristic la aproximativ 170 ppm; grupele protectoare izopropilidenice prezintă semnale între 25-27 ppm; carbonii cuaternari izopropilidenici sunt plasați între 110-112 ppm, în timp ce semnalele specifice legăturii duble $\text{C}=\text{C}$ apar în jurul valorii de 130 ppm. Semnalele caracteristice ale atomilor de carbon din ciclul furanozic apar între 65-107 ppm. Carbonii C-14 și C-15 s-au deplasat cu aproximativ 20 ppm spre valori mai mari în comparație cu compusul **3a**.

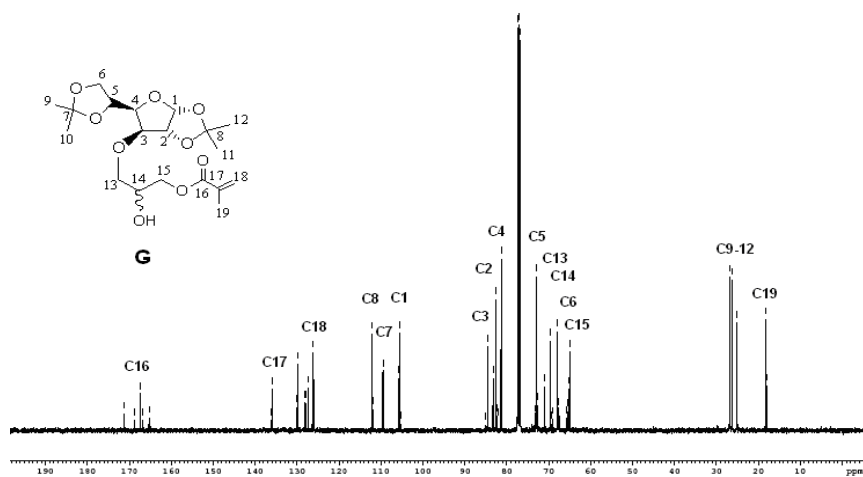


Fig. 2.14. Spectrul ^{13}C -RMN pentru monomerul *D*-glucozei (**G**)

Spectrul ^1H -RMN pentru monomerul D-manozei (M) este prezentat în **fig. 2.15** și prezintă semnalele caracteristice pentru protonii izopropilidenici între 1,2 și 1,5 ppm. Protonii de pe scheletul zaharidic prezintă semnalele între 4,2 și 5,1 ppm. Protonii aparținând grupei $\text{CH}_2=\text{C}$, sunt prezenți între 5,6 și 6,2 ppm. Metilul provenit de la restul metacrilic este regăsit la 1,95 ppm, în timp ce protonii aparținând punții propil (13, 14 și 15) prezintă semnale între 3,5 și 4,1 ppm. Protonul hidroxilic apare la aproximativ 2,6 ppm.

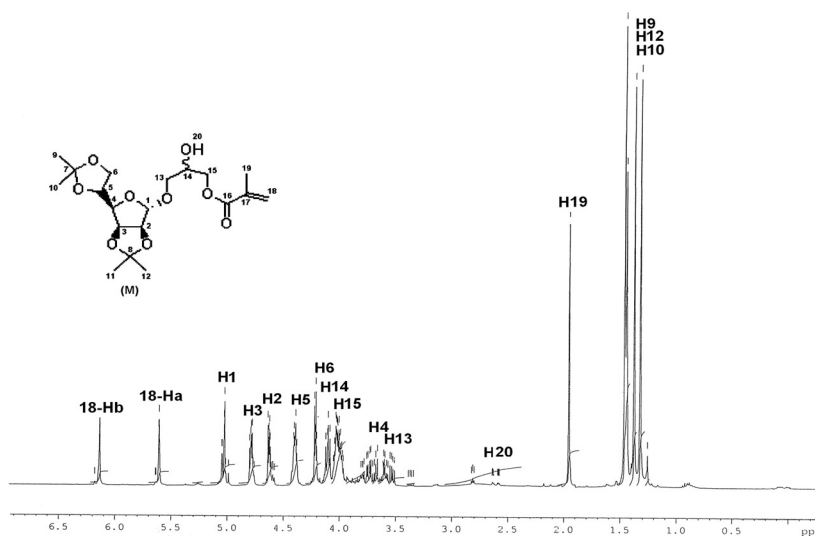


Fig. 2.15. Spectrul ^1H -RMN pentru monomerul D-manozei (M)

2.2.2.3. Spectrometria de masă HPLC-MS

Spectrometria de masă confirmă, alături de analiza FTIR și spectroscopia RMN, structurile propuse pentru cei doi monomeri [17]. În **fig. 2.16** este prezentat spectrul de masă pentru monomerul D-glucozei (G). Picul de bază este observat la $m/z = 425,09$ și este asociat cu prezența unui aduct al picului molecular cu o singură sarcină pozitivă cu Na^+ . Alt ion este detectat la $m/z = 464,02$ și poate fi atribuit unui aduct cu Na^+ , $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_3+\text{Na}]^+$. Picurile de la $m/z = 287,04$ și $m/z = 345,08$ indică pierderea a două unități izopropilidenice, în timp ce picul de la $m/z = 143,03$ a fost asociat cu scindarea restului glicozidic de la C-13.

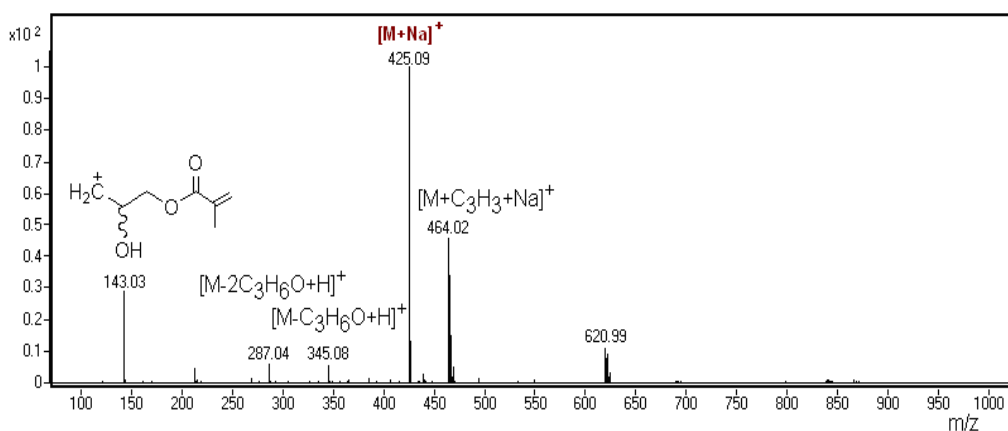


Fig. 2.16. Spectrul de masă pentru monomerul D-glucozei (G)

Figura 2.17 prezintă spectrul de masă pentru monomerul derivat de la D-manoză (M). Picul pseudomolecular observat la $m/z = 425,09$, reprezentând de asemenea picul de bază, este asociat cu prezența unui aduct cu o singură sarcină pozitivă a monomerului cu Na⁺.

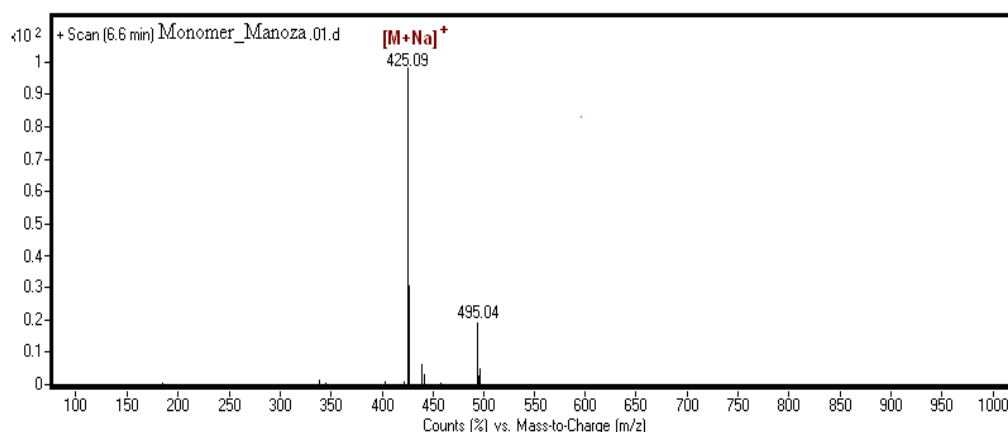


Fig. 2.17. Spectrul de masă pentru monomerul D-manozei (M)

2.2.2.4. Analiza termogravimetrică (TG)

Stabilitatea termică este una dintre proprietățile fundamentale care pot determina modul de prelucrare și aplicațiile unui anumit material [27]. Pentru evaluarea stabilității termice a glicomonomerilor s-a efectuat analiza termogravimetrică în intervalul 20 - 500°C cu o viteză de încălzire de 10 K/min. Stabilitatea termică a glicomonomerilor a fost studiată pe intervale de temperatură.

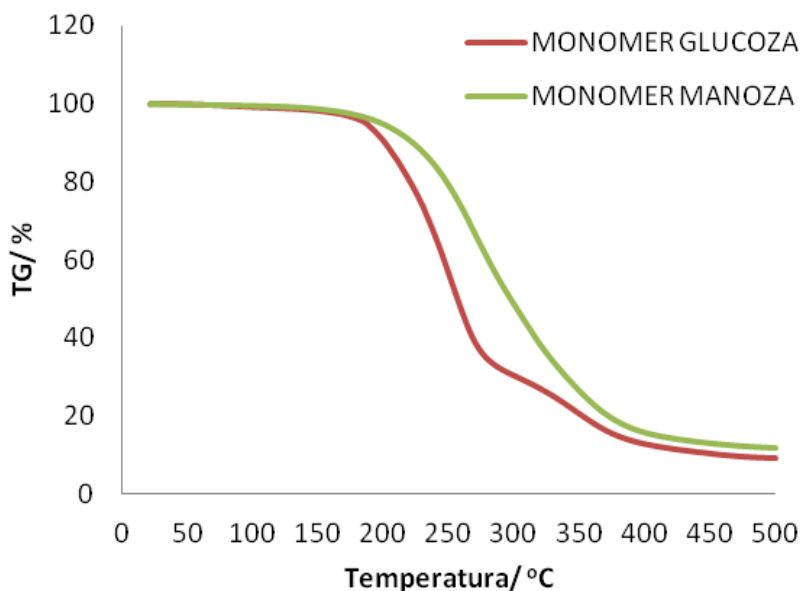


Fig. 2.18. Termogramele pentru monomerii derivați de la D-glucoză și D-manoză

În **fig. 2.18** se prezintă termogramele monomerilor iar în **tabelul 2.2** se prezintă pierderea de masă pe care glicomonomerii o suferă pe intervalele de temperatură considerate. Până la 100°C monomerii pierd mai puțin de 1% din masa lor, iar până la 200°C aceștia pierd aproape 10%. Nu se poate afirma că glicomonomerii prezintă stabilitate termică bună, deoarece până la 300°C monomerul D-glucozei pierde mai mult de jumătate din masă (69,77%), în timp ce monomerul D-manozei pierde și el o treime din masa sa. Din analiza pierderile de masă pe intervale de temperatură se poate considera că derivatul pe bază de D-manoză este mai rezistent la temperaturi mai ridicate decât omologul său pe bază de D-glucoză.

Tabelul 2.2. Pierderile de masă ale monomerilor derivați de la D-glucoză și de la D-manoză

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	20 - 200°C	20 - 300°C	20 - 400°C	20 - 500°C
G	0,77	9,52	69,77	87,28	90,9
M	0,04	2,35	30,82	83,03	98,03

2.2.2.5. Evaluarea biodegradabilității

Evaluarea biodegradabilității monomerilor a fost efectuată pe mediu de cultură solid, folosind culturi pure de *Zymomonas mobilis* și *Trichoderma reesei*. *Zymomonas mobilis* este o bacterie anaerobă Gram negativă, cunoscută pentru capacitatea sa de a produce etanol ca produs de degradare a glucozei. *Trichoderma*

reesei este un fung, cunoscut mai ales pentru capacitatea de a produce un set complet de enzime celololitice. Aceste microorganisme au fost alese datorită abilității lor cunoscute de a folosi zaharurile ca sursă de carbon pentru metabolismul lor [28-34].

Pentru efectuarea testelor de biodegradabilitate în vederea trasării unor concluzii cu privire la caracteristicile de biodegradabilitate ale glicomonomerilor s-a procedat după cum urmează: pe cutiile Petri sterilizate în prealabil s-a aplicat mediul de cultură, apoi s-a introdus proba de glicomonomer, după care s-au inoculat culturile de microorganisme și s-au incubat timp de 21 zile. Deoarece microorganismele nu au putut fi îndepărtate de pe suprafețele glicomonomerilor, testele de biodegradabilitate au putut fi urmărite doar prin intermediul microscopului optic, neputând urmări și cantitativ procesul de biodegradare [34].

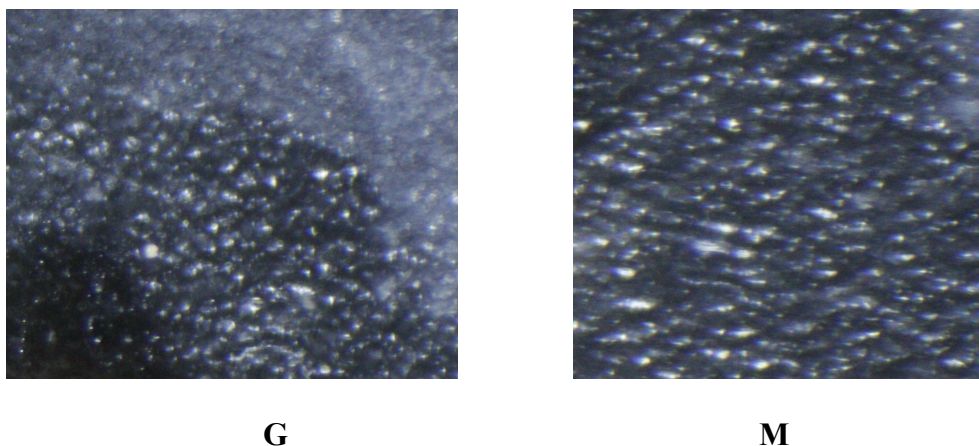


Fig. 2.19. Glicomonomerii după 21 de zile de incubație în prezența *Z. mobilis*, 6x

În **fig. 2.19** și **2.20** se prezintă creșterea microorganismelor pe suprafața glicomonomerilor. Se observă că noile materiale obținute nu sunt toxice pentru microorganisme permițând dezvoltarea acestora pe suprafața lor. După 21 de zile de incubare este vizibil faptul că aceste microorganisme sunt capabile să dezvolte colonii pe suprafața monomerilor zaharidici, fapt ce demonstrează că aceștia sunt susceptibili biodegradării în prezența unor microorganisme des întâlnite în natură.

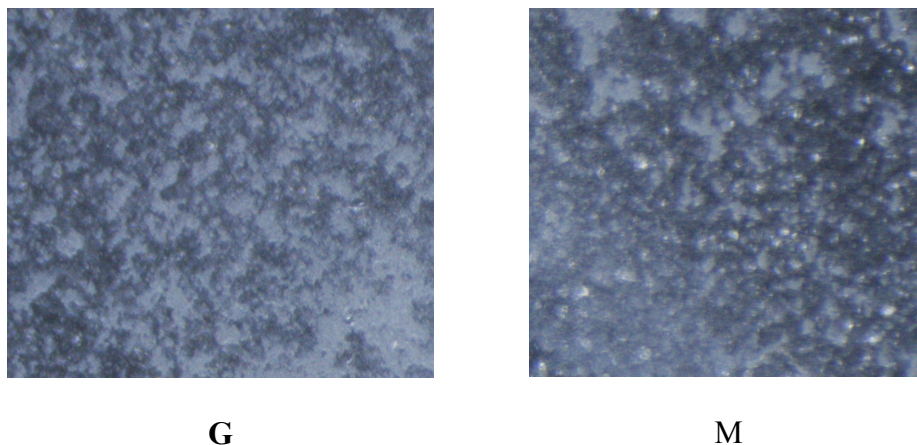


Fig. 2.20. Glicomonomerii după 21 de zile de incubație în prezența *Z. mobilis*, 20x

2.2.3. Concluzii parțiale

S-au obținut doi glicomonomeri noi, nementionați în literatură, unul derivat de la D-glucoză (**G**) iar celălalt derivat de la D-manoză (**M**), care au fost caracterizați prin metode fizico-chimice. Atât glicomonomerii obținuți, cât și intermediarii de reacție, au fost caracterizați prin FTIR, RMN și HPLC-MS, iar sintezele au fost urmărite folosind CSS.

Analiza termogravimetrică (TG) a arătat că noile materiale obținute prezintă caracteristici de stabilitate termică modeste și din acest punct de vedere valorificarea acestora în practică se poate face doar prin copolimerizare cu alți comonomeri. Pornind de la premisa că aceste materiale sunt susceptibile pentru copolimerizare (datorită prezenței dublelor legături din structură) s-au căutat monomerii în care aceștia să prezinte o solubilitate ridicată, în vederea obținerii de noi materiale plastice cu proprietăți mult îmbunătățite. Ca și comonomeri au fost selecționați stirenul și metacrilatul de metil, doi produși folosiți frecvent în industrie. Metoda de polimerizare aplicată a fost polimerizarea radicalică în masă.

Prin testele de biodegradabilitate efectuate s-a confirmat faptul că glicomonomerii sunt susceptibili la biodegradare, microorganismele utilizate s-au dezvoltat cu ușurință pe suprafața glicomonomerilor în mediul de cultură. Scheletul polimeric ce conține restul zaharidic este atacat de acestea și folosit ca sursă de carbon [35, 36].

2.3. Obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de glicopolimeri

Ca metodă de polimerizare a noilor glicomonomeri obținuți a fost selectată una dintre cele mai ieftine și accesibile metode de polimerizare: polimerizarea radicalică în masă. Procedura de copolimerizare aleasă presupune dizolvarea glicomonomerului în solventul reactiv ales, într-un anumit raport masic, apoi introducerea inițiatorului, peroxidul de benzoil, într-o proporție de 1%, m/m față de masa amestecului de comonomeri. Urmează agitarea magnetică la temperatura camerei până ce amestecul devine perfect omogen. Ulterior masa de reacție se transvazează în tuburi de sticlă cu diametrul de aproximativ 4,6 mm și se încălzește până la 110°C cu aproximativ 10°C pe oră. Copolimerii sunt extrași din aceste tuburi prin spargerea sticlei, eșantioanele obținute fiind analizate și caracterizate prin metode specifice materialelor macromoleculare [37-39].

2.3.1. Studiul copolimerizării glicomonomerilor cu stiren și metacrilat de metil prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

În vederea stabilirii capacității de polimerizare al glicomonomerilor obținuți s-a efectuat analiza DSC a acestora pe intervalul de temperatură 20-400°C, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, în atmosferă inertă (N₂). Din diagramele obținute (fig. 2.21) se observă ca monomerii prezintă un peak în jurul temperaturii de 170-185°C (169,9°C în cazul monomerului D-manozei, respectiv 185,9°C în cazul monomerului D-glucozei). Aceste peak-uri corespund homopolimerizării datorate prezenței dublei legături din moleculă. Deoarece aceste materiale prezintă caracteristici de stabilitate termică modeste, lucru demonstrat prin analiza termică efectuată anterior, s-a recurs la copolimerizarea acestora cu diferiți monomeri ieftini și frecvent utilizați în practică. După mai multe teste experimentale au fost selectați stirenul și metacrilatul de metil, datorită solubilității foarte bune a glicomonomerilor în aceștia [37, 38].

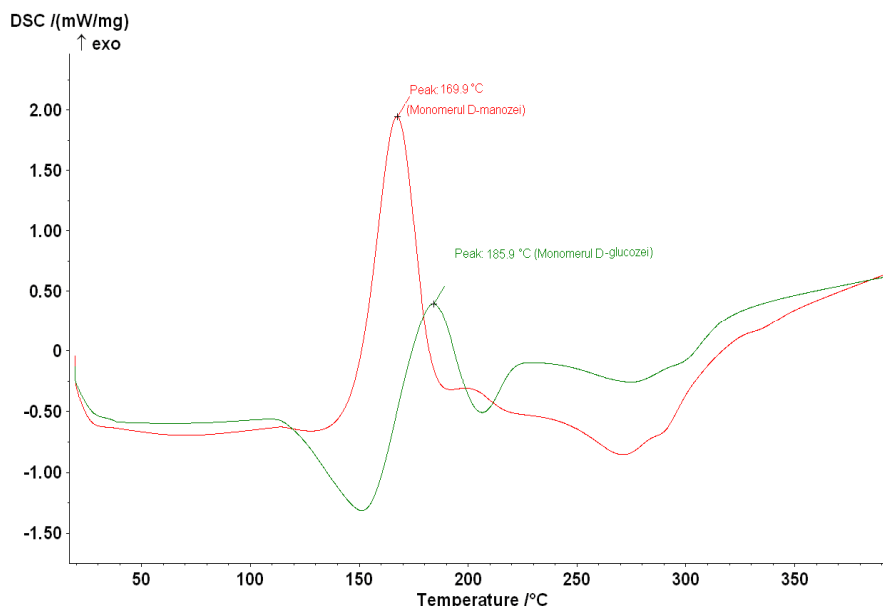


Fig. 2.21. Curbele DSC pentru glicomonomeri

Copolimerizarea glicomonomerilor cu stiren și MMA a fost studiată prin tehnica DSC, folosind un program dinamic, cu viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min, în intervalul de temperatură $20 \div 200^\circ\text{C}$, în mediu inert (N_2). Probele au fost pregătite după cum urmează: o cantitate de glicomonomer a fost dizolvată în cantitatea stabilită de comonomer (conform raportului masic specificat în **tabelul 2.3.**), iar după dizolvarea completă s-a adăugat peroxid de benzoil 1% m/m din masa de reacție. Din amestecul omogen rezultat s-au prelevat probe care s-au analizat la DSC folosind diferite viteze de încălzire [40].

Tabelul 2.3. Copolimerii sintetizați

copolimer	copolimer	copolimer	copolimer	Raport de masă monomer: solvent reactiv
G_S1	G_MMA1	M_S1	M_MMA1	1 : 1
G_S2	G_MMA2	M_S2	M_MMA2	1 : 2
G_S3	G_MMA3	M_S3	M_MMA3	1 : 3
G_S4	G_MMA4	M_S4	M_MMA4	1 : 4

În **fig. 2.22** se prezintă curbele DSC pentru procesul de copolimerizare a copolimerilor obținuți pe baza monomerului derivat de la D-glucoză și stiren. După cum se poate observa, curbele prezintă un singur peak astfel că, se poate trage

2.3.- Obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de glicopolimeri 75

concluzia că amestecul de copolimerizare este perfect omogen. De asemenea temperatura la peak crește odată cu creșterea vitezei de încălzire [37].

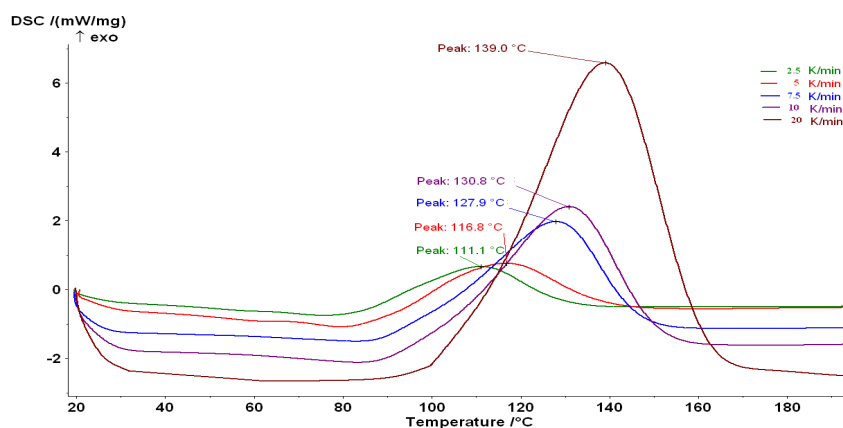


Fig. 2.22. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a G_{S2} la cele cinci viteze de încălzire considerate

Tabelul 2.4. Temperatura la peak pentru procesul de copolimerizare pentru monomerului D-Glucozei și stiren

β [K/min]	Temperatura la peak (°C)			
	G_{S1}	G_{S2}	G_{S3}	G_{S4}
2,5	107,4	111,1	116,7	120,4
5	110,5	126,4	127,2	127,6
7,5	127,8	127,9	131,9	131,9
10	130,0	131,1	133,6	133,9
20	139,0	139,7	139,7	143,7

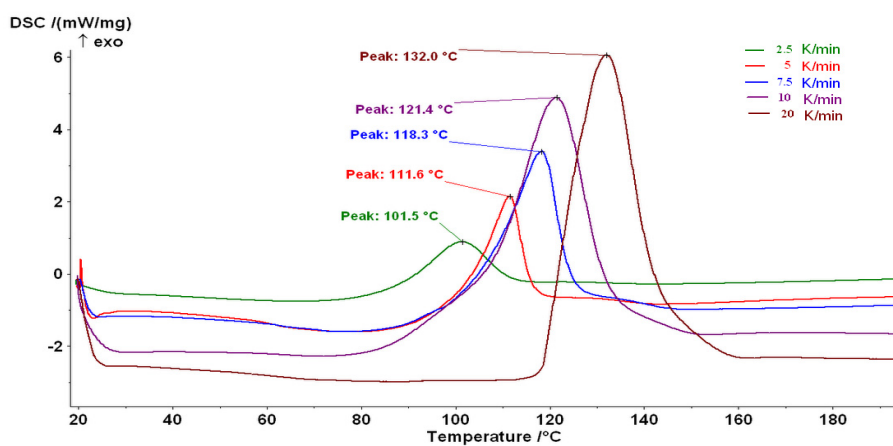


Fig. 2.23. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a G_{MMA2} la cele cinci viteze de încălzire considerate

Curbele DSC pentru procesul de copolimerizare a copolimerilor obținuți pe baza monomerului derivat de la D-glucoză și MMA sunt prezentate în **fig. 2.23**. Și în acest caz, amestecul de polimerizare este omogen, curbele prezentând un singur peak [41]. Curbele DSC pentru G_MMA2 prezintă temperaturi la peak mai scăzute decât pentru G_S2.

Se remarcă faptul că procesul de polimerizare începe în general în jurul temperaturii de 70°C și se desăvârșește până la 140°C. **Tabelele 2.4** și **2.5** prezintă temperaturile la peak pentru procesul de copolimerizare a monomerului pe bază de D-glucoză cu stiren și MMA; acestea sunt mai scăzute în cazul procesului de copolimerizare a monomerului pe bază de D-glucoză cu MMA.

Tabelul 2.5. Temperatura la peak pentru procesul de copolimerizare pentru monomerul D-glucozei și MMA

β [K/min]	Temperatura la peak (°C)			
	G_MMA1	G_MMA2	G_MMA3	G_MMA4
2,5	97,8	101,5	101,8	102,3
5	109,2	111,6	112,5	115,9
7,5	115,2	118,3	119,7	120,7
10	118,1	121,4	121,9	125,7
20	129,8	132,0	132,2	134,4

În **fig. 2.24** și **2.25** se prezintă curbele DSC pentru procesul de copolimerizare a copolimerilor obținuți pe baza monomerului derivat de la D-manoză și stiren, respectiv MMA. Și în acest caz, temperaturile la peak prezintă valori mai scăzute pentru monomerul derivat de la D-manoză și MMA. Se poate trage concluzia că procesul de copolimerizare a monomerilor cu stiren necesită temperaturi mai ridicate decât pentru derivații cu MMA [35].

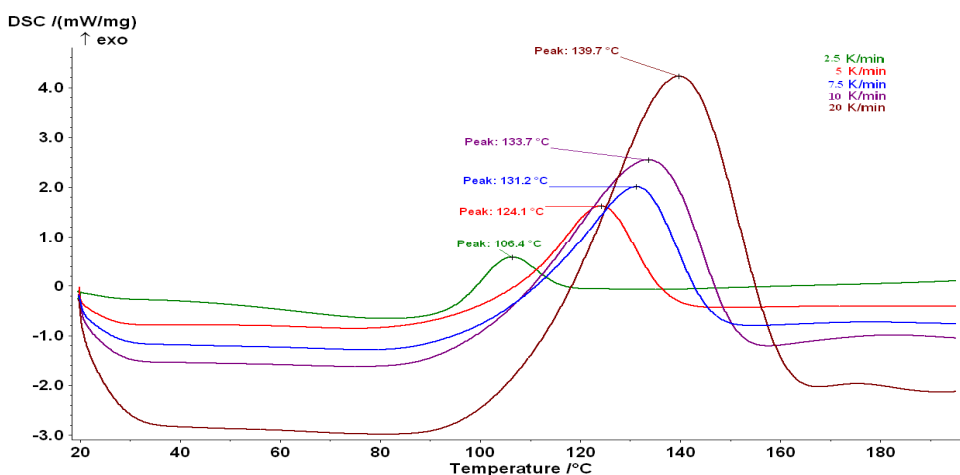


Fig. 2.24. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a M_S1 la cele cinci viteze de încălzire considerate

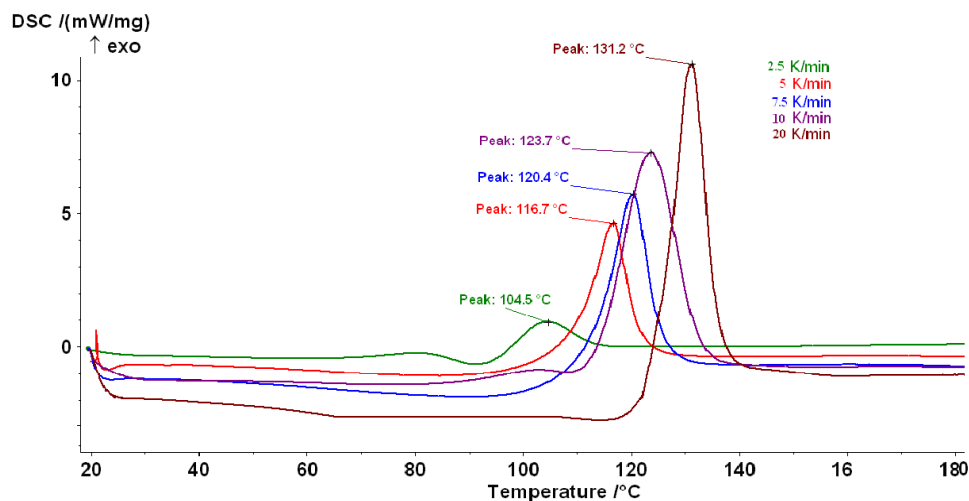


Fig. 2.25. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a monomerului D-manozei cu MMA (raport masic 1:3) la cele cinci viteze de încălzire considerate

În acest caz, procesul de polimerizare începe în general în jurul temperaturii de 80°C și se desăvârșește până la 130°C. În general temperatura crește cu creșterea ponderii de glicomonomer și cu creșterea vitezei de încălzire (**tabelele 2.6 și 2.7**).

Tabelul 2.6. Temperatura la peak pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-manozei cu stiren

β [K/min]	Temperatura la peak (°C)			
	M_S1	M_S2	M_S3	M_S4
2,5	106,4	117,9	120,6	120,5
5	124,1	126,9	126,9	128,6
7,5	131,2	131,7	130,5	130,6
10	133,7	135,0	135,0	136,1
20	139,7	140,4	142,7	142,7

Tabelul 2.7. Temperatura la peak pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-manozei cu MMA

β [K/min]	Temperatura la peak (°C)			
	M_MMA1	M_MMA2	M_MMA3	M_MMA4
2,5	100,6	104,0	104,5	107,0
5	113,3	116,0	116,7	118,7
7,5	116,2	119,0	120,4	124,9
10	122,0	123,0	123,7	124,3
20	131,2	131,2	131,8	134,7

2.3.1.1. Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri prin metoda izoconversională Kissinger

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

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

Pentru copolimerizarea glicomonomerului pe bază de D-glucoză cu stiren, respectiv cu MMA, s-au obținut dependențele liniare ilustrate în **fig. 2.26** și **2.27** [37, 38], iar pentru copolimerizarea glicomonomerului pe bază de D-manoză cu stiren, respectiv cu MMA, s-au obținut dependențele liniare ilustrate în **fig. 2.28** și **2.29** [37, 38]. Valorile energiilor de activare obținute pe baza acestor grafice sunt prezentate în **tabelele 2.8** și **2.9**. Se poate observa că energiile de activare cresc odată cu procentul de stiren, respectiv MMA din probă.

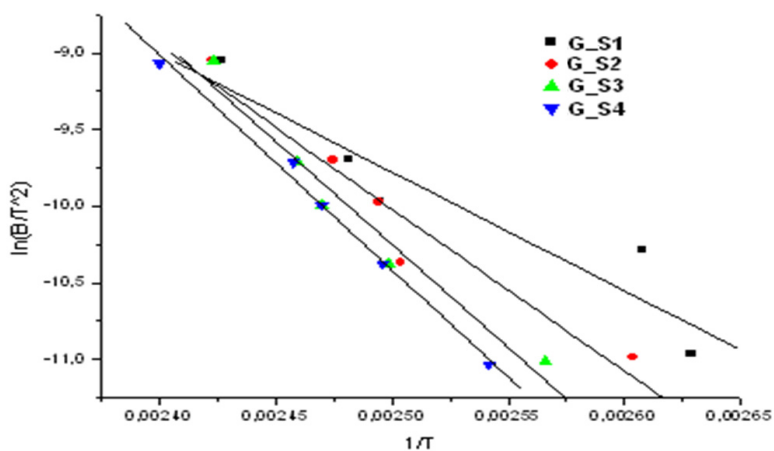


Fig. 2.26. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-glucozei cu stiren

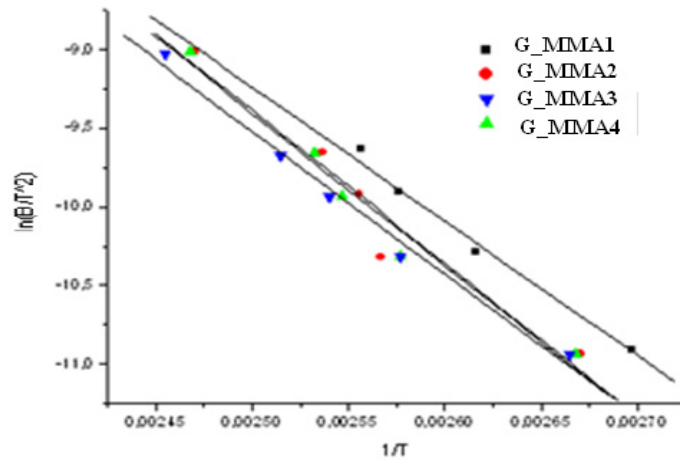


Fig. 2.27. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-glucozei cu MMA

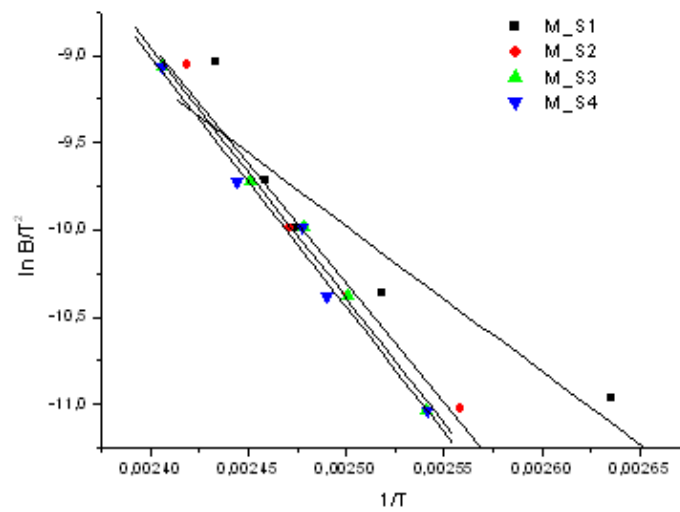


Fig. 2.28. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerului D-manozei cu stiren

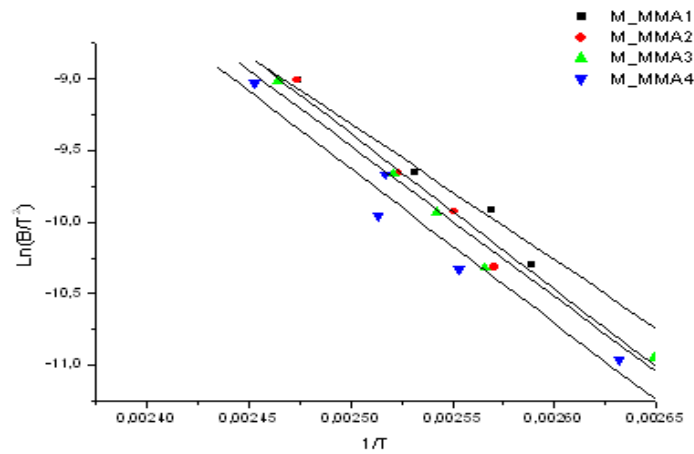


Fig. 2.29. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-manozei cu MMA

Se poate observa că energiile de activare ale procesului de copolimerizare cresc odată cu creșterea cantității de comonomer din probă și că acestea prezintă valori apropiate pentru cei doi monomeri. Dacă se compară valorile obținute pentru energia de activare se poate trage concluzia că energiile de activare sunt ușor mai reduse pentru derivații D-manozei cu stiren decât comparativ cu derivații D-glucozei cu stiren; energiile de activare prezintă valori ușor mai mari pentru derivații D-manozei cu MMA în comparație cu derivații D-glucozei cu MMA. Valoarea cea mai mică a energiei de activare s-a obținut pentru copolimerizarea monomerului D-glucozei cu stiren în raport masic de 1:1, 64,38 kJ/mol iar cea mai ridicată valoare s-a obținut pentru copolimerizarea monomerului D-glucozei cu stiren în raport masic de 1:4, 116,37 kJ/mol.

Tabelul 2.8. Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a monomerului D-glucozei cu stiren și MMA

proba	Ea (kJ/mol)	proba	Ea (kJ/mol)
G_S1	64,38	G_MMA1	65,49
G_S2	88,45	G_MMA2	76,11
G_S3	111,56	G_MMA3	80,88
G_S4	116,37	G_MMA4	79,82

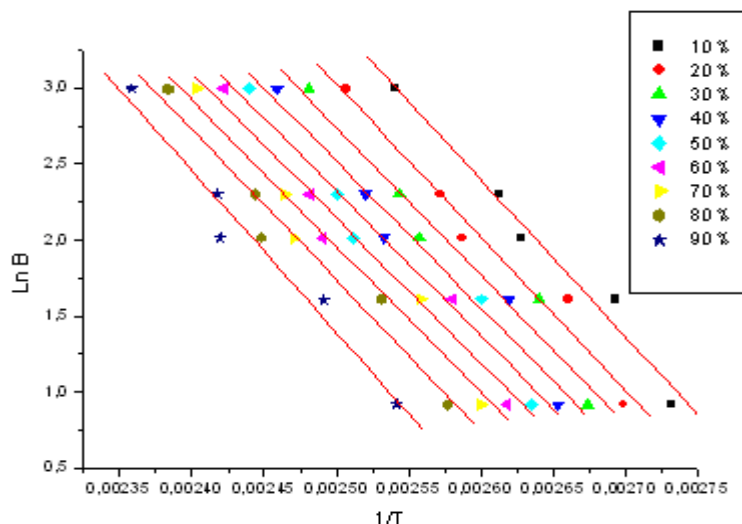
Tabelul 2.9. Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a monomerului D-manozei cu stiren și MMA

proba	Ea (kJ/mol)	proba	Ea (kJ/mol)
M_S1	65,976	M_MMA1	79,091
M_S2	108,421	M_MMA2	87,197
M_S3	113,566	M_MMA3	87,987
M_S4	113,361	M_MMA4	89,932

2.3.1.2. Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri prin metoda izoconversională Ozawa

O altă metodă utilizată pentru determinarea energiei de activare este metoda Ozawa. Energia de activare poate fi calculată din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a dependenței liniare $\ln \beta = f(1/T_{\%})$, unde β este viteza de încălzire, iar $T_{\%}$ reprezintă temperatura la o anumită conversie exprimată în Kelvin. S-au considerat nouă diferite conversii, de la 10% la 90%, obținându-se astfel nouă valori diferite pentru energia de activare. Energia de activare a procesului de copolimerizare a fost estimată ca medie a celor nouă energii de activare.

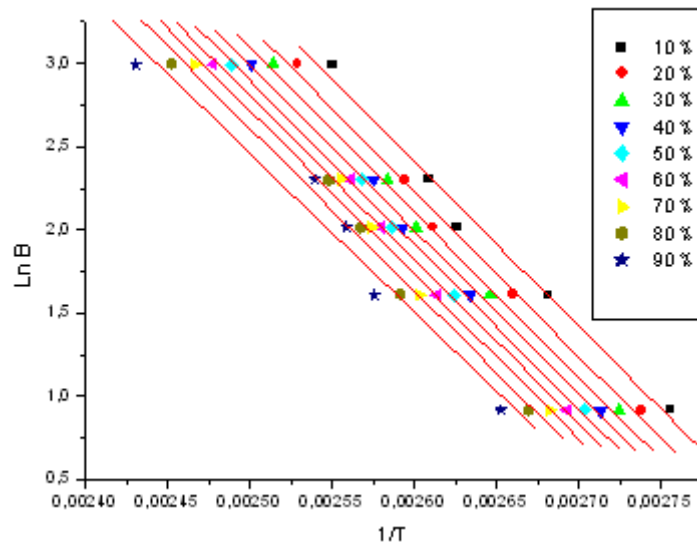
Fig. 2.30 prezintă dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S1. Coeficientul de regresie liniară depășește 0,9 în majoritatea cazurilor prezentate în aceste figuri. **Tabelul 2.10** prezintă energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și stiren prin metoda Ozawa. Energia de activare crește în general cu creșterea raportului de stiren și cu creșterea gradului de conversie.

**Fig. 2.30.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S1

Tabelul 2.10. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și stiren prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_S1	G_S2	G_S3	G_S4
10	79,504	99,317	82,673	87,860
20	79,773	96,298	95,452	94,891
30	77,263	95,334	103,506	104,976
40	76,266	94,496	102,13	109,512
50	75,514	94,638	104,13	112,183
60	75,4	94,433	99,681	114,293
70	75,897	94,362	103,221	114,997
80	78,08	95,611	102,004	115,526
90	84,325	98,803	100,099	115,226
Ea_{medie} (kJ/mol)	78,22	95,92	99,28	107,72

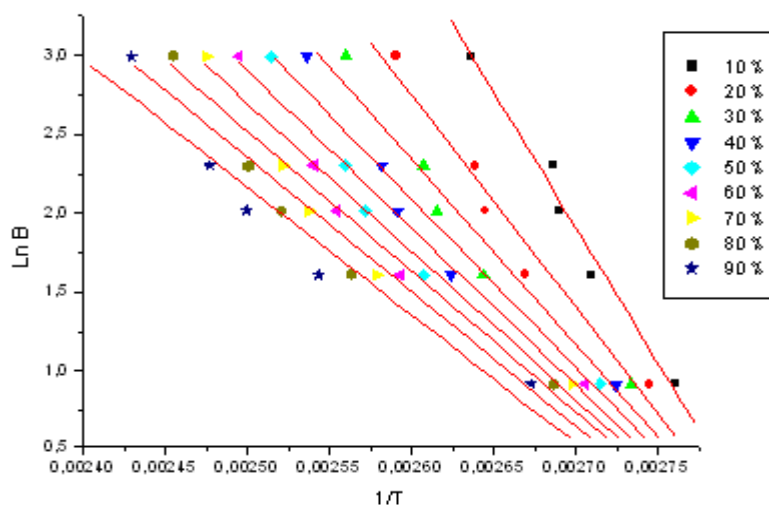
Fig. 2.31 prezintă dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_MMA1, iar energiile de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și MMA prin metoda Ozawa sunt redată în **tabelul 2.11**.

**Fig. 2.31.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_MMA1

Tabelul 2.11. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și MMA prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_MMA1	G_MMA2	G_MMA3	G_MMA4
10	78,021	73,408	70,932	68,215
20	78,191	78,146	77,075	73,347
30	78,194	78,441	78,630	75,760
40	78,010	78,815	78,933	76,236
50	77,822	78,553	78,480	75,259
60	77,810	78,005	77,646	70,762
70	77,723	76,736	74,830	72,012
80	77,268	73,581	74,298	69,527
90	74,996	69,912	70,22	65,650
Ea_{medie} (kJ/mol)	77,56	76,18	75,67	71,86

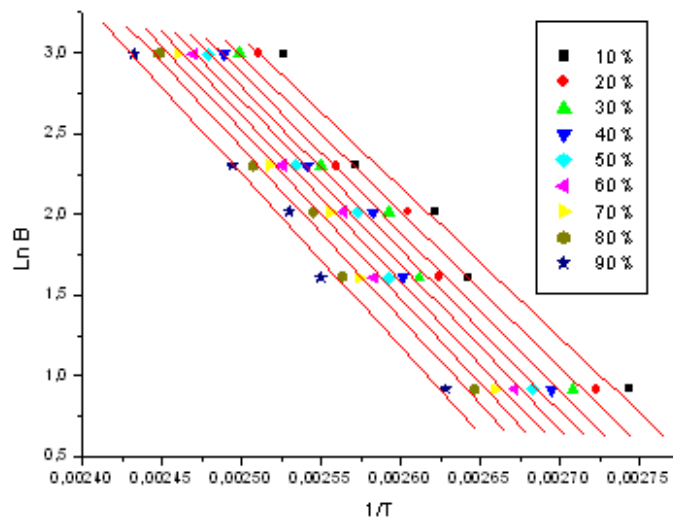
Fig. 2.32 prezintă dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_S1 iar energiile de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-manozei și stiren prin metoda Ozawa sunt redade în **tabelul 2.12**. Dependențe similare s-au obținut și pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_MMA1 (**fig. 2.31**) iar energiile de activare ale procesului de copolimerizare a monomerului derivat de la D-manoză cu MMA sunt redade în **tabelul 2.13**.

**Fig. 2.30.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_S1

Tabelul 2.12. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-manozei și stiren prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_S1	M_S2	M_S3	M_S4
10	137,149	119,296	63,609	64,750
20	107,505	141,614	70,077	74,576
30	93,935	139,314	77,077	82,863
40	85,178	133,008	85,518	90,070
50	79,409	126,756	92,489	96,946
60	75,039	121,556	98,961	103,593
70	75,057	116,965	105,853	109,306
80	67,999	112,642	111,804	114,854
90	64,816	108,002	118,490	119,296
Ea_{medie} (kJ/mol)	86,90	124,35	91,62	94,37

Dacă se compară datele prezentate în **tabelele 2.10, 2.11, 2.12 și 2.13** se poate trage concluzia că energiile de activare sunt mai reduse pentru derivații D-glucozei decât comparativ cu derivații D-manozei.

**Fig. 2.31.** Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_MMA1

Tabelul 2.13. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-manozei și MMA prin metoda Ozawa

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_MMA1	M_MMA2	M_MMA3	M_MMA4
10	73,466	82,246	104,952	94,006
20	75,962	86,514	101,664	95,539
30	77,715	89,154	96,796	95,302
40	79,251	90,979	95,690	94,022
50	80,263	93,142	94,085	92,829
60	81,353	95,555	92,489	92,133
70	82,349	98,543	91,035	90,481
80	83,305	104,588	88,063	88,798
90	84,649	108,066	81,575	90,622
Ea_{medie} (kJ/mol)	79,81	94,31	94,04	92,64

2.3.1.3. Calculul energiei de activare pentru procesul de copolimerizare a noilor glicomonomeri prin metoda izoconversională Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

După cum a fost menționat deja în lucrare, pentru a putea calcula energia de activare a procesului de copolimerizare, analiza DSC a fost efectuată la cinci viteze de încălzire diferite. Altă metodă cunoscută pentru determinarea energiei de activare care utilizează astfel de date cinetice este metoda *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)* [34, 35].

Energia de activare poate fi calculată din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a dependenței liniare $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, unde β este viteza de încălzire, iar $T_{\%}$ este temperatura (exprimată în Kelvin) corespunzătoare unei anumite conversii a procesului de copolimerizare. S-au considerat nouă conversii diferite, de la 10% la 90%, obținându-se astfel nouă valori diferite pentru energia de activare. La final, energia de activare a procesului de copolimerizare a fost estimată ca medie a celor nouă energii de activare.

Dependențele *KAS* pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S1 sunt prezentate în **fig. 2.32** iar în **tabelul 2.14** sunt redată energiile de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și stiren calculate prin metoda *KAS* [37].

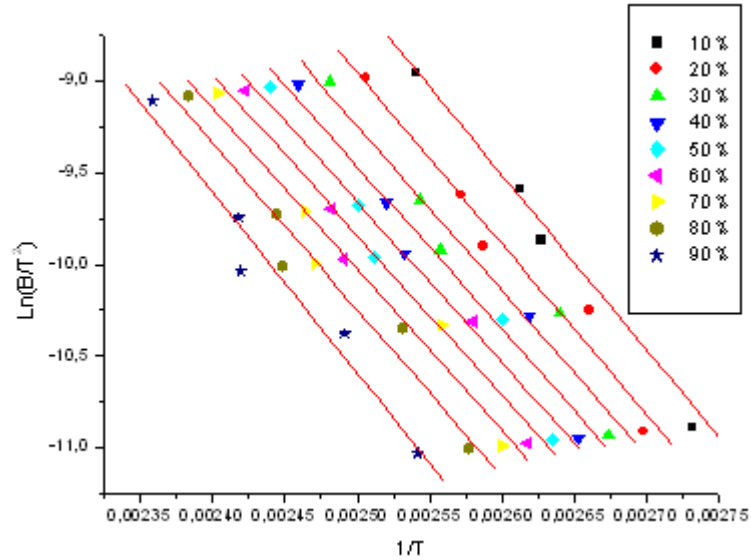


Fig. 2.32. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S1

Tabelul 2.14. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și stiren prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_S1	G_S2	G_S3	G_S4
10	79,436	98,188	80,689	86,049
20	77,538	94,920	94,023	93,633
30	74,834	93,840	102,411	103,875
40	73,734	92,892	101,580	108,589
50	72,895	92,992	102,952	111,341
60	72,729	92,726	98,221	113,511
70	73,202	92,601	101,888	114,201
80	75,440	93,856	100,549	114,699
90	81,927	97,132	98,479	114,317
Ea_{medie} (kJ/mol)	75,75	94,35	97,87	106,69

Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_S1 sunt prezentate în **fig. 2.33**. Grafice similare s-au obținut și pentru celelalte

rapoarte masice. Energiile de activare la toate conversiile considerate sunt prezentate în **tabelul 2.14**.

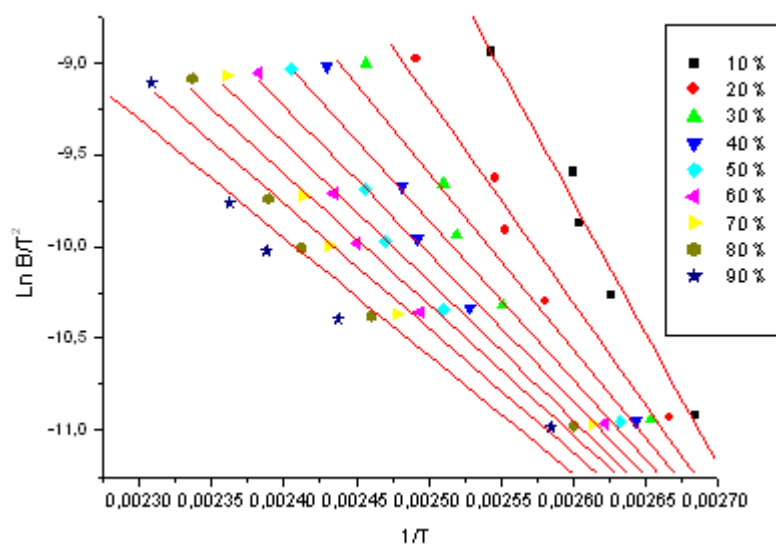


Fig. 2.33. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_{S1}

Tabelul 2.15. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-manozei și stiren prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	M_S1	M_S2	M_S3	M_S4
10	137,945	118,624	60,44	61,750
20	106,699	142,501	67,144	71,891
30	92,368	140,016	75,148	80,551
40	83,114	133,331	79,180	88,095
50	77,007	126,705	90,589	95,286
60	72,376	121,201	92,560	97,183
70	68,151	116,329	104,581	108,206
80	64,892	111,731	110,808	114,001
90	61,493	106,801	117,792	118,624
Ea_{medie} (kJ/mol)	84,89	124,14	88,69	92,84

Și pentru procesul de copolimerizare a monomerului pe bază de D-glucoză cu MMA s-a aplicat metoda KAS, obținându-se dependențele date în **fig. 2.34** iar energiile de activare la toate rapoartele masice și la toate conversiile considerate sunt date în **tabelul 2.16**.

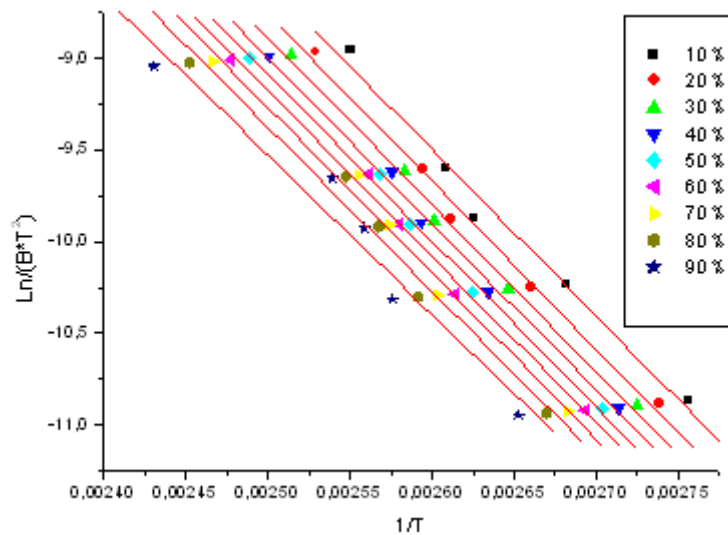


Fig. 2.34. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_MMA1

Tabelul 2.16. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-glucozei și MMA prin metoda KAS

Conversie (%)	Ea (kJ/mol)			
	G_MMA1	G_MMA2	G_MMA3	G_MMA4
10	75,86	70,900	68,312	65,465
20	75,946	75,841	74,725	70,806
30	75,914	76,115	76,323	73,302
40	75,689	76,481	76,610	73,771
50	75,462	76,177	76,106	72,715
60	75,422	75,571	75,200	67,940
70	75,299	74,208	73,706	69,248
80	74,785	70,857	71,616	63,315
90	72,339	66,940	67,281	62,491
Ea_{medie} (kJ/mol)	75,19	73,74	73,32	68,78

Dependențele KAS pentru procesul de copolimerizare a monomerului pe bază de D-manoză cu MMA în raportul masic 1:1 sunt prezentate în **fig. 2.35**. Energiile de activare calculate prin metoda KAS sunt prezentate în **tabelul 2.17**. În general, energia de activare crește cu creșterea conținutului în metacrilat.

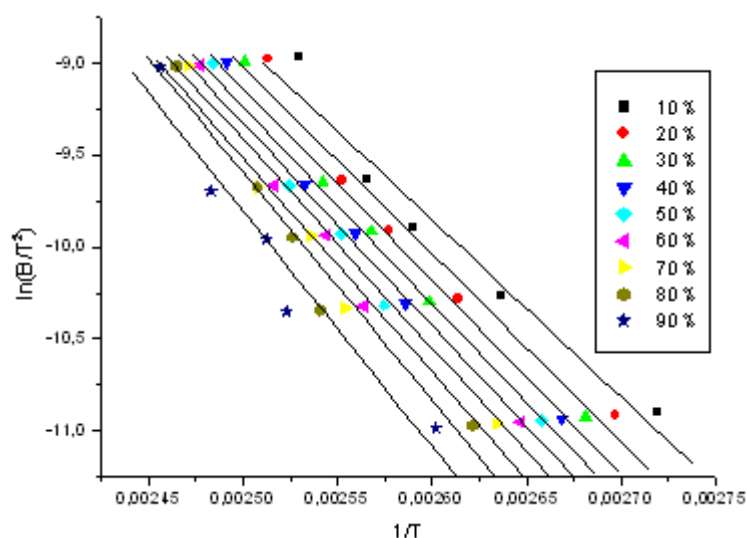


Fig. 2.35. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_{MMA1} .

Tabelul 2.17. Energia de activare pentru procesul de copolimerizare dintre monomerul D-manozei și MMA prin metoda KAS

Conversie (%)	E_a (kJ/mol)			
	M_{MMA1}	M_{MMA2}	M_{MMA3}	M_{MMA4}
10	70,979	80,189	104,058	92,509
20	73,562	84,636	100,566	94,081
30	75,372	87,380	95,503	93,790
40	76,960	89,275	94,214	92,418
50	77,993	91,528	92,501	91,146
60	79,118	94,039	90,788	90,398
70	80,136	97,165	89,234	88,635
80	81,117	103,492	86,074	86,848
90	82,476	107,125	79,190	84,012
$E_{a_{medie}}$ (kJ/mol)	77,52	92,76	92,45	90,43

Concluzii la calculul energiei de activare

Pentru evaluarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomerii și comonomerii aleși (stiren și MMA) s-au folosit trei metode izoconversionale: *Kissinger*, *Ozawa* și *KAS*. Tabelul **2.18** prezintă energiile de activare calculate prin cele trei metode izoconversionale pentru procesul de copolimerizare studiat. Se observă că energiile de activare calculate prin cele trei metode pentru procesul de copolimerizare a monomerului D-manozei cu stiren prezintă în general valori mai mari decât cele corespunzătoare monomerului D-glucozei cu stiren. De asemenea în cazul procesului de copolimerizare al monomerului D-manozei cu MMA, energia de activare prezintă valori ușor mai mari decât cele corespunzătoare monomerului D-glucozei cu MMA.

Tabelul 2.18. *Energiile de activare ale procesului de copolimerizare a monomerilor D-glucozei și D-manozei cu stiren și MMA*

proba	Ea (kJ/mol)		
	Kissinger	Ozawa	KAS
G_S1	64,38	78,22	75,75
G_S2	88,45	95,92	94,35
G_S3	111,56	99,28	97,87
G_S4	116,37	107,72	106,69
M_S1	65,98	86,90	84,89
M_S2	108,42	124,35	124,14
M_S3	113,57	91,62	88,69
M_S4	113,36	94,37	92,84
G_MMA1	65,49	77,56	75,19
G_MMA2	76,11	76,18	73,74
G_MMA3	80,88	75,67	73,32
G_MMA4	79,82	71,86	68,78
M_MMA1	79,09	79,81	77,52
M_MMA2	87,20	94,31	92,76
M_MMA3	87,99	94,04	92,45
M_MMA4	89,93	92,64	90,43

Figurile **2.36**, **2.37**, **2.38** și **2.39** prezintă de asemenea comparativ valorile energiilor de activare pentru procesul de copolimerizare studiat, calculate prin cele trei metode izoconversionale diferite. Se poate observa că valorile energiilor de activare calculate prin metodele *Ozawa* și *KAS* prezintă valori aproape identice, iar diferențele între valorile obținute cu cele trei metode sunt foarte mici. Valoarea cea mai mică a energiei de activare s-a obținut pentru copolimerizarea monomerului D-

glucozei cu stiren în raport masic de 1:1, 64,38 kJ/mol calculată prin metoda Kissinger, iar cea mai ridicată valoare a energiei de activare s-a obținut pentru copolimerizarea monomerului D-manozei cu stiren în raport masic de 1:2, 124,35 kJ/mol, determinată prin metoda Ozawa.

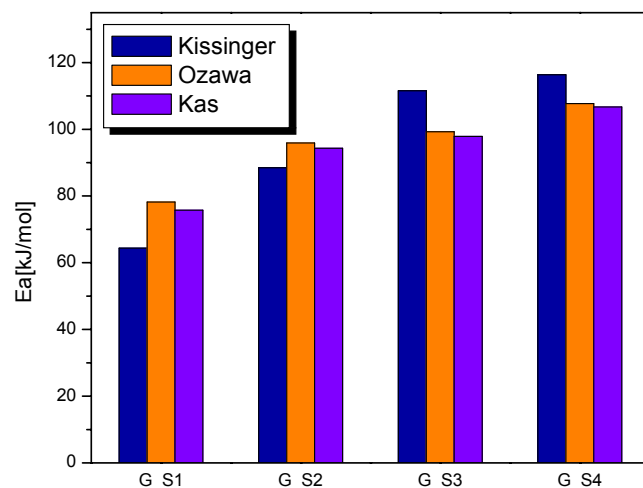


Fig. 2.36. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a monomerului derivat de la D-glucoză și stiren prin metodele Kissinger, Ozawa și KAS

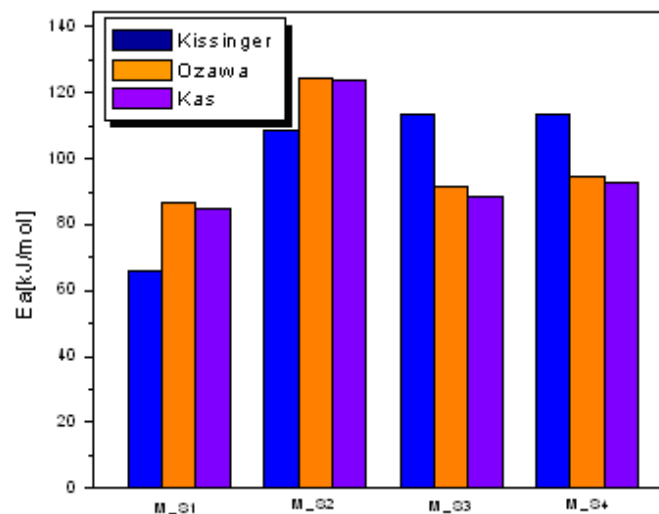


Fig. 2.37. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a monomerului derivat de la D-manoză și stiren prin metodele Kissinger, Ozawa și KAS

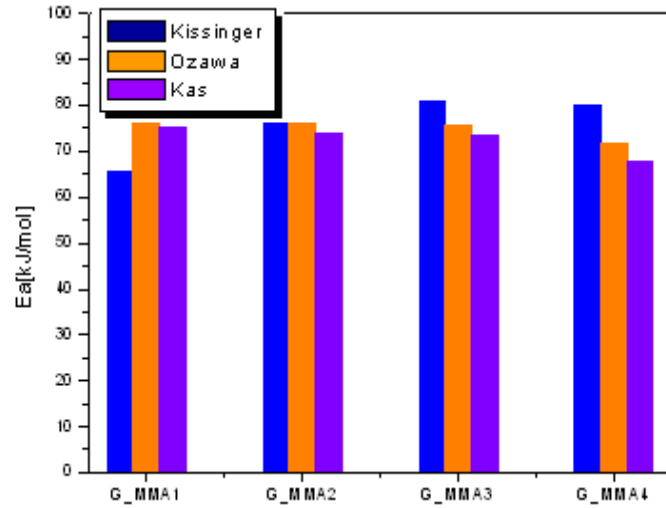


Fig. 2.38. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a monomerului derivat de la D-glucoză și MMA prin metodele Kissinger, Ozawa și KAS

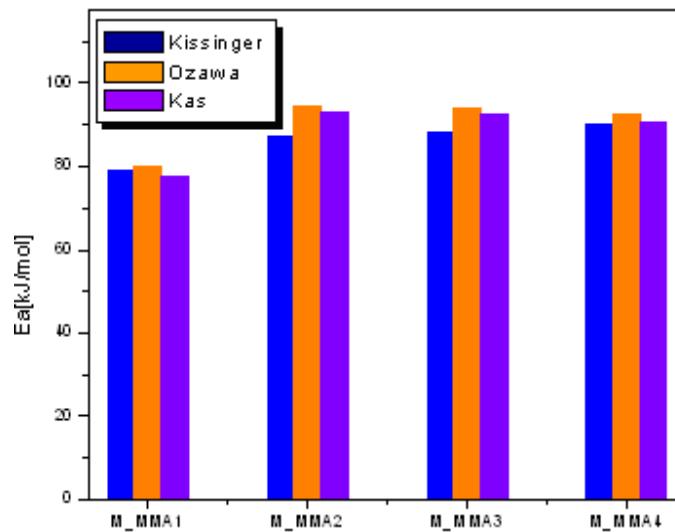


Fig. 2.39. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a monomerului derivat de la D-manoză și MMA prin metodele Kissinger, Ozawa și KAS

2.3.2. Determinarea temperaturii de vitrifiere a glicopolimerilor prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Temperatura de vitrifiere este un parametru foarte important în inginerie și reprezintă temperatura la care materialul polimeric trece din starea cauciucoasă în starea sticloasă. Pentru determinarea temperaturii de vitrifiere diagramele DSC ale glicopolimerilor s-au înregistrat în intervalul de temperatura $-100\div 100^{\circ}\text{C}$, cu o viteză de încălzire de 5 K/min.

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea monomerilor derivați de la D-glucoză și de la D-manoză cu stiren, respectiv cu MMA sunt de natură sticloasă. Prin Analiza DSC s-au obținut valori pozitive pentru temperatura de vitrifiere, cuprinse între $38,8^{\circ}\text{C}$ și $62,2^{\circ}\text{C}$ (**tabelele 2.19 și 2.20**). Temperature de vitrifiere crește odată cu creșterea conținutului de stiren, respectiv de MMA; cea mai ridicată valoare corespunde glicopolimerului G_MMA4 pe când cea mai scăzută valoare corespunde glicopolimerului M_S1. Temperaturile de vitrifiere sunt preluate ca temperaturile la inflexiune pe curbele DSC (**fig. 2.40 și 2.41**).

Tabelul 2.19. Temperatura de vitrifiere pentru glicopolimerii derivați de la D-Glucoză

Proba	Tg(°C)	Proba	Tg (°C)
G_S1	49,1	G_MMA1	41,2
G_S2	46,2	G_MMA2	50,0
G_S3	49,0	G_MMA3	58,4
G_S4	53,0	G_MMA4	62,2

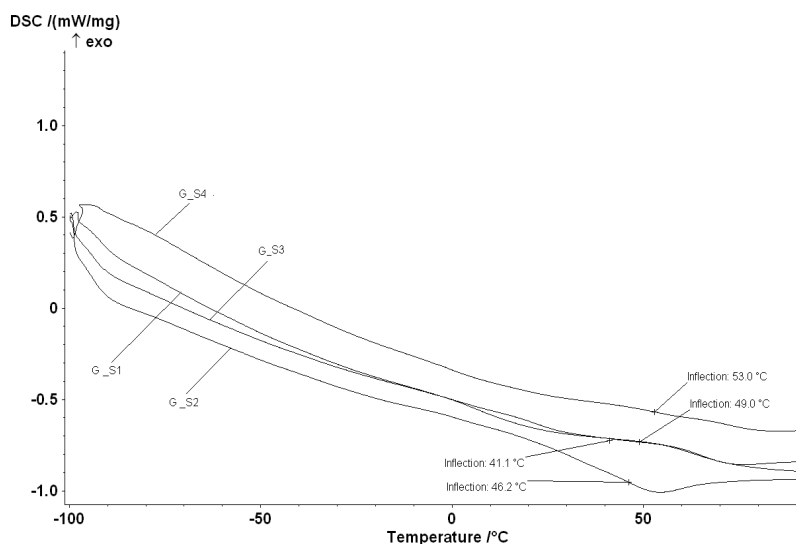
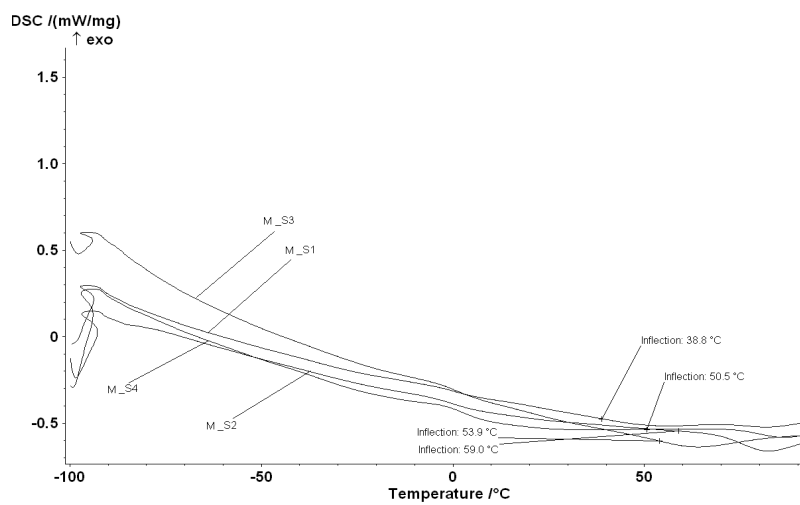


Fig. 2.40. Diagramele DSC pentru glicopolimerii G_Sx

Tabelul 2.20. Temperatura de vitrifiere pentru glicopolimerii derivați de la D-manoză

Proba	Tg (°C)	Proba	Tg (°C)
M_S1	38,8	M_MMA1	41,8
M_S2	50,5	M_MMA2	54,0
M_S3	59,0	M_MMA3	57,1
M_S4	53,9	M_MMA4	58,8

**Fig. 2.41.** Diagramele DSC pentru glicopolimerii M_Sx

2.3.3. Spectroscopie de infraroșu cu transformată Fourier prin reflexie totală atenuată (FTIR-ATR)

Glicopolimerii obținuți prin polimerizare radicalică în masă sunt de natură sticloasă, astfel că analiza acestora prin spectroscopie IR s-a realizat folosind dispozitivul ATR. Spectrele FTIR-ATR pentru glicopolimerii derivați de la D-glucoză sunt redată în **fig. 2.42** și **2.43**.

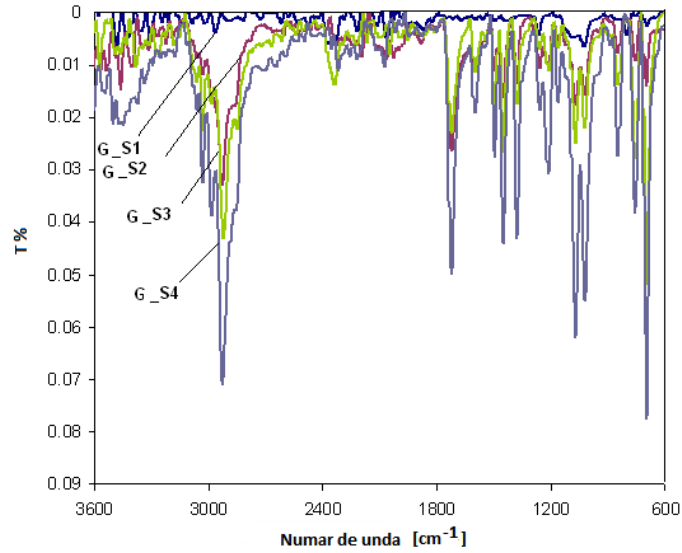


Fig. 2.42. Spectrele ATR-FTIR pentru copolimerii G_{Sx}

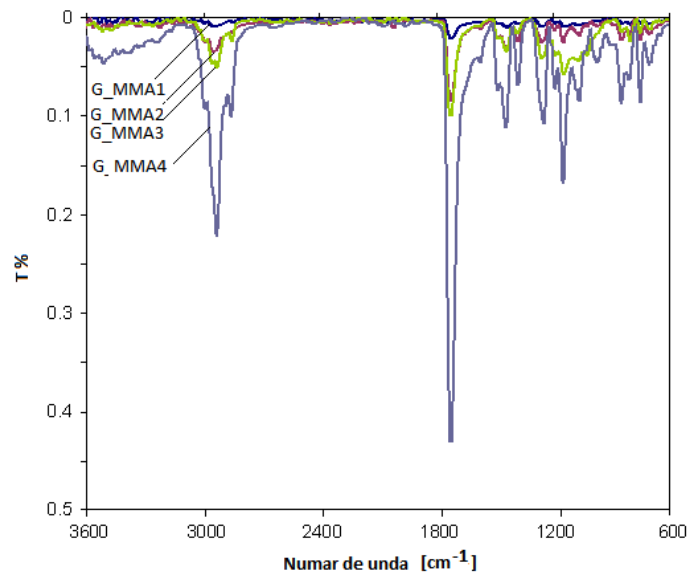


Fig. 2.43. Spectrele ATR-FTIR pentru copolimerii G_{MMAx}

Spectrele FTIR-ATR pentru glicopolimerii derivați de la D-manoză sunt prezentate în **fig. 2.44** și **2.45**. Din analiza acestor spectre se poate observa că, dintre principalele benzi de absorbție ale polimerilor derivați de la monozaharide, cele mai multe sunt comune pentru același tip de glicopolimeri. Spectrele astfel

obținute, atât în cazul glicopolimerilor derivați de la D-glucoză cât și în cazul celor derivați de la D-manoză, confirmă structura acestora și faptul că procesul de copolimerizare a fost complet. Se observă dispariția benzii de la aproximativ 1640 cm^{-1} corespunzătoare vibrației legăturii duble C=C, confirmând faptul că procesul de polimerizare a avut loc complet. La 3400 cm^{-1} apare banda caracteristică hidroxilului provenit din scheletul metacrilic. Benzile de la $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparțin vibrațiilor grupelor metilice și metilenice. Benzile legăturile esterice C-O și C=O sunt prezente la aproximativ 1180 cm^{-1} și respectiv 1700 cm^{-1} [35, 37, 41].

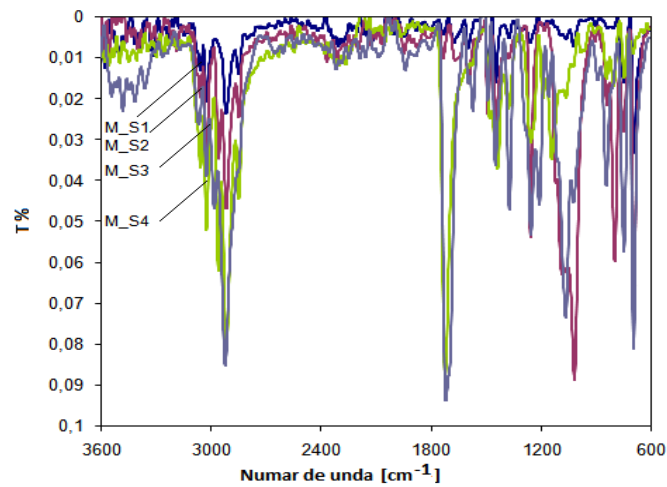


Fig. 2.44. Spectrele ATR-FTIR pentru copolimerii M_{Sx}

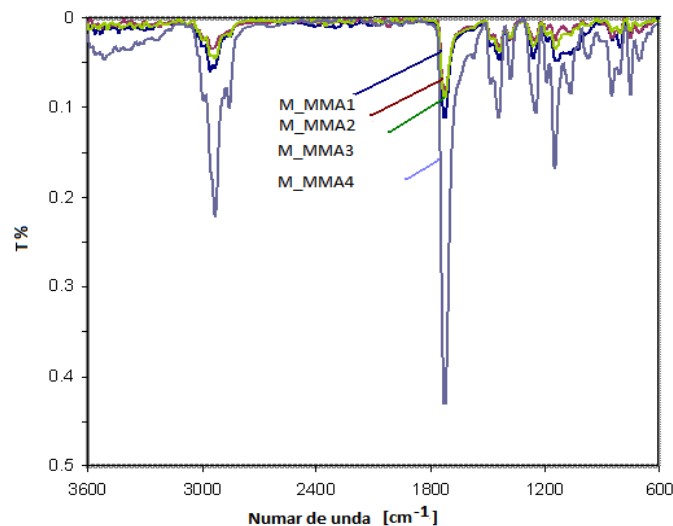


Fig. 2.45. Spectrele ATR-FTIR pentru copolimerii M_{MMAx}

2.3.4. Analiza termogravimetrică

Caracterizarea glicopolimerilor prin termogravimetrie (TG)

Analiza termogravimetrică este o metodă frecvent utilizată în studiul degradării termice a polimerilor. Cu ajutorul acesteia se determină parametrii cinetici ai procesului de degradare (energia de activare) cu o importanță deosebită în estimarea stabilității termice a materialelor macromoleculare respective [36, 44-46]. Luând în considerare aceste aspecte s-a realizat un studiu privind stabilitatea termică a polimerilor. Analiza TG s-a efectuat în atmosferă inertă de azot, în condiții dinamice, pe intervalul de temperatură 20-500°C, cu o viteză de încălzire de 10 K/min.

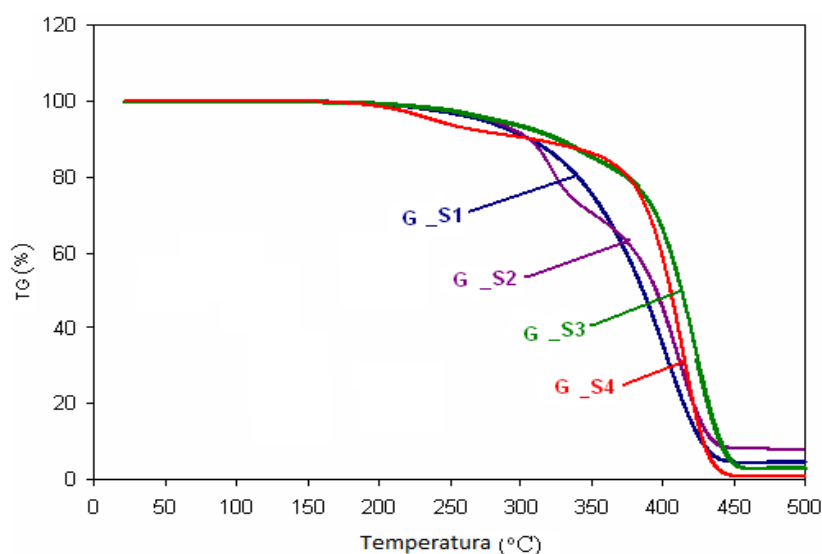


Fig. 2.46. Termogramele pentru glicopolimerii derivați de la D-glucoză și stiren (G_{Sx})

Toți glicopolimerii studiați prezintă proprietăți și stabilitate termică bună. **Figura 2.46** prezintă termogramele pentru glicopolimerii G_{Sx} , iar în **fig. 2.47** se prezintă curba TG (termogravimetrică) și curba DTA (analiza termică diferențială) pentru homopolimerul PS. Din aceste termograme se observă că descompunerea termică a glicopolimerilor are loc în două etape. Acest lucru este de asemenea confirmat de **fig. 2.48**, care prezintă suprapuse curba TG și curba DTA pentru glicopolimerul G_{S2} ; Curba TG prezintă două inflexiuni, corespunzând la două peakuri negative pe curba DTA, la aproximativ 320°C și respectiv la aproximativ 415°C. Se poate concluziona că prima inflexiune corespunde descompunerii glicomonomerului, în timp ce a doua inflexiune poate fi rezultatul degradării restului de stiren.

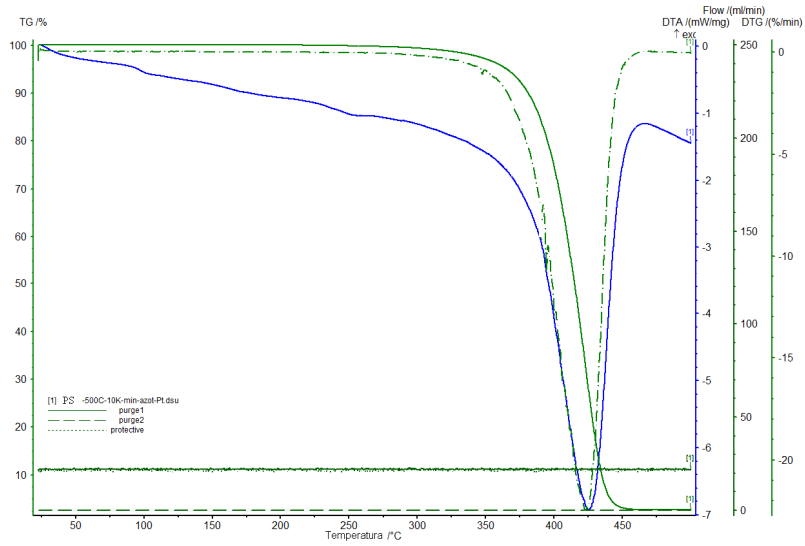


Fig. 2.47. Curba TG și curba DTA pentru homopolimerul PS

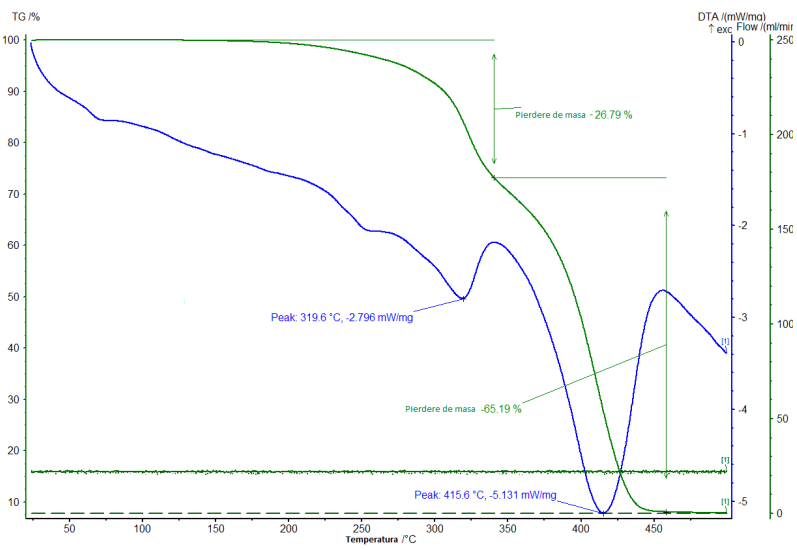


Fig. 2.48. Curba TG și curba DTA pentru glicopolimerul derivat de la D-glucoză și stiren (G_S2)

2.3.- Obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de glicopolimeri 99

Tabelul 2.21. Pierderile de masă ale monomerului D-glucozei, copolimerilor G_{Sx} și PS

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	20 - 200°C	20 - 300°C	20 - 400°C	20 - 500°C
G	0,77	9,52	69,77	87,28	90,9
PS	0,009	0,022	0,672	24,652	97,402
G_S1	0,002	1,132	9,212	65,582	95,352
G_S2	0,26	0,99	8,93	54,82	92,43
G_S3	0,05	0,75	6,68	34,93	96,92
G_S4	0,028	1,588	9,718	41,818	99,118

Pierderea de masă pe care glicopolimerii o suferă pe diferite intervale de temperatură este prezentată în **tabelul 2.21**. Până la 200°C, glicopolimerii pierd un procent nesemnificativ din masa lor (mai puțin de 2%), iar până la 300°C aceștia pierd un procent de 9% din masă. Așadar se poate concluziona că aceste materiale ar putea fi utilizate în practică pentru diferite aplicații care nu necesită rezistență la temperaturi înalte. Încălzind la 400°C, glicopolimerii pierd mai mult de jumătate din masa lor, iar în intervalul de temperatură cuprins între 400–500°C, glicopolimerii pierd cea mai mare masă.

Stabilitatea termică bună a glicopolimerilor derivați de la D-glucoză este confirmată, de asemenea, prin analiza termică a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea monomerului D-glucozei cu MMA. Glicopolimerii G_{MMAx} suferă același proces de descompunere care are loc în două etape (**fig. 2.49**). **Figura 2.50** prezintă curba TG și curba DTA pentru homopolimerul PMMA. **Figura 2.51** prezintă suprapuse curba TG și curba DTA pentru glicopolimerul G_{MMA1}. În **tabelul 2.22** sunt notate pierderile de masă pe intervalele de temperatură considerate. Se observă că diagramele TG prezintă două inflexiuni, corespunzând la două peakuri negative pe diagrama DTA, la aproximativ 275°C și respectiv 425°C. Prima inflexiune poate fi atribuită pierderii de masă datorată descompunerii glicomonomerului, în timp ce a doua inflexiune poate să corespundă degradării restului de MMA.

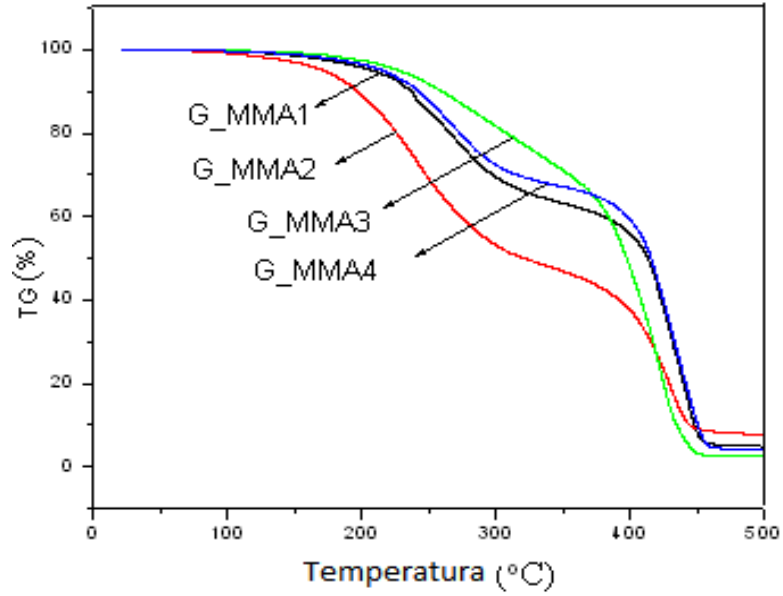


Fig. 2.49. Termogramele pentru glicopolimerii derivați de la D-glucoză și MMA (G_MMAx)

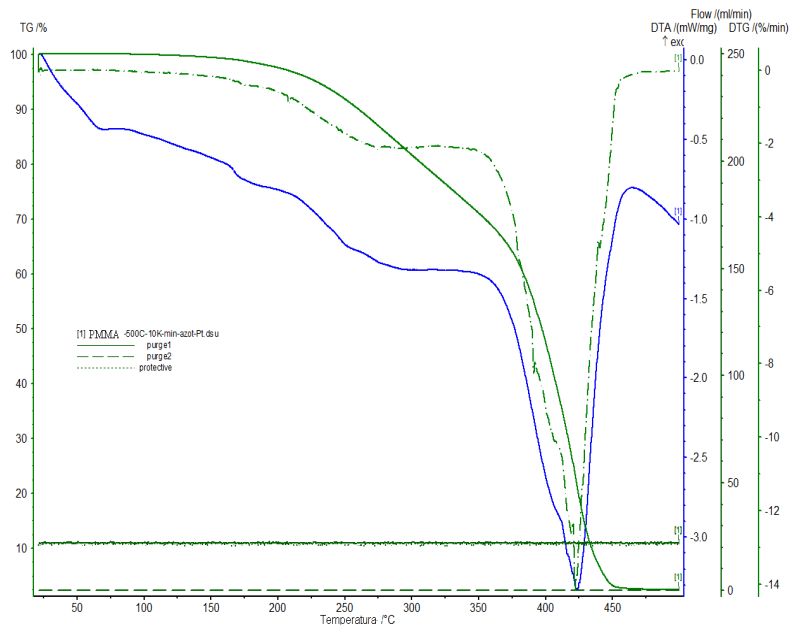


Fig. 2.50. Curba TG și curba DTA pentru homopolimerul PMMA

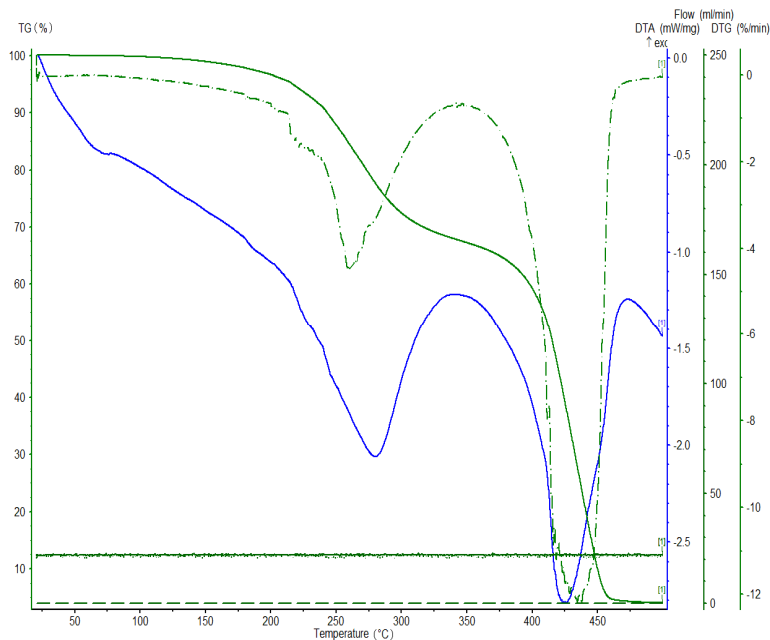


Fig. 2.51. Curba TG și curba DTA pentru glicopolimerul derivat de la D-glucoză și MMA (G_MMA1)

Tabelul 2.22. Pierderile de masă ale monomerului D-glucozei, copolimerilor G_MMAx și PMMA

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 - 100°C	20 - 200°C	20 - 300°C	20 - 400°C	20 - 500°C
G	0,77	9,52	69,77	87,28	90,9
PMMA	0,38	5,49	52,26	84,38	98,19
G_MMA1	0,24	4,17	30,36	44,05	95,16
G_MMA2	0,72	10,85	46,85	63,36	93,32
G_MMA3	0,09	2,48	18,3	52,02	97,62
G_MMA4	0,23	3,37	27,6	40,76	96,05

Până la 200°C glicopolimerii pierd o cantitate foarte mică din masa lor (mai puțin de 4%), cu excepția glicopolimerului G_MMA2 (care pierde 10,85%). Până la 300°C toți glicopolimerii pierd mai puțin de 50%. Încălzind până la 400°C, aceștia pierd 64% din masă, iar până la 500°C glicopolimerii pierd cea mai mare parte din masa lor (97,62%). Se poate concluziona că stabilitatea glicopolimerilor crește odată cu procentul de MMA.

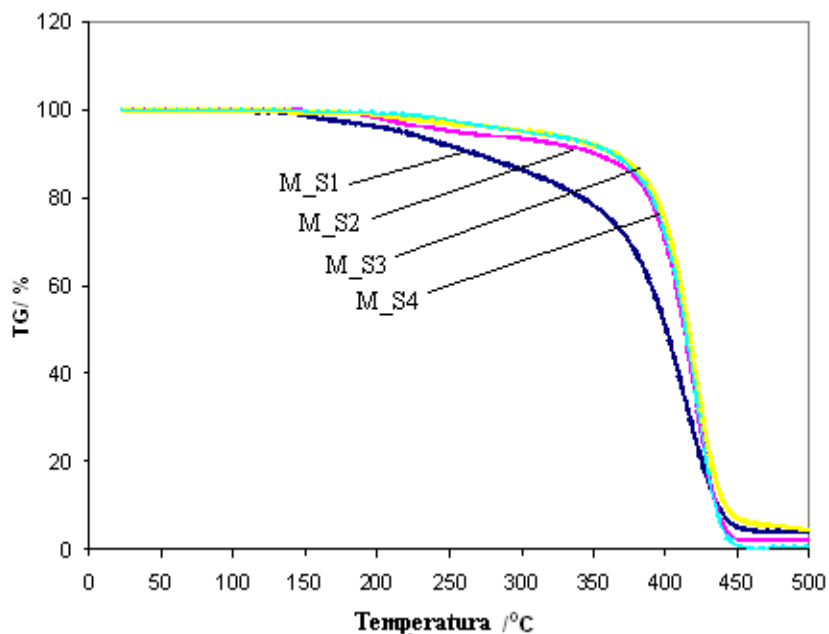


Fig. 2.52. Termogramele pentru glicopolimerii derivați de la D-manoză și stiren (M_{Sx})

Tabelul 2.23. Pierderile de masă ale monomerului D-manozei, copolimerilor și PS

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 – 100 °C	20 – 200 °C	20 – 300 °C	20 – 400 °C	20 – 500 °C
M	0,04	2,35	30,82	83,03	98,03
PS	0,009	0,022	0,672	24,652	97,402
M_S1	0,18	3,9	13,68	49,91	95,93
M_S2	0,03	2,04	6,81	29,95	97,98
M_S3	0,07	1,137	4,527	25,647	95,137
M_S4	0,06	0,69	4,91	29,31	99,35

Stabilitatea termică este una dintre proprietățile fundamentale care condiționează prelucrarea și punerea în aplicare a unui anumit material [44]. De aceea glicopolimerii noi glicopolimeri obținuți din monomerul D-manozei cu stiren și MMA au fost analizați în ceea ce privește stabilitatea termică utilizând o viteză de încălzire de 10 K/min și un interval de temperatură cuprins între 20-500°C.

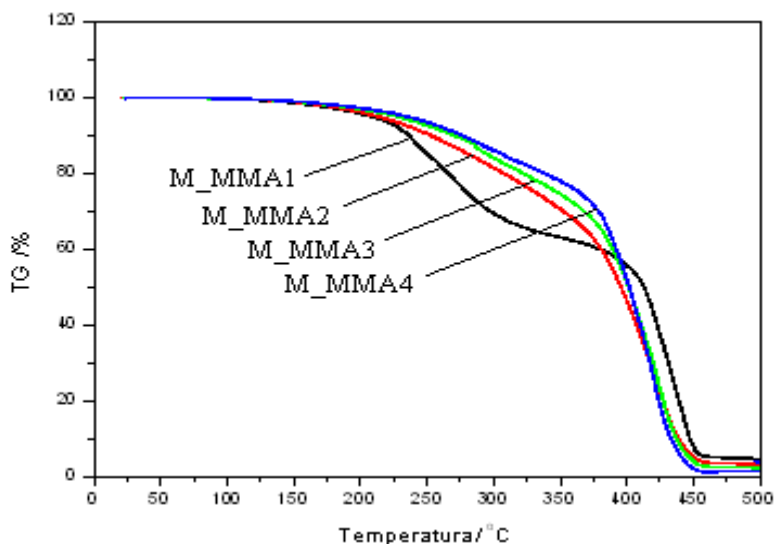


Fig. 2.53. Termogramele pentru glicopolimerii derivați de la D-manoză și MMA (M_{MMAx})

Tabelul 2.24. Pierderile de masă ale monomerului D-manozei, copolimerilor și PMMA

Proba	Pierderea de masă (%)				
	20 – 100 °C	20 – 200 °C	20 – 300 °C	20 – 400 °C	20 – 500 °C
M	0,04	2,35	30,82	83,03	98,03
PMMA	0,38	5,49	52,26	84,38	98,19
M_MMA1	0,18	5,56	24,33	60,79	97,4
M_MMA2	0,19	3,79	18,44	53,63	96,48
M_MMA3	0,21	2,98	15,84	48,6	97,48
M_MMA4	0,22	2,72	13,92	47,83	98,48

Analiza termogravimetrică a relevat stabilitate glicopolimerilor față de cea a glicomonomerului de pornire (**tabelele 2.23 și 2.24**). Până la 200°C, considerată temperatura maximă atinsă în practică, glicopolimerii pierd mai puțin de 5,5% din masa lor, în timp ce monomerul pierde de asemenea aproximativ 6% din masa sa.

La temperaturi mai mari de 300°C, pierderea de masă crește drastic atingând până la 400°C mai mult de 80% pentru monomerul D-manozei, în timp ce glicopolimerii derivați pierd mai puțin de jumătate din masă. Tendința pierderii de masă este determinată de conținutul în glicomonomer; cu cât procentul de zahar este mai mare cu atât este mai mică stabilitatea termică.

În comparația cu homopolimerul de metacrilat, glicopolimerii sunt mai susceptibili la degradare termică decât aceștia, datorită conținutului de glicomonomer. Aceasta nu este totuși o caracteristică negativă, întrucât acești

glicopolimeri sunt destinați a fi materiale bio, care să prezinte o mai bună degradare decât polimerii clasici metacrilici.

Motivul pentru care glicopolimerii au fost obținuți prin copolimerizare este obținerea de materiale plastice competitive cu aplicații în domenii variate. Majoritatea masei de glicopolimer este pierdută până la 400°C, mai mult de trei sferturi din masa lor. Se poate concluziona că, cu cât este mai mare procentul de MMA, cu atât mai stabili devin glicopolimerii.

2.3.5. Analiza dinamic-mecanică (DMA)

Caracterizarea copolimerilor cu ajutorul analizei DMA

Prin analiza dinamic-mecanică s-au testat proprietățile mecanice ale glicopolimerilor. S-au utilizat probe cilindrice ale copolimerilor, cu diametrul de 4,6 mm, iar analiza a fost condusă pe intervalul de temperatură -100 ÷ 100°C. Datele au fost prelevate și interpretate folosind programul DMA Analysis al firmei Netzsch.

Cu ajutorul DMA s-au evaluat trei parametri care caracterizează un material polimeric: modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E'') și temperatura de vitrifiere care reprezintă maximumul $\tan \delta$, funcție de temperatură la frecvențe de oscilație diferite [47, 48]. Variația modulului de înmagazinare (E') și a $\tan \delta$ în funcție de temperatură la diferite frecvențe, pentru glicopolimerul G_S2 este prezentată în **fig. 2.54**.

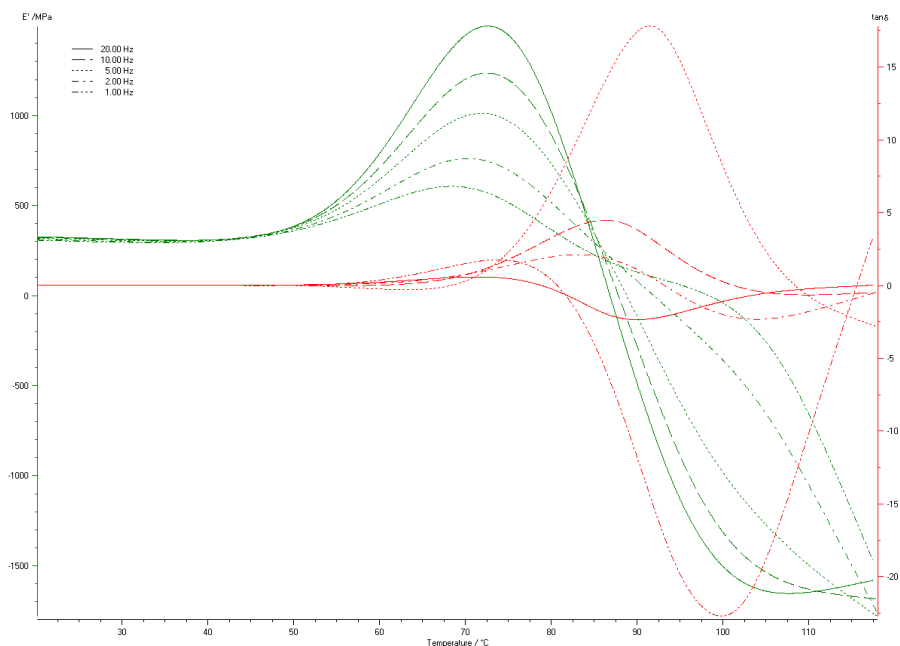


Fig. 2.54. Diagrama DMA pentru glicopolimerul G_S2

2.3.- Obținerea și caracterizarea unor noi tipuri de glicopolimeri 105

Tabelul 2.25. Modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E''), și temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimerii G_Sx

Proba	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$T_{\text{vitrifiere}}$ [°C]
G_S1	1	329	757	94,2
	2	345	958	78,3
	5	338	1356	83,5
	10	353	1461	84,1
	20	369	1352	78,4
G_S2	1	609	485	73,8
	2	763	1199	83,0
	5	1014	1133	91,5
	10	1238	1445	86,2
	20	1499	2002	71,3
G_S3	1	730	626	91
	2	818	906	89,8
	5	1088	1561	88,6
	10	1385	1263	78,2
	20	1846	1174	78,7
G_S4	1	1825	621	83,6
	2	1866	637	85,8
	5	1895	817	94,3
	10	1933	1072	99,8
	20	2020	1232	103,5

Tabelul 2.26. Modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E''), și temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimerii G_MMxAx

Proba	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$T_{\text{vitrifiere}}$ [°C]
G_MMA1	1	372	363	61,1
	2	388	383	62,4
	5	406	356	63,5
	10	439	471	68,3
	20	449	504	74,4
G_MMA2	1	509	485	50,3
	2	630	599	58,0
	5	649	603	56,2
	10	669	653	64,5
	20	686	696	63,8
G_MMA3	1	603	630	64,3
	2	795	806	66,7
	5	1088	1101	69,7
	10	1285	1245	70,2
	20	1346	1380	71

	1	730	612	73,5
G_MMA4	2	1066	1123	75,1
	5	1192	1289	74,1
	10	1063	1072	80,6
	20	1245	1286	78,8

În **tabelul 2.25** se prezintă valorile modulului de înmagazinare (E'), modulului de pierdere (E''), $\tan \delta$ și ale temperaturii de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimerii proveniți din la monomerul D-glucozei și stiren. Modulul de înmagazinare și modulul de pierdere cresc odată cu creșterea frecvenței de solicitare. Temperatura de vitrifiere (considerată ca maximumul $\tan \delta$) are valori pozitive (71,3-103,5°C), fapt care explică natura sticloasă a acestor polimeri. **Tabelul 2.26** prezintă valorile pentru modulul de înmagazinare și modulul de pierdere arătând în același timp și variația temperaturii de vitrifiere cu frecvența și raportul în metacrilat; Se observă că valorile modulelor de înmagazinare și a modulelor de pierdere cresc odată cu creșterea frecvenței de oscilație, crescând în același timp pentru creșterea conținutului în metacrilat al acestora. Temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea frecvenței de oscilație și cu creșterea conținutului în metacrilat; acești glicopolimeri prezintă proprietăți de rezistență mecanică bune date de valorile obținute pentru modulul de înmagazinare și modulul de pierdere care variază între 329 și 2020 MPa [49, 50].

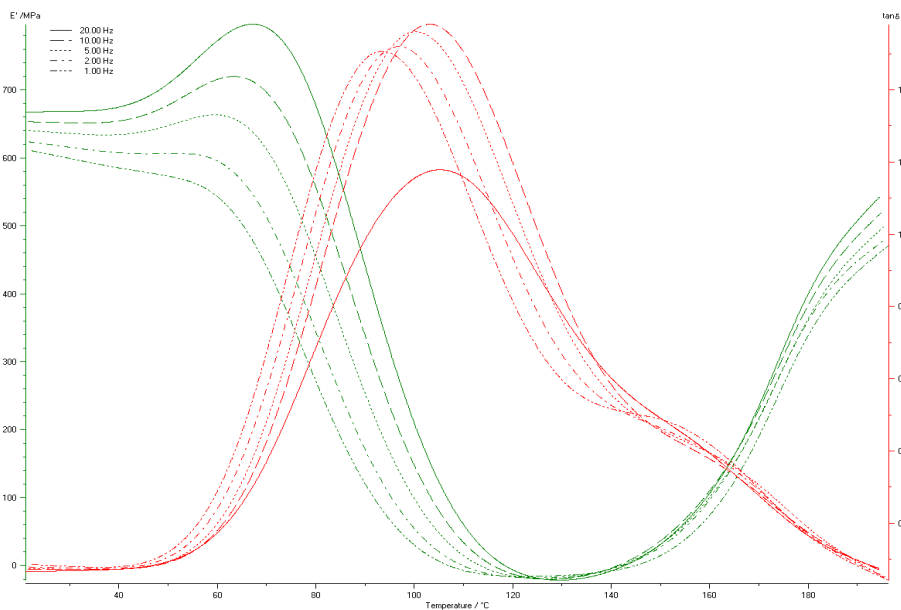


Fig. 2.55. Diagrama DMA pentru glicopolimerul M_S1

Figura 2.55 prezintă variația modulului de înmagazinare (E') și a $\tan \delta$ în funcție de temperatură, la diferite frecvențe de oscilație, pentru glicopolimerul M_S1, iar tabelul 2.27 prezintă valorile modulului de înmagazinare (E'), modulului de pierdere (E''), $\tan \delta$ și temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$), pentru glicopolimerii derivați de la monomerul D-manozei și stiren. Modulul de înmagazinare și modulul de pierdere cresc odată cu creșterea frecvenței de solicitare. Temperatura de vitrifiere are valori pozitive cuprinse între 63,5-96,2°C, fapt care explică natura sticloasă a acestor polimeri. Datorită naturii sticloase pe care și polimerii M_MMAx o prezintă, se observă în tabelul 2.28 valori ridicate ale temperaturilor de vitrifiere, cuprinse în intervalul 53,5-83,2. Valorile pentru modulul de înmagazinare și modulul de pierdere cresc și în acest caz cu creșterea frecvenței de solicitare și cu creșterea conținutului în metacrilat. Comparând valorile temperaturilor de vitrifiere, se observă că glicopolimerii ce conțin stiren prezintă valori mai ridicate ale temperaturilor de vitrifiere în comparație cu omologii lor care conțin metacrilat; derivații pe bază de D-glucoză prezintă valori mai ridicate.

Rezultatele obținute prin analiza DMA arată că noile materiale obținute prezintă bune caracteristici vâsco-elastice; modulele de înmagazinare și de pierdere se încadrează între 329 și 2020 Mpa. Valorile obținute în cazul polimerilor derivați de la D-glucoză sunt mai mici decât omologii lor derivați de la D-manoză.

Tabelul 2.27. Modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E''), și temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimerii M_Sx

Proba	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$T_{\text{vitrifiere}}$ [°C]
M_S1	1	571	366	81,2
	2	595	387	84,9
	5	664	408	89,5
	10	720	396	93,4
	20	797	469	96,2
M_S2	1	366	553	81,9
	2	538	1292	82,9
	5	623	2290	86,5
	10	406	1658	92,2
	20	608	1538	93,2
M_S3	1	1088	966	74,1
	2	1175	1169	74,3
	5	1262	1013	80,3
	10	1372	1191	78,7
	20	1454	1966	82,3
M_S4	1	1766	601	63,5
	2	1800	627	64,0
	5	1832	807	68,8
	10	1904	1007	69,0
	20	2000	1082	72,0

Tabelul 2.28. Modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E''), și temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimerii M_MMAx

Proba	Frecvența [Hz]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$T_{\text{vitrifiere}}$ [°C]
M_MMA1	1	531	426	67,5
	2	578	437	69,0
	5	595	568	68,8
	10	785	674	71,2
	20	797	756	72,0
M_MMA2	1	566	396	66,5
	2	608	423	72,9
	5	633	520	74,2
	10	689	627	76,6
	20	782	835	83,2
M_MMA3	1	768	466	51,1
	2	932	496	54,7
	5	1162	568	59,3
	10	1245	614	60,7
	20	1444	539	62,3
M_MMA4	1	916	513	53,5
	2	1008	589	54,0
	5	1205	687	61,8
	10	1246	707	66,0
	20	997	882	68,0

2.3.6. Analiza morfologică

2.3.6.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Caracterizarea copolimerilor derivați de la monomerul D-glucozei și stiren, respectiv MMA

Au fost studiate prin SEM caracteristicile morfologice ale materialelor obținute iar imaginile achiziționate sunt prezentate mai jos. SEM oferă informații calitative asupra structurii suprafeței și asupra morfologiei și omogenității polimerilor în profunzime [51-77]. Datele de microscopie electronică de baleiaj (SEM) pentru copolimerii derivați de la D-glucoză și stiren, respectiv MMA sunt prezentate în **fig. 2.56** și **2.57**.

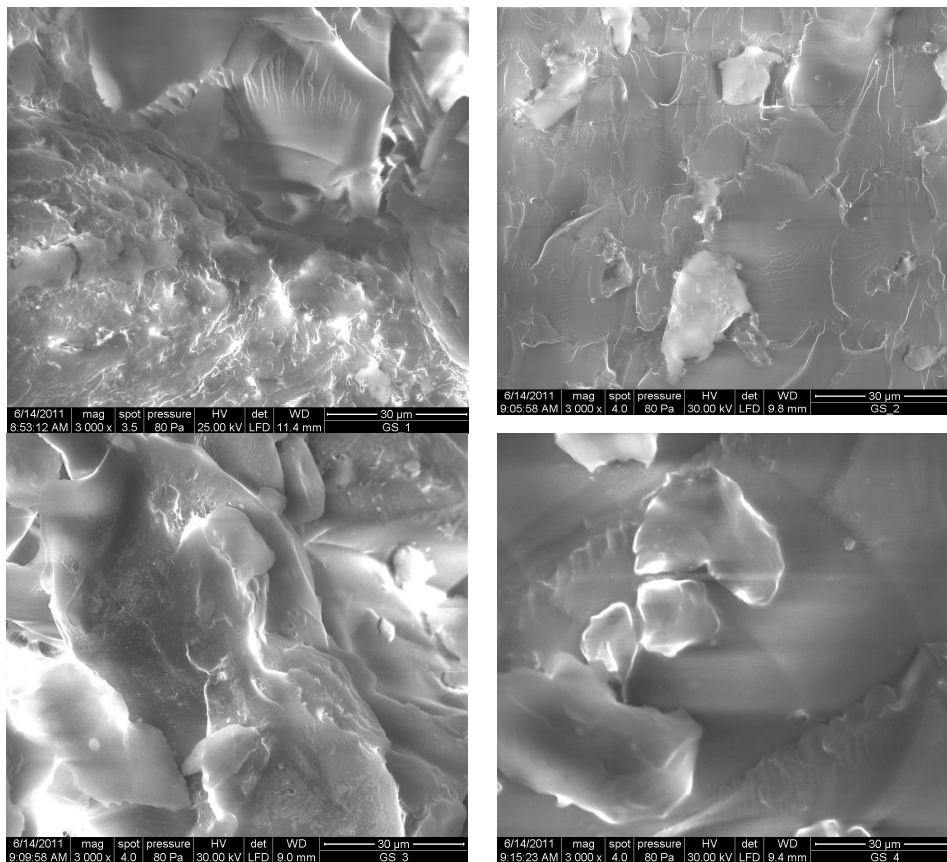


Fig. 2.56. Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la D-glucoză și stiren

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea monomerului D-glucozei cu stiren prezintă o natură sticloasă. Din analiza microscopică a structurii acestora se constată că la un conținut mai mare în stiren cresc dimensiunile protuberanțelor de pe suprafața polimerului. Protuberanțele devin tot mai rotunde și cu un grad de ordonare din ce în ce mai pronunțat, ceea ce corespunde și rigidizării vizibile a materialelor. O suprafață mai netedă corespunde unei plastifieri interne înalte în timp ce, odată cu creșterea dimensiunilor protuberanțelor, gradul de plastifiere scade, crescând rigiditatea moleculei, respectiv gradul de reticulare [34, 62].

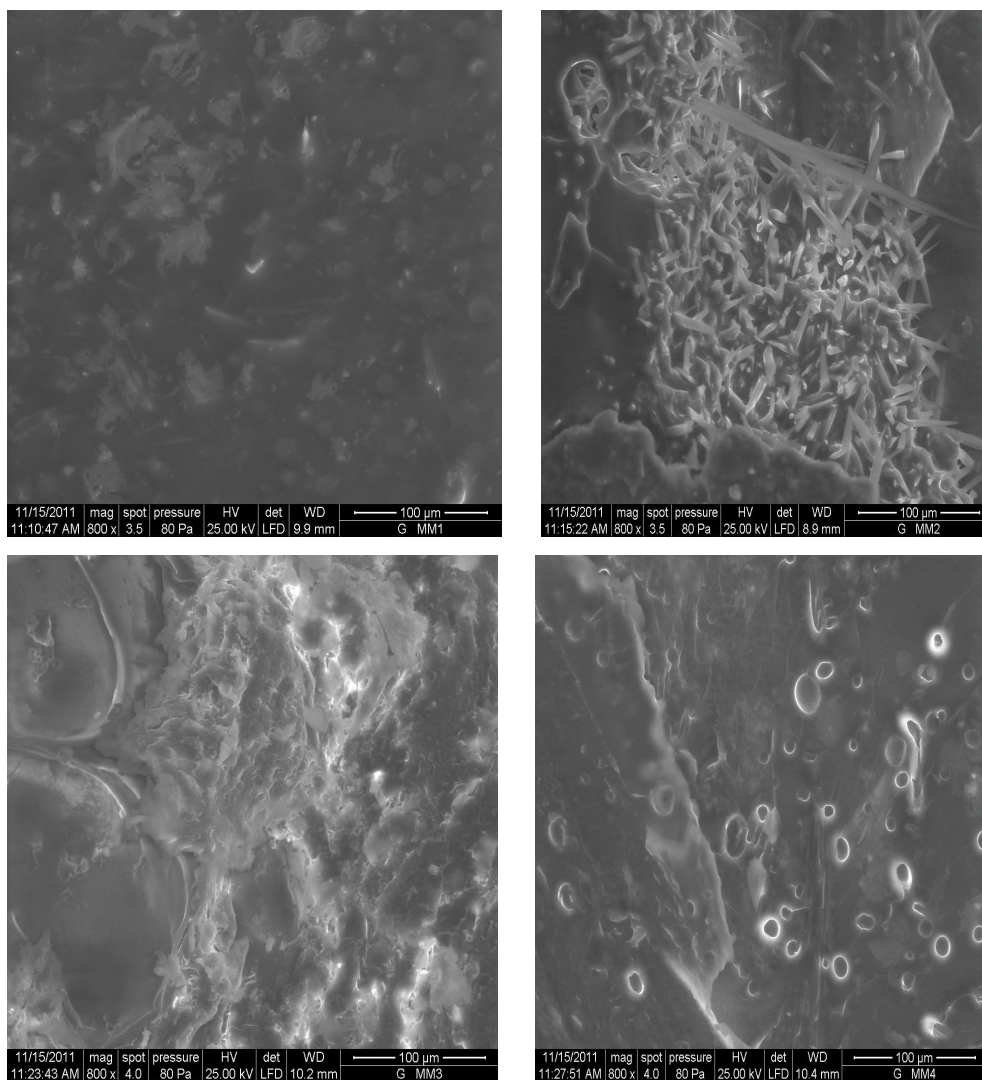


Fig. 2.57. Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la D-glucoză și MMA

În **fig. 2.57** sunt prezentate imaginile SEM obținute în cazul glicopolimerilor cu MMA. Examinând morfologia acestora se observă ca suprafața acestor glicopolimeri sticloși devine din ce în ce mai netedă cu cât conținutul de MMA crește. Astfel se remarcă scăderea dimensiunilor protuberanțelor de pe suprafața glicopolimerilor odată cu scăderea conținutului de glicomonomer. Și în cazul metacrilatilor, suprafața polimerilor este sticloasă și foarte netedă, fapt ce explică imaginile obținute prin analiza SEM [60].

Caracterizarea copolimerilor derivați de la monomerul D-manozei și stiren, respectiv cu MMA

Datele de microscopie electronică de baleiaj ale copolimerilor derivați de la D-manoză și stiren, respectiv MMA, sunt prezentate în **fig. 2.58** și **2.59**.

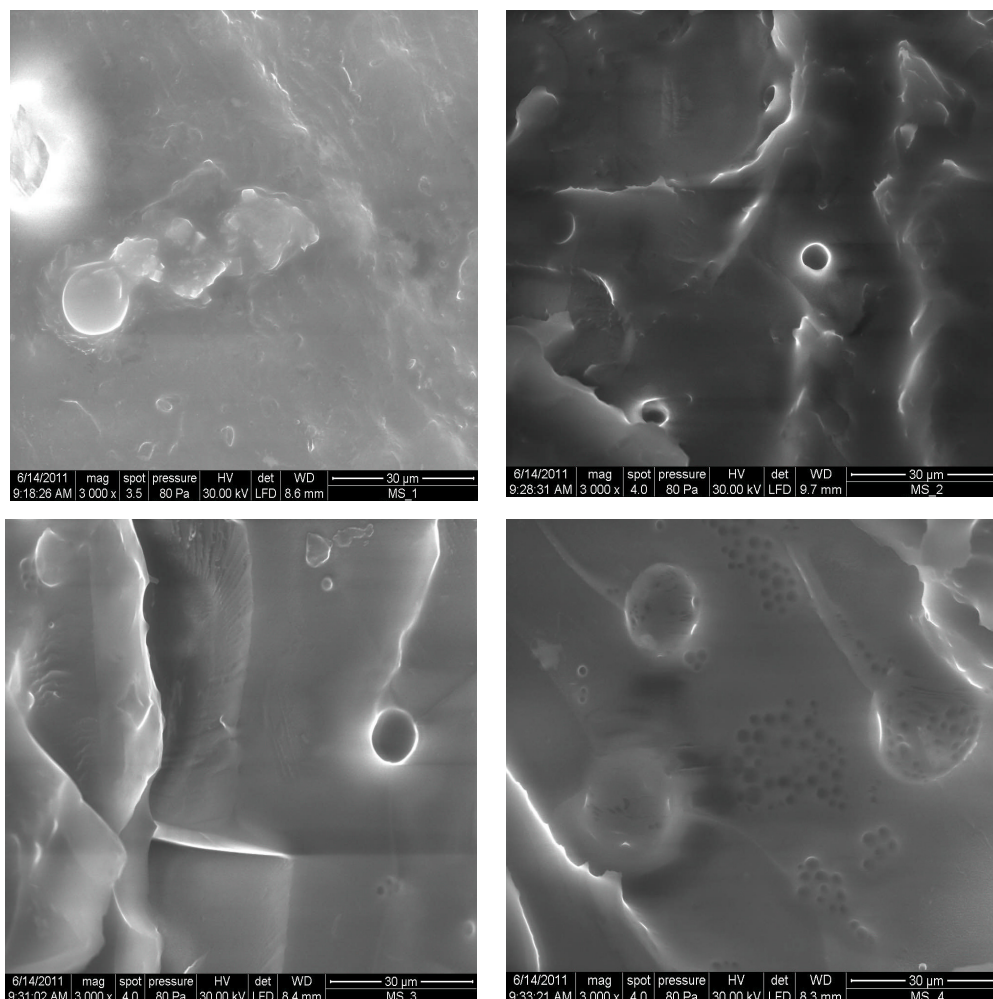


Fig. 2.58. Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la D-manoză și stiren

Observațiile electronomicroscopice au arătat diferențele dintre probele de glicopolimeri, principalele aspecte fiind prezentate în figurile **2.58** și **2.59**. **Figura 2.58** prezintă imaginile SEM ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea monomerului D-manozei cu stiren. Natura acestor epruvete este de asemenea sticloasă. Din imaginile SEM la o mărire de 3000X se pot observa pe suprafață

protuberanțe circulare, de formă neregulată. O dată cu creșterea ponderii de stiren suprafața devine tot mai striată cu protuberanțe ce ating 30 μm .

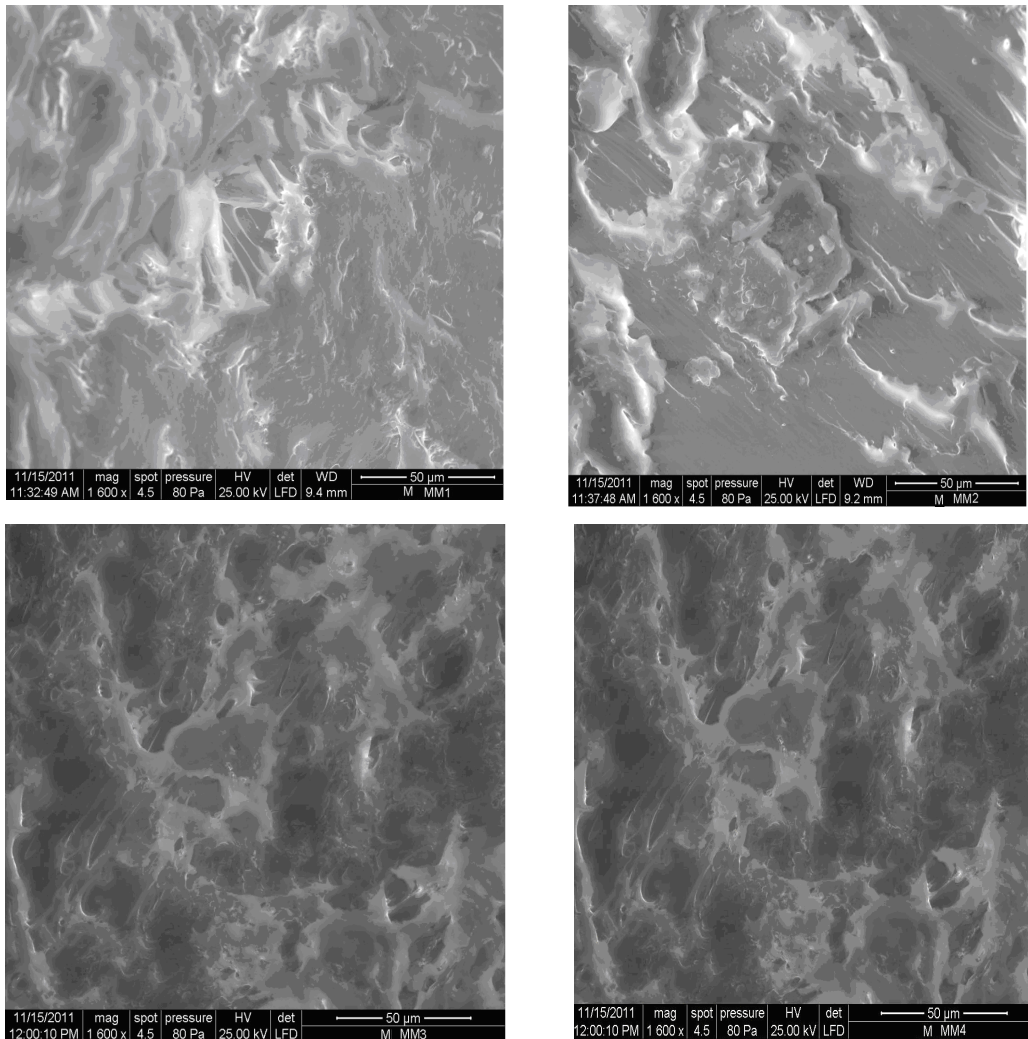


Fig. 2.59. Imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la monomerul *D*-manozei și MMA

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea monomerului *D*-manozei cu MMA prezintă de asemenea o natură sticloasă, iar în cadrul acestora gradul de ordonare a structurii interne crește odată cu scăderea conținutului de monomer din structură. Astfel, din **fig. 2.59** se poate observa că glicopolimerul M_MMA1 prezintă o

suprafață neregulată, cu multe protuberanțe; odată cu creșterea conținutului de MMA, gradul de ordonare internă a structurii crește, dimensiunea protuberanțelor scade, iar epruveta devine din ce în ce mai netedă.

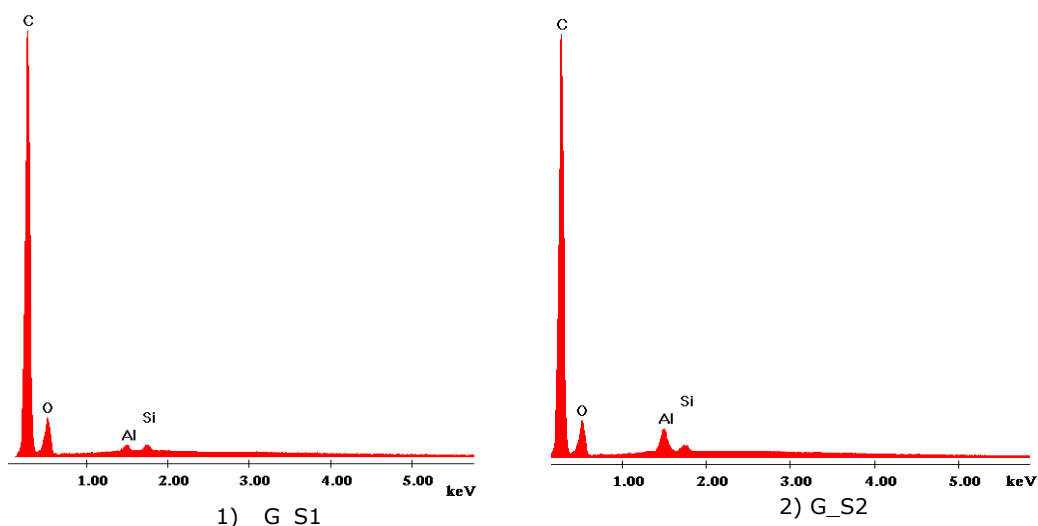
Concluzii parțiale

Dacă se compară imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la monomerul D-glucozei și, respectiv, de la monomerul D-manozei și stiren se observă că protuberanțele de dimensiuni mai ridicate se întâlnesc în cazul glicopolimerilor derivați ai D-glucozei. Dacă comparăm imaginile SEM ale glicopolimerilor derivați de la D-glucoză și, respectiv, de la monomerul D-manozei și MMA se observă că prezintă protuberanțe de dimensiuni mai mari tot glicopolimerii derivați de la D-glucoză.

Prin imaginile obținute cu tehnica de analiză SEM s-au obținut informații cu privire la morfologia suprafețelor glicopolimerilor. Se observă că, în general, polimerii prezintă o suprafață netedă, cu protuberanțe neregulate, de dimensiuni diferite, datorate probabil reticulării. Atât în cazul glicopolimerilor pe bază de stiren cât și la cei pe bază de MMA, dimensiunile protuberanțelor de pe suprafața polimerului cresc odată cu creșterea conținutului de stiren, respectiv MMA. Comportamentul similar al glicopolimerilor pe bază de stiren și MMA confirmă caracterul asemănător al acestor materiale sticloase.

2.3.6.2. Sistemul de analiză al datelor pe baza energiei de dispersie a razelor X (EDX)

O parte importantă a analizei SEM este sistemul de microanaliză elementală cu raze X (EDX). Detectorul special al EDX identifică, pe baza radiației X captate, care este specifică fiecărei specii chimice, compoziția chimică a probei analizate, atât cantitativ cât și calitativ.



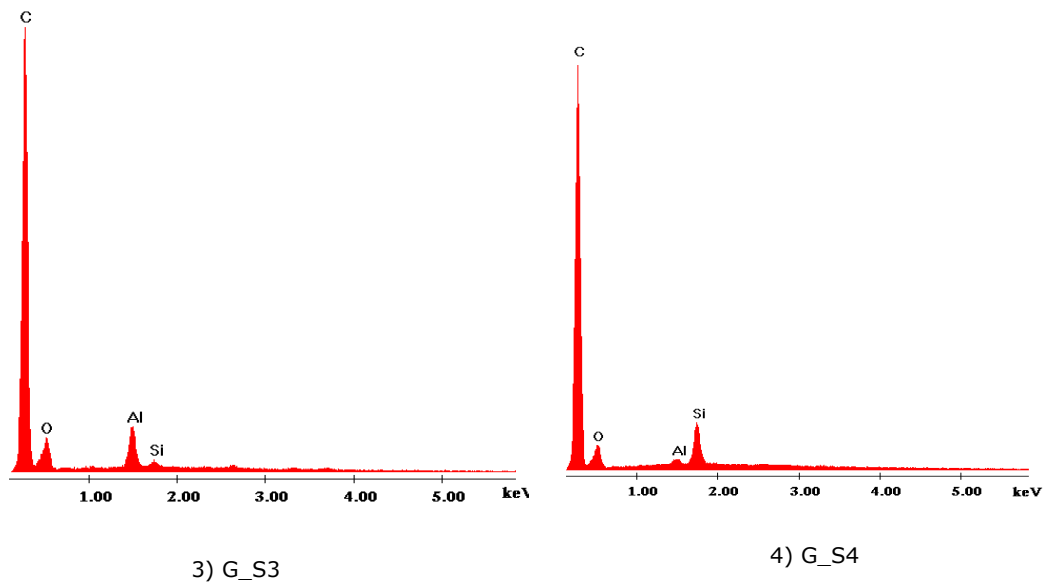
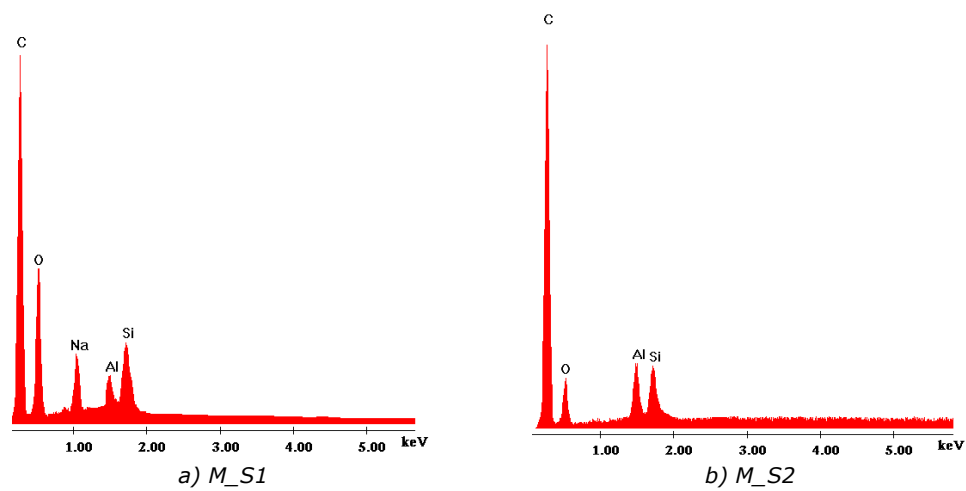


Fig. 2.60. Spectrul EDX al glicopolimerilor G_Sx

Spectrele astfel obținute cu ajutorul sistemului de analiză al datelor pe baza energiei de dispersie a razelor X (EDX) pentru glicopolimerii derivați de la monomerul pe bază de D-glucoză și stiren sunt prezentate în **fig. 2.60**, iar în **fig. 2.61** sunt afișate spectrele EDX pentru monomerul pe bază de D-manoză și MMA.



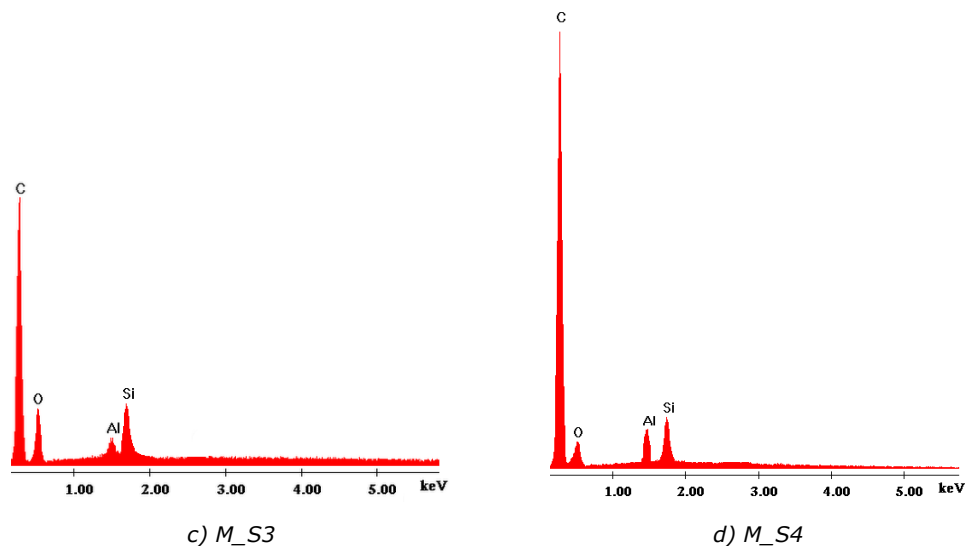


Fig. 2.61. Spectrul EDX al glicopolimerilor M_{Sx}

Spectre similare s-au obținut și în cazul glicopolimerilor obținuți de la monomerul D-glucozei cu MMA, respectiv de la monomerul D-manozei cu MMA (vezi Anexe, **fig. 35** și **36**).

2.3.7. Teste de biodegradabilitate

Biodegradabilitatea glicopolimerilor, in vitro, în prezența microorganismelor

Pentru testele de biodegradabilitate s-au ales diferite microorganisme des întâlnite în natură: *Zymomonas mobilis* (o bacterie) și *Trichoderma reesei* (un fung) [78-88]. Glicopolimerii obținuți au fost de asemenea testați în ceea ce privește biodegradabilitatea lor în prezența unor bacterii heterotrofe din apă (din râul Bega) și din sol (din zona orașului Timișoarei).

Pentru experimentele de biodegradabilitate s-au ales glicopolimerii derivați de la monomerii D-glucozei și D-manozei cu cel mai mare conținut în aceștia (G_S1, G_MMA1, M_S1, M_MMA1). Obținerea de glicopolimeri derivați de la monozaharide a plecat de la ideea obținerii de materiale polimerice susceptibile la biodegradare. Astfel este de așteptat ca microorganismele să fie capabile să folosească glicopolimerii ca sursă de carbon [36, 78-92].

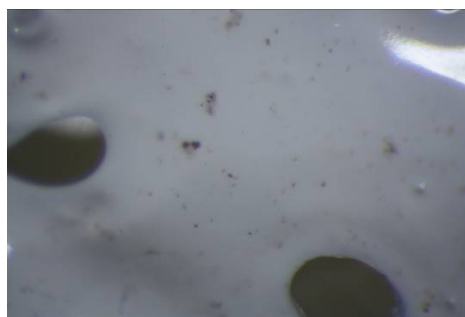
Pentru evaluarea biodegradabilității, glicopolimerii au fost cântăriți cu precizie, sterilizați iar apoi au fost introduși în mediul de cultură lichid. Mediul de cultură a fost apoi inoculat cu microorganismele considerate (*Z. mobilis*, *T. reesei*, ambele microorganisme împreună, precum și cu cantități stabilite de apă din râul Bega (2 mL) și sol din zona orașului Timișoara (5 mg). După incubare timp de 21 de

zile, glicopolimerii au fost îndepărtați, dezinfectați în etanol 96% și uscați în etuvă până la masă constantă.

Figurile 2.62, 2.63, 2.64 și 2.65 prezintă imaginile prelevate cu microscopul optic, înainte și după degradarea în prezența microorganismelor a glicopolimerilor derivați de la monomerul D-glucozei. Tulpinile de *Z.mobilis* și *T.reesei* sunt vizibile la microscop pe suprafața glicopolimerilor și se poate observa că aceștia suferă o transformare evidentă. Glicopolimerii își pierd transparența și devin albicioși și foarte friabili (**fig. 2.62 și 2.64**). **Figura 2.63** prezintă transformările pe care glicopolimerul G_S1 le-a suferit în prezența bacteriilor heterotrofe din apă și sol. Este de asemenea vizibil că aceste materiale devin albe, opace și friabile.



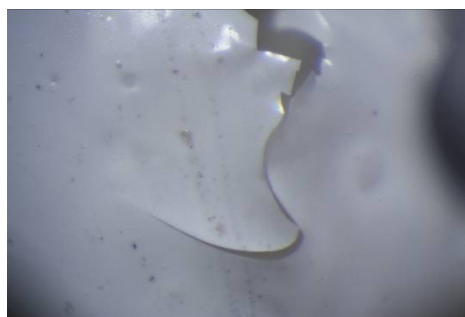
1) G_S1



2) G_S1_Z



3) G_S1_T



4) G_S1_Z+T

Fig. 2.62. *G_S1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis*, *T.reesei* și a ambelor microorganisme

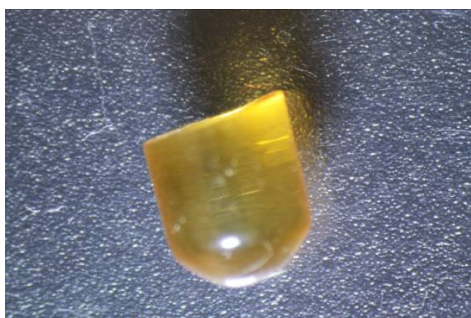


1) G_S1_Apă

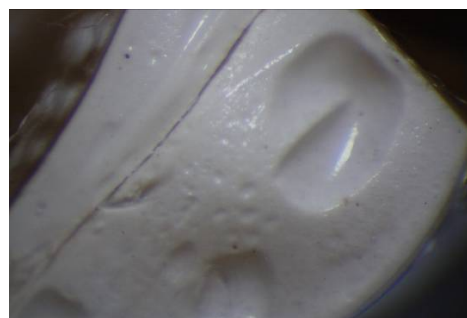


2) G_S1_Sol

Fig. 2.63. *G_S1*, după degradarea în prezența microorganismelor din apă (râul Bega) și sol (zona Timișoara), 30x



1) G_MMA1



2) G_MMA1_Z



3) G_MMA1_T



4) G_MMA1_Z+T

Fig. 2.64. *G_MMA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei*, 6x

Figura 2.65 prezintă transformările pe care glicopolimerul G_MMA1 le suferă după degradarea în prezența, microorganismelor din apă (râul Bega) și sol (zona orașului Timișoara). În acest caz se pot observa microorganismele pe suprafața probei. De asemenea și aceste materiale devin friabile, îndepărtarea acestor microorganisme de pe suprafața materialelor fiind practic imposibilă.

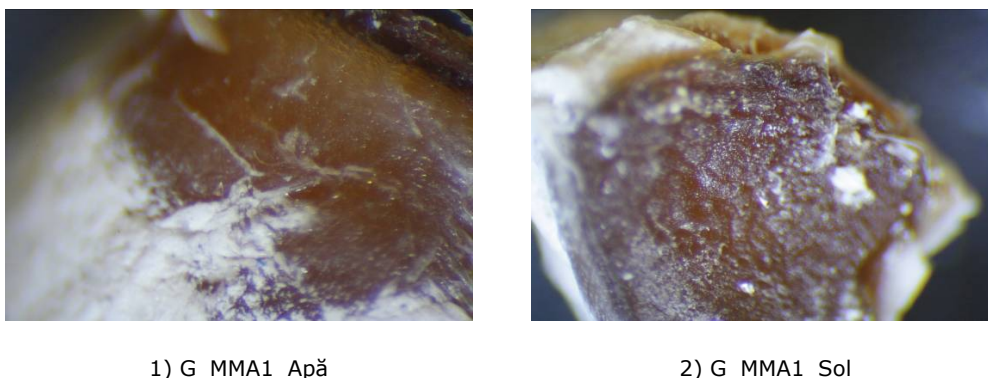


Fig. 2.65. G_MMA1, după degradarea în prezența, microorganismelor din apă (râul Bega) și sol (zona orașului Timișoara), 40x, 30x

Tabelul 2.29 prezintă pierderea de masă pe care au suferit-o glicopolimerii derivați de la monomerul D-glucozei după 21 zile de incubație în prezența microorganismelor *Z.mobilis* și *T.reesei*. Cum era de așteptat, în prezența acțiunii ambelor microorganisme degradarea este cea mai semnificativă, 39,70% în cazul glicopolimerului G_S1 și 30,71% în cazul glicopolimerului G_MMA1. Se observă că pierderile de masă suferite în prezența *Z.mobilis* sunt similare cu cele obținute în prezența *T.reesei*.

Tabelul 2.29. Pierderea de masă suferită de glicopolimerii proveniți din monomerului D-glucozei după 21 de zile de incubație în prezența microorganismelor

Nr.crt.	Proba	Masa inițială [g]	Masa finală [g]	Pierdere de masă [%]
1.	G_S1_Z	0,0524	0,0401	23,5
2.	G_S1_T	0,0577	0,0433	24,96
3.	G_S1_Z+T	0,0638	0,0442	30,71
4.	G_MMA1_Z	0,0414	0,0316	23,68
5.	G_MMA1_T	0,0491	0,0381	22,40
6.	G_MMA1_Z+T	0,1171	0,0711	39,70

Figurile 2.66, 2.67, 2.68 și 2.69 prezintă imaginile prelevate cu microscopul optic, înainte și după degradarea în prezența microorganismelor a glicopolimerilor derivați de la monomerul D-manozei. Și în acest caz tulpinile de

Z.mobilis și *T.reesei* sunt vizibile la microscop pe suprafața acestor materiale, acești polimeri suferind totodată și o degradare apreciabilă în prezența acestor microorganisme (**tabelul 2.30**). Transformarea pe care o suferă aceste materiale după incubare este de asemenea evidentă și este similară cu cea a omologilor lor pe bază de D-glucoză. Aceștia își pierd transparența și devin albicioși și foarte friabili (**fig. 2.66 și 2.68**). **Figurile 2.67 și 2.69** prezintă transformările pe care glicopolimerii M_S1 și M_MMA1 le suferă în prezența bacteriilor heterotrofe din apă și sol. Este de asemenea vizibil că și aceste materiale devin albe, opace și friabile.

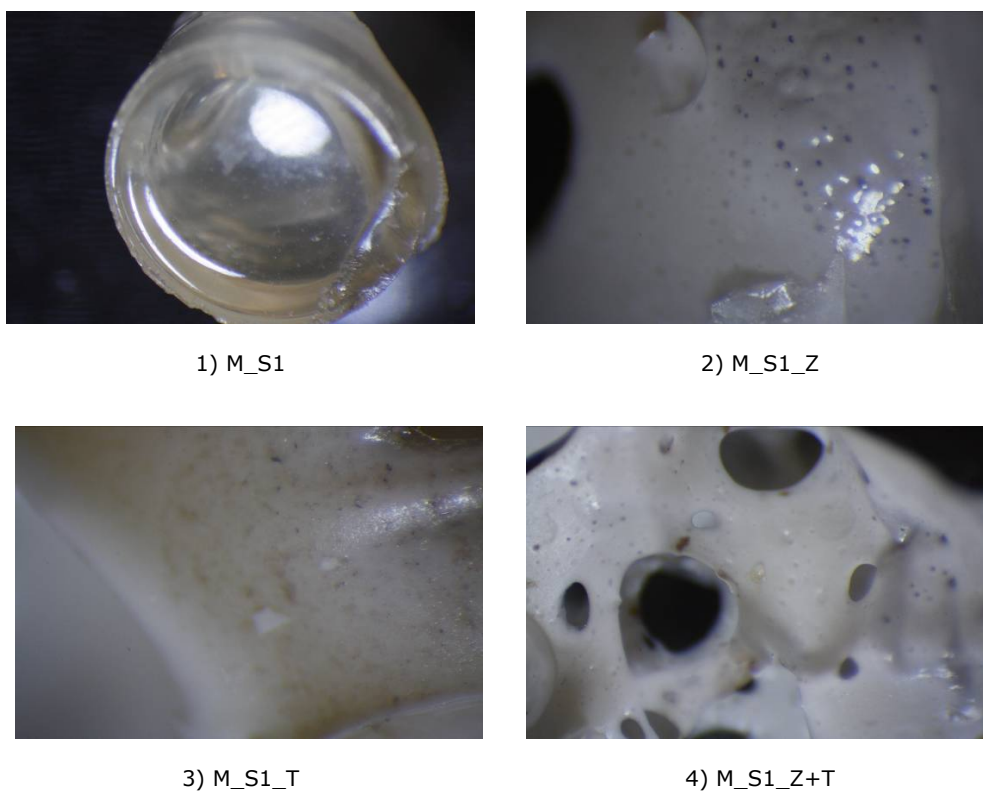
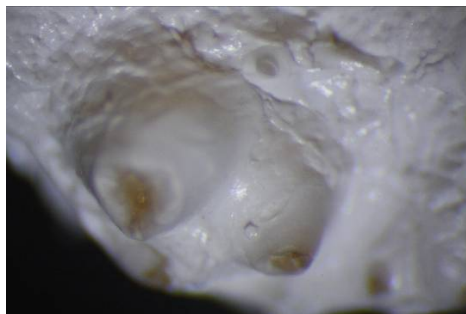


Fig. 2.66. M_S1, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei*, 30x

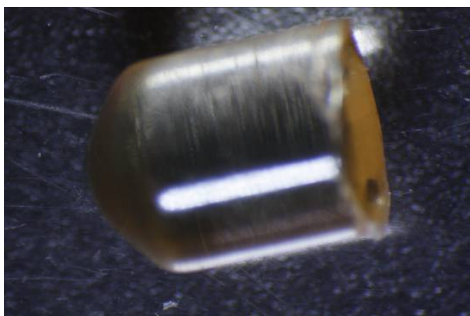


1) M_S1_Apă

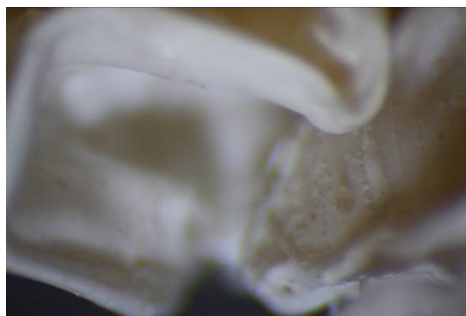


2) M_S1_Sol

Fig. 2.67 *M_S1*, după degradarea în prezența, microorganismelor din apă (râul Bega) și sol (zona orașului Timișoara), 30x



1) M_MMA1



2) M_MMA1_Z



Fig. 2.68. *M_MMA1*, înainte și după degradarea în prezența *Z.mobilis* și/sau *T.reesei*, 30x

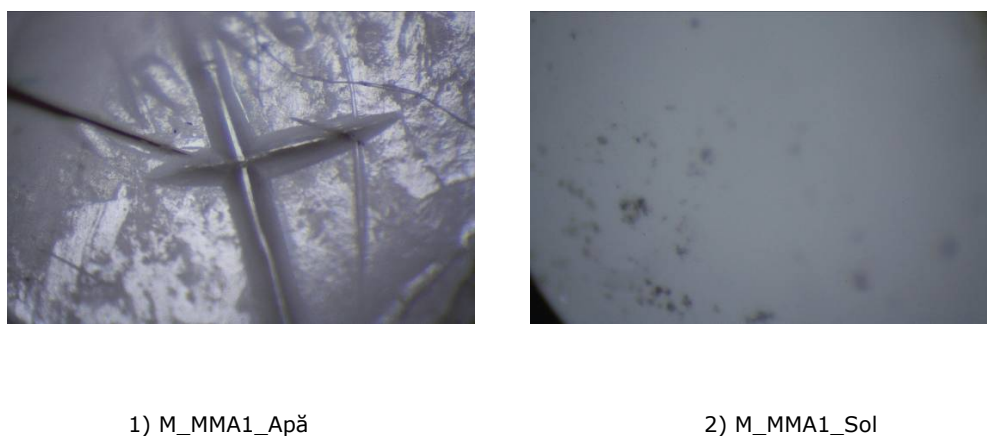


Fig. 2.69. *M_S1*, după degradarea în prezența microorganismelor din apă (râul Bega) și sol (zona orașului Timișoara), 30x

Tabelul 2.30 prezintă pierderile de masă pe care le suferă glicopolimerii derivați de la monomerul D-manozei. Se observă ca glicopolimerii pe bază de MMA suferă cele mai mari pierderi de masă, de peste 50%. Rezultatele cele mai bune se înregistrează și în acest caz în prezența ambelor microorganisme. Glicopolimerul *M_S1* pierde aproape o treime din masa sa, în timp ce glicopolimerul *M_MMA1* pierde jumătate din masa sa. Valoarea maximă din această serie o prezintă glicopolimerul *M_MMA1* în prezența *Z.mobilis*; acesta pierde mai mult de jumătate din masă (55%).

Tabelul 2.30. Pierderea de masă suferită de glicopolimerii pe baza monomerului D-manozei după 21 zile de incubație în prezența microorganismelor

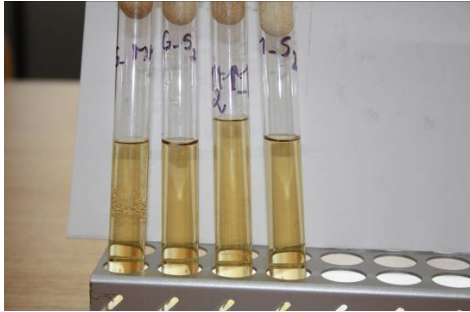
Nr.crt.	Proba	Masa inițială [g]	Masa finală [g]	Pierdere de masă [%]
1.	M_S1_Z	0,0545	0,0440	19,27
2.	M_S1_T	0,0724	0,0597	17,54
3.	M_S1_Z+T	0,0713	0,0503	29,45
4.	M_MMA1_Z	0,0609	0,0274	55
5.	M_MMA1_T	0,0265	0,0163	38,49
6.	M_MMA1_Z+T	0,0364	0,0178	51,10

Rezultate foarte bune s-au obținut și în studiul biodegradabilității în prezența bacteriilor heterotrofe din apă și sol. În **tabelul 2.31** se prezintă pierderea de masă obținută în acest caz. Se observă că glicopolimerii pe bază de D-glucoză sunt mai susceptibili la degradare decât glicopolimerii pe bază de D-manoză pierzând chiar și până la 65% din masă (G_S1_sol). Glicopolimerii pe bază de D-manoză pierd până la 30% din masă (M_S1_sol). Rezultatele cele mai bune sunt obținute în prezența bacteriilor din sol.

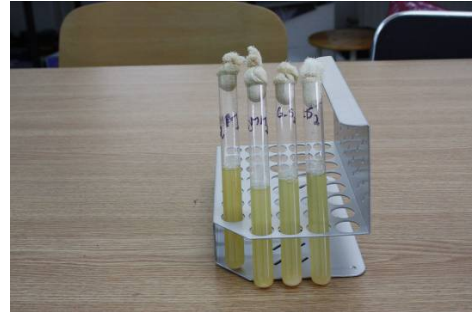
Tabelul 2.31. Pierderea de masă suferită de glicopolimerii pe baza monomerii D-glucozei și D-manozei după 21 de zile de incubație în prezența microorganismelor din apă și sol

Nr.crt.	Proba	Masa inițială [g]	Masa finală [g]	Pierdere de masă [%]
1.	G_MMA1_apa	0,0580	0,0363	59,78
2.	G_MMA1_sol	0,0806	0,0426	47,15
3.	G_S1_apa	0,1137	0,0806	29,11
4.	G_S1_sol	0,1211	0,0462	64,82
5.	M_MMA1_apa	0,0541	0,0508	6,49
6.	M_MMA1_sol	0,0651	0,0616	5,68
7.	M_S1_apa	0,0201	0,0167	16,91
8.	M_S1_sol	0,0541	0,0394	27,17

Imaginile probelor înainte și după degradare prezintă foarte bine modificările pe care mediul de cultură le suferă după atacul microorganismelor (**fig. 2.70** și **2.71**). Dacă înainte de biodegradare în prezența microorganismelor mediul de cultură este limpede (**fig. 2.70a**) și **2.71a**) după biodegradare în prezența microorganismelor se observă că mediul de cultură devine tulbure (**fig. 2.70b**) și **2.71b**)



a) poze culturi înainte de biodegradare în prezența microorganismelor



b) poze culturi după biodegradare în prezența microorganismelor

Fig. 2.70. Poze culturi înainte și după biodegradare în prezența microorganismelor din apă (din Bega)



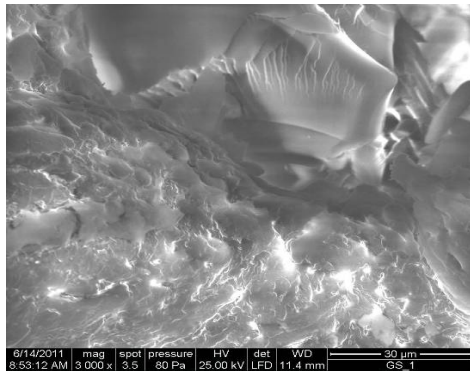
a) poze culturi înainte de biodegradare în prezența microorganismelor



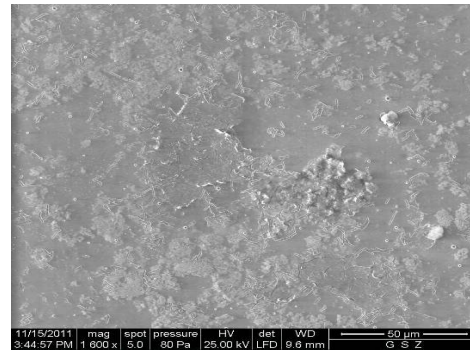
b) poze culturi după biodegradare în prezența microorganismelor

Fig. 2.71. Poze culturi înainte și după biodegradare în prezența microorganismelor din sol (Timișoara)

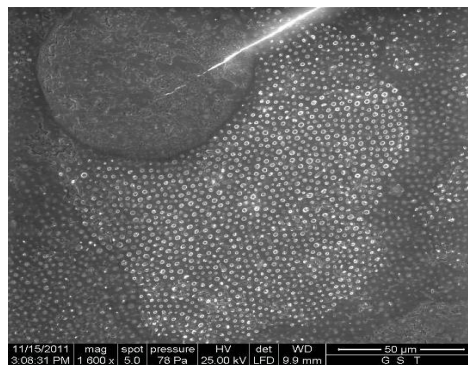
Pentru a studia modificările pe care microorganismele le-au provocat morfologiei glicopolimerilor s-a efectuat analiza SEM/EDX [36].



1) G_S1



2) G_S1_Z



3) G_S1_T

Fig. 2.72. Imaginile SEM pentru glicopolimerul G_S1 înainte și după degradarea în prezența microorganismelor

În **fig. 2.72** se prezintă imaginile SEM pentru glicopolimerul G_S1 de înainte și după degradarea în prezența microorganismelor. Se poate observa că pe suprafața glicopolimerului a apărut în prezența *T.reesei* un crater rezultat prin excavație în masa acestuia de către microorganism.

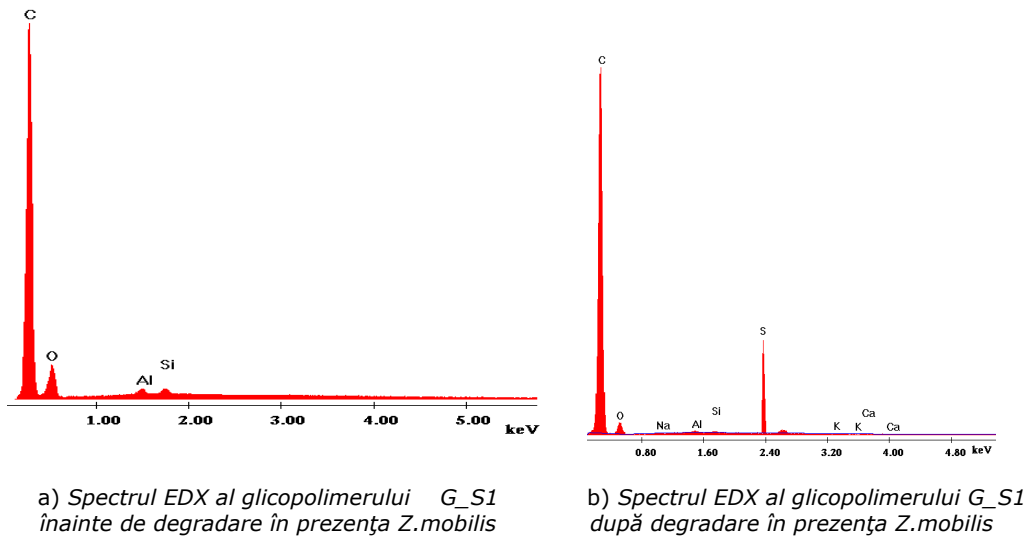
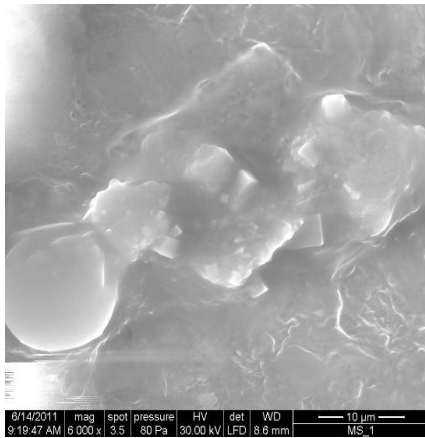
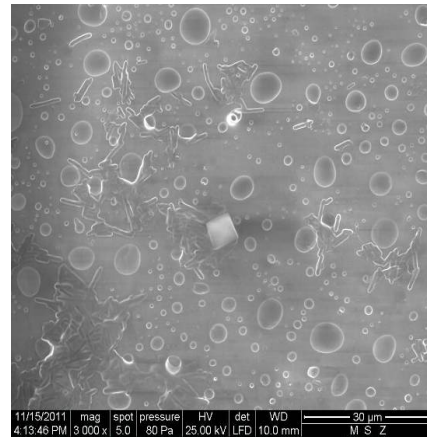


Fig. 2.73. Spectrul EDX al glicopolimerului G_S1

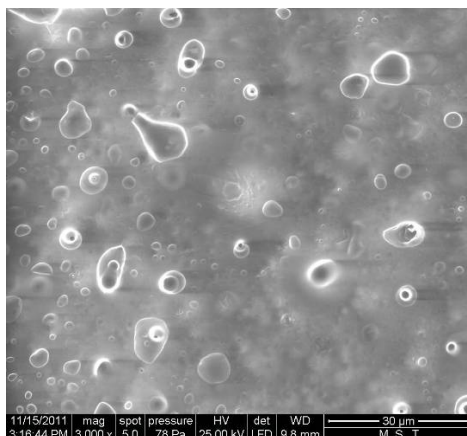
În cazul glicopolimerului G_S1 a apărut o cantitate notabilă de sulf provenit din sistemul excretor al microorganismelor, deși, în acest caz, analiza EDX nu prezintă modificări semnificative la nivel calitativ ale elementelor componente (fig. 2.73 b)).



1) M_S1



2) M_S1_Z



3) M_S1_T

Fig. 2.74. Imaginile SEM pentru glicopolimerul M_S1 înainte și după degradarea în prezența microorganismelor

În **fig. 2.74** se prezintă imaginile SEM pentru glicopolimerul M_S1 înainte și după degradarea în prezența microorganismelor. Și în acest caz este ilustrat foarte bine modificările pe care le-a suferit materialul în prezența microorganismelor. Se poate observa că, glicopolimerul care a fost incubat în prezența *T.reesei* prezintă fragmente ale celulei fungice fosilizate.

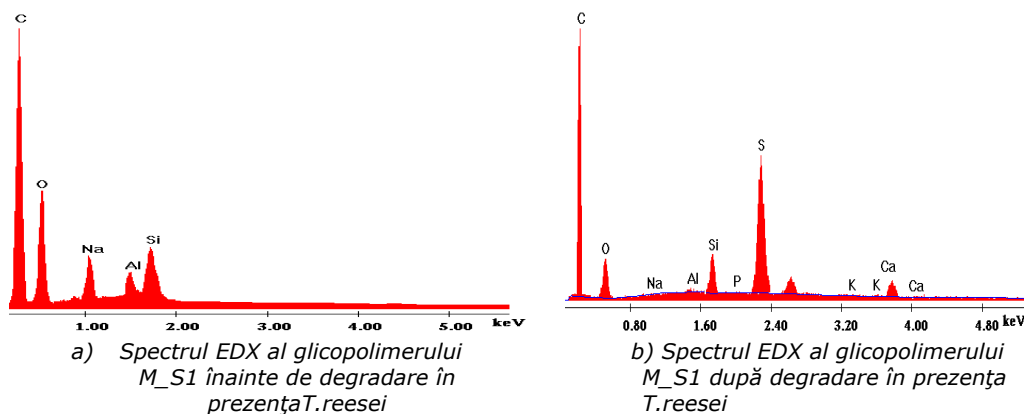


Fig. 2.75. Spectrul EDX al glicopolimerului M_S1

Din spectrul EDX al glicopolimerului M_S1 (**fig. 2.75**), în prezența *T.reesei*, se observă că în cadrul structurii glicopolimerilor a apărut o cantitate apreciabilă de sulf și cantitatea de oxigen s-a diminuat datorită acțiunii microorganismului asupra materialului polimeric. Rezultate similare s-au obținut și în cazul probelor G_MMA1 (vezi Anexe, **fig. 41** și **46**).

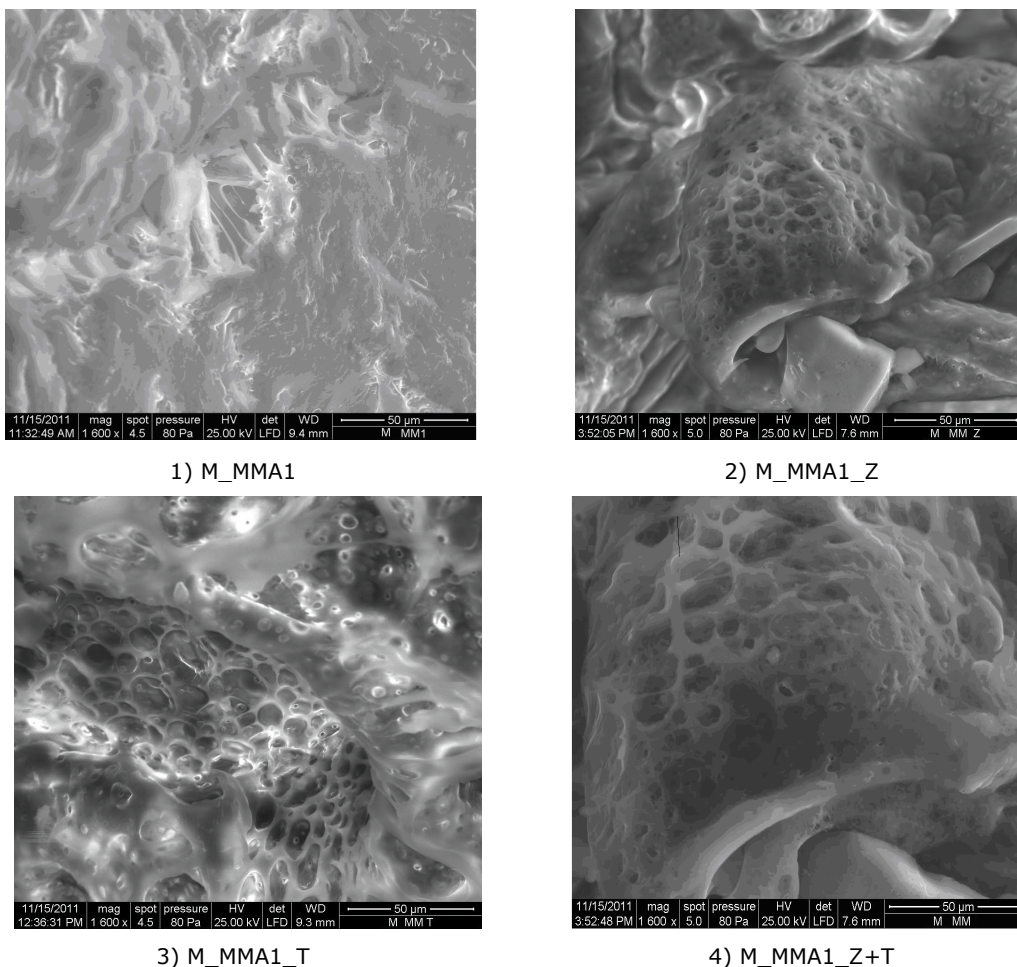


Fig. 2.76. Imaginile SEM pentru glicopolimerul M_MMA1 înainte și după degradarea în prezența microorganismelor

Dacă se compară imaginile SEM ale glicopolimerului M_MMA1 prelevate înainte și după incubarea în prezența microorganismelor (fig. 2.76) se observă cavități mari care au apărut după atacul microorganismelor, cavități rezultate prin excavarea în masa materialului de către microorganism. Dimensiunea acestor cavități este mai mare în cazul acțiunii simultane a fungului și a bacteriei (fig. 2.76, 4))

Analiza EDX oferă de asemenea informații despre modificările pe care le-au suferit materialele polimerice după atacul microorganismelor. **Figura 2.77** prezintă modificări semnificative în compoziția glicopolimerului M_MMA1 după incubare în prezența *T.reesei*: raportul carbon/oxigen s-a modificat de la aproximativ 4:1 la aproximativ 1,5:1, ceea ce demonstrează clar că fungul a folosit acest material organic ca și sursă de carbon pentru metabolismul său. De asemenea a apărut o cantitate notabilă de sulf.

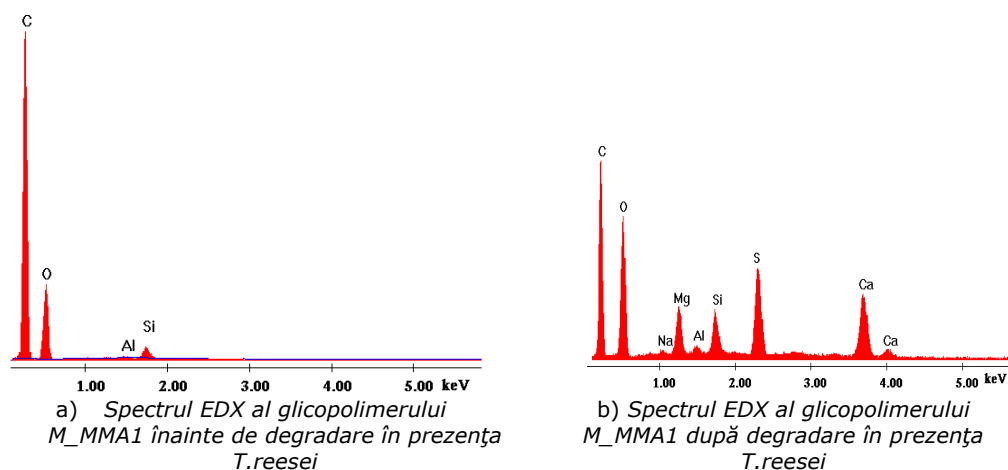


Fig. 2.77. Spectrul EDX al glicopolimerului M_MMA1

Concluzii parțiale

Așa cum era de așteptat, glicopolimerii suferă pierderi semnificative de masă în prezența microorganismelor. Glicopolimerii derivați de la D-glucoză prezintă pierderi de masă mai ridicate decât glicopolimerii derivați de la D-manoză, excepție seria M_MMA1 care prezintă cele mai spectaculoase rezultate. Glicopolimerul cel mai susceptibil la degradare este glicopolimerul M_MMA1 care pierde mai mult de jumătate din masa lui în doar 21 de zile în prezența *Z.mobilis* (55%) [86, 93-95].

Datorită rezultatelor bune obținute în cazul degradării glicopolimerilor în prezența culturilor pure s-a decis efectuarea degradării glicopolimerilor în mediul natural prin efectuarea testelor de biodegradabilitate prin inocularea mediului de cultură cu apă din Bega și sol din orașul Timișoara. Această metodă este rentabilă din punct de vedere economic și foarte apropiată de mediul natural în care posibile deșeurile ale acestor materiale vor ajunge.

Analiza de microscopie electronică de baleiaj (SEM) a oferit informații despre modificările survenite în ceea ce privește structura suprafeței, morfologia și omogenitatea polimerilor în profunzime. Cu ajutorul EDX a fost confirmat faptul că microorganismele excretă sulf în timpul utilizării zaharidelor ca sursă de carbon [30].

În **tabelul 2.78** se prezintă comparativ pierderea de masă pe care glicopolimerii o suferă în prezența *Z.mobilis*, *T.reesei* și a ambelor microorganisme. Degradarea cea mai semnificativă se înregistrează sub acțiunea simultană a ambelor microorganismelor. Cea mai spectaculoasă pierdere de masă o suferă glicopolimerii M_MMA1 care pierde peste 50% din masa lor atât în prezența *Z.mobilis* cât și în prezența acțiunii simultane a *Z.mobilis* și *T.reesei*.

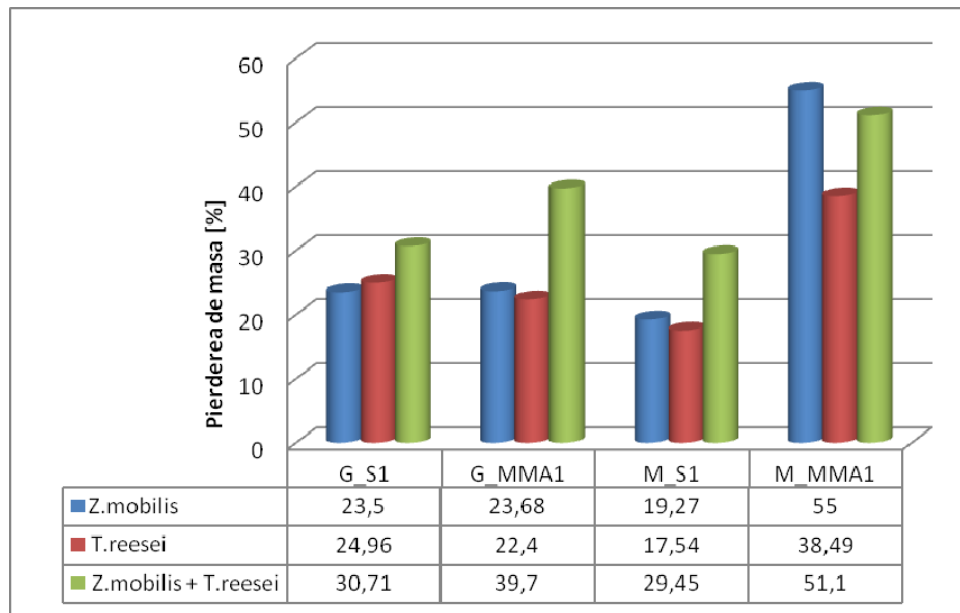


Fig. 2.78. Pierderile de masă ale glicopolimerilor în prezența *Z. Mobilis*, *T. reesei* și a ambelor microorganisme

Figura 2.79 prezintă pierderea de masă pe care glicopolimerii o suferă în prezența microorganismelor din apă (din râul Bega) și din sol (zona orașului Timișoara). Și în acest caz glicopolimerii au suferit pierderi de masă remarcabile. Glicopolimerii derivați de la monomerul D-glucozei suferă pierderi de masă mult mai mari decât glicopolimerii derivați de la monomerul D-manozei. Cea mai mare pierdere de masă o prezintă glicopolimerul G_S1_sol, 64,82%.

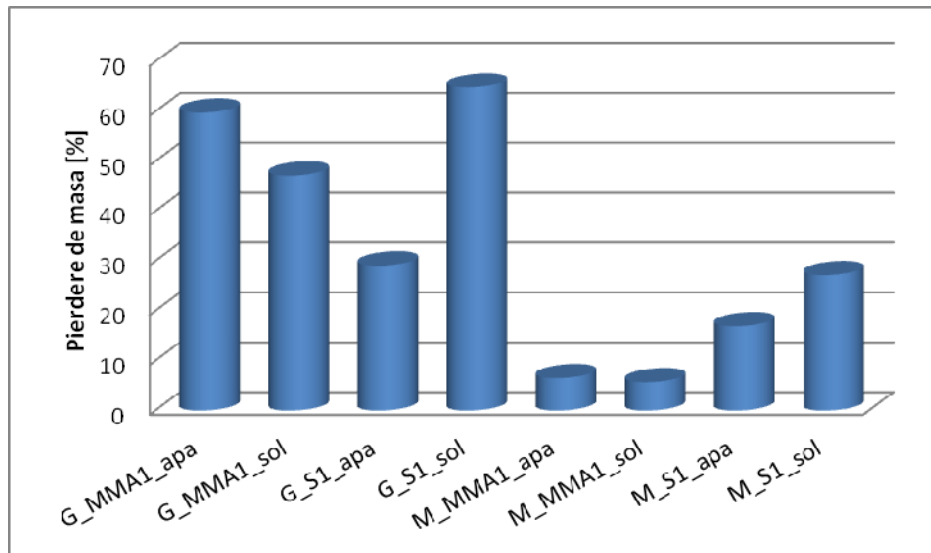


Fig. 2.79. Pierderile de masă ale glicopolimerilor în prezența microorganismelor din apă (din râul Bega) și din sol (zona orașului Timișoara)

Spectroscopia de infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) pentru polimeri după degradarea în prezența microorganismelor

Figurile 2.80 și 2.81 prezintă spectrele FTIR pentru glicopolimerii G_S1 și M_S1 după degradare în prezența *Z.mobilis*, *T.reesei* și a ambelor microorganisme simultan.

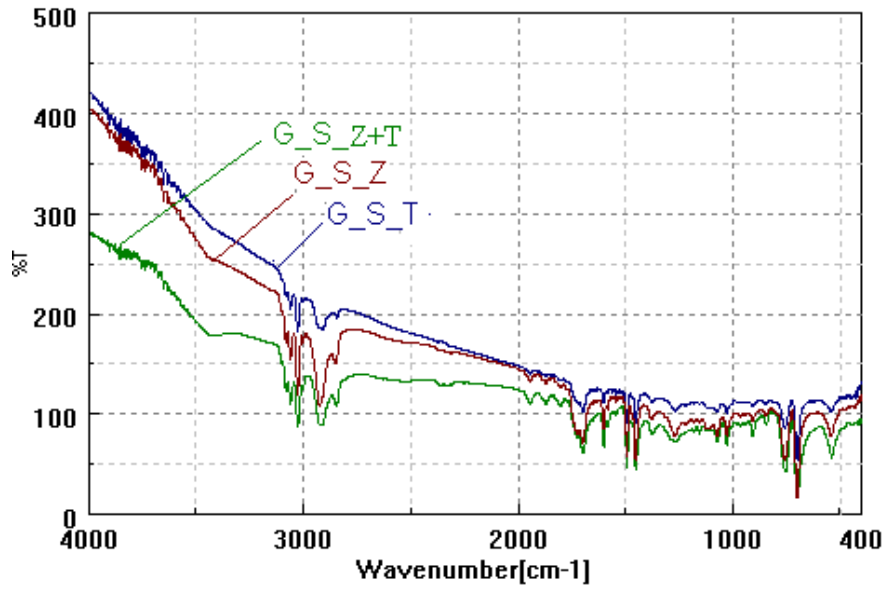


Fig. 2.80. Spectrele FTIR pentru glicopolimerii G_S1 după degradare în prezența *Z. mobilis*, *T. reesei* și a ambelor microorganisme

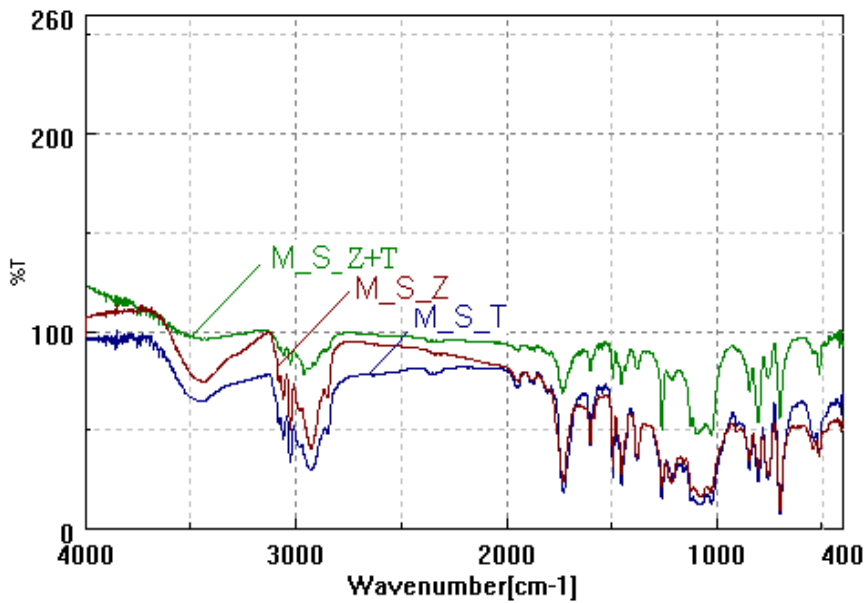


Fig. 2.81. Spectrele FTIR pentru glicopolimerii M_S1 după degradare în prezența *Z. mobilis*, *T. reesei* și a ambelor microorganisme

În **fig. 2.82 și 2.83** sunt prezentate spectrele IR pentru glicopolimerii G_S1 și G_MMA1 după degradare în prezența microorganismelor din apă (din râul Bega) și din sol (zona orașului Timișoara).

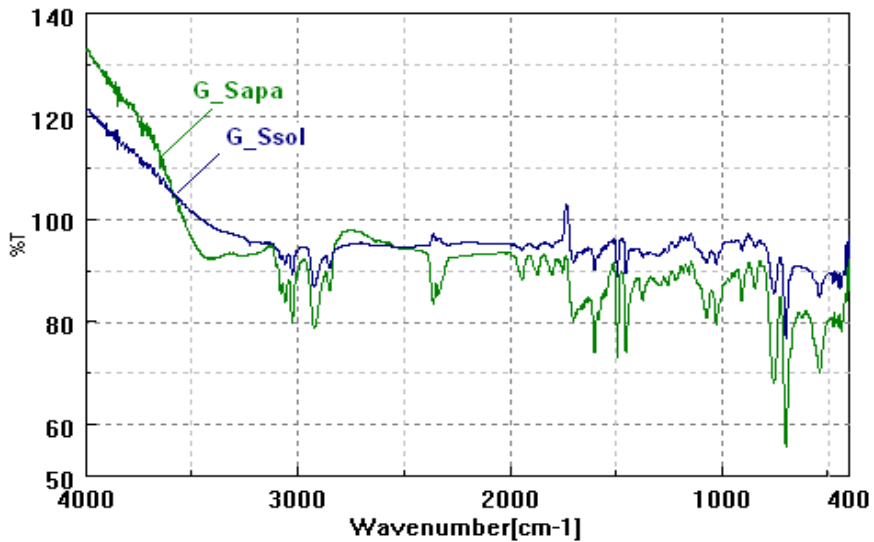


Fig. 2.82. Spectrele FTIR pentru glicopolimerii G_S1 după degradare în prezența microorganismelor din apă (râul Bega) și din sol (zona orașului Timișoara)

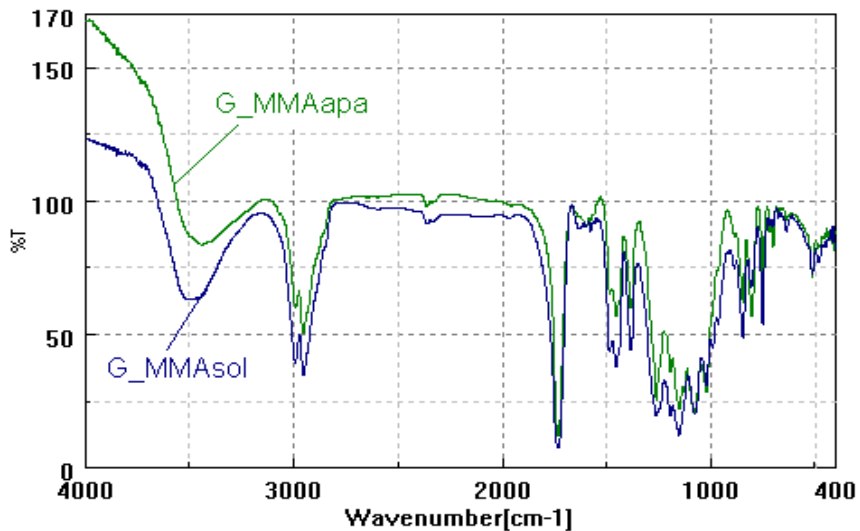


Fig. 2.83. Spectrele FTIR pentru glicopolimerii G_MMA1 după degradare în prezența microorganismelor din apă (din râul Bega) și din sol (zona orașului Timișoara)

Nu se observă schimbări semnificative în spectrele FTIR ale glicopolimerilor după degradare. Spectrele FTIR prezentate în **fig. 2.80, 2.81, 2.82 și 2.83** arată existența benzilor prezente și în spectrele FTIR ale glicopolimerilor înainte de efectuarea testelor de biodegradabilitate: banda caracteristică hidroxilului provenit din scheletul metacrilic la aproximativ 3400 cm^{-1} , benzile de la $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparținând vibrațiilor grupelor metilice și metilenice și benzile esterice C-O și C=O de la aproximativ 1180 cm^{-1} și respectiv 1740 cm^{-1} .

2.3.8. Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-glucoză, respectiv D-manoză și stiren / metacrilat de metil

Gradul de gonflare al unui polimer reprezintă cantitatea de lichid, în grame, care este absorbită de un gram de polimer la o anumită temperatură. Au fost efectuate teste pentru determinarea gradului de gonflare. Experimentele de gonflare au fost realizate la temperatura camerei (aprox. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Procesul de dizolvare a polimerilor are loc în două etape: gonflarea și dizolvarea propriu-zisă. La contactul unui compus macromolecular cu un solvent organic se produce mai întâi difuzia moleculelor de solvent în masa polimerului, proces însoțit de creșterea volumului și a greutateii (gonflare). Difuzia moleculelor de solvent în spațiile libere dintre catenele polimerice determină ruperea parțială a legăturilor chimice secundare (legături de hidrogen) și mărirea distanțelor între molecule, menținându-se însă rigiditatea structurală a polimerului. Dizolvarea se produce datorită faptului că solventul determină distanțarea catenelor macromoleculare și reducerea forțelor intermoleculare atât de mult încât se obține o soluție de polimer.

Polimerii reticulați, datorită punților transversale care leagă catenele macromoleculare, nu se pot dizolva și prezintă astfel o gonflare limitată. Gradul de gonflare a glicopolimerilor a fost evaluat comparativ în trei solvenți diferiți: apă distilată, etanol și acetonă. După cântărirea precisă probele au fost introduse în solvent, menținute timp de 48 de ore la aproximativ 25°C iar apoi uscate cu ajutorul unei hârtii de filtru și cântărite din nou.

Tabelul 2.32. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-glucoză în apă distilată

Nr. Crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_S1	0,0129	0,0131	1,55
2.	G_S2	0,0095	0,0097	2,10
3.	G_S3	0,0179	0,0190	6,15
4.	G_S4	0,0080	0,0090	12,5
5.	G_MMA1	0,0115	0,0159	38,26
6.	G_MMA2	0,0110	0,0141	28,18
7.	G_MMA3	0,0141	0,0160	13,47
8.	G_MMA4	0,0114	0,0137	20,17

Tabelul 2.33. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-manoză în apă distilată

Nr.crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_S1	0,0486	0,0490	0,82
2.	M_S2	0,0104	0,0105	0,96
3.	M_S3	0,0154	0,0156	1,3
4.	M_S4	0,0190	0,0193	1,58
5.	M_MMA1	0,0578	0,0603	4,33
6.	M_MMA2	0,0365	0,0433	18,63
7.	M_MMA3	0,0218	0,0230	5,50
8.	M_MMA4	0,0749	0,0775	3,47

În **tabelele 2.32 și 2.33** este prezentat gradul de gonflare determinat în apă distilată a glicopolimerilor. Se observă că glicopolimerii ce conțin MMA gonflează în măsură mai ridicată decât omologii lor ce conțin stiren. În ceea ce privește glicopolimerii ce conțin stiren, gradul de gonflare prezintă valori ușor mai ridicate odată cu creșterea proporției de stiren, iar pentru glicopolimerii ce conțin MMA, gradul de gonflare descrește odată cu creșterea cantității de MAM din conținutul materialului analizat. Cea mai ridicată valoare este înregistrată pentru proba G_MMA1, care își mărește masa cu 38,26%, în timp ce cea mai mică valoare a gradului de gonflare o prezintă proba M_S1, care își modifică foarte puțin greutatea (sub 1%). În timpul desfășurării analizei se poate remarca o modificare a naturii materialelor: cele pe bază de stiren se opacizează, iar cele pe bază de MMA devin mai moi și friabile.

Tabelul 2.34. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-glucoză în etanol 96%

Nr. Crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_S1	0,0049	0,0062	26,53
2.	G_S2	0,0181	0,0308	70,16
3.	G_S3	0,0447	0,0923	106,48
4.	G_S4	0,0131	0,0282	115,26
5.	G_MMA1	0,0172	0,0231	34,30
6.	G_MMA2	0,0075	0,0080	6,66
7.	G_MMA3	0,0054	0,012	122,22
8.	G_MMA4	0,0064	0,0153	139,06

Tabelul 2.35. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-manoză în etanol 96%

Nr.crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_S1	0,0183	0,0352	92,34
2.	M_S2	0,0284	0,0294	3,52
3.	M_S3	0,0266	0,0276	3,76
4.	M_S4	0,0150	0,0155	3,33
5.	M_MMA1	0,0462	0,1043	125,75
6.	M_MMA2	0,0359	0,1545	330,36
7.	M_MMA3	0,0251	0,0400	59,36
8.	M_MMA4	0,0507	0,1403	176,73

În **tabelele 2.34 și 2.35** se prezintă valorile gradului de gonflare în etanol. În doar 48 de ore, glicopolimerii derivați de la D-glucoză au suferit o majorare a masei lor de până la 139%. În acest caz gradul de gonflare al glicopolimerilor ce conțin MMA este mult mai ridicat decât pentru materialele pe bază de stiren. Tendința crescătoare a gradului de gonflare odată cu creșterea conținutului de MMA duce la concluzia ca metacrilatul din compoziția glicopolimerului este responsabil de susceptibilitatea acestuia la majorarea drastică de masă pe care aceștia o suferă. Astfel, cel mai redus grad de gonflare este înregistrat pentru M_S4, care își mărește masa cu doar 3,33%, în timp ce valoarea cea mai ridicată este manifestată de M_MMA2, care își mărește masa cu mai bine de 330%.

Tabelul 2.36. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-glucoză în acetonă

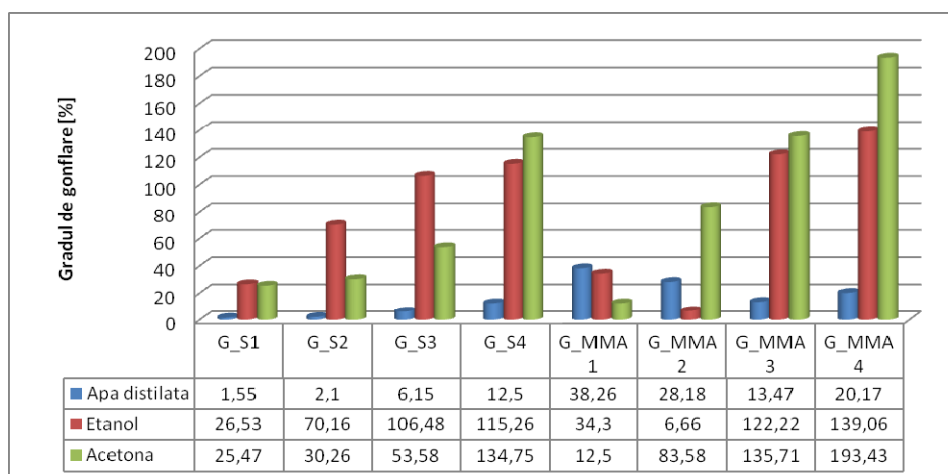
Nr.crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	G_S1	0,0073	0,0077	25,47
2.	G_S2	0,0152	0,0198	30,26
3.	G_S3	0,0321	0,0493	53,58
4.	G_S4	0,0282	0,0662	134,75
5.	G_MMA1	0,0112	0,0126	12,5
6.	G_MMA2	0,0067	0,0123	83,58
7.	G_MMA3	0,0042	0,0099	135,71
8.	G_MMA4	0,0137	0,0402	193,43

Tabelul 2.37. Gradul de gonflare a glicopolimerilor derivați de la D-manoză în acetonă

Nr.crt.	proba	m_i [g]	m_f [g]	Grad de gonflare [%]
1.	M_S1	0,0181	0,0226	24,86
2.	M_S2	0,0107	0,0156	45,79
3.	M_S3	0,0119	0,0185	55,46
4.	M_S4	0,0095	0,0160	68,42
5.	M_MMA1	0,0493	0,0545	10,54
6.	M_MMA2	0,0739	0,0898	21,51
7.	M_MMA3	0,055	0,109	98,18
8.	M_MMA4	0,0143	0,0415	190,21

De asemenea, s-a efectuat determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor în acetonă (**tabelele 2.36 și 2.37**). Tendința de creștere a gradului de gonflare are loc odată cu mărirea conținutului de stiren, respectiv metacrilat, din structura noilor materiale polimerice. În general, valorile gradului de gonflare ale glicopolimerilor ce conțin monomerul pe bază de D-glucoză sunt puțin mai ridicate decât cele înregistrate pentru omologii lor derivați de la monomerul D-manozei, iar metacrilatați cu cel mai scăzut procent de monomer prezintă cele mai mari valori din această serie (1923,43%, G_MMA4). Creșterea gradului de gonflare odată cu creșterea conținutului de monomeri clasici duce la concluzia că aceștia din urmă sunt susceptibili interacțiunii cu acetona.

Dacă se compară valorile obținute în cazul celor trei solvenți utilizați pentru determinarea gradului de gonflare (**fig. 2.84 și 2.85**) se poate concluziona că cele mai ridicate grade de gonflare s-au obținut în cazul utilizării etanolului, aceste valori crescând odată cu creșterea conținutului de MMA. Cele mai scăzute valori ale gradului de gonflare se înregistrează în apă distilată.

**Fig. 2.84.** Gradul de gonflare al glicopolimerilor proveniți din monomerul D-glucozei și stiren, respectiv MMA

În cadrul derivaților monomerului D-glucozei, cel mai mult și-a majorat masa proba G_MMA4 (194% în acetonă), iar în cazul omologilor ce conțin monomerul D-manozei M_MMA2 (331% în etanol). În general, probele care conțin stiren își majorează masa în măsură mai redusă decât metacrilatii.

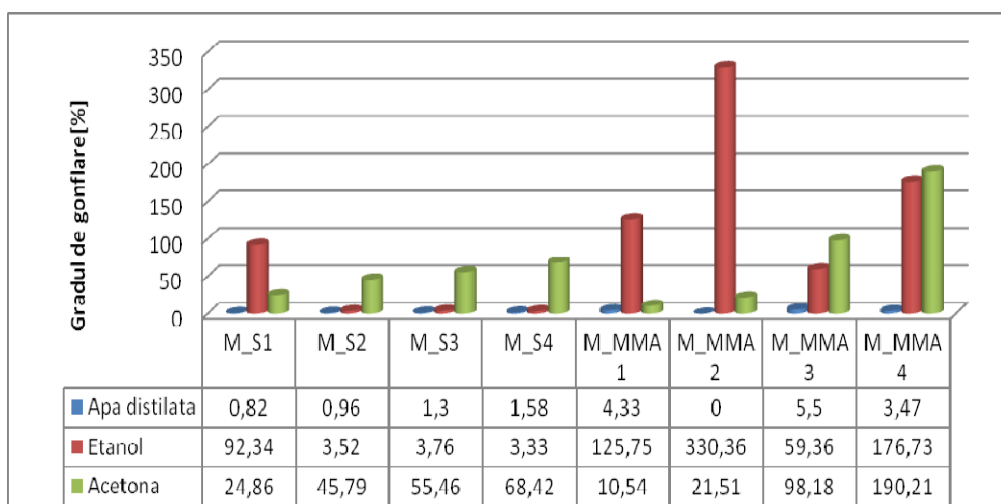


Fig. 2.85. Gradul de gonflare al glicopolimerilor proveniți monomerul D-manozei și stiren, respectiv MMA

Concluzii la determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor

Materialele ce conțin un procent mai scăzut de monomer gonflează mai greu, iar acest lucru le-ar putea face utile pentru industria ambalajelor, sau alte domenii tehnice care necesită materiale termorezistente.

În apă distilată glicopolimerii prezintă o gonflare moderată. Cea mai este comportarea glicopolimerilor ce conțin MMA care, în doar 48 de ore, cel puțin își dublează masa.

Gradul ridicat de gonflare al glicopolimerilor în etanol 96% face ca aceste materiale să nu fie potrivite pentru ambalarea produselor cu conținut ridicat în alcool. Rezultatele obținute impun ca înainte de stabilirea destinației acestor tipuri de materiale pentru ambalarea băuturilor alcoolice să se efectueze testări ale gradului de gonflare la diferite temperaturi și concentrații de alcool.

2.3.9. Concluzii parțiale

S-au obținut 16 glicopolimeri noi prin polimerizare radicalică în masă a monomerilor derivați de la monozaharide cu stiren și MMA. Toți acești glicopolimeri au fost caracterizați prin tehnici specifice polimerilor. Procesul de copolimerizare a fost evaluat prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC). Această tehnică a demonstrat că procesul de copolimerizare are loc într-o singură etapă, termograma prezentând un singur peak. De asemenea s-a efectuat un studiu cinetic al

procesului de copolimerizare, energia de activare fiind calculată prin trei metode izoconversionale diferite: Kissinger, Ozawa și KAS.

Prin absența benzilor caracteristice vibrațiilor legăturii duble C=C de la 1640 cm^{-1} se consideră că procesul de copolimerizare a implicat totalitatea legăturilor duble prezente, deci a fost complet. În spectre se pot identifica vibrații de valență caracteristice aparținând diverselor grupe funcționale care ar trebui să fie prezente în structura glicopolimerilor: O-H, CH₃, CH₂, C=O, C-O, etc.

Prin analiza TG s-a evaluat atât stabilitatea termică a glicomonomerilor cât și stabilitatea termică a glicopolimerilor derivați. Glicopolimerii prezintă o stabilitate termică mai bună în comparație cu glicomonomerii de pornire. Diagramele TG prezintă două inflexiuni, corespunzând la două peak-uri pe diagrama DTA. Prima inflexiune poate fi atribuită pierderii de masă datorată descompunerii glicomonomerului, în timp ce a doua inflexiune poate fi rezultatul degradării restului de stiren respectiv de MMA.

Prin DMA s-au testat proprietățile mecanice ale glicopolimerilor. Această tehnică a permis evaluarea a trei parametri care caracterizează un material polimeric: modulul de înmagazinare (E'), modulul de pierdere (E'') și temperatura de vitrifiere, la frecvențe de solicitare diferite. Caracteristicile mecanice obținute sunt foarte bune.

Caracteristicile morfologice ale materialelor obținute au fost studiate prin SEM. Această analiză a oferit informații calitative asupra structurii suprafeței, morfologiei și omogenității polimerilor în profunzime.

Glicopolimerii derivați de la monomerii D-glucozei și D-manozei cu cel mai mare conținut în aceștia (G_S1, G_MMA1, M_S1, M_MMA1) au fost evaluați și în ceea ce privește biodegradabilitatea. Pentru testele de biodegradabilitate au fost selectate microorganisme des întâlnite în natură: *Zymomonas mobilis* (o bacterie) și *Trichoderma reesei* (un fung). De asemenea, glicopolimerii obținuți au fost testați în ceea ce privește biodegradabilitatea lor în prezența unor bacterii heterotrofe din apă (din râul Bega) și din sol (din zona orașului Timișoara). După incubare în prezența microorganismelor timp de 21 de zile, glicopolimerii suferă pierderi semnificative de masă. Glicopolimerii derivați de la D-glucoză prezintă pierderi de masă mai ridicate decât cei derivați de la D-manoză. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul incubării glicopolimerului G_S1 în prezența heterotrofilor din sol, când glicopolimerii pierd mai mult de jumătate din masa lor (64,82%). Prin analiza SEM s-au studiat modificările morfologice suferite de polimeri în urma incubării în prezența microorganismelor iar cu ajutorul EDX s-a confirmat faptul că microorganismele excretă sulf în timpul utilizării zaharidelor ca sursă de carbon.

Gradul de gonflare a glicopolimerilor a fost evaluat comparativ în trei solvenți diferiți: apă distilată, etanol și acetonă. Cele mai ridicate grade de gonflare s-au obținut în cazul utilizării etanolului, aceste valori majorându-se odată cu creșterea conținutului de MMA. Cele mai scăzute valori ale gradului de gonflare se înregistrează în apă distilată. Testele de gonflare relevă faptul că aceste materiale pot fi testate în vederea utilizării ca hidrogeluri, ele mărindu-și volumul la imersia în diferiți solvenți cu până la 330%.

Datorită caracteristicilor de stabilitate termică și de biodegradabilitate foarte bune pe care noile materiale polimerice obținute le prezintă putem trage concluzia că acestea ar putea fi aplicate în practică în primul rând *ca mase plastice termorezistente și ca ambalaje în industria alimentară* și pot fi testate în vederea utilizării ca *hidrogeluri*.

3. CAPITOLUL III. MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE

3.1. Materiale

Reactivii utilizați în studiile experimentale au fost produși comerciali (Merck, Aldrich, Fluka) și au fost utilizați ca atare, fără purificare suplimentară.

3.2. Tehnici analitice

3.2.1. Cromatografia în strat subțire (CSS)

Evoluția reacțiilor efectuate a fost urmărită calitativ folosind cromatografia în strat subțire pe plăcuțe de silicagel depus pe alumina, Merck, DC-Autofolien Kiesegel 60 F 254. Reactivul de dezvoltare a constat dintr-un amestec de acid sulfuric, etanol și acid fosfomolibdic. Pentru eluare s-au utilizat amestecuri în diferite rapoarte de hexan și EtOAc.

3.2.2. Purificarea pe coloană cromatografică cu silicagel

Compușii sintetizați au fost purificați folosind o coloană de sticlă umplută cu silicagel (Silicagel 60, 0,040-0,063 mm, 230-400 mesh ASTM, Merck). S-a utilizat tehnica umedă de umplere a coloanelor. Produsul a fost dizolvat într-o mică cantitate de eluent și s-a introdus prin partea superioară a coloanei. S-a folosit o eluție izocratică, iar probele au fost prelevate în eprubete. Prin CSS s-a analizat conținutul fiecărei eprubete, iar produsul dorit a fost izolat prin concentrarea soluției de eluent care a prezentat pe plăcuță un singur spot.

3.2.3. Distilări în vid

Distilarea solvenților în vederea izolării produșilor a fost efectuată cu un evaporator rotativ Büchi.

3.2.4. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Jasco FT/IR-410, la o rezoluție de 4 cm^{-1} , în domeniul $4000\text{-}530\text{ cm}^{-1}$. Analizele FTIR s-au realizat folosind geamuri de KBr pentru substanțele lichide și în pastilă de KBr în cazul celor solide. Pentru glicopolimeri s-a folosit dispozitivul ATR cu celulă diamant. Spectrele au fost prelucrate cu ajutorul unui software Jasco Spectra Manager v. 1.50.

3.2.5. Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Spectrele ^1H -RMN și ^{13}C -RMN au fost înregistrate folosind un spectrometru Bruker Avance DRX 400, la o frecvență de 400 MHz pentru ^1H -RMN și 100 MHz pentru ^{13}C -RMN. Ca referință s-a utilizat TMS. Probele au fost dizolvate în solvent

deuterat (CDCl_3). Masa probelor analizate a fost situată între 50 și 100 mg. Deplasările chimice sunt date în ppm iar constantele de cuplare în Hz.

3.2.6. Cromatografia de lichide cuplată cu spectrometria de masă (HPLC-MS)

Rezultatele de spectrometrie de masă au fost obținute folosind un instrument LC/MS Agilent 6520 Series Accurate-Mass Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF). Probele au fost dizolvate într-un amestec de cloroform/metanol (6:4). Debitul a fost 5 mL/min. Sistemul LC a fost legat direct la sursa de ionizare prin electrospray. Condițiile Q-TOF MS au fost următoarele: mod de ionizare pozitiv prin electrospray, debitul aerului uscat (N_2) 7,0 mL/min, temperatura N_2 325°C, presiunea în nebulizator 35 psig, tensiunea 4000 V. Spectrul de masă a fost înregistrat pe domeniul m/z 100-1000. Datele au fost colectate și procesate cu ajutorul unui software MassHunter Workstation.

3.2.7. Calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

Analizele DSC au fost efectuate folosind aparatul DSC 204 Netzsch, în atmosferă de azot, în condiții dinamice, în domeniul de temperatură 20÷200°C. Achiziția datelor a fost efectuată utilizând programul Netzsch Proteus Analysis. Pentru determinarea energiei de activare s-a utilizat un program dinamic, la cinci viteze de încălzire diferite: 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min. Energia de activare a fost evaluată prin trei metode izoconversionale: Kissinger, Ozawa și Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Metoda Kissinger

În deducerea inițială a relației ce stă la baza acestei metode, Kissinger a pornit de la observația că toate curbele da/dT , cu excepția celor corespunzătoare reacțiilor de ordinul 0, prezintă un maxim pentru care, evident, este îndeplinită condiția:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \equiv \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 \quad (1)$$

De asemenea, Kissinger a considerat că, la toate vitezele de încălzire, gradul de conversie corespunzător maximumului curbei da/dT funcție de T este același. În sfârșit, în lucrarea inițială a lui Kissinger s-a considerat că $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (modelul ordinului de reacție). Ca urmare, expresia lui da/dT este:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{R \cdot T^2} (1 - \alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{R \cdot T^2} - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} n(1 - \alpha)^{n-1} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \left[\frac{E}{R \cdot T_{\max}^2} - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{R \cdot T_{\max}}} n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right] = 0, \text{ care prin rearanjare și logaritmare duce}$$

la:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2} = \frac{E}{R \cdot T_{\max}} + \ln(A \cdot R \cdot n(1 - \alpha)^{n-1}) \quad (3)$$

Deci, reprezentarea lui $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$ funcție de $(1/T_{\max})$ este o dreaptă, din a

cărei pantă se poate evalua energia de activare.

Conform acestei deduceri, metoda Kissinger este o metodă izoconversională diferențială, aplicabilă numai reacțiilor care corespund modelului ordinului de reacție. Totuși, în ipoteza conform căreia, la toate vitezele de încălzire, gradul de conversie corespunzător maximului curbei da/dT funcție de T este același și este adevărat și pentru α corespunzător vitezei maxime de reacție și pentru orice model

cinetic. Deci, pentru $\alpha = \alpha_{\max} = \text{const.}$, curba $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$ funcție de $(1/T_{\max})$ ar trebuie

să fie o dreaptă, din a cărei pantă se evaluează energia de activare. O consecință interesantă este faptul că, dacă gradul de conversie corespunzător maximului curbei da/dT funcție de T este dependent de viteza de încălzire, procesul investigat este complex (reacții consecutive, paralele, etc.).

Metoda Ozawa

Metoda izoconversională integrală sugerată independent de Ozawa, se bazează pe ecuația integrală a vitezei de reacție:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \left(e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \right) dT \equiv \frac{A \cdot E}{\beta \cdot R} p(x) \quad (4)$$

Unde: $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ este funcție de conversie integrală și $x = E/RT$.

Relația pe care se bazează această metodă rezultă prin introducerea în ecuația (4) a aproximației Doyle pentru $p(x)$:

$$\ln p(x) = -5,331 - 1,052x$$

Se obține:

$$\ln \beta = \ln \frac{A \cdot E}{R \cdot g(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E}{R \cdot T} \quad (5)$$

Rezultă că, pentru $\alpha = \text{const.}$, curba $\ln \beta$ funcție de $1/T$, obținută din termogramele înregistrate la mai multe viteze de încălzire, ar trebui să fie o dreaptă din a cărei pantă să se evalueze energia de activare.

Familia de curbe $\ln \beta$ funcție de $1/T$ trasate pentru mai multe valori ale gradului de conversie se numește diagramă Ozawa.

Metoda Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Relația ce stă la baza acestei metode izoconversionale integrale rezultă din relația generală (4) în care se introduce expresia lui $p(x)$ dată aproximația Coats-Redfern:

$$p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}$$

Rezultă:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A \cdot R}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{E}{R \cdot T}$$

Deci, pentru $\alpha = \text{const.}$ curba $\ln \frac{\beta}{T^2}$ funcție de $1/T$ ar trebui să fie o dreaptă

din a cărei pantă se evaluează energia de activare.

Familia de curbe $\ln \frac{\beta}{T^2}$ funcție de $1/T$, trasate pentru mai multe valori ale

gradului de conversie se numește diagrama KAS [96, 97, 103].

3.2.8. Analiza termogravimetrică (TG)

Analizele TG au fost efectuate utilizând aparatul STA 409C al firmei Netzsch, în condiții dinamice, sub atmosferă de azot, în domeniul de temperatură $20 \div 500^\circ\text{C}$, viteza de încălzire fiind de 10 K/min . Pentru achiziția și procesarea datelor s-a folosit un software Proteus Analysis de la firma Netzsch.

3.2.9. Analiza dinamic-mecanică (DMA)

Analizele DMA au fost realizate folosind aparatul DMA 242C al firmei Netzsch, în domeniul de temperatură ales de: $-100 \div 100^\circ\text{C}$. Pentru aceste analize s-au folosit probe de copolimeri, cu diametrul de $4,6 \text{ mm}$. Achiziția și interpretarea datelor au fost efectuate cu un software DMA Analysis de la firma Netzsch.

3.2.10. Analiza morfologică

Microscopia electronică de baleiaj este o tehnică instrumentală folosită pentru definirea și compararea structurii și compoziției elementare a materialelor solide. Microscopul electronic cu baleiaj (SEM) utilizează un fascicul focalizat de electroni de energie ridicată pentru a genera diferite semnale pe suprafața particulelor solide. Semnalele oferă informații despre morfologia probei, compoziția chimică și structura cristalină a acesteia.

Tehnica de microscopie electronică de baleiaj presupune două moduri de lucru:

1. În vid înaintat (High-vacuum mode) (10^{-5} mbar) utilizat pentru imagistica și microanaliza probelor conductoare și/sau probelor preparate convențional;
2. În vid preliminar (low-vacuum mode) ($< 270 \text{ Pa}$) pentru imagistica și microanaliza probelor fără preparare.

În funcție de modul de lucru corespunzător se folosește un anume tip de detector: ETD pentru vid înaintat și LFD pentru vid preliminar [103].

Imaginile SEM și spectrele EDX au fost înregistrate folosind un microscop electronic de baleiaj Inspect S + EDAX Genesis XM 2i (FEI Company – Olanda). Acesta prezintă 3 lentile electromagnetice prealiniatate răcite cu aer, coloana optimizată pentru rezoluție înaltă și curent de fascicul mare, cu o singură apertură fixă pe lentila finală. Elementele principale ale opticii electronice sunt:

- sursa reprezentată de filament de wolfram montat în ansamblul tun electronic de tip tetrodă;

- tensiune: 200 V - 30 kV;

- curent fascicul > 20 μ A;

- rezoluție 3,0 nm pe specimenul standard cu particule de aur separate pe substrat de carbon, 30 kV în ambele moduri de operare: High-vacuum și Low-vacuum;

- domeniu de focalizare 3 – 99 mm; mărire 6 x (la cea mai mare distanță de lucru) la > 1000000 x cu afișare pe monitor de 19" LCD;

- câmp de vizualizare: identic în High și Low-vacuum (18 mm la cea mai mare distanță de lucru).

3.2.10.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Mod de lucru:

Proba (10-20 mg) s-a presărat pe o bandă dublu adezivă de carbon așezată pe un strat (suport), apoi a fost pulverizată cu aer comprimat pentru evitarea contaminării coloanei electromagnetice, după care a fost introdusă în camera microscopului. S-a folosit vidul înaintat (high-vacuum mode). Când presiunea a atins valoarea de aproximativ $1,56 \times 10^{-2}$ Pa și curentul de emisie a ajuns la 100 μ A s-a început scanarea. Zonele de interes au fost aduse la magnificația corespunzătoare obținându-se astfel imaginile SEM.

3.2.10.2. Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX)

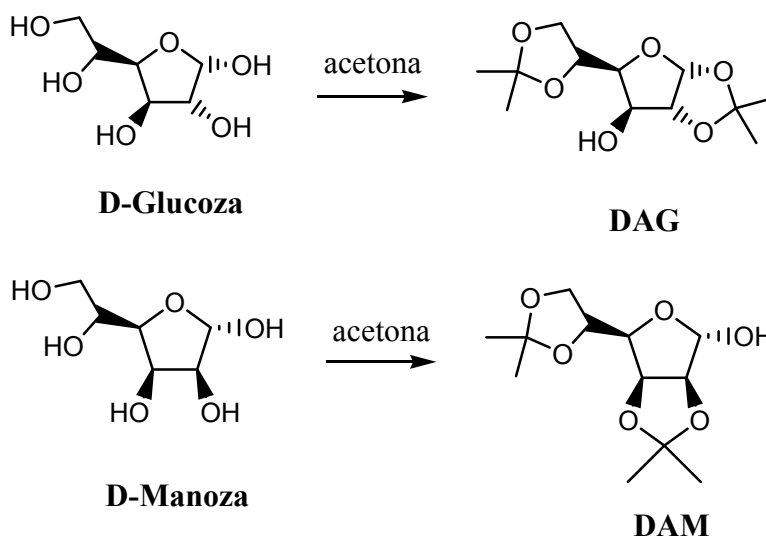
Mod de lucru:

Spectrele EDX s-au obținut cu ajutorul unui spectrometru fotoelectronic cu dispersie. Tehnică constă în iradierea probei aflate într-un spațiu cu vid ultraînaintat cu radiații X, fotoelectronii emiși sunt apoi separați în funcție de energiile lor cinetice într-un spectrometru fotoelectronic. Identificarea elementelor se face în funcție de valorile nivelelor energetice ale fotoelectronilor emiși. După identificarea elementelor s-a realizat și o cuantificare a acestora.

3.3. Proceduri experimentale

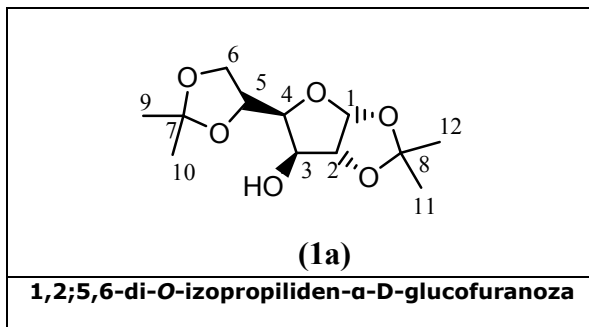
3.3.1. Obținerea glicoderivaților

1. Obținerea 1,2;5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (diacetonoglucoza, DAG) și a 2,3;5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (diacetonomanoza, DAM)



20 g D-glucoză / D-manoză anhidră se agită puternic cu 400 mL acetonă într-o baie de gheață. Se adaugă 16 mL de acid sulfuric (96%) în porțiuni de 2 mL, la interval de 10-15 minute, menținând temperatura la 5-10°C. Amestecul este lăsat 5 h la temperatura camerei, la agitare puternică. Soluția este apoi răcită din nou într-o baie de gheață și se adaugă soluție apoasă de hidroxid de sodiu 50% (24,5 g NaOH în 30 mL apă) menținând agitatea puternică până aproape de neutralizare (pH \approx 7). Adăugarea soluției de NaOH se face lent pentru a evita încălzirea (datorată reacției de neutralizare). După stabilizarea pH-ului, o mică cantitate de NaHCO₃ este adăugată pentru a menține soluția aproape de neutralitate. Se lasă peste noapte, iar a doua zi sărurile sunt îndepărtate prin filtrare; soluția de acetonă este concentrată la presiune redusă, obținându-se un sirop gros care, dacă este lăsat în repaus se solidifică. Siropul este dizolvat în cloroform pe baie de apă, iar soluția este extrasă cu apă. Soluția de cloroform conține derivatul di-O-izopropilidenic iar soluția apoasă conține derivatul mono-O-izopropilidenic.

Soluțiile sunt concentrate la presiune redusă până la obținerea unui sirop care, lăsat în repaus, se solidifică. Derivatul mono-O-izopropilidenic este recristalizat din AcOEt (η = 23%), iar cel di-O-izopropilidenic din ciclohexan (η = 56%) [98, 99].

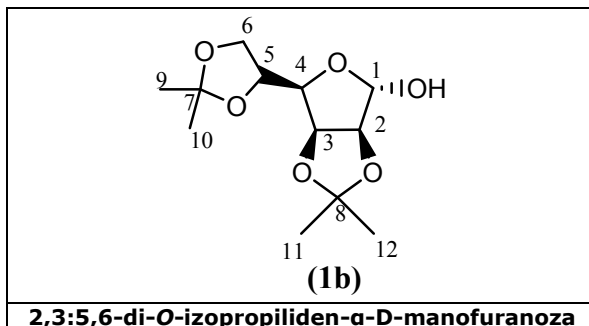
**1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glucofuranoză:**

Aspect: cristale albe, p.t. 109-111°C (110-111°C lit.);

FTIR (cm⁻¹): 3430; 2985; 2951; 2935; 2902; 2872; 1375; 1248; 1221; 1160; 1120; 1091; 1069; 1006; 846; 783.

¹H-RMN (δ, ppm): 1,32-1,37 (s, 6H, CH₃); 1,44-1,5 (s, 6H, CH₃); 3,02 (s, 1H, -OH); 4,01-4,08 (m, 2H, H₆); 4,29-4,38 (m, 1H, H₅); 4,31-4,34 (m, 1H, H₃); 4,51-4,53 (d, 1H, H₂); 5,92-5,94 (d, 1H, H₁);

¹³C-RMN (δ, ppm): 25,2 (C₁₂); 25,8 (C₁₁); 26,2 (C₉); 26,8 (C₈); 73,2 (C₅); 74,9 (C₃); 81,2 (C₄); 85,1 (C₂); 105,3 (C₁); 109,6 (C₁₀); 111,8 (C₇);

**2,3:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-manofuranoză:**

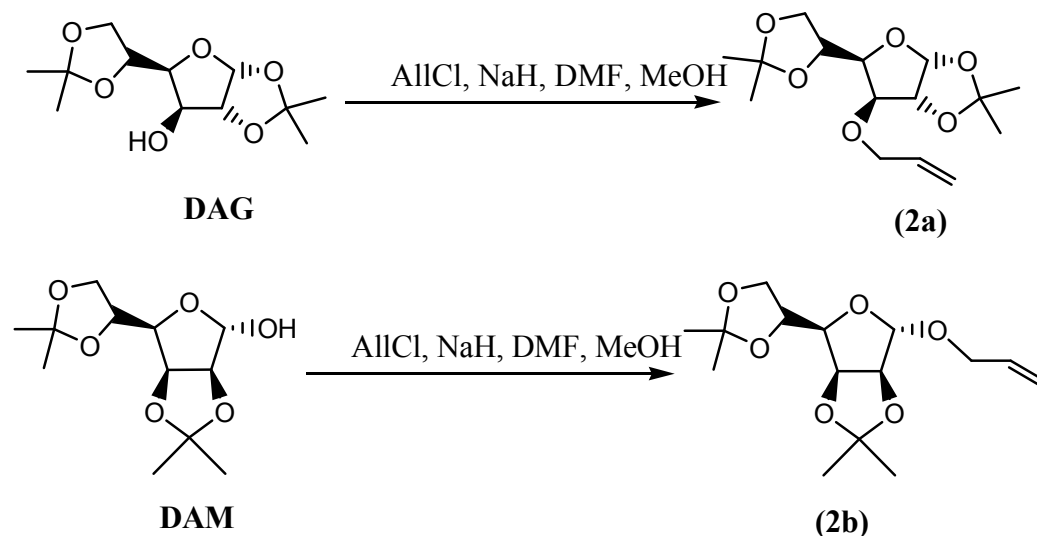
Aspect: cristale albe, p.t. 123-125°C (125-126°C lit.);

FTIR (cm⁻¹): 3435; 2986; 2949; 2901; 2872; 1458; 1374; 1279; 1166; 1147; 1087; 1069; 975; 954; 838; 776; 687; 651.

¹H-RMN (δ, ppm): 1,32; 1,36; 1,38; 1,46 (s, 3H, CH₃); 2,06 (s, 1H, O-H), 4,06-4,08 (d, 1H, H₅), 3,81-4,20 (m, 2H, H₆), 4,36-4,45 (m, 1H, H₄), 4,59-4,62 (d, 1H, H₂), 4,78-4,83 (m, 1H, H₃), 5,36-5,38 (d, 1H, H₁).

¹³C-RMN (δ, ppm): 24,45 (C₁₂); 25,2 (C₈); 25,9 (C₁₁); 26,8 (C₉); 65,5 (C₆); 73,4(C₅); 79,7 (C₄); 80,1 (C₃); 85,5 (C₂); 101,2 (C₁); 109,2 (C₁₀); 113 (C₇).

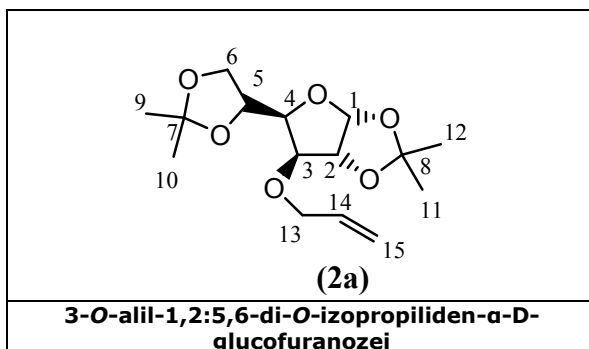
2. Obținerea (AIDAG) și (AIDAM) *3-O-alil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei* și *1-O-alil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei*



Într-un balon cu trei gâturi de 50 mL, prevăzut cu un septum prin care se introduce argon, se adaugă 1 g DAG /DAM (0,0038 mol) și 10 mL DMF, cu ajutorul unei seringi cu ac prin intermediul septumului. Se pornește agitarea, iar balonul e răcit sub 10°C. Se introduc apoi 0,62 mL de AlCl₃ (0,0075 mol, 1,2942 g) tot prin septum. Apoi se adaugă în porțiuni mici 0,31 g NaH (0,0129 mol).

Reacția e lăsată peste noapte la agitare la temperatura camerei. În ziua următoare se aduce din nou temperatura mediului de reacție sub 10°C și se adaugă în porțiuni mici 20 mL MeOH, după care se lasă reacția încă o oră și 30 de minute, până la finalizare (sau perfectare), la temperatura camerei. Solventul se extrage la presiune mică, după care soluția se tratează cu 20 mL apă distilată; se extrage produsul benzilat cu CHCl₃ (4 x 10 mL) până ce CSS din apă nu mai indică nici un spot de compus dorit. Faza organică se usucă cu Na₂SO₄, iar solventul se înlătură pentru a obține 3-O-alil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranosa/1-O-alil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranosa.

Pentru a îndepărta tot solventul, la sfârșit se adaugă câte 10 mL toluen de câteva ori cu vid maxim. Se obține un produs siropos de culoare galben-maroniu (η = 90%) care se purifică pe coloană gravitațională cu silicagel, folosind ca eluent hexan : AcOEt = 6:1 [100,101].



3-O-allyl-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glucofuranoză: (randament, 90%)

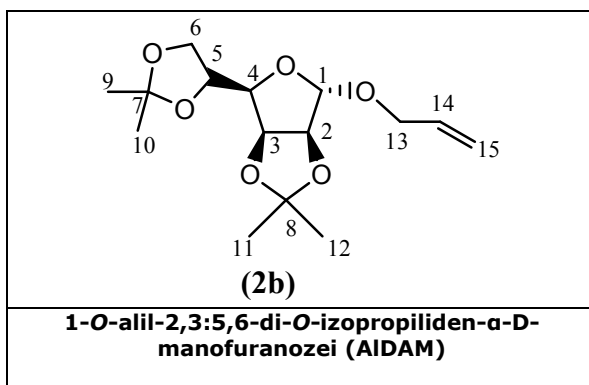
Aspect: sirop alb-gălbui;

FTIR (cm^{-1}): 3082; 2990; 2935; 2894; 1737; 1649; 1649; 1457; 1428; 1373; 1255; 1214; 1166; 1078; 1023.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 1,32 (s; 3H; CH_3); 1,36 (s; 3H; CH_3); 1,43 (s; 3H; CH_3); 1,50 (s; 3H; CH_3); 3,94-3,95 (m; 1H; H3); 3,98-4,09 (m; 2H; H6); 4,11-4,12 (m; 1H; H4); 4,13-4,17 (2H; H13); 4,29-4,34 (1H; H5); 4,54-4,55 (d; 1H; H2); 5,18-5,33 (2H; H15); 5,88 (d; 1H; H1); 5,89 (1H; H14);

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm): 25,4 (CH_3); 26,2 (CH_3); 26,8 (CH_3); 26,8 (CH_3); 67,3 (CH_2 ; C6); 71,82 (CH_2 ; C13); 72,39 (CH; C5); 78,9 (CH; C4); 81,3 (CH; C3); 82,8 (CH; C2); 105,2 (CH; C1); 108,9 (C7); 111,8 (C8); 116,9 (CH_2 ; C15); 134,6 (CH; C14);

ESI-MS: calc. pentru $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Na}]^+$ $m/z = 323,15$; găsit: $m/z = 323,108$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (50%);



1-O-allyl-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-manofuranoză: (randament, 90%)

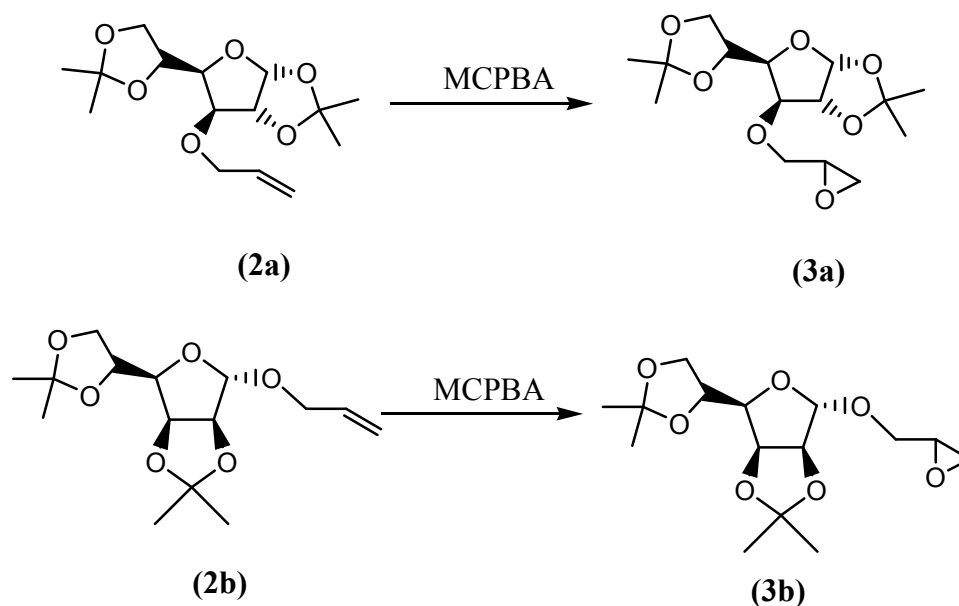
Aspect: sirop alb-gălbui;

FTIR (cm^{-1}): 3082; 1648, 2991; 293; 2890; 1457; 1374; 1259; 850; 758; 686.

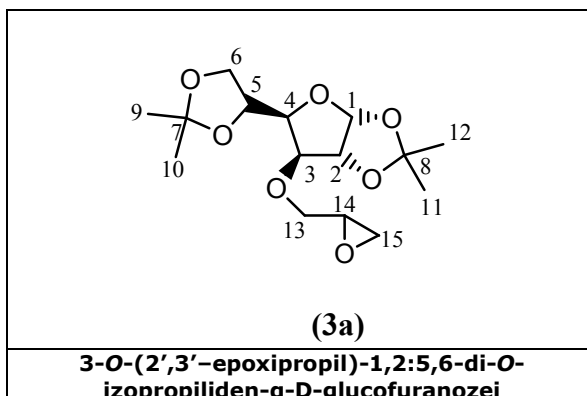
$^1\text{H-RMN}$ (δ , ppm): 1,33 (s; 3H; CH_3); 1,38 (s; 3H; CH_3); 1,46 (s; 3H; CH_3); 1,47 (s; 3H; CH_3); 3,93-3,98 (m; 2H; H6); 4,10-4,19 (m; 1H; H4); 4,10-4,15 (2H; H13); 4,38-4,40 (m; 1H; H3); 4,41-4,43 (1H; H5); 4,61-4,63 (d; 1H; H2); 4,79 (d; 1H; H1); 5,18-5,30 (2H; H15); 5,88 (1H; H14);

^{13}C -RMN (δ , ppm): 24,5 (CH₃); 25,2 (CH₃); 25,9 (CH₃); 26,9 (CH₃); 66,9 (CH₂; C6); 68,0 (CH₂; C13); 73,2 (CH; C5); 77,1 (CH; C4); 79,7 (CH; C3); 85,1 (CH; C2); 105,6 (CH; C1); 109,2 (C8); 112,6 (C7); 117,6 (CH₂; C15); 133,8 (CH; C14); ESI-MS: calc. pentru [C₁₅H₂₄O₆Na]⁺ m/z = 323,16; găsit: m/z = 323,07 [M+Na]⁺ (100%);

3. Obținerea 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (EpDAG) și 1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (EpDAM)



1 g 3-O-allyl-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranoză (AIDAG) / 1-O-allyl-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoză (AIDAM), obținută din sinteza anterioară, se dizolvă în 5 mL cloroform (0,0333 mol). Se pornește agitarea, iar balonul e răcit la 0°C. Se introduce apoi acidul 3-cloroperbenzoic (2,29 g, 13,27 mmol, 4 echiv.). Reacția e lăsată peste noapte la agitare la temperatura camerei. A doua zi amestecul de reacție se diluează cu CHCl₃ și se tratează cu o soluție saturată de bisulfid de sodiu. Se separă fazele iar faza organică se tratează cu o soluție saturată de NaHCO₃. Se separă fazele iar faza organică se spală cu apă, se usucă apoi pe Na₂SO₄ anhidru, se filtrează și se elimină solventul sub vid. Produsul este purificat prin recristalizare din ciclohexan.



3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glucofuranoea

(randament, 85%):

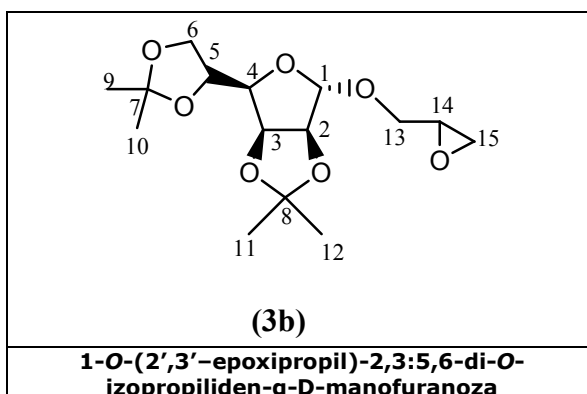
Aspect: cristale albe;

FTIR (cm⁻¹): 3055; 2987; 2934; 2892; 1734; 1457; 1374; 1255; 1214; 1166; 1079; 1020; 849; 759; 637; 537.

¹H-RMN (δ, ppm): 1,32 (s, 3H, H-12, H-12'); 1,35 (s, 3H, H-10, H-10'); 1,43 (s, 3H, H-9, H-9'); 1,50 (s, 3H, H-11, H-11'); 2,62 (dd, J=4,8, 2,8, H-15b'); 2,65 (dd, J=5,0, 2,6, H-15b); 2,80 (t, J=4,6, H-15a); 2,82 (t, J=4,6, H-15a'); 3,15 (H-14, H-14'); 3,48 (dd, J=11,6, 6,4, 0,37H, H-13b'); 3,64 (dd, J=11,8, 5,0, 0,61H, H-13b); 3,89 (H-13a), 3,95 (H-13a'); 4,00 (H-6b, H-6b', H-3, H-3'); 4,11 (H-4, H-4', H-6a, H-6a'); 4,31 (H-5, H-5'); 4,55 (d, J=3,6, H-2); 4,60 (d, J=3,6, H-2'); 5,88 (d, J=3,6, H-1); 5,89 (d, J=3,6, H-1').

¹³C-RMN (δ, ppm): 25,4 (C-10, C-10'); 26,2 (C-12, C-12'); 26,8 și 26,9 (C-9, C-9', C-11, C-11'); 44,1 (C-15); 44,4 (C-15'); 50,5 (C-14); 50, (C-14'); 67,4 (C-6, C-6'); 70,6 (C-13); 72,1 (C-13'); 72,4 (C-5); 72,4 (C-5'); 81,1 (C-4, C-4'); 82,5 (C-2'); 82,6 (C-2), 82,9 (C-3); 82,9 (C-3'); 105,2 și 105,2 (C-1, C-1'); 109,1 (C-7, C-7'); 111,8 (C-8, C-8').

ESI-MS: calc. pentru [C₁₅H₂₄O₇Na]⁺ m/z = 339,15, găsit: m/z = 339,10 [M+Na]⁺ (95%); calc. pentru m/z = [C₁₅H₂₄O₇K]⁺ 355,10, găsit 355,07 [M+K]⁺ (5%).



1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-manofuranoea

(randament, 85%):

Aspect: cristale albe;

FTIR (cm^{-1}): 3054; 915; 2979; 2937; 2895; 1454; 1374; 1264; 851; 752; 718.

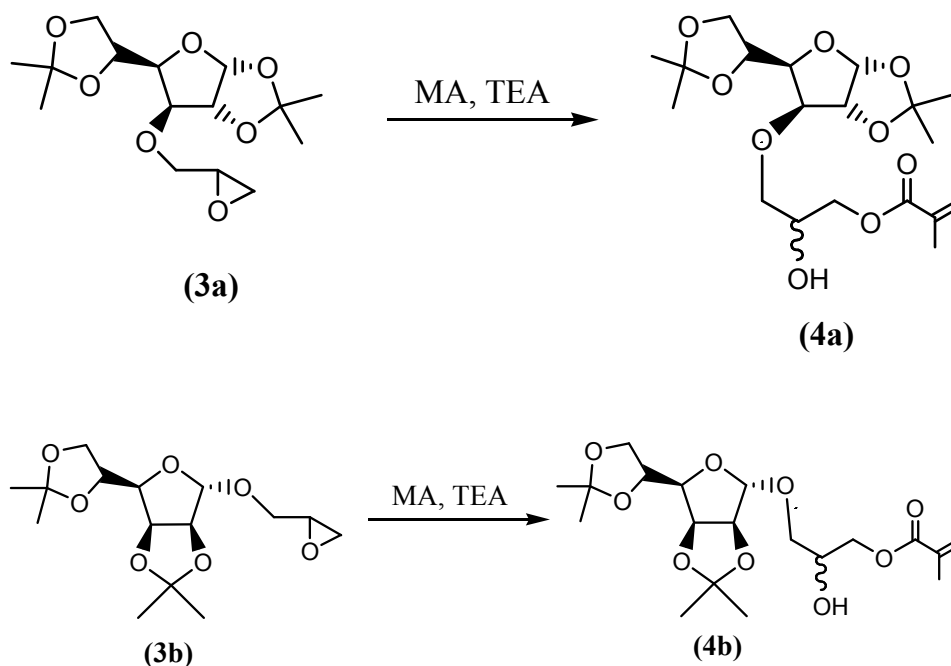
$^1\text{H-RMN}$ (δ , ppm): 1,33-146 (s, 3H, H-9- H-12); 2,58-2,65 (dd, H-15b, H-15b'); 2,81-2,83 (dd, H-15a H-15a'); 3,14-3,16 (H-14, H-14'); 3,35-3,39 (dd, H-13b, H-13b'); 3,57-3,71 (dd, H-13a, H-13a'); 3,85-3,97 (H-4, H-4'); 4,98-4,13 (H-6a, H-6a', H-6b, H-6b'); 4,39-4,44 (H-5, H-5'); 4,62-4,65 (d, H-2, H-2'); 5,03 (d, H-1); 5,05 (d, H-1').

$^{13}\text{C-RMN}$ (δ , ppm): 24,5 (C-10); 25,2 (C-12); 25,9 (C-9); 26,8 (C-11); 44,5 (C-15); 44,6 (C-15'); 50,2 (C-14); 50,6 (C-14'); 66,8-68,3 (C-6, C-6'); 73,1 (C-13); 73,1 (C-13'); 79,5 (C-5); 84,9 (C-2), 80,5 (C-3); 80,5(C-4); 106,6 (C-1); 109,2 (C-7, C-7'); 112,7 (C-8, C-8').

ESI-MS: calc. pentru $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{Na}]^+$ $m/z = 339,15$, găsit: $m/z = 339,07$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (95%);

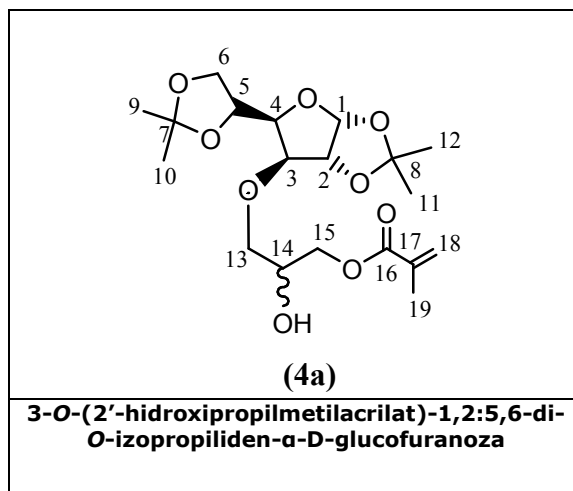
calc. pentru $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{H}]^+$ $m/z = 317,15$, găsit 317,09 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (5%).

4. Obținerea 3-O-(2'-hidroxipropilmetilacrilat)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei și 1-O-(2'-hidroxipropilmetilacrilat)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei



O soluție de 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranoză / 1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoză (2 g, 6,32 mmol) în 10 mL DMF anhidru este agitată puternic în timp ce este încălzită la 60-

65°C. Se adaugă apoi acidul metacrilic (4,29 ml, 4,36 g, 50,6 mmol) și catalizatorul, trietilamină (0,7 mL, 0,51 g, 5,06 mmol), picătură cu picătură. Reacția este monitorizată folosind cromatografia în strat subțire (hexan : EtOAc = 1:1). După 24 de ore, cromatograma în strat subțire arată formarea produsului dorit, concomitent cu dispariția materiei prime. Reacția este oprită prin adăugarea a 100 mL apă distilată. Esterul este extras în clorură de metilen, apoi stratul organic este spălat cu soluție apoasă de clorură de litiu de concentrație 5% și de 4 ori cu apă, până ce soluția este limpede. Se usucă pe sulfat de sodiu și se concentrează la evaporator rotativ.



3-O-(2'-hidroxipropilmetilacrilat)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glucofuranosa (randament 65%):

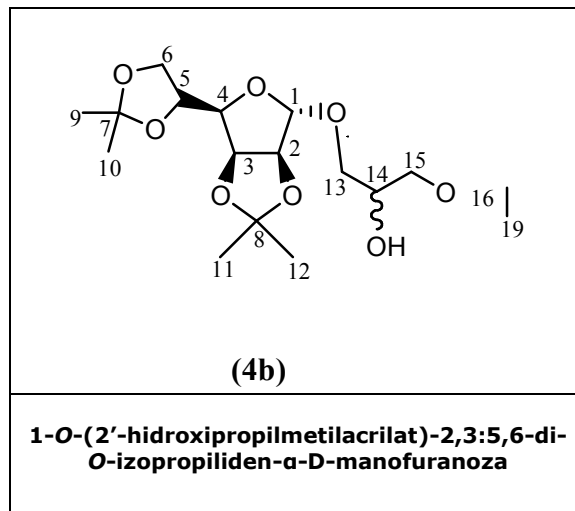
Aspect: sirop galben maroniu;

FTIR (cm⁻¹): 3482; 2987; 2934; 2896; 1719; 1637; 1459; 1375; 1216; 1167; 1076; 1020; 946; 848; 637; 540.

¹H-RMN (δ, ppm): 1,32 (s, 3H, H-12); 1,37 (s, 3H, H-10); 1,44 (s, 3H, H-9); 1,50 (s, 3H, H-11); 1,95 (s, 3H, H-19); 2,90 și 2,97 (OH, OH'); 3,46 (H-13b); 3,62 (H-13b'); 3,81 (H-13a'); 3,90 (H-13a); 4,02 (H-6b); 4,03 (H-14); 4,06 (H-3); 4,11 (H-4); 4,16 (H-6a); 4,21 (H-15); 4,330 (H-5); 4,38 (H-15'); 4,57 (H-2); 5,60 (t, 0,78 H, H-18b); 5,66 (t, 0,24 H, H-18b'); 5,90 (H-1); 6,14 (s, 0,77 H, H-18a); 6,22 (s, 0,22 H, H-18a').

¹³C-RMN (δ, ppm): 18,0 (C-19'); 18,3 (C-19); 25,1 (C-10'); 25,1 (C-10); 26,2 (C-12, C-12'); 26,8; 26,8 și 26,9 (C-9, C-9', C-11, C-11'); 65,0 (C-15), 65,1 (C-15'); 67,9 și 67,9 (C-6, C-6'); 69,5 (C-14, C-14'); 71,0 (C-13'); 72,9 (C-13); 72,9 (C-5, C-5'); 81,3 (C-4, C-4'); 82,6 (C-2, C-2'); 83,1 (C-3'); 84,5 (C-3); 105,6 (C-1); 105,7 (C-1'); 109,5 (C-7'); 109,5 (C-7); 112,1 și 112,1 (C-8, C-8'); 126,1 (C-18); 127,3 (C-18'); 135,9 (C-17); 136,0 (C-17'); 167,3 (C-16); 171,2 (C16').

ESI-MS: calc. pentru [C₁₉H₃₀O₉Na]⁺ m/z = 425,19, găsit: m/z = 425,09 [M+Na]⁺ (100%)



1-O-(2'-hidroxipropilmetilacrilat)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranoza (randament 65%):

Aspect: sirop galben maroniu;

FTIR (cm^{-1}): 3471; 2986; 2936; 2360; 1721; 1637; 1373; 1258; 1210; 1163; 1083; 848; 635; 540.

$^1\text{H-RMN}$ (δ , ppm): 1,26 (s, 3H, H-12); 1,32 (s, 3H, H-9); 1,37 (s, 3H, H-10); 1,45 (s, 3H, H-11); 1,95 (s, 3H, H-19); 2,57 și 2,60 (OH, OH'); 3,52-4,00 (H-13b, H-13b', H-13a', H-13a); 4,02 (H-14); 4,05-4,09 (H-15, H-15'); 4,12 (H-3); 4,16 (H-4); 4,19-4,22 (H-6b, H-6a); 4,62 (H-5); 4,76 (H-2); 5,01 (H-1); 5,60 (t, H-18b); 5,61 (t, H-18b'); 5,90 (H-1); 6,14 (s, H-18a, H-18a').

$^{13}\text{C-RMN}$ (δ , ppm): 18,3 (C-19, C-19'); 24,5 (C-10, C-10'); 25,2 (C-12, C-12'); 25,9 (C-9), 26,8 (C-9'); 26,9 (C-11), 26,9 (C-11'); 65,7 și 65,8 (C-6, C-6'); 66,7 (C-15), 66,9 (C-15'); 69,0 (C-14), 69,1 (C-14'); 73,1 (C-13'); 73,6 (C-13); 73,7 (C-5), 74,4 (C-5'); 79,5 (C-4, C-4'); 80,6 (C-3'), 80,6 (C-3); 85,0 (C-2, C-2'); 107,1 (C-1), 107,2 (C-1'); 109,2 (C-7), 107,3 (C-7'); 112,7 și 112,8 (C-8, C-8'); 126,2 (C-18); 126,3 (C-18'); 135,9 (C-17, C-17'); 167,4 (C-16); 167,4 (C16').

ESI-MS: calc. pentru $[\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{Na}]^+$ $m/z = 425,19$, găsit: $m/z = 425,09$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100%).

3.3.2. Obținerea glicopolimerilor prin polimerizarea radicalică în masă

Mod de lucru:

Cei doi glicomonomeri au fost copolimerizați cu stiren și MMA, în diferite rapoarte masice: 1:1, 1:2, 1:3 și 1:4, glicomonomer/stiren sau MMA, folosind peroxid de benzoil ca inițiator (1% din masa de reacție). Glicomonomerul a fost dizolvat într-o cantitate de stiren, respectiv MMA, în raportul masic stabilit, iar după ce amestecul este perfect omogen s-a introdus inițiatorul. Apoi, amestecul s-a transvazat în tuburi de sticlă preîncălzite la temperatura de 40°C. Temperatura a fost ridicată cu 10°C pe oră până la 110°C. Procesul de polimerizare s-a desăvârșit prin obținerea de polimeri termorezistenți [102, 103].

3.3.3. Obținerea mediului de cultură pentru microorganisme în vederea efectuării testelor de biodegradabilitate

Pentru studiul biodegradabilității s-au ales două microorganisme: o bacterie, *Zymomonas mobilis* (ATCC 29191) și un fung, *Trichoderma reesei* (ATCC 56765); de asemenea s-au efectuat teste de biodegradabilitate în prezența bacteriilor heterotrofe, prelevate direct din probe de apă (din râul Bega) și sol (din zona orașului Timișoara). S-a lucrat pe mediu lichid, *in vitro*.

Mediul de cultură pentru *Z.mobilis* și *T.ressei* este unul **cu cartof**, destinat pentru cultivarea mucegaiurilor. Mediul de cultură are următoarea compoziție:

- a) cartofi curățați, 250 g/L;
- b) glucoză, 20 g/L;
- c) apă distilată, 1000 mL.

Mod de lucru:

Cartofii se curăță și se fierb în 1,2 L apă de robinet, timp de 1 h, apoi se filtrează. Glucoza se dizolvă în 200 mL apă distilată, se măsoară 500 mL extract de cartof, se adaugă soluția de glucoză și se completează cu apă distilată până la 1000 mL. Se sterilizează prin autoclavare la 1 atm, timp de 20 de minute.

Mediul de cultură se însămânțează apoi cu 2 mL cultură pură de *Z.mobilis*, *T.ressei* sau *amestec* din cele două, după care se incubează timp de 21 zile la 37°C.

Mediul de **bulion glucozat** pentru cultivarea bacteriilor heterotrofe anaerobe are următoarea compoziție:

- d) extract de carne, 3 g/L;
- e) peptonă, 10 g/L;
- f) NaCl, 5 g/L;
- g) glucoză, 100 g/L;
- h) apă distilată, 1000 mL.

Se sterilizează prin autoclavare timp de 20 minute la 1 atm, temperatura de 121°C [8,9].

Mod de lucru:

Mediul de cultură se însămânțează apoi cu 2 mL apă din râul Bega și 5 g sol din Timișoara, după care se incubează timp de 21 zile, la 37°C.

Probele de glicopolimeri se cântăresc, apoi se sterilizează, fie odată cu mediul, fie separat. După 21 zile de incubație, se extrage proba din cultură, se sterilizează prin adăugare de etanol 96% și se menține la temperatura camerei timp de 24 h. Se îndepărtează alcoolul, apoi se usucă până la masă constantă în etuvă.

3.3.4. Determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor

Mod de lucru:

Pentru determinarea gradului de gonflare al glicopolimerilor s-au utilizat trei solvenți diferiți: apă distilată, etanol 96% și acetonă. S-au cântărit probele, apoi acestea au fost introduse într-o eprubetă în care s-au introdus 15 mL din fiecare solvent considerat. Eprubetele au fost închise ermetic cu parafilm și s-au menținut timp de 48 h la temperatura camerei. Probele au fost apoi cântărite după ce s-au uscat cu hârtie de filtru [103].

Gradul de gonflare s-a calculat cu formula:

$$G = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100$$

unde: G – gradul de gonflare;
 m_f – masa probei după ce a fost menținută 48 h în solvent;
 m_i – masa inițială a probei.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. Sălăgean I., Bandur G., Martin P., Lequart V., Rusnac L. M., *Synthesis and Characterization of some Carbohydrate Based Monomers*, Rev. Chim. (Bucharest), **2009**, 60(9), 905-908
2. Pană A. M., Rusnac L. M., Bandur G., Deleanu C., Bălan M., Silion M., *Synthesis and characterization of new glycopolymers based on monosaccharides and maleic anhydride. II. Mannose derivatives*, Mat. Plast. (Bucharest), **2010**, 47(3), 299-305
3. Pană A. M., Rusnac L. M., Bandur G., Șișu E., Badea V., Silion M., *Synthesis and characterization of new glycopolymers based on monosaccharides and maleic anhydride. I. Glucose derivatives*, Mat. Plast. (Bucharest), **2010**, 47(1), 28-34
4. Ștefan L. M., Pană A. M., Pascariu C., Șișu E., Silion M., Rusnac L. M., *Synthesis and characterization of carbohydrate based monomers and dendrimers precursors*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Timisoara, May, 27-29, **2010**
5. Shiney A., Rajan P. K., & Sreekumar K., *Polystyrene- Bound Dioxirane: A New Class of Recyclable Oxidising Reagent*, Polym Int., **1996**, 41, 377-381
6. Yao X., Chen H., Lu W., Pan G., Hu X., Zheng Z., *Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly-salen-Mn(III) complexes*, Tetrahedron Lett., **2000**, 41, 10267-10271
7. Palucki M., McCornick G. J., Jacobsen E. N., *Low temperature epoxidation on unfunctionalized olefins catalyzed by (salen)Mn(III) complexes*, Tetrahedron Lett., **1995**, 36(31), 5457-5460
8. Kim G. J., Shin J. H., *The catalytic activity of new chiral salen complexes immobilized on MCM-41 by multi-step grafting in the asymmetric epoxidation*, Tetrahedron Lett., **1999**, 40, 6827-6830
9. Bigi F., Moroni L., Maggi R., Sartori G., *Heterogeneous enantioselective epoxidation of olefins catalysed by unsymmetrical (salen)Mn(III) complexes supported on amorphous or MCM-41 silica through a new triazine-based linker*, Chem. Commun., **2002**, 7, 716-717
10. Srinivasan R., Chandrasekharam M., Vani P.V. S.N., Seema Chida A., Singhy A. K., *Epoxidation of olefins at low temperature using m-chloroperbenzoic acid*, Synthetic Commun., **2002**, 32(12), 1853-1858
11. Payra P., Hung S-C., Kwok W. H., Johnston D., Gallucci J., Chan M. K., *Structural, magnetic and catalytic properties of a self-recognized μ -oxo-bridged diiron(III) bis(benzimidazole) complex*, Inorg. Chem., **2001**, 40, 4036-4039
12. Kim G-J., Park D-W., Tak Y-S., *Synthesis and catalytic activity of new macrocyclic chiral salen complexes*, Catal Lett., **2000**, 65, 127-133
13. Kim G-J., Ji-Hoon Shin J-H., *Application of new unsymmetrical chiral Mn(III), Co(II,III) and Ti(IV) salen complexes in enantioselective catalytic reactions*, Catal Lett., **1999**, 63, 83-90
14. Palucki M., Pospisil P. J., Zhang W., Jacobsen N. E., *Highly Enantioselective, Low-Temperature Epoxidation of Styrene*, J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116, 9333-9334
15. Evtushenko Yu. M., Ivanov V. M., Zaitsev B. E., *Determination of Epoxy Groups in the Presence of Carboxylic Acids of the Acryl Series and Aromatic Amines*, J Anal Chem, **2002**, 57(7), 624-628
16. Pană A. M., Bandur G., Rusnac L. M., Hălmăgean R., *Thermal Properties of new D-Mannose Oligomer Copolymerized with 2-Hydroxypropyl Methacrylate*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), **2010**, 55(69), 1, 26-31
17. Ștefan L. M., Pană A. M., Pascariu M. C., Șișu E., Bandur G., Rusnac L.M., *Synthesis and characterization of a new methacrylic glycomonomer*, Turk J Chem., **2011**, 35, 757-767
18. Hanessian S., *Preparative Carbohydrate Chemistry*, New York, **1997**, 18-19

19. Osborn, H. M. I., *An introduction to carbohydrate synthesis*, Academic Press, **2002**, 50-57
20. Srinivasan R., Chandrasekharam M., Vani P. V. S. N., Seema Chida A., Singhy A. K., *Epoxidation of olefins at low temperature using m-chloroperbenzoic acid*, Synthetic Commun., **2002**, 32, 1853-1858
21. Ștefan L. M., Pană A.-M., Silion M., Bălan M., Bandur G., Rusnac L. M., *Efficient Preparation and Characterization of Carbohydrate Based Monomers. D-mannose Derivatives*, World Academy of Science Engineering and Technology, **2011**, 76, 298-302
22. Bertini V., Pocci M., Alfei S., Idini B., Lucchesini F., *Synthesis of crosslinked nanostructured saccharidic vinyl copolymers and their functionalization*, Tetrahedron, **2007**, 63(47), 11672-11680
23. Șișu I., Udrescu V., Flangea C., Dinca, N., Tudor S., Rusnac L., Zamfir A. D., Șișu, E., *Synthesis and structural characterization of amino-functionalized polysaccharides*, Cent. Eur. J. Chem., **2009**, 7, 66-73
24. Șișu E., Bosker W. T. E., Norde W., Slaghek T. M., Timmermans J. W., Katalinic J. P., Cohn-Stuart M. A., Zamfir A. D., *Electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometric analysis of hexamethylenediamine-modified maltodextrin and dextran*, Rapid Commun. Mass Sp., **2006**, 20, 209-218
25. Perdivara I., Șișu E., Sisu I., Dinca N., Tomer K. B., Przybylski M., Zamfir A. D., *Coupling of fully automated chip-based electrospray ionization to high capacity ion trap mass spectrometer for ganglioside analysis*, Rapid Commun. Mass Sp., **2008**, 22, 773-782
26. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, ediția a 7-a, John Wiley Sons, Inc., **2005**
27. Zubitur M., Gomez M. A., Cortazar M., *Structural characterization and thermal decomposition of layered double hydroxide/poly(p-dioxanone) nanocomposites*, Polym Degrad Stabil., **2009**, 94, 804-809
28. Yamashita Y., Kurosuni A., Sasaki C., Nakamura Y., *Ethanol production from paper sludge by immobilized Zymomonas mobilis*, Biochem Eng J., 2008, 42, 314-319
29. Fu N., Peiris P., Markham J., Bavor J., *A novel co-culture process with Zymomonas mobilis and Pichia stipitis for efficient ethanol production on glucose/xylose mixtures*, Enzyme Microb Tech., **2009**, 45, 210-217
30. Zikman P., Shakirova L., Auzina L., Andersone I., *Hydrophobicity of bacteria Zymomonas mobilis under varied environmental conditions*, Process Biochem., **2007**, 42, 745-750
31. Dienes D., Borjesson J., Hagglund P., Tjerneld F., Liden G., Reczy K., Stalbrand H., *Identification of a trypsin-like serine protease from Trichoderma reesei QM9414*, Enzyme Microb Tech., **2007**, 40, 1087-1094
32. Kovacs K., Szakacs G., Zacchi G., *Comparative enzymatic hydrolysis of pretreated spruce by supernatants, whole fermentation broths and washed mycelia of Trichoderma reesei and Trichoderma atroviride*, Bioresource Technol., **2009**, 100, 1350-1357
33. Furukawa T., Shida Y., Kitagami N., Mori K., Kato M., Kobayashi T., Okada H., Ogasawara W., Morikawa Y., *Identification of specific binding sites for XYR1, a transcriptional activator of cellulolytic and xylanolytic genes in Trichoderma reesei*, Fungal Genet Biol., **2009**, 46, 564-574
34. Pană A. M., Teză de doctorat, Editura Politehnica, **2010**, 78-79
35. Pană A. M., Ștefan L. M., Bandur G., Sfirloagă P., Gherman V., Silion M., Popa M., Rusnac L. M., *Novel D-mannose based glycopolymers. Synthesis and characterization*, Polym Test., **2012**, in press
36. Pană A. M., Gherman V., Sfirloagă P., Bandur G., Ștefan L. M., Popa M., Rusnac L. M., *Thermal stability and biodegradation of novel D-Mannose based glycopolymers*, Polym Test., **2012**, 31, 384-392
37. Ștefan L. M., Pană A. M., Bandur G., Martin P., Popa M., Rusnac L. M., *Thermal analysis of new glycopolymers derived from monosaccharides*, J Therm Anal Calorim., **2012**, accepted manuscript, doi: 10.1007/s10973-012-2543

38. Sălăgean I. R., Pascariu M. C., Bandur G., Rusnac L. M., *Thermal properties of copolymers based on sugar*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), **2009**, 54(68), 100-103
39. Pană A. M., Pascariu M. C., Bandur G., Rusnac L. M., *Thermal properties of new glucose based copolymers*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), **2009**, 54(68), 93-99
40. Sălăgean I. R., Rusnac L. M., Bandur G., *Copolymerization of 3-O-acryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose and butyl acrylate at different molar ratios*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), **2008**, 53(67), 69-72
41. Stefan L. M., Pană A. M., Bandur G., Popa M., Rusnac L.M., *Novel Glycopolymers Containing Carbohydrate Moiety: Copolymerization and Thermal Properties*, World Academy of Science, Engineering and Technology, April 25-26, **2012**, Paris, France
42. Kannan P., Biernacki J. J., Visco Jr. D. P., Lambert W., *Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments*, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **2009**, 84, 139-144
43. Pisharath S., Ang H. G., *Thermal decomposition kinetics of a mixture of energetic polymer and nitramine oxidizer*, Thermochim. Acta., **2007**, 459, 26-33
44. de la Fuente J. L Bermejo M. R., Salván C. M., Esteban S. O., *Thermal characterization of HCN polymers by TG-MS, TG, DTA and DSC methods*, Polymer Degrad Stabil., **2011**, 96(5), 943-948
45. Pană A. M., Bandur G., Rusnac L. M., Silion M., *Thermal analysis of glycopolymers obtained by copolymerization of a new D-glucose oligomer with 2-hydroxy-propyl acrylate*, Journal of Material Science and Engineering A, 1, **2011**, 342-351
46. Pană A. M., Rusnac L. M., Bandur G., Silion M., Deleanu C., and Bălan M., *Novel D-glucose and D-mannose based oligomers. Synthesis and characterization*, e-Polymers, **2011**, 4, 1-13
47. Mărieș R. E., Manovicu I., Bandur G., Rusu G., Pode V., *Study by thermal methods of Physico - Mechanical Properties of Polycarbonate used for High Performance Sport Products*, Mater Plast., **2008**, 45, 3-7
48. Bergamasco D., Bulian F., Melchior A., Menotti D., Tirelli P., Tolazzi M., *DMA analysis to predict the performance of waterborne coatings*, J Therm Anal Calorim., **2011**, 103, 65-68.
49. Tomic S., Micic M., Dobic S. N., Filipovic J. M., Slijovrujic E. H., *Smart poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) hydrogels for biomedical application*, Radiat Phys Chem., **2010**, 79, 643-649
50. Mohomed K., Gerasimov T. G., Moussy F., Harmon J. P., *A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)*, Polymer, **2005**, 6, 3847-3855
51. Bello A., Giannetto M., Mori G., *Electrochemically induced derivatization of poly(2,2'-bithiophene) and characterization of functionalized polymers by FT-IR microscopy, SEM microanalysis and EQCM*, J Electroanal Chem., **2005**, 575(2), 257-266
52. Grafov A. S., Repo T., Kemell M., Nieger M., Leskelä M., *New Sn(IV) and Ti(IV) bis(trimethylsilyl)amides in D,L-lactide polymerization, SEM characterization of polymers*, Eur Polym J., **2008**, 44, 3797-3805
53. Karavas E., Georgarakis M., Docoslis A., Bikiaris D., *Combining SEM, TEM, and micro-Raman techniques to differentiate between the amorphous molecular level dispersions and nanodispersions of a poorly water-soluble drug within a polymer matrix*, International Journal of Pharmaceutics, **2007**, 340, 76-83.
54. Perfetti G., Jansen K. M. B., Wildeboer W. J., Van Hee P., Meesters G. M. H., *Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperatures of drying and storage*, International Journal of Pharmaceutics, **2010**, 384, 109-119
55. Yan L. T., Sheng J., *Analysis of phase morphology and dynamics of immiscible PP/PA1010 blends and its partial-miscible blends during melt mixing from SEM patterns*, Polymer, **2006**, 47, 2894-2903
56. Krishnamachari P., Hashaikh R., Tiner M., *Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis*, Micron, **2011**, 42, 751-761

57. Scheiba F., Benker N., Kunz U., Roth C., Fuess H., *Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells*, J Power Sources, **2008**, 177, 273–280
58. Iovino R., Zullo R., Rao M. A., Cassar L., Gianfreda L., *Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions*, Poly Degrad Stabil, **2008**, 93, 147-157
59. Sahin E., Sahmetlioglu E., Akhmedov I. M., Tanyeli C., Toppare L., *Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic devices*, Org Electron., **2006**, 7, 351-362
60. Grafov A. S., Repo T., Kemell M., Nieger M., Leskelä M., *New Sn(IV) and Ti(IV) bis(trimethylsilyl)amides in D,L-lactide polymerization, SEM characterization of polymers*, Eur Polym J., **2008**, 44, 3797–3805
61. Swaruparani H., Basavaraja S., Basavaraja C., Huh D. S., Venkataraman A., *A new approach to soluble polyaniline and its copolymers with toluidines*, J Appl Poly Sci., **2010**, 117, 1350-1360
62. Zhang W., Blackburn R. S., Dehghani-Sanij A., *Electrical conductivity of epoxy resin-carbon black-silica nanocomposites: Effect of silica concentration and analysis of polymer curing reaction by FTIR*, Scripta Mater., **2007**, 57, 949-952
63. Thanos C. G., Bintz B. E., Bell W. J., Qian H., Schenider P. A., MacArthur D. H., Emerich D. F., *Intraperitoneal stability of alginate-polyornithine microcapsules in rats: An FTIR and SEM analysis*, Biomaterials, **2006**, 27, 3570-3579
64. Pappas D. D., Bujada A. A., Orlicki J. A., Jensen R. E., *Chemical and morphological modification of polymers under a helium-oxygen dielectric barrier discharge*, Surf Coat Tech., **2008**, 203, 830-834
65. Potorac S., Teză de doctorat, Editura Politehniun, **2011**
66. Soykan C., Coskun R., Kirbag S., *Poly(crotonic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)-metal complexes with copper (II), cobalt (II) and nickel (II): Synthesis, characterization and antimicrobial activity*, Eur. Polym. J., **2007**, 43, 4028-4036
67. Wang Y. Q., Curry M., Tavenner E., Dobson N., Giedd R. E., *Ion beam modifications and analysis of metal/polymer bi-layer thin films*, Nucl Instrum Meth B., **2004**, 219-220, 798-803
68. Perkins R. G., Davidson I. R., Paterson D. M., Sun H., Watson J., Player M. A., *Low-temperature SEM imaging of polymer structure in engineered and natural sediments and the implications regarding stability*, Geoderma, **2006**, 134, 48-55
69. Torras C., Garcia-Valls R., *Quantification of membrane morphology by interpenetration of scanning electron microscopy images*, J Membrane Sci., **2004**, 233, 119-127
70. Liu F., Lizio R., Schneider U. J., Peterit H. U., Blakey P., Basit A. W., *SEM/EDX and confocal microscopy analysis of novel and conventional enteric-coated systems*, Int J Pharmaceut., **2009**, 369, 72-78
71. Zheng Y., Zhang W., Gupta M., Kankanala S., Marks C., Carpenter E., Carrol K., Wyne K. J., *Poly(bis-2,2,2-trifluoroethoxymethyl oxethane): Multiple crystal phases, crystallization-induced surface topological complexity and enhanced hydrophobicity*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **2010**, 48, 1022-1034
72. Park J. H., Kim K. Y., Park J.M., *Polymer hollow particles: Encapsulation of phosphoric acid partial esters and morphology manipulation*, Polymer, **2010**, 51, 3014-3022
73. Fay F., Linossier I., Langlois V., Haras D., Valle-Rehel K., *SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints*, Prog Org Coat., **2005**, 54, 216-223
74. Senna M. M. H., Abdel-Fattah A. A., Abdel-Monem Y. K., *Spectroscopic analysis and mechanical properties of electron beam irradiated polypropylene/epoxidized natural rubber (PP/ENR) polymer blends*, Nucl Instrum Meth B., **2008**, 266, 2599-2606
75. Goddard J. M., Hotchkiss J. H., *Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds*, Prog Polym Sci., **2007**, 32, 698-725
76. Rao M. M., Liu J. S., Li W. S., Liang Y., Zhou D.Y., *Preparation and performance analysis of PE-supported P(AN-co-MMA) gel polymer electrolyte for lithium ion battery application*, J Membrane Sci., **2008**, 322, 314-319

77. Potorac S., Popa M., Le Cerf D., Maier V., Lisa G., Verestiuc L., *Réseaux interpénétrés à base de collagène fonctionnalisé avec des anhydrides cycliques - Etude comparative*, Xeme Colloque Franco Roumain sur les Polymeres, Douai, France, 6-8 sept. **2011**
78. Zikmanis P., Shakirova L., Baltkalne M., Andersone I., Auzina L., *The effect of amphiphilic compounds on the secretion of levansucrase by Zymomonas mobilis*, Process Biochem., **2005**, 40, 3723-3731
79. Letti L. A. Junior., Karp S. G., Woiciechowski A. L., Soccol C. R., *Ethanol production from soybean molasses by Zymomonas mobilis*, Biomass Bioenerg., **2012**, 44, 80-86
80. Jeon Y. J., Svenson C. J., Rogers P. L., *Over-expression of xylulokinase in a xylose-metabolising recombinant strain of Zymomonas mobilis*, FEMS Microbiol Lett., **2005**, 244, 85-92
81. Liu C., Dong H., Zhong J., Ryu D.D.Y., Bao J., *Sorbitol production using recombinant Zymomonas mobilis strain*, Journal Biotechnol., **2010**, 148, 105-112
82. Widiastuti H., Lee D.-Y., Karimi I. A., *In Silico Analysis to Explore the Effect of Various Carbon Sources on Ethanol Production in Zymomonas mobilis*, Computer Aided Chemical Engineering, 2012, 30, **2012**, 1382-1386
83. Ahamed A., Vermette P., *Culture-based strategies to enhance cellulase enzyme production from Trichoderma reesei RUT-C30 in bioreactor culture conditions*, Biochem Eng J., **2008**, 40(3), 399-407
84. Sun W.-C., Cheng C.-H., Lee W.-C., *Protein expression and enzymatic activity of cellulases produced by Trichoderma reesei Rut C-30 on rice straw*, Process Biochem., **2008**, 43(10), 1083-1087
85. Jun H., Bing Y., Keying Z., Xuemei D., Daiwen C., *Expression of a Trichoderma reesei β -xylanase gene in Escherichia coli and activity of the enzyme on fiber-bound substrates*, Protein Expres Purif., **2009**, 67(1), 1-6
86. Zhang Q., Lo C.-M., Ju L.-K., *Factors affecting foaming behavior in cellulase fermentation by Trichoderma reesei Rut C-30*, Bioresource Technol., **2007**, 98(4), 753-760
87. Ahamed A., Vermette P., *Effect of culture medium composition on Trichoderma reesei's morphology and cellulase production*, Bioresource Technol., **2009**, 100(23), 5979-5987
88. Akcapinar G. B., Ugur O. G., Sezerman O., *From in silico to in vitro: Modelling and production of Trichoderma reesei endoglucanase 1 and its mutant in Pichia pastoris*, J Biotechnol., **2012**, 159(1-2), 61-68
89. Pană A. M., Gherman V., Rusnac L. M., Dumitrel A., Sfirloagă P., Popa M., *Nouveaux matériaux polymères biodégradables à base de mannose*. Le deuxième colloque francophone PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l'Environnement et l'Electronique (PLUMEE 2011) Limoges, France, 30 May - 2 Juin, **2011**
90. Pană A. M., Ștefan L. M., Silion M., Bandur G., Rusnac L. M., Popa M., *Synthèse et caractérisation des nouveaux copolymères biodégradables à base des sucres*, « Xème Colloque Franco - Roumain sur les Polymères », 6-8 Septembre **2011**, Douai, France
91. Pană A. M., Ștefan L. M., Bandur G., Rusnac L. M., Gherman V., Sfirloagă P., Popa M., *New D-Mannose Based Biodegradable Polymers*, A Greener Chemistry for Industry, 12-14 December **2011**, Lille, France
92. Pană A. M., Ștefan L. M., Bandur G., Sfirloagă P., Gherman V., Rusnac L.M., Popa M., *Biodegradability Study on New Polymers Derived from D-glucose*, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Corfu, Greece, 16-21 Apr. **2012**
93. Ștefan L. M., Pană A.-M., Bandur G., Popa M., Rusnac L. M., *New Glycopolymers Derived From Renewable Resources*, A Greener Chemistry for Industry, Lille, France, 12-14 December, **2011**
94. Potorac S., Popa M., Vereștiuc L., Le Cerf D., *New semi-IP/ scaffolds based on HEMA and collagen modified with itaconic anhydride*, Materials Letters, **2012**, 67(1), 95-98
95. Ștefan L. M., Pană A.-M., Silion M., Balan M., Bandur G., Rusnac L. M., *La synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de copolymères à base de glucose*, Xeme Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Douai-France, 6-8 Septembre, **2011**
96. Kissinger H. E., Anal. Chem., **1957**, 1702-1706

97. Antoniadis G., Paraskevopoulos K. M., Bikiaris D., Chrissafis K., *Kinetics study of cold-crystallization of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes*, *Termochim Acta.*, **2009**, 493, 68-75
98. Hanessian S., *Preparative Carbohydrate Chemistry*, CRC Press, **1997**, 18-19
99. Rajput V. K., Mukhopadhyay B., *Sulfuric acid immobilized on silica: an efficient reusable catalyst for the synthesis of O-isopropylidene sugar derivatives*, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 5939
100. Osborn H. M. I., *An introduction to carbohydrate synthesis*, Academic Press, **2002**, 50-57
101. Shing T. K. M., Leung G. Y. C., *Asymmetric Epoxidation Catalyzed by D-Glucose-derived Uloses*, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 7545-7552.
102. Sălăgean I. R., *Teză de doctorat*, Editura Politehnica, **2010**, 52-86
103. Pană A. M., *Teză de doctorat*, Editura Politehnica, **2010**, 159-160
104. Gherman V. D., *Microbiologie generală. Aplicații*, Editura Politehnica, Timișoara, **2008**

4. CAPITOLUL IV. CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat intitulată „POLIMERI BIODEGRADABILI PE BAZĂ DE MONOZAHARIDE” a avut ca scop principal obținerea de noi glicopolimeri care să prezinte o biodegradabilitate superioară față de materialele plastice convenționale. Lucrarea este structurată în patru capitole. **Primul capitol** al tezei sintetizează informațiile din literatură privind stadiul actual al cercetărilor din domeniul glicopolimerilor, cuprinzând definirea, clasificarea și metodele de obținere ale acestora. **Capitolul al II-lea** prezintă contribuțiile proprii privind obținerea și caracterizarea de noi polimeri ce conțin resturi de monozaharide. **Capitolul al III-lea** conține procedurile și metodele utilizate în determinările experimentale efectuate. Ultimul capitol punctează **Concluziile finale**.

Studiile originale efectuate în cadrul tezei de doctorat s-au concentrat pe următoarele direcții:

1. Sinteza și caracterizarea de noi monomeri pe bază de glucoză și manoză;
2. Studii de polimerizare ale glicopolimerilor aplicând metoda analitică DSC;
3. Obținerea de noi glicopolimeri și caracterizarea acestora;
4. Testarea biodegradabilității glicopolimerilor sintetizați.

Din cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat se pot desprinde concluzii referitoare atât la glicomonomerii cât și la glicopolimerii obținuți și caracterizați.

Din studiile realizate privind *Obținerea și caracterizarea unor noi monomeri pe bază de monozaharide* s-au trasat următoarele concluzii:

- ❖ Pentru obținerea de polimeri pe bază de zaharuri care să prezinte biodegradabilitate, s-au ales materii prime biodegradabile, două monozaharide, D-glucoza și D-manoza
- ❖ În efectuarea cercetărilor experimentale s-a pornit de la ideea obținerii de monomeri cu duble legături în moleculă, care ulterior să fie polimerizați radicalic cu comonomeri. S-au sintetizat în acest sens doi monomeri noi, unul derivat de la D-glucoză și celălalt de la D-manoză.
- ❖ Structura noilor glicomonomeri a fost confirmată inițial prin spectroscopie FTIR. Spectrul glicomonomerilor prezintă vibrațiile de valență specifice grupării C=O esterice în jurul valorii de 1730 cm^{-1} și vibrațiile de valență ale legăturii C-O esterice la 1180 cm^{-1} . Vibrațiile de valență simetrice și asimetrice ale legături duble C=C din restul de acid metacrilic sunt remarcate în spectru la aproximativ 1650 cm^{-1} , iar hidroxilul carboxilic prezintă o vibrație de valență la aproximativ 3450 cm^{-1} .
- ❖ Prin spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară s-a observat că reacția de acilare cu acid metacrilic a avut loc, analiza RMN confirmând structurile propuse pentru cei doi glicomonomeri nou-obținuți.
- ❖ Masele molare ale noilor glicomonomeri au fost determinate prin spectrometrie de masă, utilizând facilitățile unui HPLC-MS. Aceștia au fost

- detectați sub forma picurilor pseudomoleculare monosodiate (aducți cu Na^+).
- ❖ Glicomonomerii au fost caracterizați prin tehnica DSC, care a permis stabilirea caracterului de polimerizabilitate a dublelor legături din structură în vederea copolimerizării cu alți monomeri.
 - ❖ Stabilitatea termică a glicomonomerilor a fost evaluată prin analiza termogravimetrică, în condiții dinamice, în atmosferă de azot. Analiza termogravimetrică efectuată relevă faptul că glicomonomerii prezintă caracteristici de stabilitate termică modeste, deoarece până la 300°C monomerul D-glucozei pierde mai mult de 60% din masă iar monomerul D-manozei pierde și el o treime din masă. Din acest punct de vedere, valorificarea lor în practică se poate face doar prin copolimerizare cu alți comonomeri ieftini și larg utilizați. După mai multe teste s-au ales stirenul și metacrilatul de metil.
 - ❖ Testele de biodegradabilitate cu microorganisme des întâlnite în natură arată că acestea sunt capabile să se dezvolte pe suprafața glicomonomerilor. După 21 de zile de incubare este vizibil faptul că microorganismele au dezvoltat colonii pe suprafața monomerilor zaharidici, fapt ce demonstrează că aceștia sunt susceptibili biodegradării.

Din studiile realizate privind *Obținerea și caracterizarea unor noi glicopolimeri* s-au trasat următoarele concluzii:

- ❖ Analiza DSC a permis studiul procesului de copolimerizare cu stiren și metacrilat de metil a glicomonomerilor sintetizați în prima etapă. Procesul de copolimerizare are loc într-o singură etapă, astfel încât amestecul supus polimerizării radicalice este omogen, digramele DSC prezentând un singur peak. Energia de activare a fost calculată prin trei metode izoconversionale: Kissinger, Ozawa și KAS; Valorile energiilor de activare sunt cuprinse între 64,38 și 124,35 kJ/mol. Energia de activare crește odată cu creșterea ponderii de monomer în amestec. Comparativ, aceasta prezintă valori ușor mai scăzute pentru monomerul D-glucozei.
- ❖ Cei doi monomerii derivați de la D-glucoză și respectiv D-manoză au fost copolimerizați cu stiren și metacrilat de metil, în diferite rapoarte masice (1:1, 1:2, 1:3, 1:4), obținându-se 16 noi glicopolimeri. Procedura de polimerizare aleasă a fost polimerizarea radicalică în masă.
- ❖ Din analiza FTIR-ATR rezultă că reacția de polimerizare a avut loc cu succes. Spectrele au fost înregistrate atât pentru copolimerii cu stiren cât și pentru cei cu MMA și s-a remarcat absența benzii corespunzătoare dublei legături $\text{C}=\text{C}$ ceea ce confirmă că procesul de copolimerizare s-a finalizat. Spectrele prezintă semnalele caracteristice aparținând diverselor grupe funcționale care ar trebui să fie prezente în structura glicopolimerilor. La 3400 cm^{-1} apare semnalul caracteristic grupării hidroxil de la carbonul asimetric. Semnalele de la $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aparțin resturilor metilice și metilenice. Legăturile grupărilor esterice $\text{C}-\text{O}$ și $\text{C}=\text{O}$ sunt prezente la aproximativ 1180 cm^{-1} și respectiv 1740 cm^{-1} .
- ❖ Prin analiza TG s-a evaluat stabilitatea termică a glicopolimerilor. S-a constatat că glicopolimerii prezintă o stabilitate termică mai bună decât glicomonomerii din care se obțin, iar această stabilitate crește în general cu creșterea procentului de comonomer. Din analiza curbelor TG s-a

observat foarte clar că, curbele TG prezintă două inflexiuni corespunzând la două peakuri negative pe diagrama DTA. Degradarea termică a glicopolimerilor are loc în două etape: prima etapă corespunde degradării fragmentului de zahar de pe scheletul lateral al structurii polimerice, iar cea de-a doua corespunde degradării legăturilor C-C din scheletul polimeric. Mai mult de 75% din masa glicopolimerilor se pierde pe intervalul de temperatură 300 – 400°C.

- ❖ Prin analiza DSC s-a calculat temperatura de vitrifiere ($T_{\text{vitrifiere}}$) pentru glicopolimeri. Atât derivații ce conțin stiren cât și omologii lor ce conțin MMA prezintă valori pozitive ale temperaturilor de vitrifiere. Acestea cresc simultan cu creșterea procentului de stiren, respectiv metacrilat de metil din structură.
- ❖ Prin tehnica DMA s-a determinat modulul de înmagazinare, modulul de pierdere și temperatura de vitrifiere pentru noii glicopolimeri, implicând caracteristici fizico-mecanice bune pentru noile materiale.
- ❖ Morfologia suprafeței polimerilor a fost investigată folosind tehnica SEM/EDX de analiză.
- ❖ Glicopolimerii au fost testați în privința biodegradabilității *in vitro*, în mediu lichid, în prezența *Zymomonas mobilis* (o bacterie), *Trichoderma reesei* (un fung) și în mediu natural, în prezența unor bacterii heterotrofe din probe de apă (râul Bega și din sol (zona orașului Timișoara). Rezultatele au fost foarte bune, glicopolimerii pierzând chiar și mai mult de jumătate din masa lor în doar 21 zile de incubație în prezența microorganismelor. În prezența microorganismelor din probe de apă și sol, glicopolimerii pe bază de glucoză sunt mai susceptibili la biodegradare decât omologii lor pe bază de manoză. Cea mai mare pierdere de masă o suferă glicopolimerul derivat de la glucoză și stiren care pierde aproape 65% din masă în prezența microorganismelor din sol (64,82%). Biodegradabilitatea a fost monitorizată la microscopul optic, iar modificarea morfologiei glicopolimerilor prin analiza SEM/EDX. S-a observat că o dată cu scăderea ponderii fragmentelor zaharidice din structura glicopolimerilor scade și pierderea de masă pe care aceștia o suferă. Astfel putem trage concluzia că biodegradabilitatea mult îmbunătățită este pusă pe seama prezenței fragmentelor zaharidice în structura materialelor polimerice. Analiza EDX oferă de asemenea informații despre modificările pe care le-au suferit materialele polimerice după atacul microorganismelor; s-a confirmat faptul că microorganismele excretă sulf (din sistemul excretor al acestora) în timpul utilizării zaharidelor ca sursă de carbon.
- ❖ Testele pentru determinarea gradului de gonflare a glicopolimerilor au fost determinate la temperatura camerei, în trei solvenți de polarități diferite: apă distilată, etanol 96% și acetonă, după imersia timp de 48 de ore. Materialele ce conțin un procent mai scăzut de zaharide gonflează mai greu. În apă distilată glicopolimerii prezintă o gonflare moderată. Cea mai spectaculoasă este comportarea glicopolimerilor ce conțin metacrilat de metil care, în doar 48 de ore, cel puțin își dublează masa. Testele de gonflare relevă faptul că aceste materiale pot fi testate în vederea utilizării ca hidrogeluri, ele mărindu-și volumul la imersia în diferiți solvenți cu până la 330%.

Rezultatele obținute la elaborarea tezei de doctorat indică faptul că noii glicopolimeri obținuți prin copolimerizarea noilor monomeri pe bază de D-glucoză și

D-manoză cu stiren și metacrilat de metil prezintă proprietăți de biodegradabilitate și rezistență termică mult îmbunătățite față de homopolimeri. Aceste caracteristici indică posibilitatea de utilizare a materialelor macromoleculare cu conținut ridicat de zaharuri în industria alimentară (domeniul ambalajelor), ca mase plastice termorezistente, ca hidrogeluri, etc.

Rezultatele originale ale cercetărilor experimentale prezentate în teză au fost concretizate prin elaborarea unor lucrări, dintre care:

- **3** lucrări ISI publicate în J Therm Anal Calorim, (**lucrare acceptată**, doi: 10.1007/s10973-012-2543-8)/ **2012**; Polym Test, (31)/ **2012**/, respectiv în Turkish Journal of Chemistry, 35(5) / **2011**.
- **1** lucrare ISI trimisă spre publicare la Polym Test.
- **2** lucrări publicate într-o revistă recunoscută CNCSIS, cat. B+, World Academy of Science Engineering and Technology, **2012** respectiv **2011**.
- **12** lucrări comunicate la conferințe internaționale, din care **5** în străinătate (ICCEE **2012**, Paris, France; 12thEurasia Conference on Chemical Sciences, Corfu-Greece, 16-21 April **2012**; GCI **2011**, Lille, France; Xème Colloque Franco Roumain sur les Polymères **2011**, Douai, France; ICCET, **2010**, Venice, Italy).

ANEXE

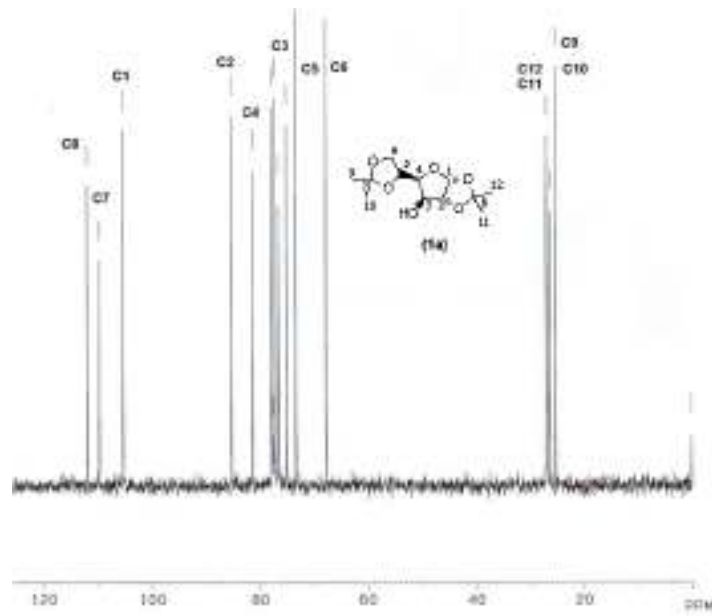


Fig. 1. Spectrul ^{13}C -RMN al 1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei

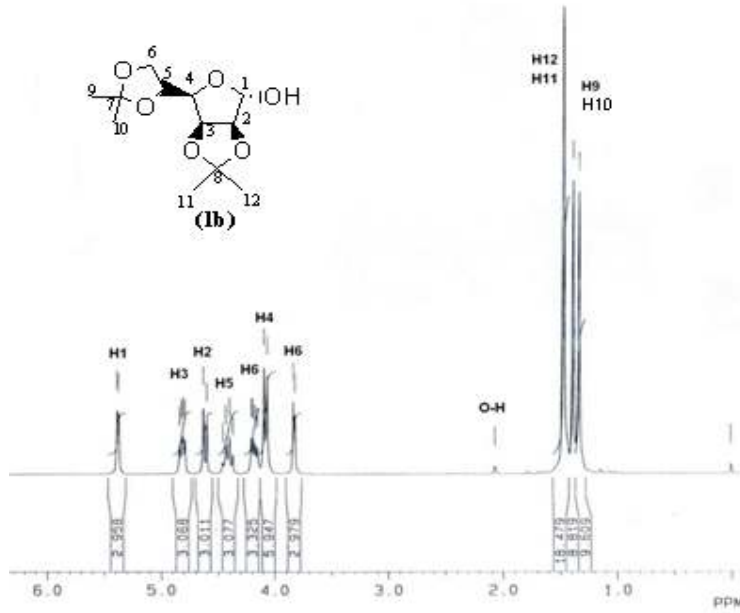


Fig. 2. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al 2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei

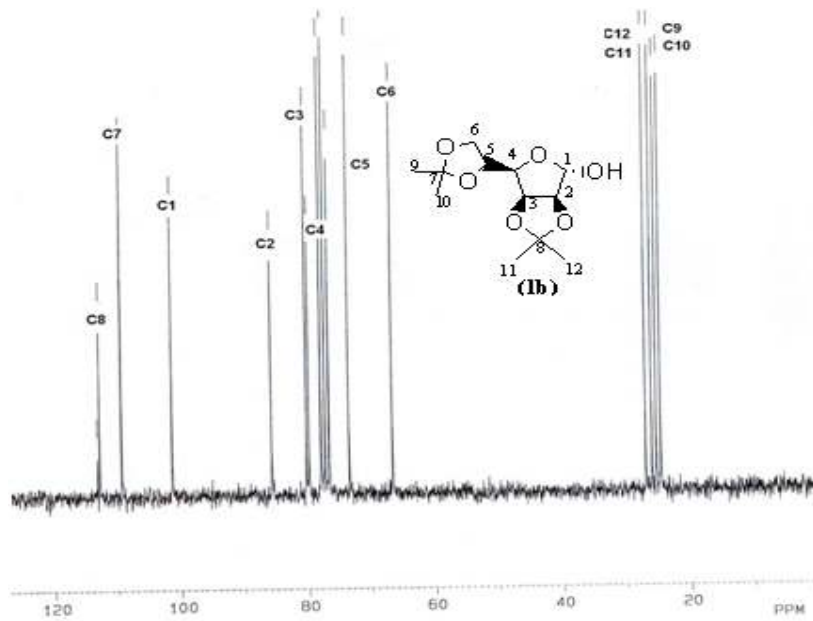


Fig. 3. Spectrul $^{13}\text{C-RMN}$ al 2,3:5,6-di-O-izopropiliden-D-manofuranozei

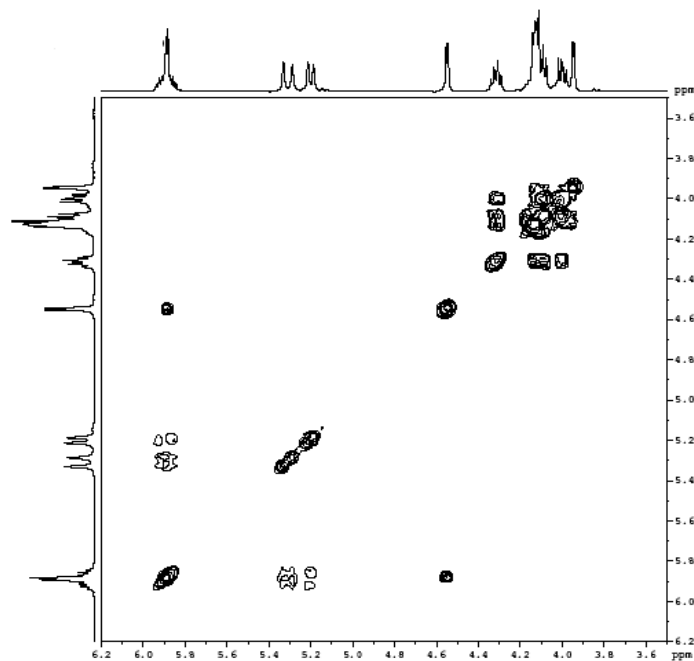


Fig. 4. Spectrul COSY al 3-O-alil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**2a**)

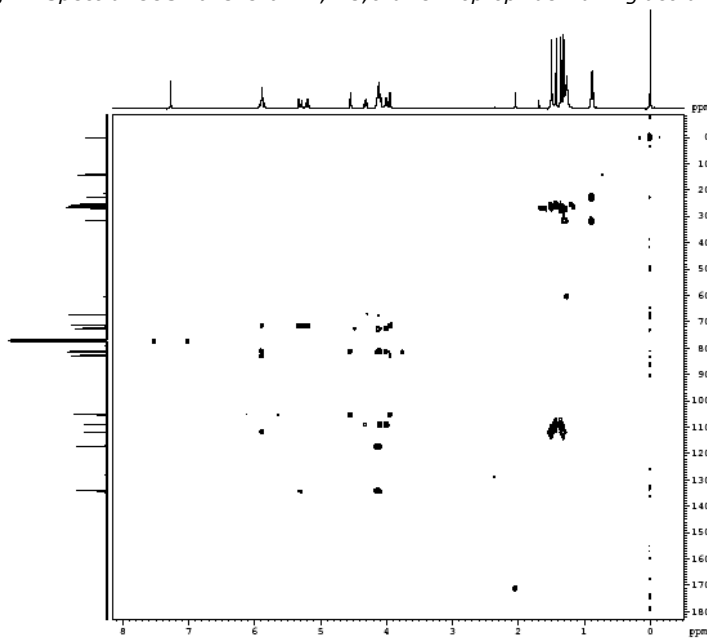


Fig. 5. Spectrul HMBC al 3-O-alil-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**2a**)

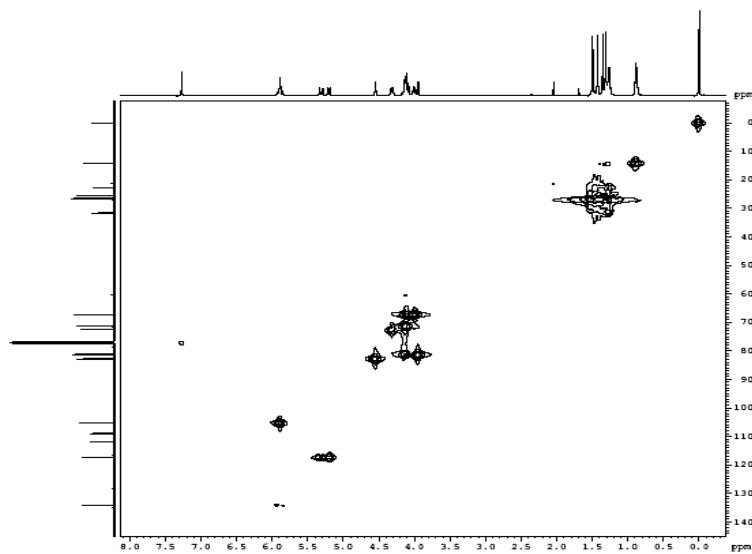


Fig. 6. Spectrul HMQC al 3-O-*alil*-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**2a**)

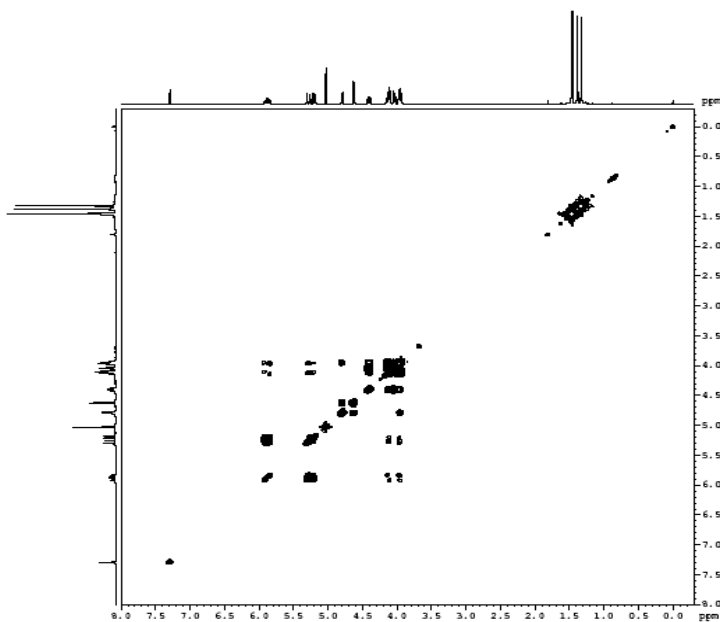


Fig. 7. Spectrul COSY al 1-O-*alil*-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (**2b**)

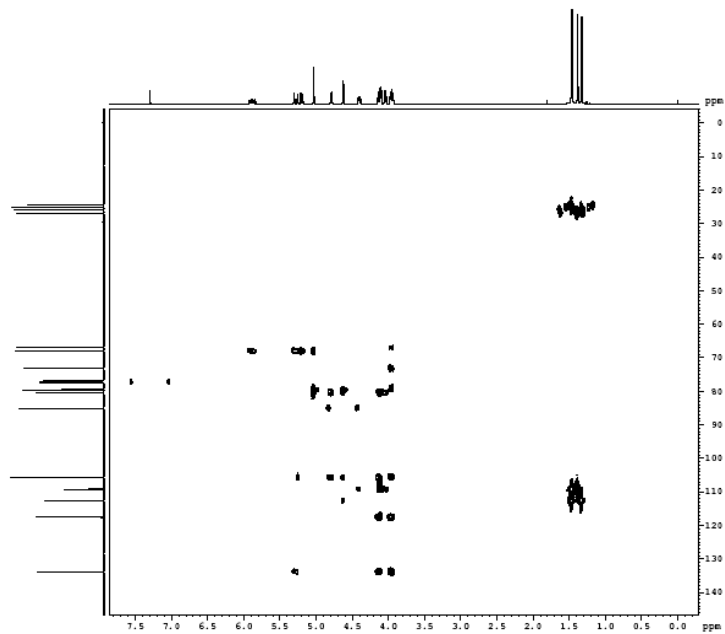


Fig. 8. Spectrul HMBC al 1-O-ailil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (**2b**)

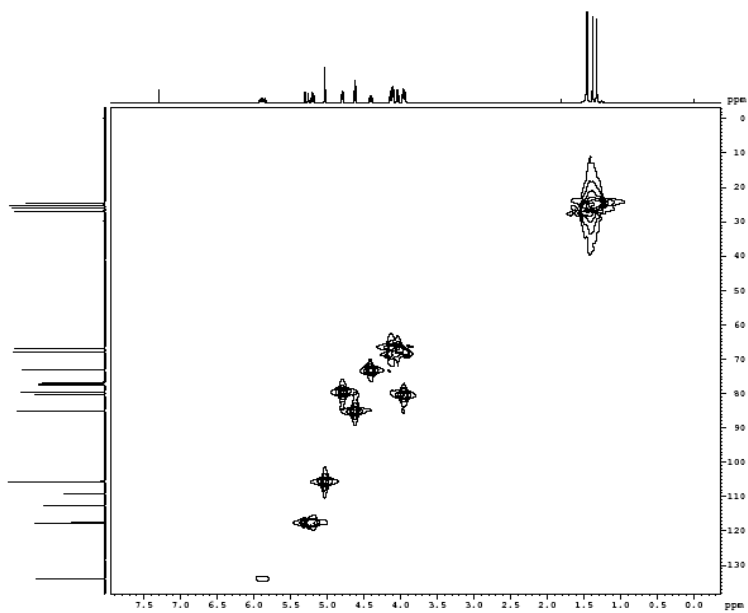


Fig. 9. Spectrul HMQC al 1-O-ailil-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (**2b**)

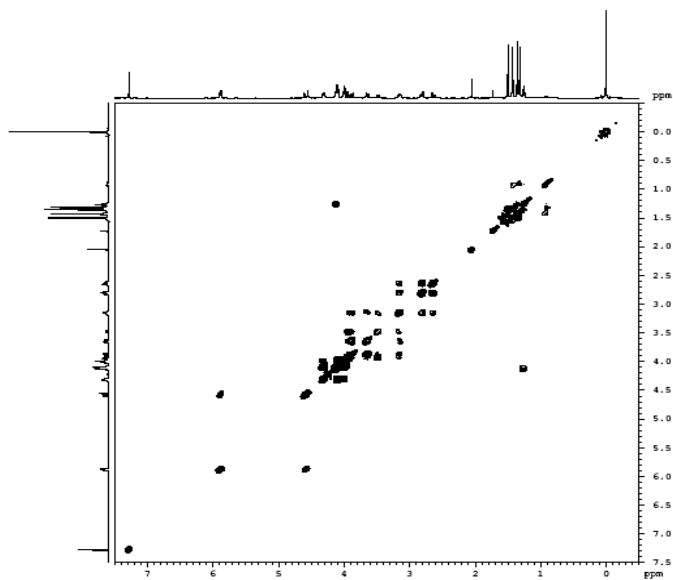


Fig. 10. Spectrul COSY al 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-glucofuranozei (**3a**)

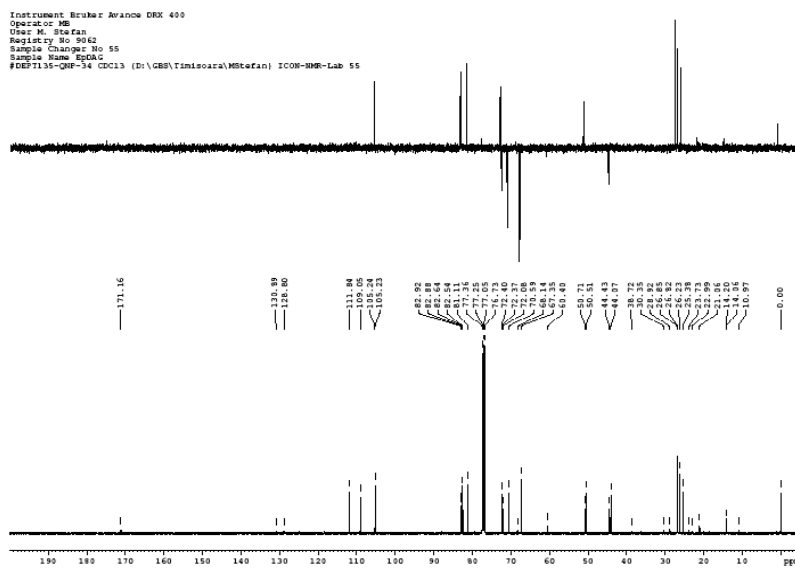


Fig. 11. Spectrul DEPT al 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-glucofuranozei (**3a**)

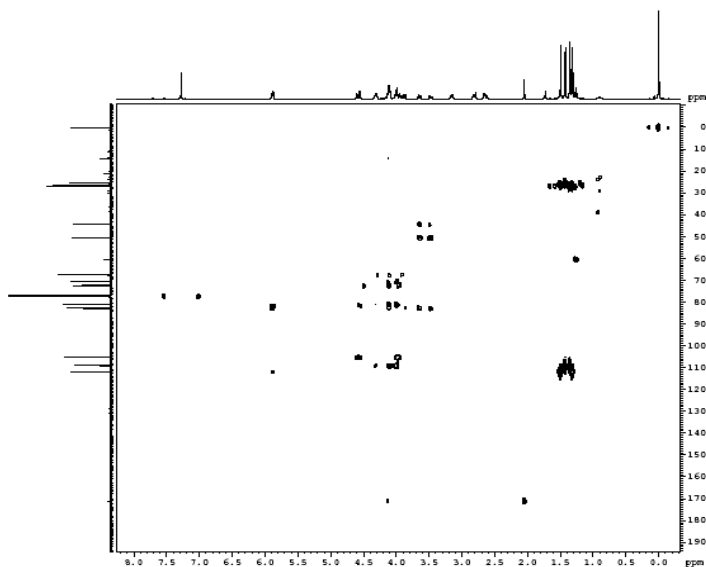


Fig. 12. Spectrul HMBC al 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**3a**)

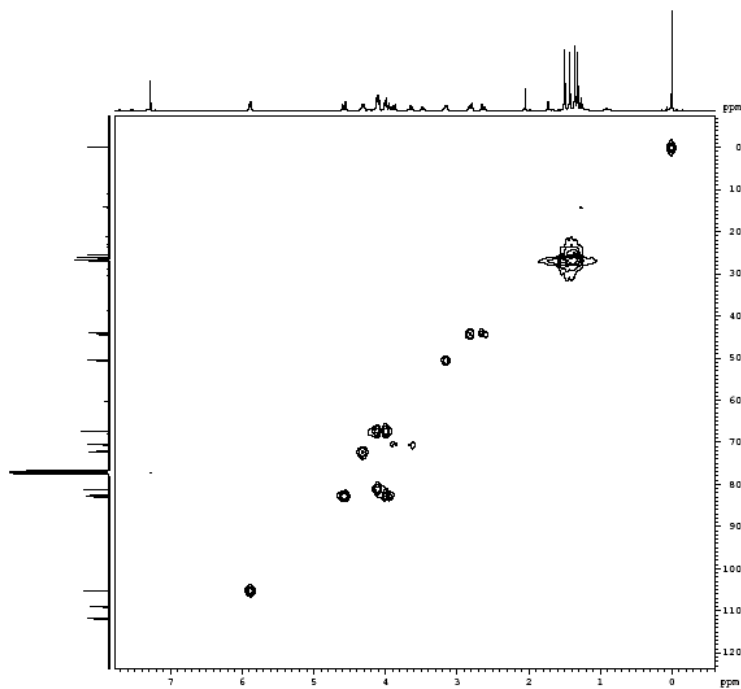


Fig. 13. Spectrul HMQC al 3-O-(2',3'-epoxipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**3a**)

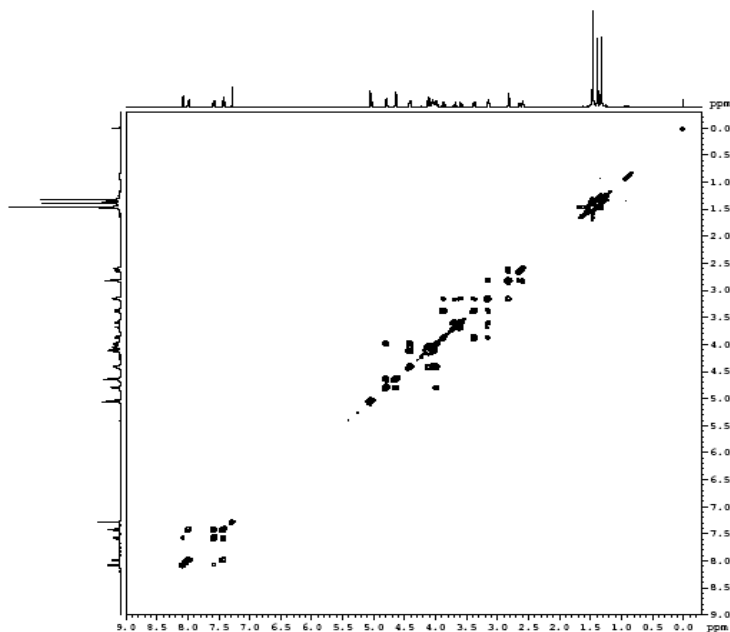


Fig. 14. Spectrul COSY al 1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-manofuranozei (**3b**)

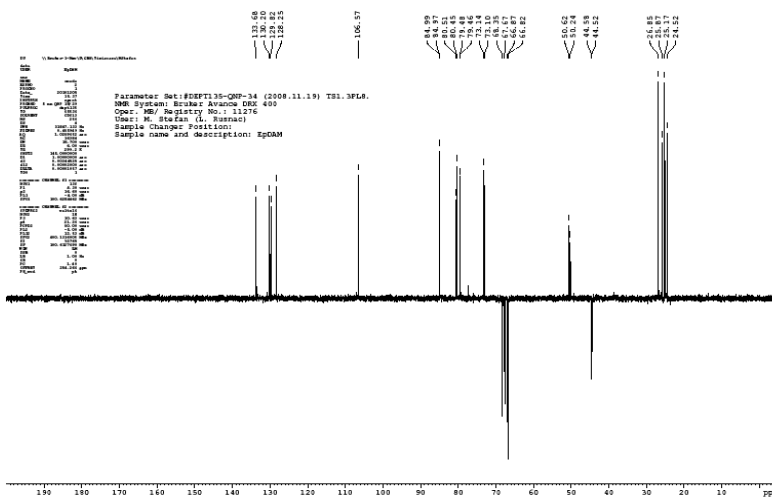


Fig. 15. Spectrul DEPT al 1-O-(2',3'-epoxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-manofuranozei (**3b**)

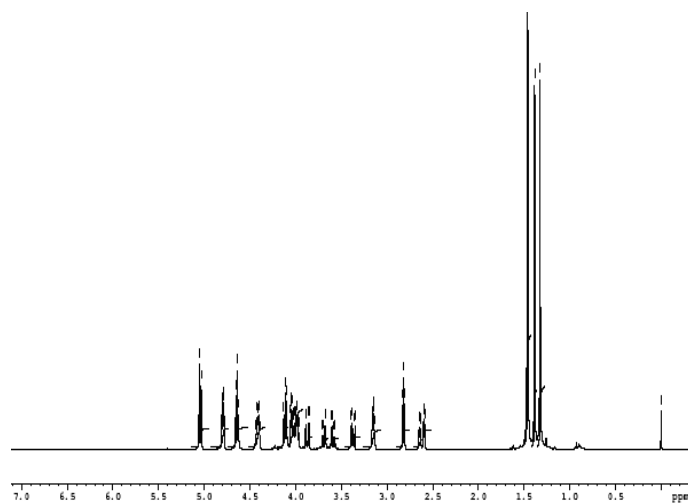


Fig. 16. Spectrul ¹H-RMN al 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloiloxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (**M**)

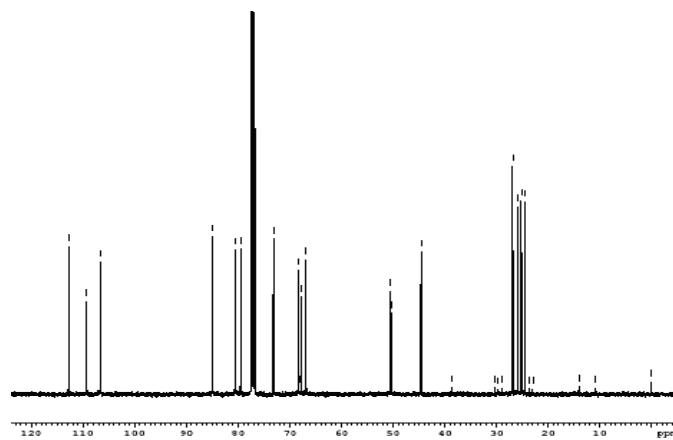


Fig. 17. Spectrul ¹³C-RMN al 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloiloxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-manofuranozei (**M**)

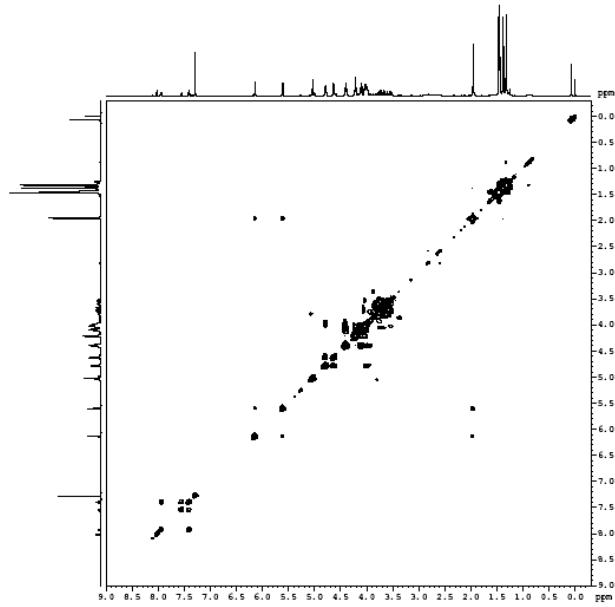


Fig. 18. Spectrul COSY al 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloiloxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-manufuranozei (**M**)

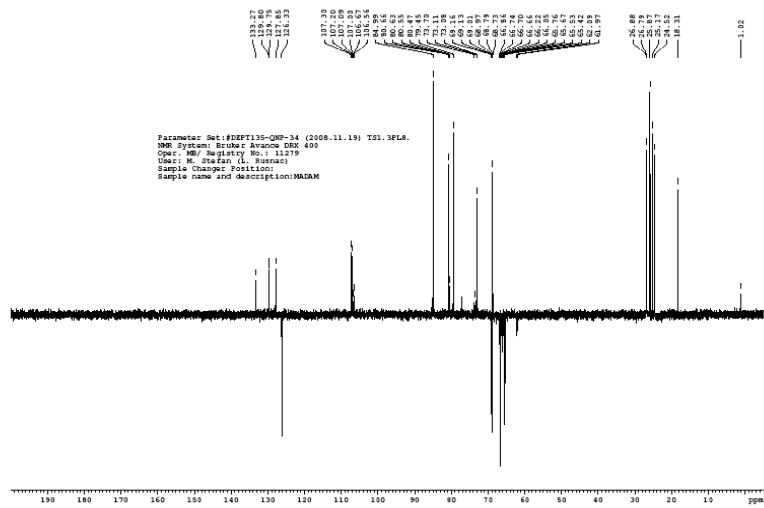


Fig. 19. Spectrul DEPT al 1-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloiloxipropil)-2,3:5,6-di-O-izopropiliden-a-D-manufuranozei (**M**)

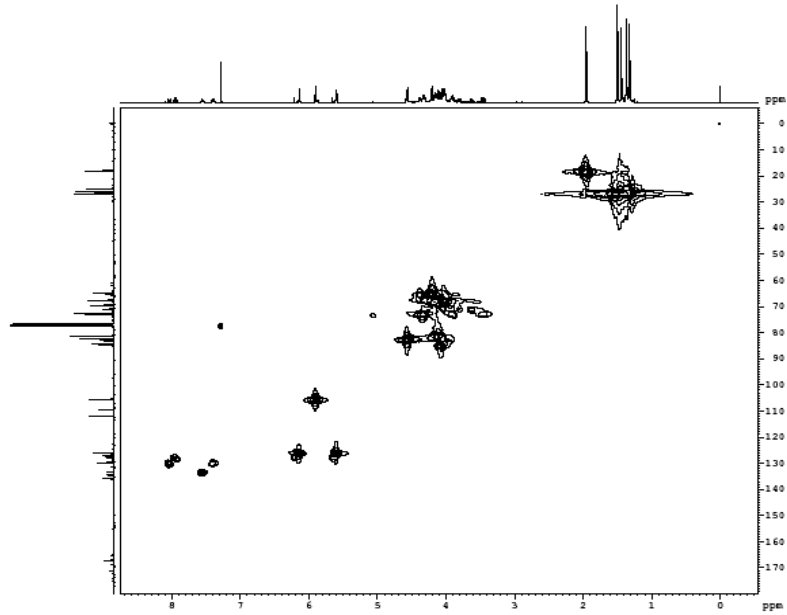


Fig. 20. Spectrul HMQC al 3-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloloixipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**G**)

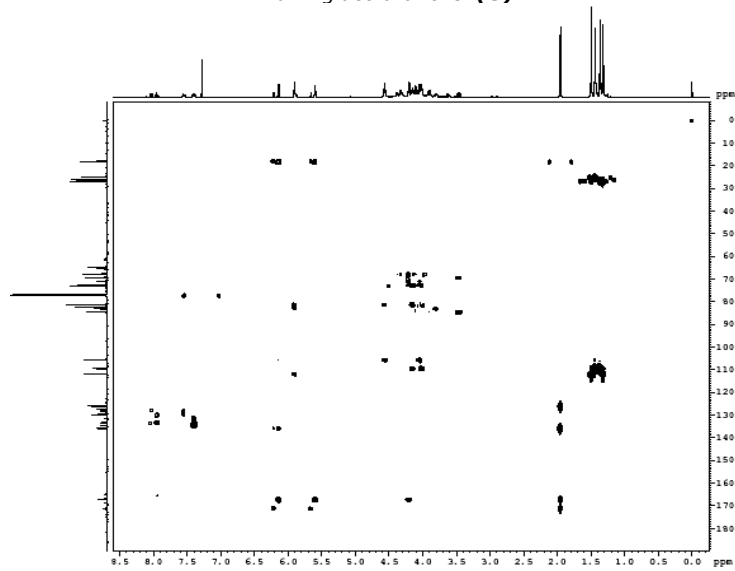


Fig. 21. Spectrul HMBC al 3-O-(2'-hidroxi-3'-metacriloloixipropil)-1,2:5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glucofuranozei (**G**)

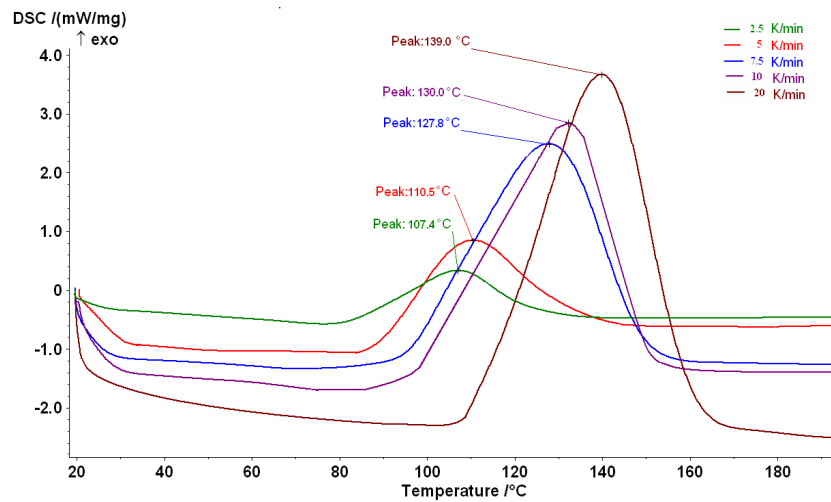


Fig. 22. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a G_{S1} la cele cinci viteze de încălzire considerate

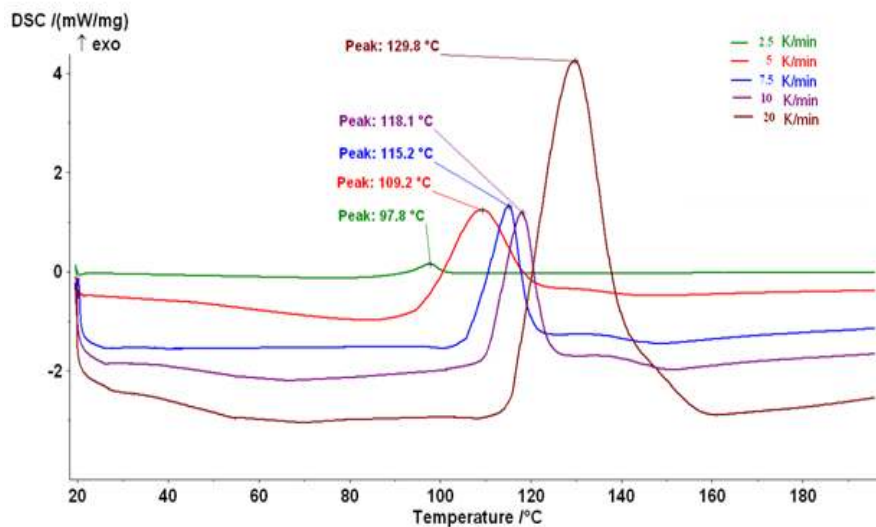


Fig. 23. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a G_{MMA1} la cele cinci viteze de încălzire considerate

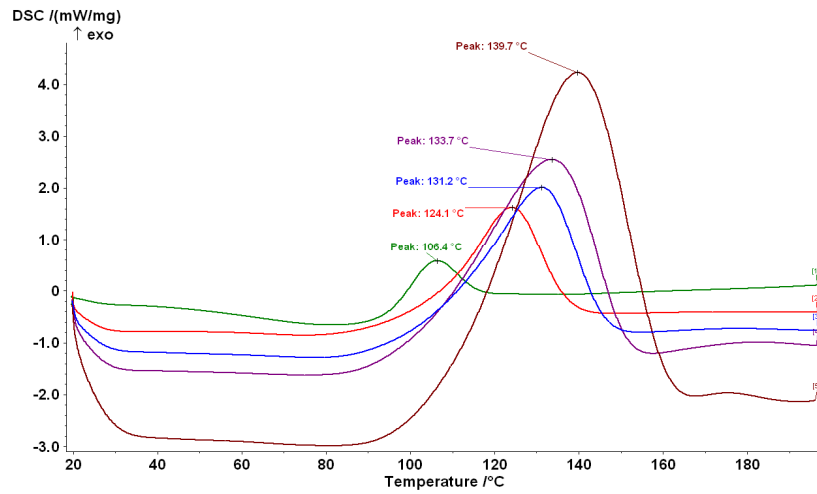


Fig. 24. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a M_{S1} la cele cinci viteze de încălzire considerate

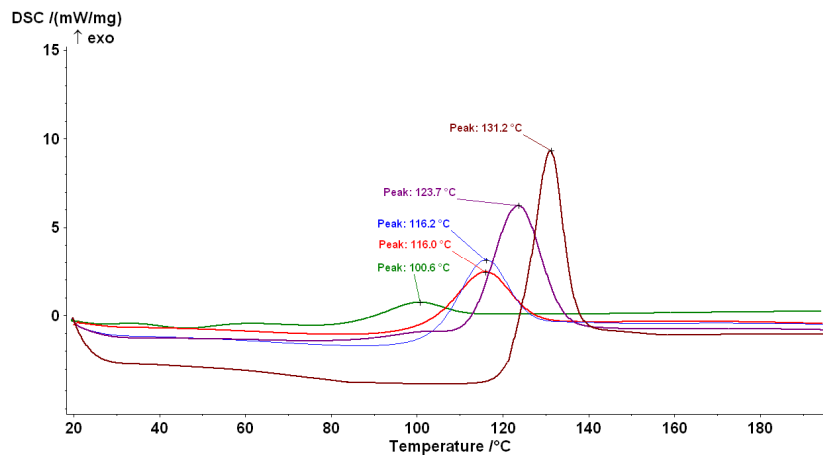


Fig. 25. Curbele DSC pentru procesul de polimerizare a M_{MMA1} la cele cinci viteze de încălzire considerate

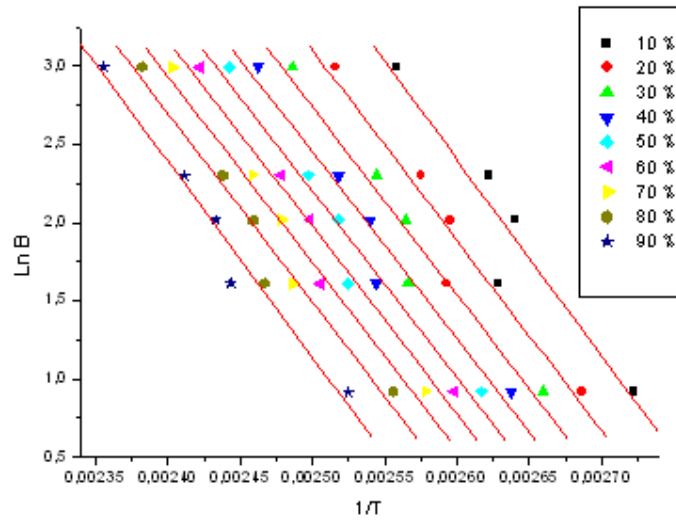


Fig. 26. Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S2

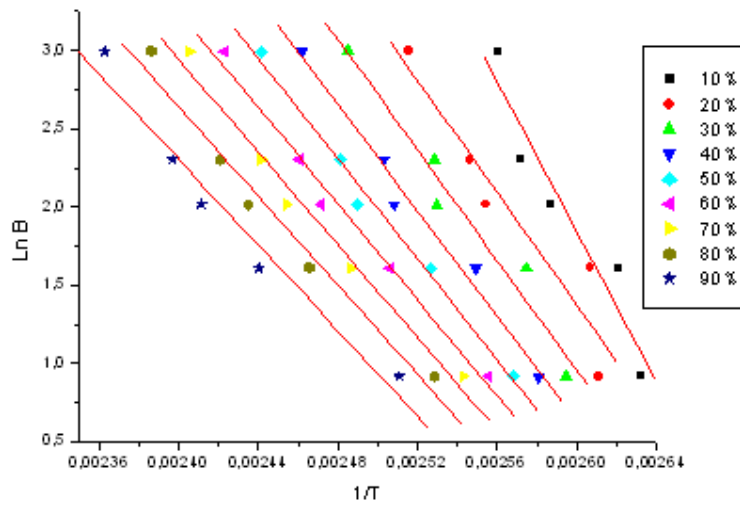


Fig. 27. Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_S2

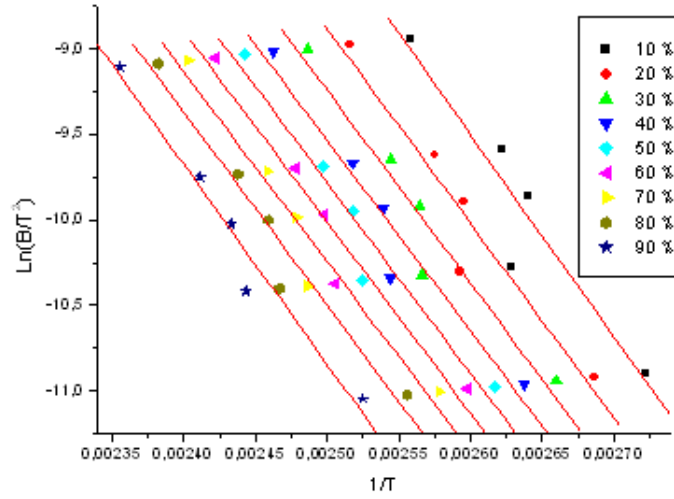


Fig. 28. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului G_S2

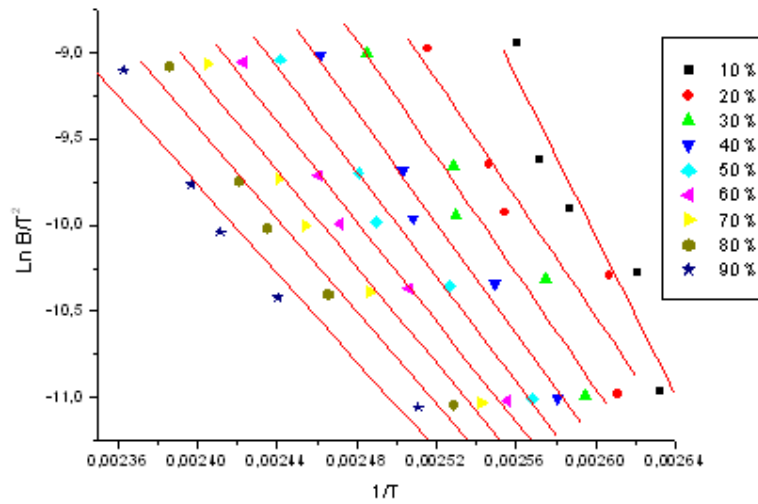


Fig. 29. Dreptele KAS pentru procesul de copolimerizare a glicopolimerului M_S2

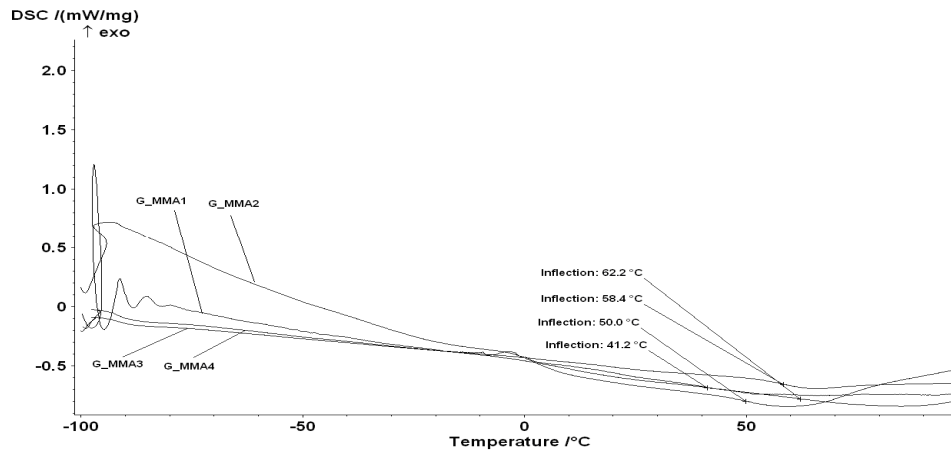


Fig. 30. Diagramele DSC pentru glicopolimerii G_MMAx

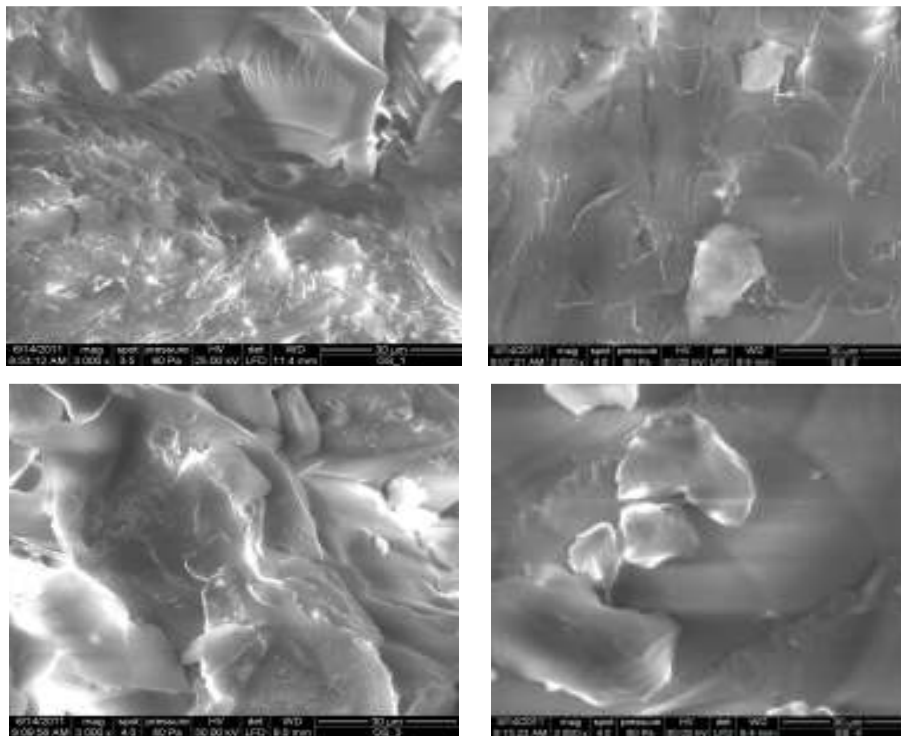


Fig. 31. Imagini SEM pentru glicopolimerii G_Sx

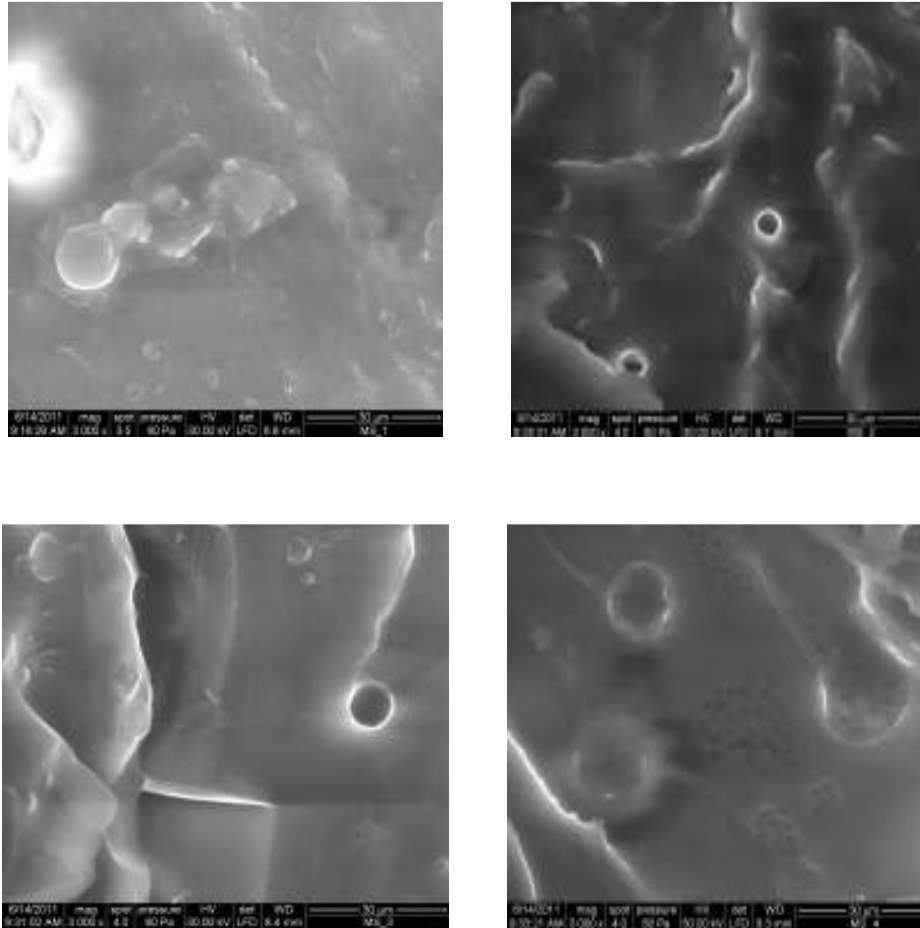


Fig. 32. Imagini SEM pentru glicopolimerii M_{Sx}

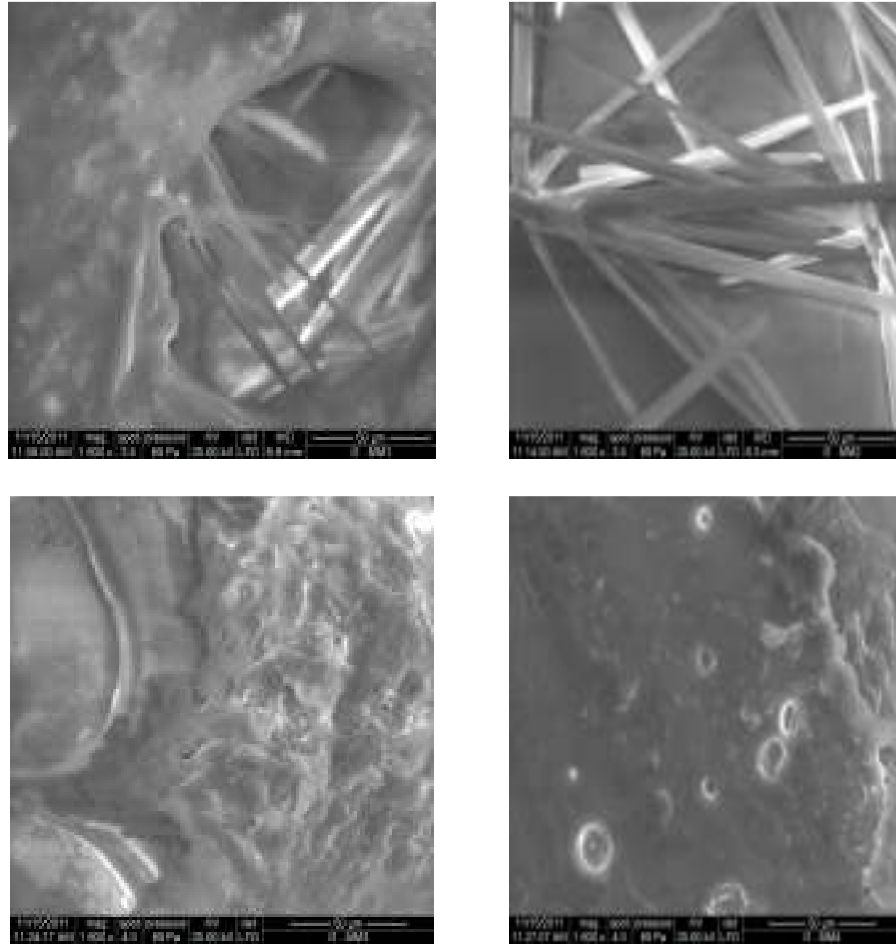


Fig. 33. Imagini SEM pentru glicopolimerii G_MMAx

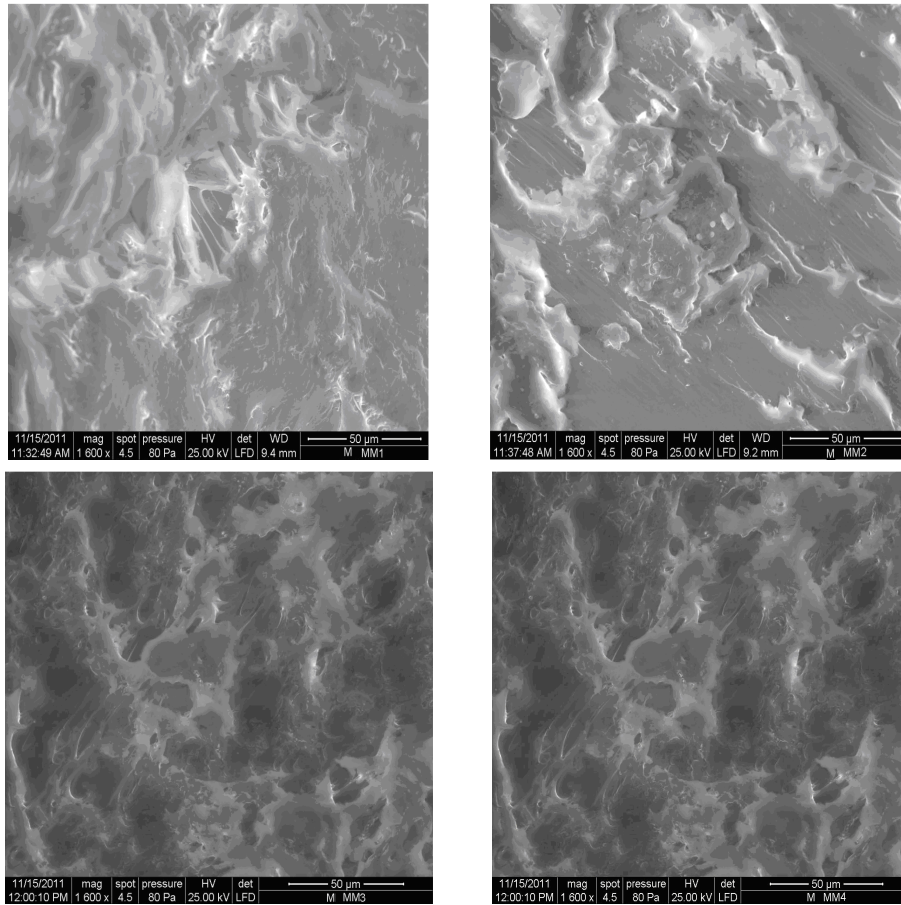


Fig. 34. Imagini SEM a glicopolimerului M_MMA3

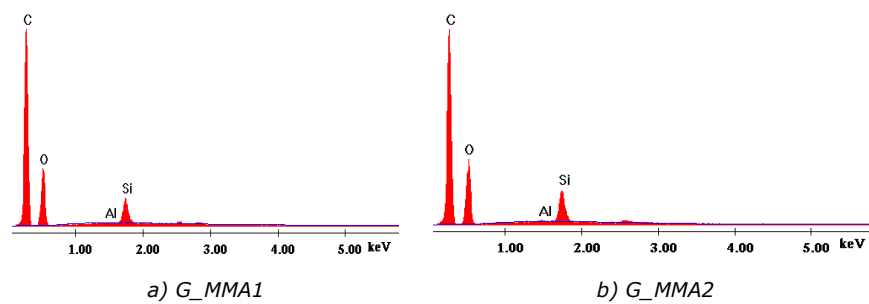


Fig. 35. Spectrul EDX al glicopolimerilor G_MMA1 și G_MMA2

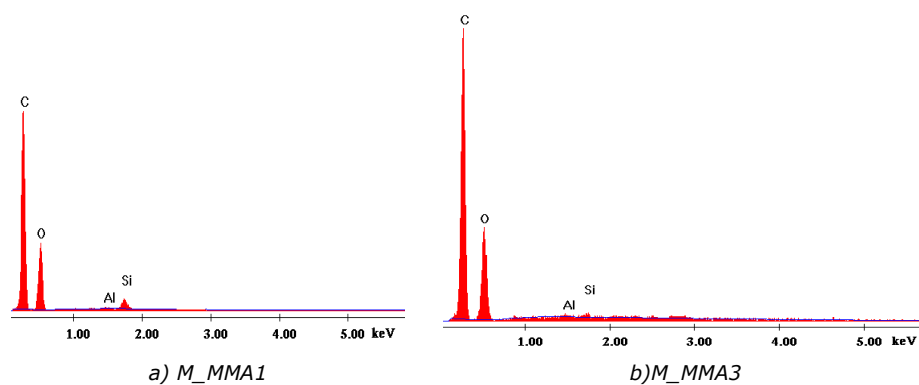


Fig. 36. Spectrul EDX al glicopolimerilor M_MMA1 și M_MMA3

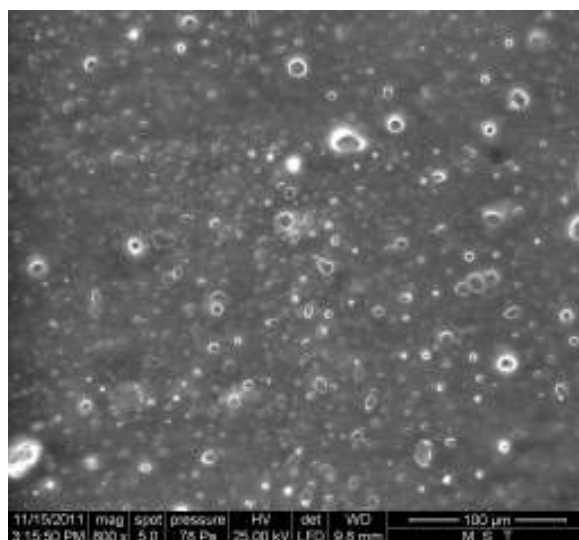


Fig. 37. Imaginea SEM a glicopolimerului M_S1 după incubare în prezența T. Reesei

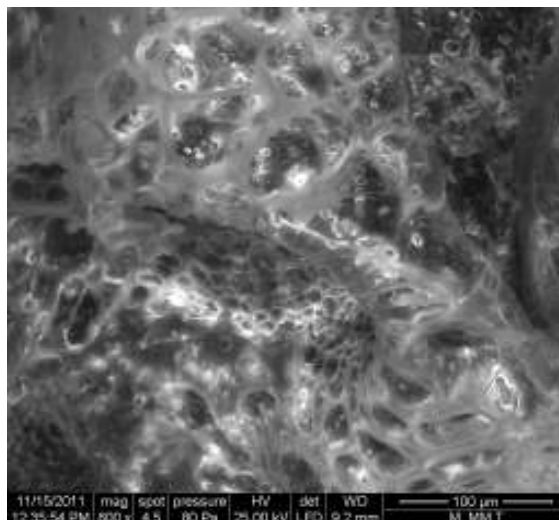


Fig. 38. *Imaginea SEM a glicopolimerului M_MMA1 după incubare în prezența T. reesei*

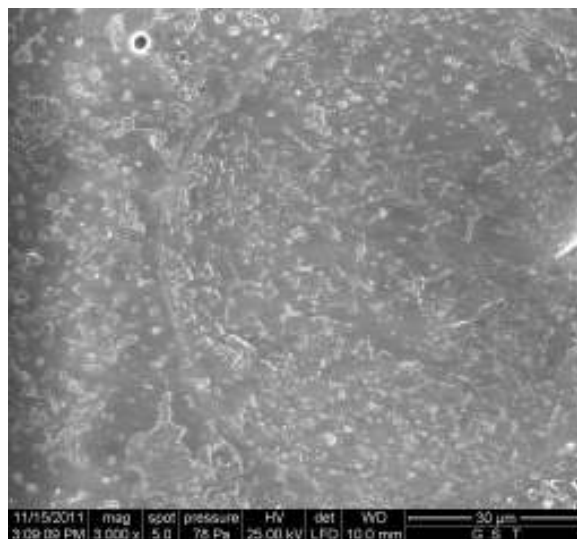


Fig. 39. *Imaginea SEM a glicopolimerului G_S1 după incubare în prezența T. reesei*

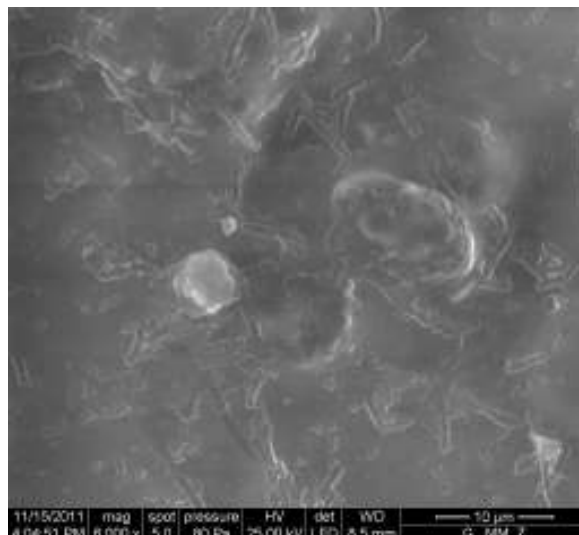


Fig. 40. *Imaginea SEM a glicopolimerului G_MMA1 după incubare în prezența Z. mobilis*

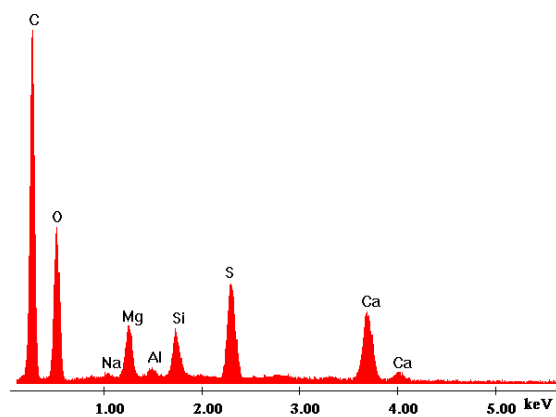


Fig. 41. *Spectrul EDX al glicopolimerului M_MMA1 după 21 de zile de incubare în prezența T. reesei*

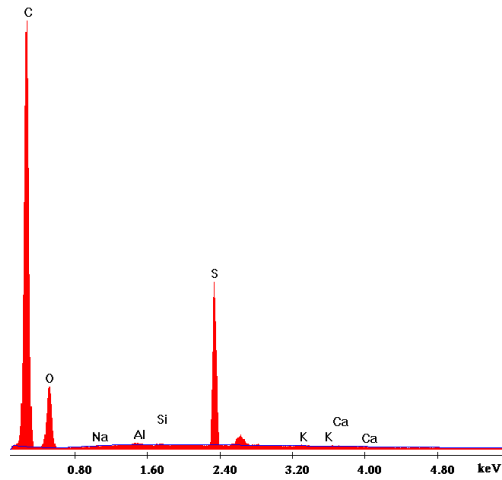


Fig. 42. Spectrul EDX al glicopolimerului *G_MMA1* după 21 zile de incubare în prezența *Z. mobilis*

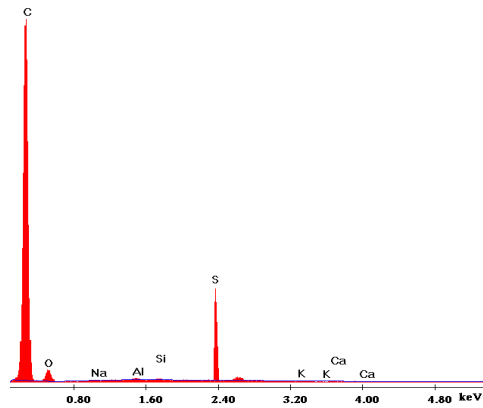


Fig. 43. Spectrul EDX al glicopolimerului *G_S1* după 21 zile de incubare în prezența *Z. Mobilis*

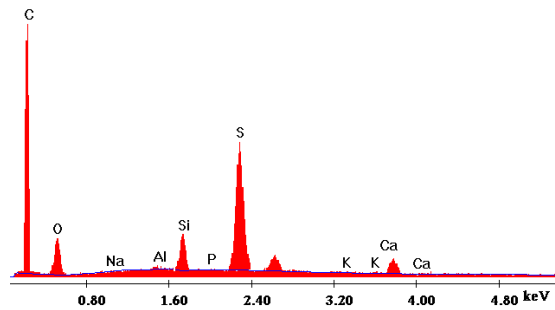


Fig. 44. Spectrul EDX al glicopolimerului *M_S1* după 21 zile de incubare în prezența *T. reesei*

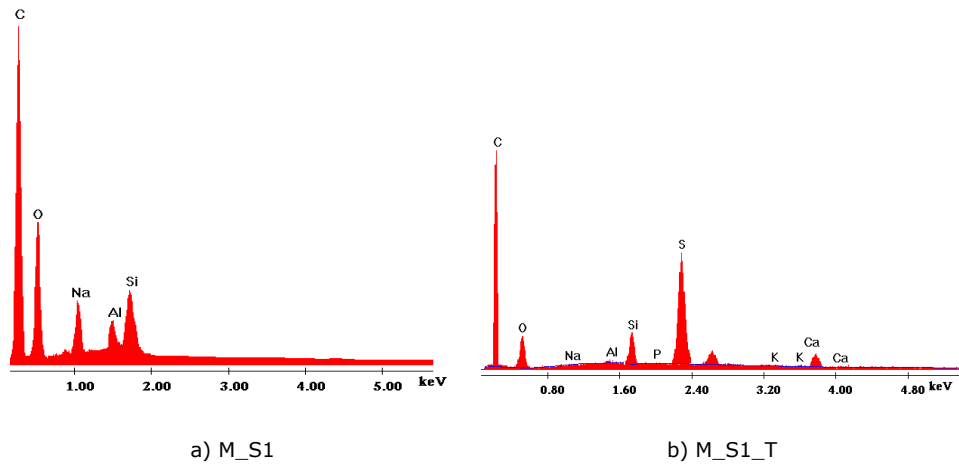


Fig. 45. Spectrele EDX înainte și după 21 zile de incubare în prezența *T. reesei* a glicopolimerului *M_S1*

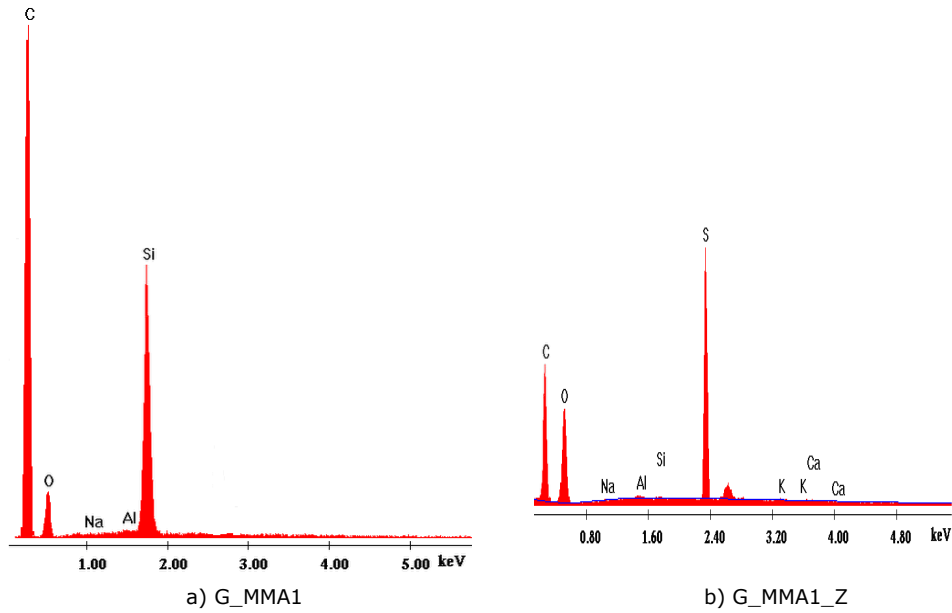


Fig. 46. Spectrele EDX înainte și după 21 zile de incubare în prezența *Z. mobilis* a glicopolimerului G_MMA1

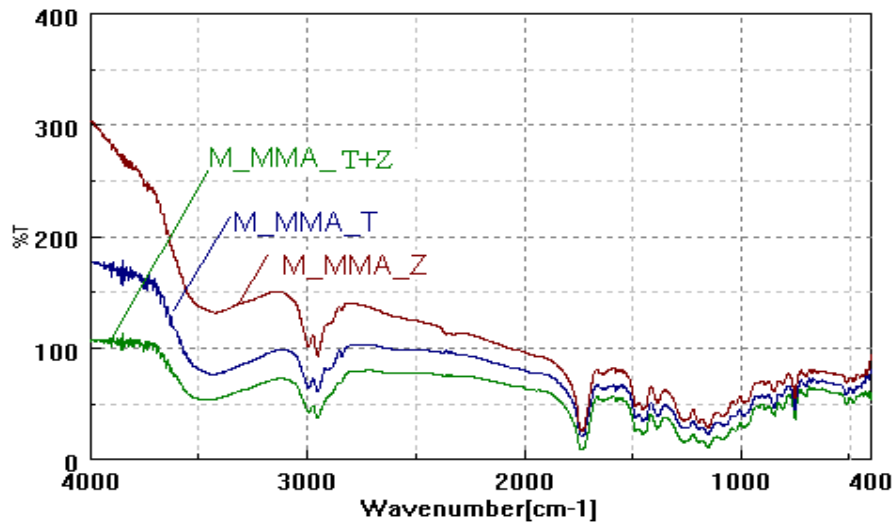


Fig. 47. Spectrele IR pentru glicopolimerii M_MMA1 după degradare în prezența microorganismelor

LISTA DE LUCRĂRI

Lucrări publicate

1. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G., Rusnac L. M., Popa M., *Thermal analysis of new glycopolymers derived from monosaccharides*, J Therm Anal Clorim, **2012**, **accepted manuscript**, doi: 10.1007/s10973-012-2543-8
2. Pană A. M., Gherman V., Sfârloagă P., Bandur G., **Ștefan L. M.**, Popa M., Rusnac L. M., *Thermal stability and biodegradation of novel D-Mannose based glycopolymers*, Polym Test, **2012**, 31, pp. 384-392.
3. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Pascariu M.-C., Sisu E., Bandur G., Rusnac L.-M., *Synthesis and characterization of a new methacrylic glycomonomer*, Turk J Chem, **2011**, 35, pp. 757-767.
4. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G., Popa M., Rusnac L. M., *Novel Glycopolymers Containing Carbohydrate Moiety : Copolymerization and Thermal Properties*, World Academy of Science Engineering and Technology, ISSN:2010-376X, **2012**.
5. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Bălan M., Bandur G., Rusnac L. M., *Efficient Preparation and Characterization of Carbohydrate Based Monomers. D-mannose Derivatives*, World Academy of Science Engineering and Technology, ISSN:2010-376X, **2011**, 76 (part II), 298-302.
6. Pană A. M., **Ștefan L. M.**, Bandur G., Sfârloagă P., Gherman V., Silion M., Popa M., Rusnac L. M., *Novel D-mannose based glycopolymers. Synthesis and characterization*, Polymer Testing, **2012**, in press

Lucrări comunicate

1. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G, Popa M., Rusnac L. M., *Novel Glycopolymers Containing Carbohydrate Moiety : Copolymerization and Thermal Properties*, International Conference on Chemical and Environmental Engineering, Paris, France, **25-26 April 2012**.
2. Pană A-M., **Ștefan L. M.**, Bandur G, Sfârloagă P., Gherman V., Rusnac L. M., and Popa M., *Biodegradability Study Of New Polymers Derived From D-glucose*, 12th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Corfu-Greece, 16-21 **April 2012**.
3. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G, Popa M., Rusnac L. M., *New Glycopolymers Derived From Renewable Resources, A Greener Chemistry for Industry*, Lille, France, **12-14 December 2011**.

4. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G., Popa M., Rusnac L. M., *Synthesis and characterization of Novel Glycopolymers Based on Mannose and Styrene*, The Fifth Edition of the Symposium New Trends and Strategies in the Chemistry of Advanced Materials, Timisoara, Romania, **3-4 November 2011**.
5. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Balan M., Bandur G., Rusnac L.M., *La synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de copolymères à base de glucose*, X^{eme} Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Douai-France, **6-8 Septembre 2011**.
6. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Bandur G., Rusnac L-M., Popa M., *Thermal analysis of new glycopolymers derived from monosaccharides*, 1ST Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Craiova, Romania, **7-10 September 2011**.
7. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Bandur G., Rusnac L. M., Popa M., *Novel Monomers Based on D-glucose*, 12th Edition of Academic Days Timisoara Chemistry, Timisoara, Romania, **2 -27 May 2011**.
8. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Bandur G., Rusnac L-M., Popa M., *Mass Spectrometry Analysis of Some Carbohydrate Based Monomers*, 2nd International Conference of the Romanian Society for Mass Spectrometry Timișoara, Romania, **1-5 May 2011**.
9. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Bandur G., Rusnac L. M., *Carbohydrate Based Monomer-Synthesis and Characterization*, The XIIth International Symposium "Young People and Multidisciplinary Research", Timișoara, România, **11-12 November 2010**.
10. **Ștefan L. M.**, Șișu E., Bandur G., Rusnac L. M., *Sinteza și caracterizarea unor noi monomeri pe bază de monozaharide*, A XXX-a Conferință Națională de Chimie, Râmnicu Vâlcea, Romania, **06-08 October 2010**.
11. **Ștefan L. M.**, Pană A-M., Silion M., Bălan M., Bandur G, Rusnac L. M., *Efficient Preparation and Characterization of Carbohydrate Based Monomers. D-mannose Derivatives*, International Conference on Chemical and Environmental Engineering, Venice, Italy, **23-25 April 2010**.
12. **Ștefan L. M.**, Pană A.-M., Pascariu C., Șișu E., Silion M., Rusnac L. M., *Synthesis and Characterization of Carbohydrate based Monomers and Dendrimers Precursors*, 2nd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering Timisoara, Romania, **27-29 May 2010**.