

CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR POLIMERI PE BAZĂ DE HIDRAȚI DE CARBON

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

Ing. Ioana-Ramona Sălăgean

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Lucian Mircea Rusnac
prof. Patrick Martin
prof.dr.ing. Marcel Popa
conf.dr.ing. Geza Bandur

Ziua susținerii tezei: 12.02.2010

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 activității prestate în perioada stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „POLITEHNICA” din Timișoara.

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

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri domnului Conf. Dr. Ing. Geza Bandur pentru sprijinul moral și științific acordat pe parcursul întregii perioade de doctorat.

Doresc să mulțumesc domnului Prof. Patrick Martin din cadrul Université d’Artois, Béthune, Franța, pentru oportunitatea pe care mi-a oferit-o, de a efectua un stagiul de cercetare în Franța, în cadrul departamentului condus de dumnealui.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, domnul președinte al comisiei Prof. Dr. Ing. Petru Negrea, Universitatea „Politehnica” din Timișoara și domni Prof. Patrick Martin de la Université d’Artois din Béthune, Franța, Prof. Dr. Ing. Marcel Popa de la Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Conf. Dr. Ing. Geza Bandur de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

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

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

Timișoara, februarie 2010

Ioana Ramona Sălăgean

Sălăgean, Ioana Ramona

Contribuții la obținerea și caracterizarea unor polimeri pe bază de hidrați de carbon

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 35, Editura Politehnica, 2010, 186 pagini, 175 figuri, 78 tabele, 2 scheme de reacție

ISSN:1842-8223

ISBN: 978-606-554-060-6

Cuvinte cheie:

polimeri biodegradabili, D-glucoză, D-manoză, glicomonomeri, copolimeri (met)acrilici

Rezumat:

Etapa actuală de dezvoltare a civilizației umane este dominată, pe 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.

Inducerea unei poluări pe termen lung comparativ cu durata de utilizare este caracteristică majorității polimerilor sintetici. Deoarece eliminarea de pe piață a acestor materiale nu este posibilă datorită multiplelor avantaje, se consideră că una dintre căile de rezolvare a acestei deficiențe o constituie includerea unor segmente derivate din compuși naturali, care să confere polimerilor biodegradabilitate. În acest context, hidrații de carbon au fost reconsiderați ca bază de materii prime ale industriei polimerilor, dezvoltându-se căi noi de cuplare a acestora în materiale plastice.

Teza de doctorat s-a polarizat pe obținerea și caracterizarea polimerilor având hidrați de carbon grefați pe un lanț hidrocarbonat. Cercetările efectuate în cadrul tezei au urmărit, în principal, sinteza unor monomeri pornind de la monozaharide (glucoza și manoză) și copolimerizarea lor cu monomeri de sinteză (acrilat de *n*-butil, acrilat de 2-etil hexil și metacrilat de 2-hidroxiopropil), în vederea obținerii unor materiale polimere, cu proprietăți superioare homopolimerilor de sinteză și care pot deveni o alternativă pentru o serie de polimeri clasici.

CUPRINS

PARTEA I DATE DE LITERATURĂ

1.	Considerații generale	11
1.1	Definirea și clasificarea polimerilor biodegradabili	12
1.1.1	Polimerii biodegradabili naturali	12
1.1.2	Polimeri biodegradabili sintetici	15
1.1.3	Polimeri biodegradabili naturali modificați	17
1.2	Proprietăți și dezavantaje ale polimerilor biodegradabili	18
2.	Polimeri pe bază de hidrați de carbon	18
2.1	Definiție și clasificare	18
2.2	Noțiuni generale despre hidrații de carbon	19
2.3	Istoria polimerilor pe bază de hidrați de carbon	24
2.4	Metode de obținere	29
2.4.1	Polimerizarea zaharurilor vinilate	29
2.4.2	Polimerizarea anhidrozaharurilor	31
2.4.2.1	Polimerizarea 1,6-anhidrozaharurilor	32
2.4.2.2	Polimerizarea 1,5-anhidrozaharurilor	32
2.4.2.3	Polimerizarea 1,4-anhidrozaharurilor	32
2.4.2.4	Polimerizarea 1,3-anhidrozaharurilor	32
2.4.2.5	Polimerizarea 1,2-anhidrozaharurilor	32
2.4.3	Polimerizarea enzimatică (metode chemoenzimatică)	33
2.4.4	Reacții polimer analoge	33
3.	Concluzii	35
	PARTEA A II – A CONTRIBUȚII ORIGINALE	
	Introducere	37
	Capitolul I Sinteza glicopolimerilor biodegradabili derivați de la hidrați de carbon	37
I.1.	Sinteza glicomonomerilor	37
I.2.	Copolimerizarea glicomonomerilor	39
I.3.	Concluzii la sinteza esterilor și la procesul de copolimerizare dintre glicomonomeri și monomerii acrilici, respectiv metacrilici	40
	Capitolul II Caracterizarea glicomonomerilor sintetizați	41
II.1	Caracterizare glicomonomerilor prin spectroscopia RMN	41
II.2	Caracterizare glicomonomerilor prin spectrometria de masă	43
II.3	Caracterizare glicomonomerilor prin spectroscopia IR	44
II.4	Determinarea densității glicomonomerilor	46
II.5	Studii de solubilitate a glicomonomerilor	47
II.6	Analize termogravimetrice	49
II.7	Concluzii la caracterizarea glicomonomerilor	51
	Capitolul III Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de n-butil	52
III.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de n-butil	52

	prin spectroscopia IR	
III.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil prin analizele termice	54
III.2.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil prin analiza termică diferențială (DSC)	54
III.2.1.1	Noțiuni generale legate de cinetica de polimerizare	54
III.2.1.2	Metode de determinare a energiei de activare a procesului de polimerizare termică	56
	a. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger</i>	56
	b. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Ozawa</i>	56
	c. <i>Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose(KAS)</i>	57
III.2.1.3	Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	57
	a. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de n-butil utilizând metoda Kissinger</i>	57
	b. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de n-butil utilizând metoda Ozawa</i>	60
	c. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de n-butil utilizând metoda KAS</i>	62
III.2.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil prin analiza mecanică dinamică (DMA)	65
III.2.3	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil prin analiza termogravimetrică (TG)	67
III.2.3.1	Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	68
III.2.3.2	Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	70
	a. <i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de n-butil prin metoda Kissinger</i>	70
	b. <i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de n-butil prin metoda Ozawa</i>	72
	c. <i>Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de n-butil prin metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)</i>	75

III.3	Caracterizarea fizico-mecanică a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	77
III.3.1	Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	77
III.3.2	Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	78
III.3.3	Determinarea durității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	80
III.4	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	81
III.4.1	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil în mediu acid	81
III.4.2	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil în mediu bazic	84
III.5	Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de <i>n</i> -butil	86
	Capitolul IV Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	89
IV.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin spectroscopie IR	89
IV.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analize termice	91
IV.2.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza termică diferențială (DSC)	91
IV.2.1.1	Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	91
	a. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil utilizând metoda Kissinger</i>	91
	b. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil utilizând metoda Ozawa</i>	93
	c. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil utilizând metoda KAS</i>	95
IV.2.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza mecanică dinamică (DMA)	97
IV.2.3	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza termogravimetrică (TG)	98

IV.2.3.1	Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	98
IV.2.3.2	Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	100
a.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Kissinger</i>	100
b.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Ozawa</i>	102
c.	<i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)</i>	104
IV.3	Caracteristicile fizico-mecanice ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	105
IV.3.1	Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	106
IV.3.2	Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	106
IV.3.3	Determinarea durității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	108
IV.4	Determinarea stabilității chimice a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil	108
IV.4.1	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil în mediu acid	108
IV.4.2	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil în mediu bazic	109
IV.5	Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil	111
	Capitolul V Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	113
V.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin spectroscopie IR	113
V.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analize termice	114
V.2.1	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin	115

	copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiza termică diferențială (DSC)	
V.2.1.1	Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	115
	a. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil utilizând metoda Kissinger</i>	115
	b. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil utilizând metoda Ozawa</i>	117
	c. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil utilizând metoda KAS</i>	119
V.2.2	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiza mecanică dinamică (DMA)	121
V.2.3	Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiza termogravimetrică (TG)	122
V.2.3.1	Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	122
V.2.3.2	Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	124
	a. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin metoda Kissinger</i>	124
	b. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin metoda Ozawa</i>	126
	c. <i>Determinarea energiei de activare a procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)</i>	128
V.3	Caracteristicile fizico-mecanice ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	130
V.3.1	Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	130
V.3.2	Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	130
V.3.3	Determinarea durității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	131

V.4	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	132
V.4.1	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil în mediu acid	132
V.4.2	Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil în mediu bazic	133
V.5	Concluzii la caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil	135
	Capitolul VI Concluzii finale și contribuții originale	137
	Bibliografie	141
	ANEXE	151

Partea I. DATE DE LITERATURĂ

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Datorită proprietăților lor, polimerii sunt indispensabili societății moderne, însă folosirea acestora are un inconvenient și anume durata scurtă de utilizare în raport cu poluarea pe termen lung pe care o produc [1].

Marea majoritate a materialelor plastice derivă din petrol, care este o resursă finită (cele mai optimiste evaluări prevăd epuizarea petrolului în aproximativ 50 ani). Ca urmare, mai devreme sau mai târziu, se va înregistra o creștere dramatică a prețului petrolului, care va face ca o serie de procese considerate astăzi scumpe să devină extrem de atractive.

Drept urmare a celor arătate mai sus, ar fi de dorit realizarea unei producții de polimeri bazați pe produse agricole, datorită următoarelor două caracteristici ale acestei materii prime: regenerabilitate și biodegradabilitate [1-4].

Încă de la începutul anilor '80 ai secolului trecut, s-a constatat o reconsiderare a materiilor prime regenerabile. Interesul a fost determinat pe de o parte de resursele limitate de petrol și de încă limitatele și costisitoarele posibilități de conversie a cărbunilor, și pe de altă parte de disponibilitatea și insuficienta utilizare a resurselor vegetale [4, 5].

Polimerii biodegradabili reprezintă soluția pentru majoritatea preocupărilor legate de mediu, asociate cu polimerii non-degradabili. Un interes major s-a acordat mai ales problemei deșeurilor solide în contextul diminuării arealelor destinate depozitării deșeurilor.

Sursele regenerabile de materii prime ale polimerilor biodegradabili sunt de preferat în locul surselor petrochimice, acestea din urmă atrăgând după sine creșterea cantității de dioxid de carbon în atmosferă, favorizând astfel încălzirea globală.

Problema utilizării polimerilor non-degradabili a devenit din ce în ce mai discutată atât în sectorul public, cât și privat, pe măsură ce preocupările legate de mediul înconjurător reprezintă un interes crescând și de actualitate.

Incinerarea este adesea folosită ca mijloc de eliminare a deșeurilor solide, dar emisiile de la incinerare au un impact negativ asupra mediului. Reciclarea mecanică este benefică pentru mai multe produse pe bază de polimeri, dar are însă anumite limitări, în special cu privire la ambalarea produselor alimentare. Eliminarea materialelor biodegradabile prin compostare este bine adaptată, însă infrastructura lipsește în cele mai multe regiuni ale lumii [6].

Degradarea polimerilor a fost investigată de la introducerea acestora în comerț, deoarece aproape toate materialele plastice sunt afectate de forțele naturii, cum ar fi: lumina soarelui, oxigenul, apa și energia termică [7]. Din punct de vedere istoric, cele mai multe cercetări s-au concentrat pe dezvoltarea unei structuri stabile și durabile care să reziste acestor forțe ale naturii. Materialele plastice moderne, cum ar fi polietilena (PE), polipropilena (PP), polistirenul (PS), poli(etilentereftalatul) (PET) și poli(clorura de vinil) (PVC), sunt: puternice, ieftine, ușor de procesat și

durabile. Atributele durabilității prezintă dificultăți atunci când aceste materiale plastice intră în fluxul de deșeuri. Majoritatea polimerilor realizați de om sunt rezistenți la degradarea biologică, deoarece componentele lor pe bază de carbon nu pot fi defalcate de enzimele microorganismelor [6].

Caracterul hidrofob al materialelor plastice inhibă activitatea enzimatică, iar suprafața moleculară redusă a materialelor plastice împreună cu masa moleculară ridicată a acestora, determină rezistența materialelor plastice împotriva atacului microbial.

În ultimele două decenii, polimerii biodegradabili realizați în laborator și comercializați au fost concepuți pentru degradare biologică [8, 9]. Astfel, industria a fost provocată să realizeze polimeri biodegradabili care sunt ușor de procesat, cu proprietăți de execuție bune și având un preț competitiv cu polimerii convenționali.

1.1. Definirea și clasificarea polimerilor biodegradabili

Polimerii biodegradabili sunt definiți ca fiind acei polimeri, în care degradarea are loc ca rezultat al acțiunii microorganismelor, precum bacteriile, ciupercile și algele, în prezența oxigenului precum și în prezența unor metale [10].

1. Există trei mari categorii de polimeri biodegradabili cu importanță comercială :
2. Polimeri nemodificați, care sunt sensibili în mod natural la atacurile microenzimatice;
3. Polimerii sintetici, în primul rând poliesterii;
4. Polimerii biodegradabili naturali care au fost modificați.

Firește că polimerii produși în natură sunt biodegradabili, regenerabili și, de asemenea, unii polimeri sintetici, deoarece sunt realizați din materii prime regenerabile, de exemplu, poli(acidul lactic) care este derivat din materii prime agricole [11].

1.1.1. Polimerii biodegradabili naturali

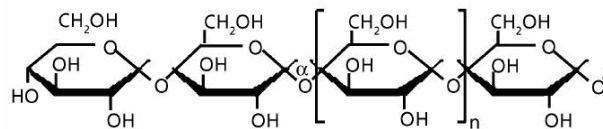
Polimerii naturali sunt acei polimeri care se găsesc în natură, sintetizați de plante, animale sau microorganisme, prin reacții biochimice [12]. Acești polimeri se numesc simplificat biopolimeri.

Hidrații de carbon și proteinele sunt biopolimeri, prezenți în cea mai mare cantitate în natură. Poliesterii produși de microorganisme sunt un alt tip de biopolimeri, care sunt mai puțin cunoscuți dar care în ultimul timp prezintă o importanță crescândă. Acizii nucleici, care asigură materialul genetic al materiei vii, sunt, de asemenea, biopolimeri, însă abundența lor în natură este mai mică față de alți biopolimeri [13]. Reacțiile de degradare a polimerilor naturali sunt catalizate enzimatic și au loc în mediu apos.

Macromoleculele naturale ce conțin legături hidrolizabile, cum ar fi proteinele, celuloză și amidon, sunt în general sensibile la biodegradare datorită enzimelor hidrolitice ale microorganismelor. Astfel caracterul hidrofob/hidrofil al polimerilor afectează foarte mult biodegradabilitatea având, de asemenea, un mare impact asupra durabilității și performanței polimerilor în mediu apos [14]. Principalele categorii de polimeri biodegradabili naturali constau în acei polimeri cu legături hidrolizabile în cadrul lanțului polimeric: poliesteri, poliamide, poliuree, polianhidride, poli(amine-enamine), poliuretani (PU) și polifosfaze.

Structura chimică a biopolimerilor este diferită față de cea a polimerilor sintetici. Aproape toți biopolimerii au în structură atomi de O sau N – aceasta fiind cea mai importantă caracteristică responsabilă pentru biodegradabilitatea lor. Hidrații de carbon reprezintă cea mai mare parte a materiei organice în natură. Peste 75% din materia organică o reprezintă polizaharidele [15].

În afară de fibrele naturale precum lâna și mătasea, polizaharidele cum ar fi amidonul, reprezintă cel mai răspândit polimer biodegradabil natural în domeniul comercial. Amidonul este compus din două polizaharide: amiloza și amilopectina [16]. Principala structură a amilozei este cea liniară datorită legăturilor (1-4) între monomerii D-glucoză (figura 1).

Figura 1. α -Amiloza

Amilopectina reprezintă partea din amidon solubilă în apă și are o structură ramificată, atât datorită legăturilor α -(1-6) cât și datorită legăturilor α -(1-4), după cum se poate observa și din figura 2 [17-19].

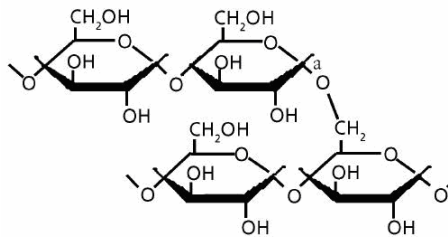


Figura 2. Amilopectina

Toate plantele verzi înmagazinează D-glucoză sub formă de granule de amidon [7]. Amidonul sub formă de granule este cvazi-cristalin, de exemplu structura acestuia este prezentată sub formă sfero-cilindrică. Forma și mărimea granulelor sunt specifice, în funcție de originea plantei [20]. La încălzire, granulele de amidon în primul rând se descompun, după care se topesc. Există un proces cunoscut sub denumirea de destructurare, acesta modificând morfologia amidonului astfel încât amidonul devine termoplast. În timpul procesului de destructurare, amidonul este încălzit la o temperatură deasupra temperaturii de topire și respectiv temperaturii de tranziție sticloasă a componentelor sale, astfel încât acestea din urmă sunt supuse unei tranziții endoterme [21].

Amidonul termoplast poate fi prelucrat singur ca polimer convențional; cu toate acestea, sensibilitatea sa la umiditate îl face necorespunzător pentru majoritatea aplicațiilor [22]. Principala utilizare a amidonului termoplast este în realizarea spumei. Spumele pe bază de amidon s-au dovedit a fi o alternativă eficientă pentru spumele de polistiren ambalate în vrac. Acestea au avantajul că sunt ușor biodegradabile în mediul înconjurător și, de asemenea, oferă proprietăți antistatice. Cu toate acestea, spuma pe bază de amidon prezintă și câteva dezavantaje: este sfărâncioasă și are o densitate mai mare decât cea a polistirenului.

Poliesterii alifatici sunt probabil unii dintre cei mai ușor biodegradabili polimeri ce se găsesc în natură, unul din motive fiind flexibilitatea lanțului. Pentru degradarea polimerilor de către enzime, lanțul polimeric trebuie să fie suficient de flexibil pentru a se potrivi în zona activă a enzimei. Aceste caracteristici justifică biodegradabilitatea poliesterilor alifatici, care sunt flexibili, în timp ce poliesterii aromatici, care sunt mai rigizi, sunt considerați în general bioinerti. Multe tipuri de microorganisme produc și stochează poliesteri alifatici (poli(hidroxi-butirat)-PHB), în timpul fermentației zahărului. Anumite bacterii ce se hrănesc cu zaharuri, produc enzimatic poli(hidroxi-butirat), care este stocat ca „grăsime bacterială”. PHB poate fi extras din bacterii, uscat, transformat în pulbere sau rășină convențională și modelat în film sau forme rigide. Anumite bacterii pot face o serie de copolimeri pe bază de acid hidroxi-butiric și acid hidroxi-valeric, rezultând copolimeri denumiți: poli(hidroxi-butirat-co-hidroxi-valeriat) (PHBV). Structura copolimerului este prezentată în figura 3.

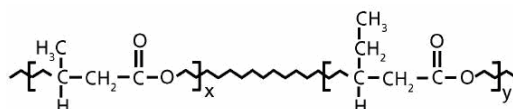


Figura 3. Structura poli(hidroxi-butirat-co-hidroxi-valeriatului) (PHBV)

Deoarece microorganismele sintetizează PHB și PHBV pentru a fi utilizați ca rezerve de carbon și energie, se poate deduce faptul că multe dintre acestea au capacitatea de a degrada și metaboliza acești polimeri. PHB este elastic și mai fragil decât PHBV și are proprietăți chimice diferite. Puterea lui de solvire este inferioară, dar este mai rezistent la radiațiile ultraviolete naturale. Proprietățile polimerului PHBV depind de cantitatea de valeriat conținută. Încorporarea hidroxi-valeriatului (HV) ca monomer în copolimer, reduce nivelul de cristalinitate și punctul de topire, ducând astfel la o scădere a rigidității dar și la creșterea rezistenței la impact [15].

Mai mult de 12 organizații au patentat tehnologii legate de producția de poli(hidroxi-alcanoat)-PHA, folosind microorganisme. Producerea bacterială de PHB a fost caracterizată în 1925 de Lemoine la Institutul Pasteur din Paris și de atunci a fost studiată intensiv [23]. W.R. Grace din S.U.A. au patentat PHB și produc cantități reduse în scopuri comerciale din anii 1950 [15-24]. I.C.I. din Marea Britanie continuă evaluarea PHB-ului în anii 1970-1980 și comercializează polimeri de tip BIOPOL™ din 1981. I.C.I. a realizat un număr de patente în anii '80 care descriu prepararea PHBV, prin cultivarea *Ralstonia Eutrophus* într-un proces de fermentație format din două etape. Prima etapă este operată ca o fermentație convențională, folosind glucoza ca sursă de carbon și săruri nutritive ca sursă de azot. În a doua etapă se adaugă acid propionic ca sursă adițională de carbon, iar azotul este limitat pentru a determina microorganismele să producă unități de tipul 3-hidroxi-valeriat. Polimerul PHBV se acumulează sub formă de granule discrete în interiorul citoplasmei celulare și se pare că fiecare granulă este înconjurată de o membrană lipoproteică [15]. Separarea polimerului din interiorul celulei poate fi realizată printr-o varietate de metode extractive. Costul PHB-ului produs prin fermentație bacterială este mult mai mare decât a altor biomateriale, ca amidonul sau lipidele ce se acumulează în diferite specii, aparținând plantelor superioare [25].

Folosirea plantelor pentru producere de PHB este posibilă cel puțin din punct de vedere teoretic, deoarece acetyl-CoA și acetoacetyl-CoA, precursori ai sintezei PHB în *R. Eutrophus*, se găsesc în plante și sunt implicați în sintezele multor compuși. Producerea PHB-ului în plante a fost demonstrată experimental folosind o plantă

aparținând familiei muștarului. Prin inginerie genetică s-a obținut o plantă hibrid, care conține toate enzimele bacteriale și endogene necesare sintezei PHB. Singura problemă este că nivelul ridicat al activității acetoacetyl-CoA reductazei în plante duce la micșorarea plantei și reducerea producției de semințe. O posibilă soluție este folosirea unei specii precum cartoful, unde producția mare de amidon provenită din rădăcină nu este necesară pentru viabilitatea semințelor sau plantei [19, 21].

1.1.2. Polimeri biodegradabili sintetici

În timp ce polimerii naturali sunt produși de organismele vii, polimerii sintetici biodegradabili sunt produși doar de omeni [13]. Reacțiile de biodegradare sunt aceleași pentru ambele tipuri de polimeri. Principalele categorii de polimeri sintetici biodegradabili sunt poliesterii cu legături hidrolizabile de-a lungul lanțului polimeric. Primul interes pentru poliesterii alifatici simpli l-a manifestat Carothers în anii 1930 [26]. Sensibilitatea acestor polimeri la degradare hidrolitică a dus la nemulțumiri în acest domeniu [14]. Capacitatea organismului uman de a degrada aceste materiale a condus la realizarea unor aplicații în domeniul medicinei în anii 1970; cel mai simplu poli(α -hidroxiacidul), poli(acidul glicolic) (PGA), a fost utilizat cu succes pentru obținerea de fire chirurgicale degradabile [27].

PGA este obținut în mod uzual prin polimerizare cu un catalizator slab. În mod similar se obține poli(acidul lactic) (PLA) din dilactide, printr-o polimerizare cu deschidere de ciclu, folosind drept catalizator octoatul de staniu (figura 4).



Figura.4 Structura PGA și PLA

Poliesterii biodegradabili, cum ar fi PLA și PGA, precum și copolimerii lor, au fost utilizați pe scară largă în medicină și chirurgie, pentru eliberări controlate de medicament, ca fire chirurgicale biodegradabile și implanturi pentru fixarea fracturilor, mai ales datorită biocompatibilității ridicate [28-30]. În chirurgie ortopedică, dispozitivele de fixare biodegradabile cum ar fi: șuruburi, plăci și cârlige, au avantajul de a asigura temporar proteze osoase. Aparatul este în cele din urmă absorbit de către organism, după creșterea țesutului osos în structura poroasă a protezei adăugând efectiv implantul la os. Un aspect important legat de biodegradarea poliesterilor îl reprezintă sensibilitatea poliesterilor la degradare hidrolitică. Degradarea are loc printr-o scindare hidrolitică aleatoare a legăturilor esterice, producând eventual hidroxiacidul monomeric [31, 32]. Au fost identificate două etape distincte în procesul de degradare: prima etapă, care este nonenzimatică, se referă strict la scindările hidrolitice aleatoare ale legăturilor esterice; a doua etapă, care este, de asemenea, nonenzimatică, începe atunci când masa moleculară a scăzut până la punctul în care scindarea lanțului poate produce un oligomer suficient de mic pentru a difuza din masa polimerului. Pierderi catastrofale de rezistență mecanică poate să apară în timpul etapei a doua [33-36].

Gradul de degradare crește la temperaturi mai ridicate (în cazul în care temperatura este între 40 și 60°C). Companiile au dezvoltat materiale din PLA pentru a fi folosite în aplicații biodegradabile, cum ar fi filme pentru sacii de îngrășămintă sau containere pentru alimente [37-40].

Un alt poliester alifatic biodegradabil bine cunoscut este poli(ϵ -caprolactona) (PCL) [30]. Acest polimer poate fi împărțit în două pe baza masei molare. Materialul cu o masă molară de până la câteva sute este un solid ca de ceară sau un lichid vâscos. Acestea sunt utilizate ca intermediari PU, dizolvanți reactivi pentru vopsele solide și plastifianți pentru rășinile vinilice. Celălalt tip de PCL are o masă molară mai mare de 20.000 și este o rășinoasă cu bună rezistență mecanică.

PCL este în general preparat prin polimerizare cu deschidere de ciclu a ϵ -caprolactonei. Union Carbide a patentat octanoatul de staniu drept catalizator de polimerizare obținând o masă molară de până la 100.000 [15].

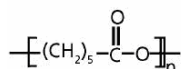


Figura 5. Structura PLC

Filmele din PCL expun proprietăți similare cu cele ale filmelor din poliolefină, cu o rigiditate între polietilena de joasă densitate (LDPE) și polietilena de înaltă densitate (HDPE).

Un alt tip de poliester alifatic biodegradabil comercializat este pe bază de succinat. Structurile celor două tipuri diferite de poliesteri alifatici succinici: polibutil succinat (PBSU) și poli(etilen succinat) (PESU) sunt prezentate în figura 6 [41-47].

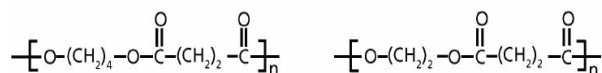


Figura 6. Structura PBSU și PESU

În prezent, PBSU și copolimerul polibutilen-succinat-adipat sunt comercializați, iar PESU și copolimerul polietilen-succinat-adipat sunt în curs de cercetare, dar nu sunt comercializați momentan. Pentru a combina proprietățile bune ale materialului cu biodegradabilitatea, au fost descoperiți copoliesterii alifatici/aromatici. Structura unui tip de copoliester alifatic/aromatic este prezentată în figura 7 [15].

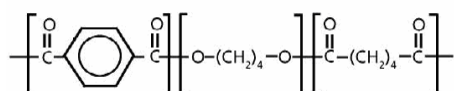


Figura 7. Copoliester alifatic/aromatic

Copolimerizarea unor monomeri alifatici cu compuși aromatici, cum ar fi acidul tereftalic, este o modalitate de îmbunătățire a performanței proprietăților poliesterilor alifatici [48]. Copoliesterii bloc cu o secvență aromatică relativ lungă nu pot fi degradați repede de către microorganisme. În cazul oligomerilor de poli(butilen tereftalat), oligomeri cu o lungime $n \geq 3$ prezintă o ușoară degradare după o perioadă de câteva luni, în comparație cu secvențele aromatice $n = 1$ sau $n = 2$, unde degradarea are loc în mai puțin de patru săptămâni [49, 50]. Pentru unele aplicații, cum ar fi producția de pelicologene (filme polimerice), este necesară o vâscozitate mai ridicată și prin urmare mase molare mai ridicate [51, 52]. Aceste proprietăți pot fi obținute prin încorporarea în lanțul polimeric a unor diizocianați. În general, copoliesterii cu componenți aromatici de 30-35% (cu referire la valoarea totală a componenților acizi) fac parte dintr-o categorie optimă, care garantează biodegradabilitate și proprietăți fizice și mecanice potrivite [15].

1.1.3. Polimeri biodegradabili naturali modificați

Hidrații de carbon sunt compuși organici naturali, care sunt legați de zaharuri simple [53]. Ei sunt extrem de răspândiți în plante, și într-un procent mai mare de 80% în plantele uscate. Glicopolimerii sunt polimeri biodegradabili, alcătuiți din subunități de hidrați de carbon simple, cum ar fi de exemplu glucoza. Polizaharida liniară, celuloza, este probabil cel mai răspândit compus organic de pe pământ; amidonul este cea de-a doua cea mai răspândită polizaharidă.

La animale, amidonul este sursa majoră de hidrați de carbon; iar în plante, se găsește sub formă de granule de amidon mici și insolubile. Polizaharidele, cum ar fi amidonul, gelatinizează ușor în apă caldă, formând o pastă care se poate distribui în film. Cu toate acestea, aceste filme sunt sensibile la apă și devin fragile la uscare [54].

Începând din anii 1970, numeroase încercări au fost făcute pentru a spori biodegradabilitatea polimerilor sintetici, prin încorporarea zaharidelor [55-59].

Microstructura joacă un rol fundamental în procesul de stabilire a ratei de biodegradabilitate a acestor tipuri de produse. Succesiunea propusă pentru biodegradare este:

1. Polizaharidele sunt primele consumate de microorganisme, acest proces mărește suprafața polimerului sintetic și micșorează matricea polimerului;
2. Restul de polimeri sintetici se rup în fragmente mai mici, ca urmare a altor mecanisme din mediu, acestea fiind destul de mici pentru a fi asimilate eventual de către microorganisme. În aceste condiții chiar și polietilena (PE) este biodegradabilă dacă masa molară este mai mică de 500.

Această tehnologie pe bază de amidon este unică, deoarece modificarea depășește compunerea convențională. Polimerii modificați pe bază de amidon sunt promovați ca potențiale soluții pentru problemele de gestionare a deșeurilor în condițiile în care acestea deservesc două scopuri [25]:

1. Utilizând polizaharide, care sunt macromolecule derivate natural din surse regenerabile, se reduce cantitatea de plastic obținut din surse petrochimice neregenerabile;
2. Încorporând polizaharidele se îmbunătățește global biodegradabilitatea produsilor combinați.

Derivații pe bază de polizaharide (amidon, celuloză, lignină, rumeguș, cazeină, manitol, lactoză și alte materiale) pot fi folosiți ca materiale de umplură într-o gamă largă de rășini sintetice ce pot conține inclusiv PE, PP, PS, PVC și copolimerii de vinil-alcool [60]. De cele mai multe ori, aditivii adiționali cum ar fi acizii grași și agenții de procesare, sunt încorporați pentru îmbunătățirea biodegradabilității produsului finit.

Întrebările cu privire la obținerea polimerilor sintetici pe bază de polizaharide, se concentrează pe problemele legate de procesare, anumite proprietăți nedorite ale produsului și eficacitatea biodegradabilității deșeurilor.

Având în vedere caracterul hidrofil al amidonului, în timpul prelucrării și depozitării trebuie evitată expunerea la umiditate. În cele mai multe cazuri, introducerea polizaharidelor reduce duritatea produsului și este necesară introducerea unei rășini auxiliare pentru a menține integritatea produsului.

După biodegradarea polizaharidei, are loc creșterea suprafeței, lasând o matrice slăbită și poroasă. Cu toate acestea, poate rămâne un polimer non-

biodegradabil. După cum s-a menționat anterior, biodegradarea depinde de mai mulți factori, astfel încât, dacă nu sunt prezente microorganismele corespunzătoare și condițiile de biodegradare nu sunt îndeplinite, nu are loc degradarea polizaharidelor [61, 62].

1.2. Proprietăți și dezavantaje ale polimerilor biodegradabili

Cei mai mulți polimeri biodegradabili au proprietăți excelente în comparație cu materialele plastice ușor biodegradabile pe bază de petrol, și curând pot concura cu materiile prime ale acestora [12, 13, 63]. În concluzie, polimerii biodegradabili prezintă un mare potențial de comercializare ca materiale plastice biodegradabile, utilizarea lor fiind însă limitată de unele proprietăți cum ar fi: fragilitate, temperatură scăzută de modificare a formei, permeabilitate ridicată la gaze, viscozitate scăzută la topire pentru o procesare ulterioară, etc., restricționând utilizarea lor pe cale largă [14]. Prin urmare, modificarea polimerilor biodegradabili prin intermediul unei tehnologii inovatoare este o oportunitate formidabilă pentru oamenii de știință. Pe de altă parte, îmbunătățirea structurii nano a polimerilor primari pentru a obține nanocompozite, a fost deja dovedită a fi o modalitate eficientă de îmbunătățire a acestei proprietăți [64-67]. Deci, prepararea unor polimeri biodegradabili pe bază de nanocompozite, adică „nanocompozite verzi”, va contribui la dezvoltarea următoarei generații de materiale [68, 69].

2. Polimeri pe bază de hidrați de carbon

2.1. Definiție și clasificare

Polimerii pe bază de hidrați de carbon, în general cunoscuți sub denumirea de glicopolimeri, au fost investigați pentru o varietate de aplicații, în special în domeniul biomedical. Din punct de vedere structural, glicopolimerii prezintă un schelet C-C, care are inserate din loc în loc molecule de hidrați de carbon, în timp ce zaharidele modificate prezintă un schelet carbohidrat cu molecule sintetice [70-72].

Se pot distinge următoarele trei tipuri de polimeri pe bază de hidrați de carbon (glicopolimeri):

- polimeri în care unitățile de hidrați de carbon sunt atașate la un lanț de atomi de carbon (figura 8); glicopolimeri obținuți prin copolimerizarea derivaților mononesaturați cu monomeri acrilici.

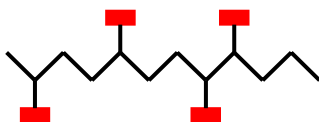


Figura. 8

- polimeri care au unități de carbohidrați legate prin lanțuri scurte de atomii de carbon (figura 9)



Figura.9

Al doilea tip de glicopolimeri presupune transformarea hidraților de carbon în monomeri de policondensare, de exemplu (figura 10):

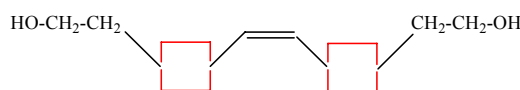


Fig. 10

- polimeri reticulați în care polizaharidele sunt încorporate într-o matrice hidrocarbonată (figura 11):

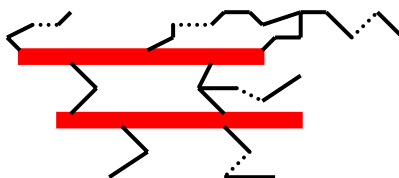


Figura. 11

Al treilea tip de glicopolimeri se obțin prin copolimerizarea ulterioară a grupărilor nesaturate atașate la polizaharide, cu monomeri vinilici sau acrilici.

De cele mai multe ori polizaharidele sunt formate dintr-un polimer de bază, care este apoi modificat chimic pentru a obține copolimeri grefați - folosiți pentru adezivi și agenți tensioactivi (surfactanți) [73] sau de rețea tridimensională [74, 75], și filme cu diverse utilizări [76], un caz special de grefare a zaharidelor pe structura dendritică [77, 78].

În majoritatea cazurilor, pe aceeași parte cu grupările OH, monomerii acrilici și metacrilici sunt legați de [79, 80] polimerii funcționali, după care monomerii sunt copolimerizați.

2.2 Noțiuni generale despre hidrații de carbon

Cercetarea științifică în domeniul medical este de o foarte mare importanță pentru societate, prin urmare, este în atenția multor grupuri de cercetători, la nivel mondial [81]. Ingineria țesutului cu noi concepte pentru terapiile de regenerare este un domeniu ce se extinde rapid, determinând necesitatea de a crea materiale bioactive inteligente [14, 82]. Materialele bioactive trebuie să fie în măsură să furnizeze semnale biologice active, care pot determina și controla aderența celulelor, migrația, proliferarea, diferențierea, sau chiar apoptoză [3, 83]. Materialele biologice, precum și polimerii sintetici și materialele hibride au fost, de asemenea, studiate ca materiale active într-un mediu biologic prin modificări de fază în situ în curs, inductând interacțiunile biologice dorite [67, 84, 85].

În plus, materialele bioactive au fost dezvoltate în scopul de a răspunde la schimbările din mediul lor, cum ar fi schimbările de temperatură, pH-ul sau activitatea enzimatică a celulelor asociate. Cu scopul de a controla mai bine interacțiunile dintre material și biosistem, în prezent cercetătorii se concentrează pe crearea de materiale ce pot răspunde mediului celular din jurul lor, care pot fi folosite în cele din urmă pentru a permite integrarea aparatului, regenerarea țesuturilor și vindecarea rănilor [86-90].

Datorită proprietăților lor, zaharidele joacă un rol foarte important într-o gamă foarte largă de funcții biologice, fiind folosite de la surse naturale de energie (amidon și glicogen), până la furnizarea materiei structurale necesare (celuloză, chitina și colagen) [91-93].

În ziua de astăzi, hidrații de carbon sunt foarte bine cunoscuți pentru rolul crucial pe care îl au într-o varietate de funcții biologice. 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 [97, 98].

Hidrații de carbon sunt implicați în diferite funcții biologice ale sistemelor vii [99]. Datorită biocompatibilității și biodegradabilității lor, materialele pe bază de hidrați de carbon sunt larg investigate pentru aplicații farmaceutice și medicale [2, 100-102]. Disney și Seeberger [103, 104] au subliniat importanța hidraților de carbon în diferite procese: celulele neuronale utilizează hidrații de carbon pentru a facilita dezvoltarea și regenerarea [105], progresia celulelor canceroase este deseori caracterizată de creșterea celulelor dependente de hidrații de carbon și expunerea sporită a hidraților de carbon pe suprafața celulelor [106], virușii recunosc hidrații de carbon ce ocupă celulele gazdă [107], iar bacteriile se leagă de hidrații de carbon pentru a adera la celulele gazdă [108-110]. Mai mult decât atât, heparina, care este un polianion natural compus din unități dizaharidice repetate, este prima polizaharidă aplicată în medicină și joacă un rol important în coagularea sângelui [91, 111, 112]. În plus, noi materiale au fost create de către oamenii de știință, pentru ingineria țesuturilor, pentru medicină, sau pentru vindecarea rănilor, utilizând avantajele hidraților de carbon [113]. Alginatul și chitosanul sunt materiale utilizate pe scară largă în acest domeniu [84, 92, 114-117]. Importanța hidraților de carbon în interacțiunea celulară a fost subliniată în numeroase rapoarte [118]. Este bine știut faptul că hidrații de carbon nu doar umplu spațiul matricial dintre proteine și membranele celulare, ci ei transmit informații într-o serie de procese biologice [102, 119-123]. Prin urmare, mulți cercetători au încercat să clarifice rolul hidraților de carbon în procesul de recunoaștere celulară, și au pus o mare atenție pentru a imita interacțiunea acestora cu receptorii celulari de suprafață [123-126].

Numele acesta impropriu al hidraților de carbon (deoarece nu cuprinde desoxizaharurile) vine de la faptul că principalii reprezentanți ai clasei, ca de exemplu, glucoza $C_6H_{12}O_6$, au formula generală $C_n(H_2O)_m$, a unor presupuși hidrați ai carbonului [127]. Clasa hidraților de carbon cuprinde un număr mare de combinații, dintre care unele au o însemnătate incalculabilă ca produși naturali și ca materii prime pentru industrie [128].

Hidrații de carbon se împart în: monozaharide, oligozaharide și polizaharide. Monozaharidele sunt polihidroxi-aldehide sau polihidroxi-cetone cu grupa carbonil în partea modificată prin formare de semiacetali interni. Oligozaharidele sunt derivați funcționali ai monozaharidelor cu caracter de eteri, rezultați din împreunarea a două sau mai multe molecule de monozaharide, prin eliminare de apă. În oligozaharide, legătura dintre moleculele de monozaharide, se face deci prin atomi de oxigen.

Oligozaharidele se împart în dizaharide, trizaharide, tetrazaharide, etc., după numărul de monozaharide care le compun [129]. Polizaharidele sunt compuse din macromolecule în care resturile de monozaharidă sunt unite între ele în același mod ca în oligozaharide, prin atomi de oxigen.

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. 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.

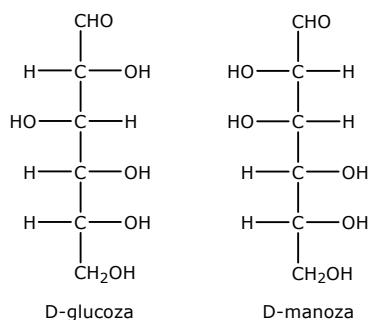


Figura. 12

Monozaharidele conțin o catenă neramificată, ceea ce se dovedește prin hidrogenare energetică, după Berthelot, 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 adăugare 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 [126].

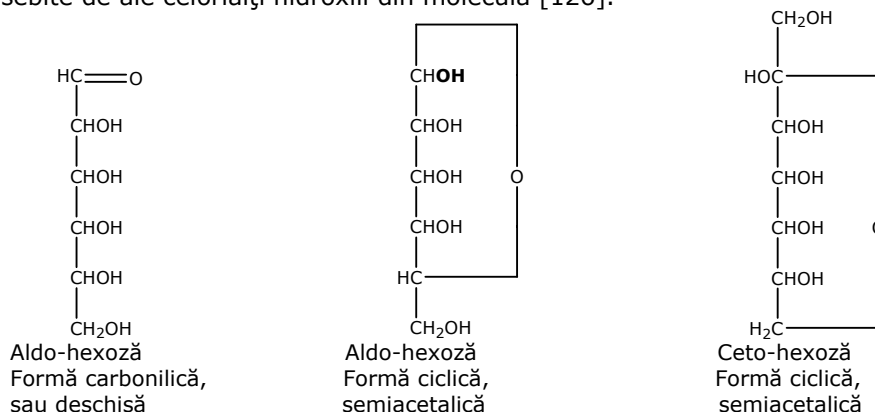


Figura. 13

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) [91] [130].

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

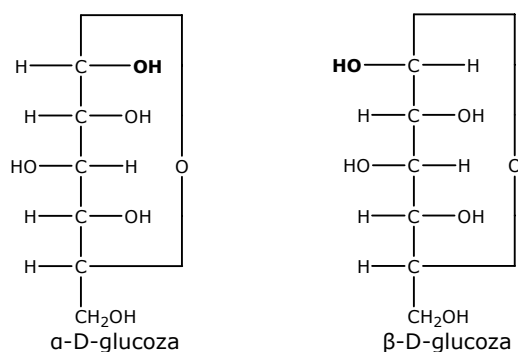


Figura. 14

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 preparați și a soluțiilor de echilibru. Astfel, s-a găsit că soluțiile la echilibru ale celor trei aldo-hexoze mai importante ca D-glucoza, D-manoza și D-galactoza, conțin la echilibru: 36%, 69%, respectiv 30% anomer α . 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 deplasate. În mod similar, spectrele RMN permit să se distingă atomii de hidrogen legați axial de carbon de cei legați ecuatorial. În afară de monozaharidele cu cicluri de șase atomi, numite piranoze (fiindcă derivă de la piran), există și izomeri cu cicluri de cinci atomi, numite furanoze (derivă de la furan; W. N. Haworth, 1927):

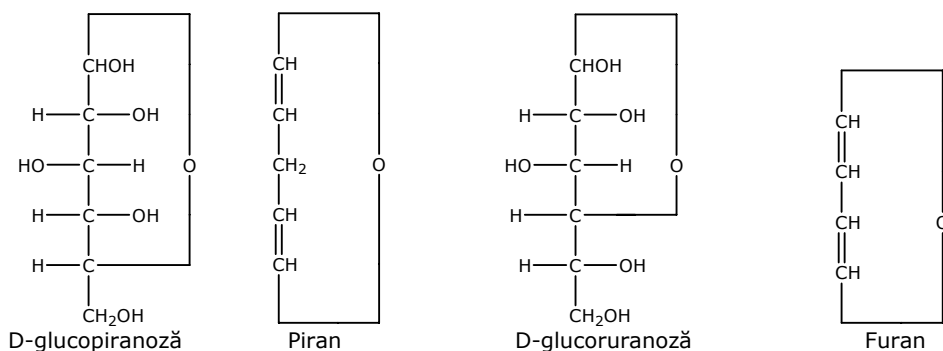


Figura. 15

Monozaharidele sunt substanțe incolor, 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.

Monozaharidele se condensează cu acetonă, în prezență de puțin acid clorhidric sau sulfuric, la rece, dând cetali ciclici, de obicei frumoși cristalizați. În molecula D-galactozei există două perechi de grupe OH, în poziția cis; se formează în consecință, prin condensare cu acetonă, un diaceton-derivat, numit în mod corect un diizopropiliden-derivat:

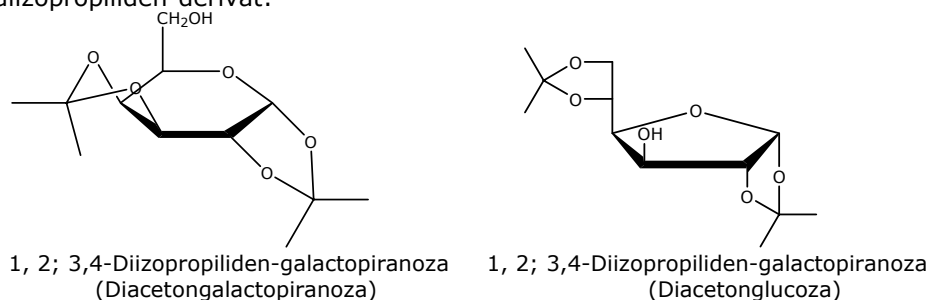


Figura. 16

În molecula D-glucoziranozei nu există grupe OH cis vecine, totuși D-glucoza formează un diaceton-derivat, dar acesta derivă de la forma ei α -furanozică. Prin urmare, dintre cele cinci forme izomere, în echilibru, ale D-glucozei în soluție, reacționează numai acelea care conțin 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 [126].

Cetalii ciclici de acest tip se hidrolizează ușor cu acizi diluați, regenerând monozaharidele inițiale. Din diaceton-derivați 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 cea mai stabilă [131].

S-a observat faptul că formulele următoarelor trei hexoze se deosebesc numai la atomii C¹ și C²; ceilalți atomi asimetrici din moleculă au configurație identică:

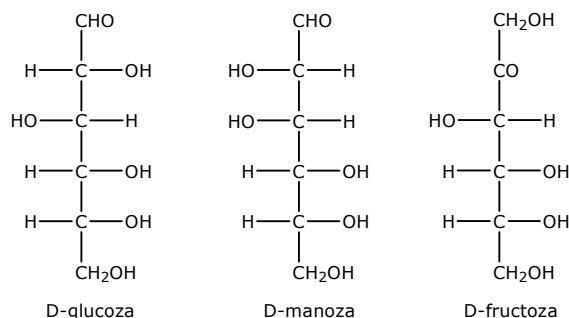


Figura. 17

Acest tip de izomerie a monozaharidelor se numește epimerie. Monozaharidele epimere dau osazone identice, căci la formarea osazonelor participă numai atomii C^1 și C^2 . Epimerii pot fi astfel ușor identificați experimental [109].

Aldo-hexozele au patru atomi de carbon asimetrici. În consecință pot exista 16 izomeri optici, astăzi toți cunoscuți. Ceto-hexozele 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 de polizaharide.

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. Apoi D-glucoza mai apare 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 două 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 de hidrogen activat catalitic, se formează alcoolul hexanhidroxilic, D-sorbitolul. O deosebită importanță pentru fiziologia animală și vegetală au esterii glucozei cu acidul fosforic.

D-manoza (p.t. 132°C) nu se întâlnește liberă în natură. În schimb, 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 după însămânțare. D-manoza se transformă prin reducere în D-manitol și se formează din acesta hexitol prin oxidare. Oxidarea D-manozei duce la acidul D-manonic și la acidul D-monozaharidic [126].

2.3. Istoria polimerilor pe bază de hidrați de carbon

Sinteza glicopolimerilor datează de la începutul anilor 1930. Reppe a fost primul chimist care a sintetizat glicomonomerii. El a sintetizat eterii vinilici pornind de la glucoză și fructoză, prin adăugarea acetilenei în cataliză alcalină la monozaharide. De asemenea, a sintetizat doi monomeri vinil-zaharidici și anume: 1-O-vinil,2:5,6-di-izopropiliden fructopiranoza și 3-O-vinil,2:5,6-di-izopropiliden glucofuranoza, aceasta din urmă fiind polimerizată mai târziu pentru a obține polimeri insolubili. În 1940, Zanolovsky a lucrat la sinteza glicopolimerilor, având însă succes doar în obținerea polimerilor reticulați, deoarece polimerizarea implică utilizarea monomerilor: penta acrilatul de glucoză și alil eterul glucozei. Haworth,

Gregorz, și Wiggins (1946) polimerizează hidrații de carbon substituiți, polimerii conținând două grupe acrilat sau metacrilat pentru a obține un produs solid, care este, de asemenea, un polimer reticulat, reacțiile fiind efectuate în absența unui catalizator. Helferich și Hofman (1925) iar Helferich și Jung (1958) au sintetizat cu succes glicopolimeri solubili în apă și anume: poli(p-hidroxistiren- α -D-galactozidul) și poli(p-hidroxistiren- β -D-galactozidul). Ei au studiat absorbția a trei enzime cu privire la acești polimeri, și anume: β -D-glicosidaze, α -D-galactozidaze și β -D-galactozidaze, toate putând fi obținute din migdalele dulci.

Wolfrom, Swan, Ennor și Chaney au raportat în 1959 polimerizarea 3-metacriloil-D-manitol pentanitratului, obținând un produs solid. Până în 1950 s-a pus mai mult accent pe sintetizarea derivaților monomerici și polimerizarea acestora, decât pe obținerea unor polimeri cu proprietăți specifice pentru diferite aplicații. Sinteza glicopolimerilor liniari a fost rareori raportată până în anul 1960. Primul glicopolimer cu masă moleculară ridicată și, de asemenea, solubil în apă a fost poli(metacriloil glucoza), care a fost raportată pentru prima dată de către: Bird, Black, Dewar și Rutherford (1960) [5]. Poli(metacriloil glucoza) a fost sintetizată atât ca homopolimer cât și ca, copolimer. În anii 1960, două grupuri: Bird și colaboratorii (1960), respectiv Kimura și Imoto (1961), au lucrat simultan de-a lungul anilor pe linii similare pentru a sintetiza poli(metacriloil glucoza) [70]. S-a polimerizat 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-D-glucofuranoză cu metacrilatul de metil prin polimerizare radicalică obținând: poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-izopropiliden-D-glucofuranoză) [5, 102].

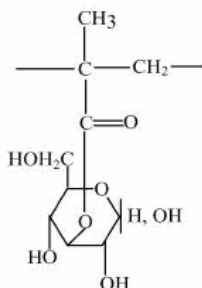


Figura.18. Poli(metacriloil-D-glucoza)

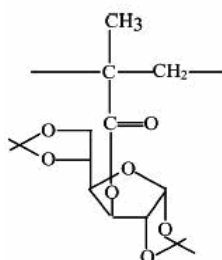


Figura.19. Poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-izopropiliden-D-glucofuranoză)

Îndepărtarea grupărilor izopropilidenice din poli(3-O-metacriloil-1,2:5,6-di-izopropiliden-d-glucofuranoză) duce la obținerea poli(metacriloil glucozei). Acești polimeri pot fi vopsiți de către un colorant solubil în apă.

1-acrilamino și 1-metacrilamino-1-deoxi-D-glucitol au fost sintetizați și polimerizați pentru a obține un nou tip de glicopolimeri cu resturi de hidrați de

carbon. Poli(N-acriloil-D-glucamina) a fost sintetizată în 1961 și a prezentat o toleranță ridicată pentru electroliți. La începutul anilor 1960 au fost raportată sinteza eterului 6-O-vinil al 1,2:3,4-di-O-izopropiliden-D-galactopiranozei (figura 20) și a eterului 6-O-vinil corespunzător 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-glucofuranozei, aceștia fiind polimerizați prin polimerizare cationică.

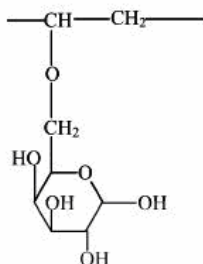


Figura.20. Poli(6-O-vinil-1,2:3,4-di-O-izopropiliden-D-glucopiranoza)

Cu toate acestea, nu a fost acordată o atenție deosebită caracterizării polimerilor rezultați și nici proprietăților soluției de produși deprotejați, solubili în apă, până în anul 1986. Klein (1986) a obținut poli(6-O-vinil-1,2:3,4-di-O-izopropiliden-D-galactopiranoza) prin polimerizare cationică și l-a caracterizat prin ^{13}C -RMN. El a studiat, de asemenea, viscozitatea soluției de polymer formată în urma deprotejării grupărilor izopropilidenice și anume a poli(6-O-vinil-D-galactopiranoză).

Polimerii cu o masă moleculară de până la 100.000 au fost sintetizați cu succes, iar în 1963 au fost obținuți polimeri cu o masă moleculară de până la 715.000 prin polimerizare în soluție. Același grup de cercetători și-a extins activitatea și asupra sintezei glicopolimerilor pentru a obține în continuare polimeri cu mase moleculare ridicate prin polimerizare în emulsie. Cu toate acestea, metodologia de grefare asupra lanțului sintetic, nu a fost pusă la punct riguros din cauza problemelor legate de strategia de sinteză. De asemenea, au fost sintetizați derivații polimerici ai acidului metacrilic conținând substituenți aromatici pe care sunt grefate lanțuri laterale glicopiranozidice.

O altă strategie de obținere a glicopolimerilor a fost adoptată, aceasta constând în polimerizarea anhidrozaharurilor prin polimerizare cu deschidere de ciclu, folosind halogenuri macromoleculare pentru inițierea sistemului.

În anii 1990 a fost elucidată importanța glicopolimerilor în sistemele biologice. Rolul glicopolimerilor în sistemele biologice a dobândit impuls doar în anii 1990. Multe articole au tratat utilizarea acestor polimeri în procesele de recunoaștere celulară, pentru legarea hepatocitelor, a antigenilor sintetici, etc. Au fost în principal utili pentru elucidarea rolului hidraților de carbon în procesele biochimice.

Poli(alcoolul vinilic) conținând glucoza legată de acidul adipic ca spacer, s-a dovedit a fi biodegradabil. Furuike, Nishi, Tokura și Nishimura (1995); Matsuoka și Nishimura (1995); Nishimura și colaboratorii (1990, 1991, 1994), au sintetizat un număr mare de glicoconjugate [70]. Ei au studiat specificitatea legăturilor cu lecitina și au constatat că glicopolimerii ce au în catenele laterale derivați dizaharidici prezintă o amplificare a capacității de legare cu lecitina, bazată pe un efect de cluster al polymerului, în timp ce trizaharidele sintetice sau derivații de zahar mai mici, prezintă doar o slabă afinitate pentru moleculele hemaglutinice [92, 118, 119, 132]. Kobayashi, Akaike și Sumitomo (1986) au raportat sinteza polistirenului

având resturi de lactoză grefate pe lanț, prin polymerizarea lactonelor oligozaharidice cu *p*-vinilbenzilamină, folosind metode de polymerizare radicalică și utilizarea acesteia ca substrat pentru culturile de celule hepatice. De asemenea, ei au sintetizat poli (N-(*p*-vinil benzil)-4-*O*-β-D-galactopiranosil-D-glucozamina) ca un substrat pentru cultura de hepatocite. Mai multe pseudopolizaharide, sau cu alte cuvinte, polimeri sintetici cu hidrați de carbon grefați pe lanț, au fost sintetizate, și a fost cercetată posibilitatea de utilizare a acestora în domeniul medical, precum și sinteza lor în fază solidă.

A fost sintetizat un glicopolimer amfifilic, care este compus din scheletul unui poli(acril(aminofenil)) și oligozaharide sintetizate coenzimatic. Într-un articol (2001), Kobayashi descrie diverse aplicații ale polimerilor glicoconjugați în domeniul biomedical și biologic. A studiat, de asemenea, comportamentul micelar al glicoconjugatelor în apă, folosind tehnici ca spectroscopia fluorescență și experimente de transfer al energiei fluorescente, măsurând, de asemenea, dimensiunea medie a particulelor acestor micle. Au fost sintetizate glicoproteinele, pentru a studia legătura lanțurilor oligozaharidice la enzime, și proteinele imun active pentru a studia activarea și stabilizarea proteinelor naturale. Un articol prezintă sinteza și hidroliza în mediu fiziologic a poli(ester amidelor) bazate pe arabinoză.

Istoria succesului polymerizărilor zaharurilor anhidre datează de la mijlocul anului 1960. Ruckel și Schuerch (1966) au fost primii care au sintetizat cu succes o polizaharidă obișnuită prin polymerizarea zaharurilor anhidre. Lin și Schuerch (1972), Ruckel and Schuerch (1966, 1967), Ury și Schuerch (1971), Zachoval și Schuerch (1969), au studiat sinteza D-gluconului (figura 21), în diferite sisteme de solvent, la diferite temperaturi și efectul în detaliu a unui număr variat de reactivi electrofili.

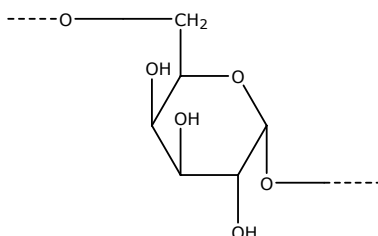


Figura.21. 1,6-D-Glucan

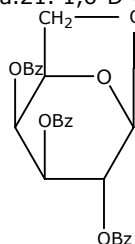


Figura.22. Tribenzil eterul 1,6- anhidro-β-D-glucopiranoză

Ei au polymerizat, de asemenea, tribenzil eterul 1,6-anhidro-β-D-glucopiranoză (figura 22), care a fost ulterior debenzilat pentru a obține polimeri stereoregulați cu randamente ridicate. Schuerch a prezentat interes pentru sinteza D-galactanului și D-mananului, sintetizând ulterior glucomanani care sunt, de asemenea, liniari și stereoregulați.

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-, 1,6-anhidropiranoze și 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6-anhidrofuranoze. Prima încercare de polimerizare a 1,6-anhidrozaharului datează din 1981, chiar de atunci făcându-se numeroase încercări de sintetizare a polizaharidelor liniare, mai ales la sfârșitul anilor 1950, însă fără reușită. Bredereck și Hutten (1963), au fost primii care au reușit polimerizarea eterului perbenzilig și a levoglucosanului peracetilat, utilizând halogenurile organice și perclorați de argint. Glucanii au fost sintetizați din 1,6-anhidro-maltoză și 1,6-anhidro-celbioză.

S-a studiat, de asemenea, reactivitatea la polimerizare a formelor izomerice ale 1,6-anhidroaldohexozelor, valoarea maximă fiind obținută pentru manoză. Pe lângă homopolimerizarea 1,6-anhidrozaharurilor, s-a realizat cu succes copolimerizarea acestora cu alți monomeri, cum ar fi: epiclorhidrina, 1,3-dioxolan și 3,3-bis clorometil oxetan.

De asemenea, au fost copolimerizate 1,6-anhidro- β -D-galactopiranoza și 1,6-anhidro- β -D-manopiranoza, pentru a obține heteropolizaharide ramificate (dextrani ramificați). Activitatea precipitantă a mananului sintetic, sintetizat prin polimerizarea 1,6-anhidromanozei, a fost comparată cu activitatea mananului izolat din *Saccharomyces cerevisiae*, activitățile lor fiind corelate cu conținutul lor în fosfați [70].

Polimerizarea cu deschidere de ciclu a 1,6-anhidrozaharurilor s-a realizat utilizând halogenuri macromoleculare, acizi Lewis sau hexafluorofosfat de argint, pentru a genera ioni de oxoniu sau carbeniu, care inițiază polimerizarea anhidrozaharurilor [93].

Uryu, Koyama și Matsuzaki au raportat sinteza 2,3-O-benziliden[1 \rightarrow 5]- α -D-ribofuranului și a 2,3-O-benziliden[1 \rightarrow 4]- α -D-ribopiranului, prin polimerizare cu deschidere de ciclu a 1,5-anhidro-2,3-O-benziliden- α -D-ribofuranului și respectiv 1,4-anhidro-2,3-O-benziliden- α -D-ribopiranozei.

Polimerizarea 1,4-anhidrozaharurilor a fost realizată pentru prima dată de Kops și Schuerch (1965). Polimerizarea 1,4-anhidrozaharurilor a întâmpinat dificultăți, de vreme ce aceste zaharuri conțin 1,3-dioxolani condensați, sisteme tetrahidrofuranice și tetrahidropiranice. 1,4- β -D-ribopiranul a fost sintetizat din derivatul benzilidenic al 1,4-anhidroribozei, sintetizat la rândul lui din dibenzil eterul 1,4-anhidro- α -D-ribopiranozei. Mai recent, arabinofuranul și xilofuranul au fost obținuți prin polimerizarea 1,4-anhidrozaharurilor corespunzătoare și sulfonarea lor la diferite grade. Derivații cei mai sulfonați (grade de sulfonare 1,4-1,9) prezintă activitate anti-HIV [133] și anti-coagulantă [134].

1,3-anhidro-2,4,6-tri-O-benzil și 1,3-anhidro-2,4,6-tri-O-(*p*-bromobenzil)- β -D-manopiranoza au fost sintetizați de Varma și Schuerch (1981) și au fost apoi polimerizați ducând la manani stereoregulați (Kong și Schuerch- 1984). 1,3- α -D-glucopirananii și manopirananii stereoregulați au fost sintetizați folosind anhidrida triflică și triflatul de argint drept catalizatori. Schuerch a realizat sinteza glucopirananelor și manopirananelor prin polimerizarea 1,2-anhidrozaharurilor corespunzătoare. Derivatul 1,2-anhidro-manozei a fost polimerizat de Trumbo și Schuerch (1985), iar rezultatele lor au fost comparate cu polimerizarea altor 1,2-anhidrozaharuri, propunându-se diferite mecanisme de polimerizare. 5,6-anhidro-1,2-izopropiliden- α -D-glucofuranul a fost polimerizat prin deschiderea ciclului anhidrozaharului. Uryu, Ito și Matsuzaki (1979) au realizat polimerizarea 3,5-anhidrozaharurilor (3,5-anhidro-1,2-O-izopropiliden-D-xilofuranoza) [70].

2.4 Metode de obținere

Din natură derivă mono-, oligo-, polizaharidele care oferă materia primă necesară unei producții numeroase de bunuri de consum industrial. Acestea fiind surse foarte bune de hrană pentru microorganisme, au potențialul de a fi utilizate ca polimeri biodegradabili [135]. Sunt patru metode generale de preparare a polizaharidelor sintetice [70, 136, 137]:

- *polimerizarea zaharurilor vinilate;*
- *polimerizarea anhidrozaharurilor;*
- *sinteza enzimatică mediată a polimerilor pe bază de hidrați de carbon;*
- *grefarea zaharurilor pe polimeri sintetici prin reacții de transformare polimer analoge.*

2.4.1. Polimerizarea zaharurilor vinilate

Cea mai frecventă metodă de sinteză a poli(vinilzaharidelor) se bazează pe polimerizarea radicalică a vinili zaharurilor [102, 137, 138]. Zahărul este atașat unui schelet polimeric prin mai multe legături ca: legătura eterică, amidică sau esterică. Zahărul și polimerul pot fi separați de un spacer (spacer alchilic) [91]. Polimerizarea radicalică poate fi realizată atât în mediu apos cât și neapos. Polimerizarea vinilzaharurilor folosind ca inițiator azobisisobutironitrilul (AIBN) în mediu neapos sau peroxidul de benzoil (POB) în mediu neapos este prezentată în figura 23. Folosirea POB a dus la obținerea de polimeri cu un procent de zahar mai ridicat decât în cazul celor obținuți cu AIBN.

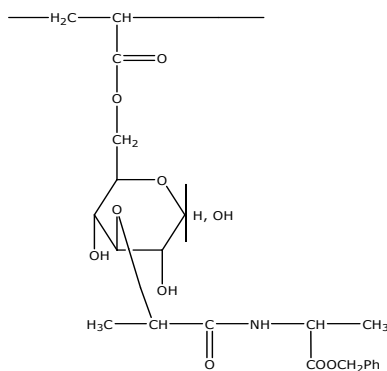


Figura. 23 Poli{1-{3-O-[1-(benziloxycarboniletilaminocarbonil)etil]-6-O-D-glucopiranzilcarbonil}etilen}

S-a realizat, de asemenea, polimerizarea în mediu neapos folosind ca inițiator o alcoxiamină bazată pe nitroxid de di-*t*-butil ca inițiator și peroxid de dicumil ca accelerator. Peroxidul de *t*-butil a fost utilizat, de asemenea, la polimerizarea poli(vinilzaharidelor) [70]. Mai recent majoritatea polimerizărilor vinilzaharidelor au fost realizate în medii apoase, folosind persulfatul de amoniu sau de potasiu și tetraetilen diamina [91]. Persulfatul de amoniu a fost utilizat drept inițiator radicalic pentru polimerizarea în emulsie a 3-*O*-metacriloil-1,2;5,6-di-*O*-izopropiliden-D-glucofuranoza [5].

Inițiatorii redox ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) au fost utilizați la polimerizarea poli(vinilzaharidelor) în mediu apos. Monomerii vinil zaharidici având diferite grupe funcționale au fost sintetizați și fie au fost homopolimerizați, fie au fost copolimerizați cu alți monomeri vinilici pentru a obține polivinilzaharide. Polimerizarea radicală cu transfer de atomi a zaharurilor conținând monomeri polimerizabili a fost realizată prin metode radicalice (metacrilatul-D-glucofuranozei protejat cu grupe izopropiliden) în prezența unui inițiator pe bază de carbohidrați bromurați ai unui ligant și CuBr [126, 140]. Radiația de energie înaltă a fost utilizată pentru polimerizarea 1-acril-amido și 1-metacril-amido-1-deoxi-glucitol.

Descompunerea catalizatorilor peroxidici sau azoici și a sistemelor catalitice a fost, de asemenea, studiată. Există mai multe metode de obținere a monomerilor vinilzaharidici astfel încât aceștia să fie legați de lanțul polimer [70]:

- încorporarea unui ester acrilic într-un schelet zaharidic și homopolimerizarea sau copolimerizarea sa cu un inițiator radicalic; reacția poate fi realizată fie chimic, fie enzimatic (figura 24);

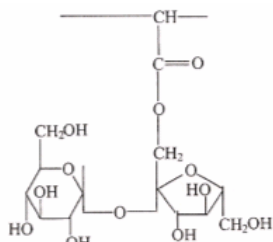


Figura.24 Poli(zaharoză acrilată)

- convertirea zaharului într-o oximă și homopolimerizarea sa fără protecția grupelor hidroxilice (figura 25);

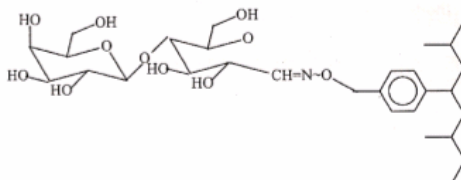


Figura.25 Homopolimerul D-lactozei O-(p-vinilbenzil) oximei

- condensarea unui izocianat de alchil cu amina unui zahar, urmată de polimerizarea radicalică pentru a obține poli(vinilzaharide) cu legături de tip uree (figura 26);

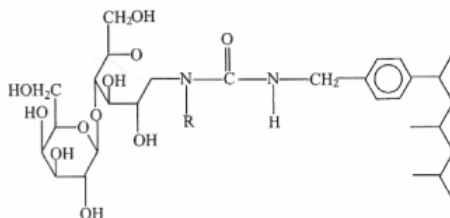


Figura. 26 Polistiren legat la lactoză prin legături ureice

- oxidarea zaharurilor la lactonele corespunzătoare, apoi reacția lor cu *p*-vinil-benzil-amina și polimerizarea aducților formați cu inițiatori radicalici (figura 27);

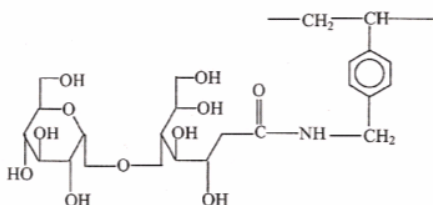


Figura.27 Maltoza legată la polistiren prin legături amidice

- conversia zaharurilor la glicozil aminele corespunzătoare, apoi N-acrilarea lor urmată de polimerizare radicalică (figura 28);

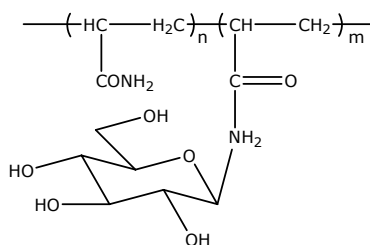


Figura.28 Copolimerul N-acrilolil-4-O-(β -D-galactopiranoză)- β -D-glucopiranozilamini cu acrilamide

- polimerizarea în masă a vinilzaharurilor protejate cu grupări izopropilidenice (figura 29).

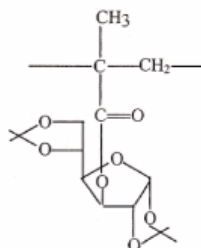


Figura.29 Poli(3-O-metacrilolil 1,2:5,6-diizopropiliden D-glucofuranoză)

Reacția de metateză a olefinelor, deși nu este o metodă generală de sinteză a poli(vinilzaharidelor), a fost utilizată în unele cazuri pentru obținerea acestora.

2.4.2 Polimerizarea anhidrozaharurilor

Metodele de polimerizare cationice au fost utilizate în chimia hidraților de carbon mai ales în reacțiile de polimerizare cu deschidere de ciclu a anhidrozaharurilor. Polimerizarea este inițiată de ionii de carboniu. Avantajul acestei metode este obținerea unui polimer stereoregulat cu masă moleculară mare [91, 93]. Asemenea polimerizării, necesită însă o puritate ridicată a monomerilor și solvenților, reacția fiind sensibilă la orice urmă de impurități nucleofile prezente în

amestecul de reacție. Aceste dezavantaje limitează folosirea metodei în aplicațiile pe scara largă. Totuși această metodă este utilă pentru obținerea polizaharidelor cu stereoregularitate înaltă, importante în studiul celular [140]. Tensiunile din ciclu și grupele protectoare ale hidroxililor dictează condițiile polimerizărilor [141].

2.4.2.1. Polimerizarea 1,6-anhidrozaharurilor

Bredereck și Hutten (1963) au fost primii care au polimerizat cationic cu succes eterii perbenzilați și peracetații levoglucozanului, folosind halogenuri organice și perclorați de argint drept catalizatori, pentru a obține polimeri non-stereoregulați. Efectele diferiților catalizatori acizi Lewis asupra polimerizării levoglucozanului în 1,4-dioxan, au fost studiate [91]. Ruckel și Schuerch au condus o serie de experimente pentru a determina condițiile optime, solvenții și catalizatorii necesari pentru a obține polimeri stereoregulați și au afirmat că cele mai bune rezultate au fost obținute folosind pentafluorura de fosfor drept catalizator [142]. Numărul de trieter derivați ai levoglucozanului suportă polimerizarea pentru a obține polimeri stereoregulați de mase moleculare mari; triester derivații nu au suferit polimerizarea, mai ales sub 0°C. Doar derivații trinitrați au polimerizat la 0°C. Polimerizarea 1,6-anhidro-2,3,4-tri-*O*-benzil-glucoziranozei a fost testată în diclorometan de la -60 la -78°C, utilizând diferiți acizi Lewis, cum sunt: trifluorura de bor și eteratul său, pentafluorura de fosfor, tetraclorura de titan, pentaclorura de antimoniu și pentafluorura de antimoniu, și diferiți inițiatori cum sunt: hexaclorura de trifenil-metil-stibiu, 2,3:4,6-tetra-*O*-acetil-*D*-glucoziranozil hexafluorofosfat, pentametilbenzil hexafluorofosfat, acetil hexafluorofosfat și săruri de trietil oxoniu cu diverși anioni, și s-a găsit că pentafluorura de fosfor a catalizat polimerizarea.

2.4.2.2. Polimerizarea 1,5-anhidrozaharurilor

Polimerizarea 1,5-anhidro-2,3-*O*-benziliden- β -*D*-ribofuranozei a fost încercată între 0-40°C și a fost condusă în prezența diverșilor acizi Lewis drept catalizatori, cum ar fi: pentafluorura de fosfor, eteratul trifluorurii de bor și clorura de staniu, pentru a obține masă moleculară de 200.000, în principal cu unități α -furanozice și α -piranozice. (1 \rightarrow 4)- β -ribopiranani au fost obținuți utilizând pentaclorura de antimoniu drept catalizator.

2.4.2.3. Polimerizarea 1,4-anhidrozaharurilor

A fost mai puțin studiată comparativ cu polimerizarea 1,6-anhidrozaharurilor. Polimerizarea 1,4-anhidro-2,3,6-tri-*O*-metil- β -*D*-galactopiranozei și 1,4-anhidro-2,3-di-*O*-metil- α -*L*-arabinopiranozei s-au realizat primele din seria 1,4-anhidrozaharurilor. Catalizatorii comuni utilizați au fost: pentafluorura de fosfor sau eteratul trifluorurii de bor. Polimerizarea 1,4-anhidro-2,3,6-tri-*O*-benzil- α -*D*-glucoziranozei cu pentafluorură de fosfor a condus la mase moleculare de 21.000-41.000. Polimerizarea aceluiași monomer utilizând pentafluorura de stibiu nu a fost satisfăcătoare, iar cu eteratul trifluorurii de bor a eșuat complet [70].

2.4.2.4. Polimerizarea 1,3-anhidrozaharurilor

1,3-anhidro-2,4,6-tri-*O*-benzil- β -*D*-glucoziranoza a fost polimerizată utilizând diverși catalizatori cum ar fi: pentafluorura de fosfor, eteratul trifluorurii de bor, hexafluorofosfatul de trietilfosfoniu, pentaclorura de stibiu și tetraclorura de siliciu [93]. Dintre aceștia pentafluorura de fosfor a dat cele mai bune rezultate, de 60-70 %. Polimerizarea cu catalizatori bazici a eșuat [70].

2.4.2.5. Polimerizarea 1,2-anhidrozaharurilor

Încercări au fost făcute de Haq și Whelan (1956) de a polimeriza 1,2-anhidrozaharurile (1,2-anhidro-3,4,6-tri-*O*-acetil- α -D-glucopiranoza) prin metode termice, rezultând însă doar oligomeri. Polimerizarea 1,2-anhidrozaharurilor protejate cu grupări eter (1,2-anhidro-3,4,6-tri-*O*-benzil- β -D-manopiranoza) a fost condusă în prezență de iod, borat de metil, pentafluorura de fosfor și hexafluorofosfat de trietilxoniu, producând polimeri cu amestec de conexiuni anomerice α și β (1980) [70].

2.4.3. Polimerizarea enzimatică (metode chemoenzimatic)

Enzimele sunt catalizatori stereoselectivi folosiți eficient în sinteza polimerilor pe bază de hidrați de carbon, sau în obținerea poli(vinilzaharidelor), pentru care nu a fost necesară protejarea grupelor hidroxil [43]. Sucroza conține 8 grupe hidroxilice susceptibile reacției de esterificare; totuși în prezența catalizatorilor enzimatici a fost posibilă policondensarea sucrozei cu diacizi, ducând la obținerea polimerilor liniari cu doar 2 grupe hidroxil funcționalizate. Avantajele reacțiilor enzimatică constau în faptul că reacțiile se pot desfășura în medii apoase sau neapoase, prezentând selectivitate ridicată iar protejările și deprotejările grupelor hidroxilice pot fi evitate [144]. Există însă și limitări ale reacțiilor enzimatică: majoritatea enzimelor cunoscute fiind catalizatori doar pentru unele reacții, rezultând derivați de hidrați de carbon specifici; doar o varietate limitată de derivați vinilzaharidici pot fi sintetizați prin această metodă.

Exemple de vinilzaharide care pot fi sintetizate enzimatic: 1-acrilol sucroza, metil-6-acrilol- β -galactoză; un alt dezavantaj al catalizei enzimatică este viteza de reacție mică, problemă care poate fi rezolvată folosind metode chemoenzimatică ce pot duce la sintetizarea vinilzaharidei într-o singură etapă, fără protejarea hidroxililor cu ajutorul enzimelor, iar apoi polimerizare prin metode chimice. Metodele chemoenzimatică sunt avantajoase datorită regioselectivității ridicate în comparație cu metodele chimice. Acrilatul sucrozei a fost sintetizat folosind o protează din *Bacillus.Sp.*, apoi a fost polimerizat în prezență de persulfat de potasiu/H₂O₂, obținându-se polisucroza acrilatului. Metoda chemoenzimatică a fost folosită pentru sinteza unui glicopolimer al cărui lanț hidrocarbonat conține poli(acril(aminofenil)) pe care a fost grefată o oligozahaidă.

S-a realizat, de asemenea, esterificarea enzimatică a glucozei cu acid adipic obținându-se polimeri biodegradabili; s-a obținut, de asemenea, acrilol- α -D-galactoză folosind acrilatul de vinil în cataliză enzimatică, iar apoi a fost polimerizat prin metode chimice. S-au obținut, de asemenea, alți acriilați ai monozaharidelor cu acrilat de vinil în piridină, care mai apoi au fost polimerizați în DMF folosind AIBN ca inițiator, rezultând produse poliacrilice [70].

2.4.4. Reacții polimer analoage

Deși au fost sintetizate multe polivinilzaharide, sintezele acestora prin reacții polimer analoage, prin care să rezulte polimeri liniari au fost relativ puține. Beate Pfannemuller a realizat grefarea unor segmente de monozaharide pe polimeri naturali ca amiloza pentru a obține glicopolimeri; mai apoi a grefat zaharuri pe polimeri sintetici. Metoda de grefare a zaharurilor pe lanțuri polimerice sintetice nu a fost cercetată în de aproape datorită dificultăților de grefare cantitativă a moleculelor monomerice de dimensiuni mari pe polimeri. Totuși, această metodă are

multe avantaje și poate avea aplicații în sinteza polimerilor cu proprietăți controlate [70].

Zaharurile cu grupe hidroxilice protejate sau neprotejate pot fi grefate pe polimeri sintetici în condiții blânde pentru a evita formarea produselor reticulate. Un alt avantaj al metodei este ușurința în controlarea numărului de zaharuri grefate, la fel și diversitatea legării pentru grade scăzute de grefare pe lanțul polimeric. S-au înregistrat proprietăți biodegradabile bune ale acestor produse dar există câteva dificultăți în ceea ce privește analiza compoziției materialului sintetizat [145].

Pfannemuller a realizat grefarea glucozei și maltoligomerilor pe polimeri liniari ca: poli(etilen glicolul) având o grupă carboximetil la sfârșitul lanțului polimeric, poli(acril acidul) prin legături hidrazonice. Mono-, di- și oligozaharidele au fost legate prin legături amidice de polimerii sintetici și naturali ce prezentau grupe COOH sau NH₂, ca poli(acidul acrilic) [146], poli(vinil amina) și derivați polizaharidici (chitosan) [92]. Numărul și lungimea legăturilor zaharidice au înregistrat variații, astfel încât polimerii obținuți să prezinte comportament de polielectrolit. În 1981 un patent japonez descrie grefarea în emulsie a glucozei pe un schelet de cauciuc stiren-butadienic, dar produsul obținut a fost reticulat. Galactoza a fost legată covalent de copolimerul 2-hidroxietilmetacrilat cu etilenă, folosit mai apoi ca fază staționară pentru separarea proteinelor pe coloană cromatografică. Un patent japonez descrie grefarea bromhidratului α-bromo-3,4,6-tri-O-acetil-D-glucozaminei. S-a realizat, de asemenea, grefarea sucrozei pe poli(alcool vinilic) prin reacții polimer-analoage. Apoi s-a realizat sinteza glicopolimerilor prin reacții polimer-analoage. Clorhidratul glucozaminei și galactozaminei au reacționat cu poli(clorură de acriloi) pentru a obține poli(acrilamide liniare cu grupe zaharidice grefate.

Sucroza a fost grefată pe copolimeri butadien-acrilici și poli(butadien-carboxilați). Clorurile acide ale polimerilor au reacționat cu sucroză în DMF [144], folosind trietilamina drept catalizator. Într-un articol recent s-a prezentat modificarea suprafețelor polimerice cu derivați ai hidraților de carbon prin transformări polimer-analoage (figura 30).

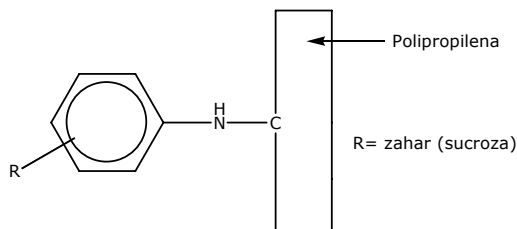


Figura. 30 Suprafețe de polipropilenă modificate cu resturi de hidrați de carbon

Esterii parțial substituiți ai sucrozei cu clorura de 4-azidobenzoil în amestec cu poli(propilena) umflată în acetonă au fost iradiați UV. Suprafața poli(clorurii de vinil) a fost modificată prin reacții polimer-analoage: filmul polimeric a fost suspendat în acetonă, ce conține inițiatori ca benzofenona, 2,2'-aziizobutironitril și acrilat de sucroză. Grefarea a fost inițiată prin radiație UV. Modificarea a fost făcută pentru a îmbunătăți fenomenele interfaciale dintre microorganisme și suprafața PVC.

Adsorbția bazică a poli(alcoolului vinilic) în DMSO a hidraților de carbon reducători a dus la obținerea de pseudozaharide prin legături chimice și enzimatică de tip eteric (figura 31).

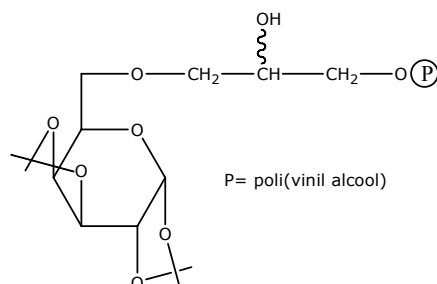


Figura.31 Polivinileterul 1,2:3,4-diizopropiliden galactozei

Aceștia sunt folositori în sinteza în starea solidă a glicozidelor, ca potențiali purtători de medicamente și servesc ca modele în studiul interacțiilor dintre proteine și hidrații de carbon. Derivatul 6-*O*-epoxipropilic al eterului 6-*O*-alil-D-galactozei a fost folosit pentru acest studiu. Hemocompatibilitatea suprafețelor polimerice a fost îmbunătățită prin grefarea monomerilor (α -aminoacizi, peptide și aminozaharuri ca: glucamina și D-glucozamina) pe polimeri (polieteruretani, polietileniglicoli, politetrahidrofuran, polivinilalcooli și dextran) [70].

3. CONCLUZII

Datorită proprietăților lor, polimerii sunt indispensabili societății moderne, astfel polimerii biodegradabili reprezentând soluția pentru majoritatea preocupărilor legate de mediu asociate cu polimerii non-degradabili; sursele regenerabile de materii prime ale polimerilor biodegradabili sunt de preferat în locul surselor petrochimice.

În ultimele două decenii, polimerii biodegradabili realizați în laborator și comercializați au fost concepuți pentru degradare biologică; astfel, industria a fost provocată să realizeze polimeri biodegradabili care sunt ușor de procesat, cu proprietăți de prelucrare bune și având un preț competitiv cu polimerii convenționali.

Polimerii pe bază de hidrați de carbon au fost investigați pentru o varietate de aplicații, în special în domeniul biomedical. Cercetarea științifică în domeniul medical este de foarte mare importanță pentru societate, prin urmare, este în atenția multor grupuri de cercetători, la nivel mondial. Datorită proprietăților lor, hidrații de carbon sunt foarte bine cunoscuți pentru rolul crucial pe care îl au într-o varietate de funcții biologice.

Datorită biocompatibilității și biodegradabilității lor, materialele pe bază de hidrați de carbon sunt larg investigate pentru aplicații farmaceutice și medicale. Din natură derivă mono-, oligo- și polizaharidele care oferă materia primă necesară unei producții numeroase de bunuri de consum industrial. Acestea fiind surse foarte bune

de hrană pentru microorganisme, au potențialul de a fi utilizate ca polimeri biodegradabili.

Glucoza și manoza sunt monozaharide intens studiate în ultimul secol, datorită proprietăților lor de biodegradabilitate și biocompatibilitate, precum și datorită promovării derivaților acestora ca potențiali compuși biodegradabili.

Din cele prezentate anterior s-a putut observa că folosind monozaharide, precum glucoza și manoza, se poate obține o gamă largă de produși cu aplicații diferite.

O mare parte din derivații acestor monozaharide sunt folosiți în diferite procese: pentru a facilita și regenera celulele neuronale, ingineria țesuturilor, pentru medicină, pentru vindecarea rănilor, etc.

Lucrarea de față propune o nouă cale de valorificare a hidraților de carbon, prin sinteza unor esteri ai monozaharidelor, prin reacția diaceton derivaților glucozei și manozei, monomerii sintetizați fiind apoi copolimerizați radicalic cu diverși alți monomeri acrilici și metacrilici în vederea obținerii de noi produse cu proprietăți specifice.

Partea a II – a CONTRIBUȚII ORIGINALE

INTRODUCERE

Lucrarea de față propune o nouă cale de valorificare a hidraților de carbon, obiectivul principal fiind sinteza unor polimeri cu proprietăți conferite pe de o parte de lanțul hidrocarbonat și pe de altă parte de restul de hidrați de carbon grefați pe lanț.

În primă etapă, se urmărește obținerea unor monomeri cu duble legături în moleculă, esteri ai monozaharidelor, prin reacția diaceton derivaților glucozei și manozei cu clorură de acrilol. Pornind de la 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (DAG), respectiv 2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (DAM), se obține: 3-*O*-acrilol-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (ADAG) și respectiv 1-*O*-acrilol-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM), produși a căror structură a fost confirmată prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie în infraroșu, și spectrometrie de masă. Producții au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic; determinându-se densitatea, parametrul de solubilitate și cifra de viscozitate limită comparativ cu co-monomerii utilizați.

Monomerii sintetizați au fost apoi copolimerizați radicalic cu diverși alți monomeri acrilici și metacrilici, utilizând două tipuri de inițiatori: peroxidul de benzoil (POB), respectiv peroxidul de lauroil (POL).

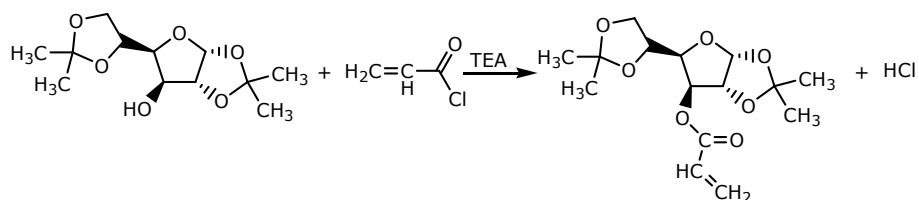
Glicopolimerii obținuți au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR. Datorită solubilității parțiale în solvenții organici uzuali, acești produși sunt greu de analizat prin spectroscopie RMN. În vederea stabilirii comportării și stabilității termice a glicomonomerilor copolimerizați, produsele de polimerizare au fost analizate prin: analize termice diferențiale (DSC), analize termogravimetrice (TG); analize mecanice dinamice (DMA), analize fizico-mecanice (densitate, rezistență la tracțiune, duritate) și analize de stabilitate chimică (în mediu acid și respectiv bazic).

CAPITOLUL I SINTEZA GLICOPOLIMERILOR DERIVAȚI DE LA HIDRAȚI DE CARBON

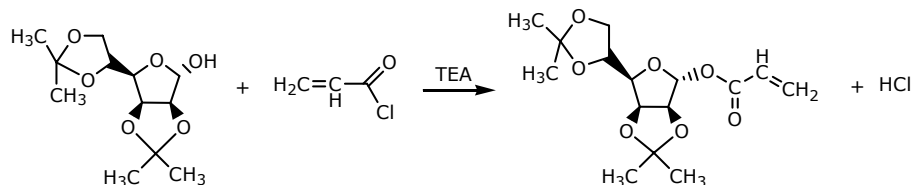
I.1 SINTEZA GLICOMONOMERILOR

Intermediarii cheie în sinteza glicomonomerilor sunt diacetonglucoza (DAG) și diacetonmanoza (DAM) [147-149], aceștia fiind supuși reacției cu clorură de acrilol (AC) conform ecuațiilor reacțiilor chimice prezentate în schemele I.1 și I.2.

Solventul ales pentru sinteza glicomonomerilor este clorura de metilen, deoarece aceasta asigură o bună solubilitate a cetalilor și a clorurii de acrilil. Pentru a asigura menținerea ciclurilor cetalice, reacțiile au fost efectuate în mediu bazic, folosind ca agent de captare al acidului clorhidric (HCl), trietilamina (TEA).



Schema I.1. Sinteza 3-*O*-acrilil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (ADAG)



Schema I.2. Sinteza 1-*O*-acrilil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM)

Mod de lucru: un amestec de trietilamină (TEA) (2,5 moli) cu 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (DAG) sau 2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (DAM) (1 mol), în clorură de metilen (DCM) (1200 ml), a fost răcit la 0°C în baie de gheață și menținut sub agitate. Soluția obținută a fost răcită până la 0°C, la care s-a adăugat în picături (2,5-3 h) clorura de acrilil (AC) (2 moli), dizolvată în prealabil în clorură de metilen (1000 ml); în tot acest timp temperatura fiind menținută la 0°C. S-a menținut sub agitare aproximativ 3 ore, până la apariția pe plăcuța de cromatografie în strat subțire (eluent: hexan: acetat de etil-1:3) a spotului de produs dorit și dispariția spotului de materie primă. Amestecul de reacție a fost spălat cu o soluție de acid sulfuric 2M (2x10 mL), o soluție saturată de bicarbonat de sodiu (3x20 mL) și o soluție saturată de clorură de sodiu (2x20 mL); după fiind uscat pe Na₂SO₄. Solventul rămas a fost evaporat la presiune scăzută, în atmosferă de gaz inert, după care produșii obținuți au fost purificați pe coloană cromatografică flash pe silicagel (eluent: hexan: acetat de etil = 1:3). Produsul obținut este un sirop vâscos incolor (randament 75%), solubil în acetonă, benzen, diclormetan, cloroform, DMF, DMSO, eter de petrol și alcooli.

Conform modului de lucru prezentat, s-au sintetizat următorii esteri ai monozaharidelor: 3-*O*-acrilil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (ADAG) și 1-*O*-acrilil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM) [149-153].

În tabelul I.1. sunt prezentate substanțele utilizate în sinteza glicopolimerilor, respectiv firmele de la care au fost acestea achiziționate, precum și acronimele utilizate.

Tabelul I.1 Substanțele utilizate și acronimele acestora

Denumire produs	Acronimele utilizate	Firma producătoare
Trietilamină	TEA	Merck
Clorură de metilen	DCM	Chimopar
Clorură de acriloi	AC	Merck
Acrilat de <i>n</i> -butil	AB	Merck
Acrilat de 2-etil-hexil	EHA	Merck
Metacrilat de 2-hidroxi-propil	HPMA	Fluka
Peroxid de benzoil	POB	Fluka
Peroxid de lauroil	POL	Fluka

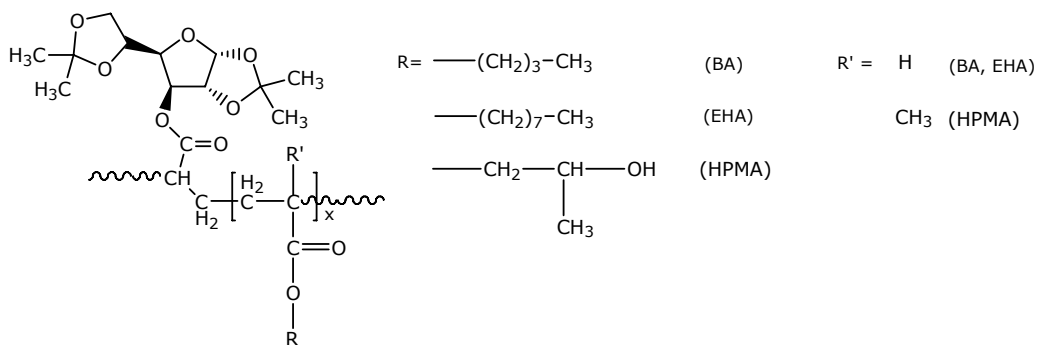
I.2 COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR

Procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu diferiți monomeri nesaturați s-a realizat la diferite raporturi molare (1:2, 1:3, 1:4, 1:5), obținându-se astfel materiale cu grad de plastifiere intern diferit. Raportul molar a fost ales astfel încât soluțiile obținute să fie omogene.

Mod de lucru: esterii (ADAG respectiv ADAM) au fost dizolvați în monomerul dorit: - acrilat de *n*-butil (AB),
- acrilat de 2-etil hexil (EHA),
- metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA), după care s-a adăugat inițiatorul (1% față de masa de reacție).

Amestecul astfel obținut, a fost menținut sub agitare până la obținerea unei soluții omogene, după fiind transferat în tuburi de sticlă cu un diametru de 4,6 mm, unde va avea loc procesul de copolimerizare (masa de reacție devine solidă). Pentru a asigura realizarea procesului de copolimerizare în condiții optime, temperatura a fost mărită cu o viteză constantă de încălzire de 10°C / oră, până la 110°C [150-153].

Formula generală a glicopolimerilor sintetizați este prezentată în figura I.1. Se poate observa că grupele eserice laterale sunt legate între ele de punțile de monomer.



x = gradul de polimerizare

Figura I.1 Formula generală a glicopolimerilor sintetizați

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

I.3 CONCLUZII LA SINTEZA ESTERILOR ȘI LA PROCESUL DE COPOLIMERIZARE DINTRE GLICOMONOMERI ȘI MONOMERII ACRILICI, RESPECTIV METACRILICI

Monomerii având ca substituent unități de zahar (glicomonomerii), au fost aleși pentru acest scop datorită biocompatibilității lor ridicate și activității biologice importante. Astăzi, hidrații de carbon sunt bine cunoscuți pentru rolul crucial pe care aceștia îl au într-o varietate de funcții biologice.

Utilizarea materialelor pe bază de hidrați de carbon a dus la un mare interes pentru a produce glicopolimeri. Glicopolimerii sunt din ce în ce mai investigați ca materiale biodegradabile, biocompatibile și bioregenerabile. Drept urmare, această lucrare se concentrează pe sinteza glicomonomerilor și prepararea glicopolimerilor.

Sinteza glicomonomerilor a avut loc cu un randament de aproximativ 75% sau mai mare, pierderile provenind în general din procesele de separare. Dubla legătură prezentă în structură a fost valorificată prin copolimerizare cu monomeri acrilici, respectiv metacrilici.

Procesul de copolimerizare a avut ca rezultat creșterea masei molare a produșilor și totodată, conferă acestora proprietăți fizico-mecanice convenabile ca materiale plastice. Creșterea progresivă a cantității de monomer (acrilat de *n*-butil) utilizată la sinteza glicopolimerilor, determină obținerea de produse cu grad diferit de plastifiere internă. Procesul a impus o etapă de prepolimerizare, pentru a preîntâmpina evaporarea monomerului (acrilat de *n*-butil, acrilat de 2-etil hexil sau metacrilat de 2-hidroxi-propil), datorită căldurii rezultate din efectul exoterm al procesului de copolimerizare, menținându-se astfel constant raportul molar dintre glicomonomerii și monomerii acrilici, respectiv metacrilici.

CAPITOLUL II CARACTERIZAREA GLICOMONOMERILOR SINTETIZAȚI

II.1 CARACTERIZAREA GLICOMONOMERILOR PRIN SPECTROSCOPIA RMN

Caracterizarea glicomonomerilor sintetizați a fost realizată cu ajutorul spectroscopiei RMN. S-a folosit spectrometrul NMR *Bruker Advance 300* la o frecvență de 300.133 MHz, pentru ^1H și 75.464 MHz pentru ^{13}C , iar solventul utilizat a fost CDCl_3 .

Ca exemplu sunt prezentate spectrele RMN (^1H -NMR și ^{13}C -NMR) ale esterului 1-*O*-acriloil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM) în figurile II.1 și respectiv II.2. Analiza RMN a fost efectuată și pentru esterul 3-*O*-acriloil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranosa (ADAG), obținându-se spectre asemănătoare.

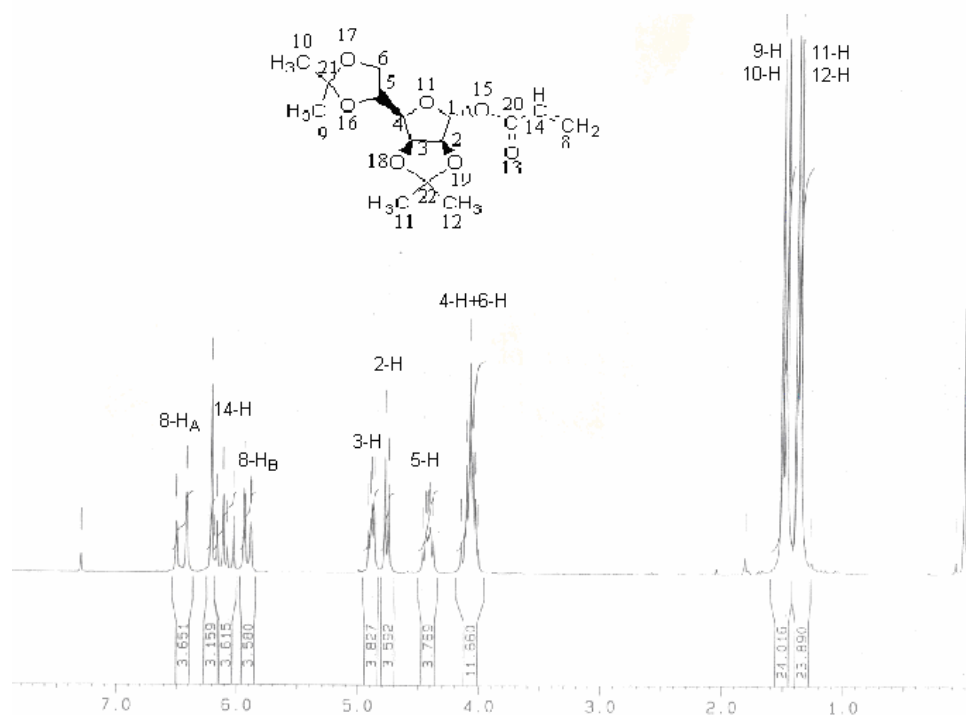
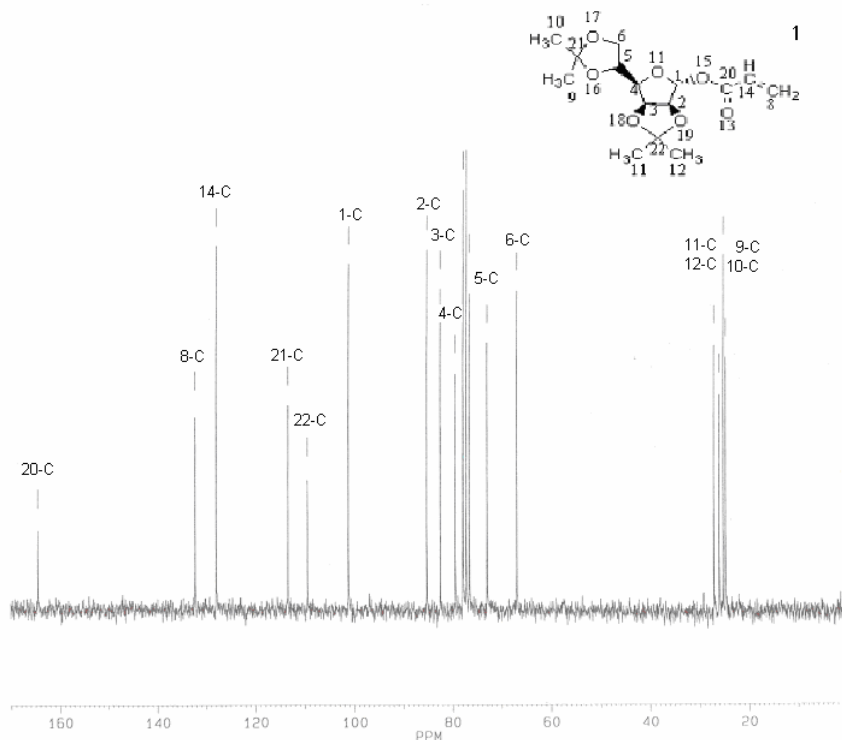


Figura II.1. Spectrul ^1H -NMR pentru esterul ADAM

Figura II.2. Spectrul ^{13}C -NMR pentru esterul ADAM

Atât spectrele ^1H -NMR (Tabelul II.1) cât și spectrele ^{13}C -NMR (Tabelul II.2) confirmă prezența legăturii duble în glicomonomeri (ADAG și ADAM), prin semnalele de proton, respectiv semnalele ^{13}C caracteristice grupei $\text{C}=\text{C}$. Mai mult, structurile esterilor acrilici sunt indicate prin semnalele ^{13}C caracteristice grupei esterice $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ [150].

Tabelul II.1.
Spectrele ^1H -NMR pentru ADAG și ADAM [CDCl_3 , δ (ppm)]

Proba	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₈	H _{9,10}	H _{11,12}	H ₁₄
ADAG	4,535 d,1H	4,241 dd,1H	4,547 dd,1H	4,547 dd,1H	2,639 ddd,1H	4,026 dd,1H	6,092 dd,1H 6,208 dd,1H	1,425 3H	1,533 3H	6,549 dd,1H
ADAM	4,620 d,1H	4,375 dd,1H	4,823 dd,1H	4,823 dd,1H	2,175 ddd,1H	4,055 dd,1H	6,057 dd,1H 6,542 dd,1H	1,395	1,540	6,925 dd,1H

Tabelul II.2.
Spectrele ^{13}C -NMR pentru ADAG și ADAM [CDCl_3 , δ (ppm)]

Proba	C ₁	C _{2,3,6}	C ₄	C ₅	C _{8,14}	C _{9,10}	C _{11,12}	C ₂₀	C _{21,22}
ADAG	83,67	77,86	76,77	149,34	112,7	27,10	29,64	165,10	80,02
ADAM	85,88	77,87	76,57	150,53	113,8	25,53	27,39	166,37	80,50

II.2 CARACTERIZAREA GLICOMONERILOR PRIN SPECTROMETRIA DE MASĂ

Masele molare ale glicomonomerilor, au fost determinate folosind un spectrometru de masă Bruker Daltonics. Datele au fost achiziționate folosind un program Compass 1.2 și Data Analysis 3.4 pentru stocarea și procesarea spectrelor de masă. Spectrele au fost înregistrate pentru domeniul m/z de la 0 la 900 cu o viteză de 8000/s.

Glicomonerii au fost solubilizați în metanol cu o concentrație maximă de 0,01 mg/mL. În tabelul II.3 sunt prezentate valorile calculate și valorile determinate experimental ale maselor moleculare.

Tabelul II.3. Masele moleculare ale glicomonomerilor

Probă	$M_{\text{calculată}}$	$M_{\text{experimentală}}$
ADAG	314,14	314,13
ADAM	314,14	314,13

Din figurile II.3 și II.4 se poate observa prezența picurilor moleculare ionizate cu Na^+ ($M_{\text{ADAG}} + M_{\text{Na}^+} = 337,120$) care se confundă cu picul de bază. Picul de la 309,118 corespunde pierderii grupării $\text{CH}_2=\text{CH}-$ din glicomonomer. Picul de la 208,576 corespunde glucozei deprotejate de care este legată $\text{C}=\text{O}$; înseamnă că cele două grupe izopropiliden au fost ionizate. Picul cu intensitate mai scăzută de la 651,253 reprezintă dimerul glicomonomerului.

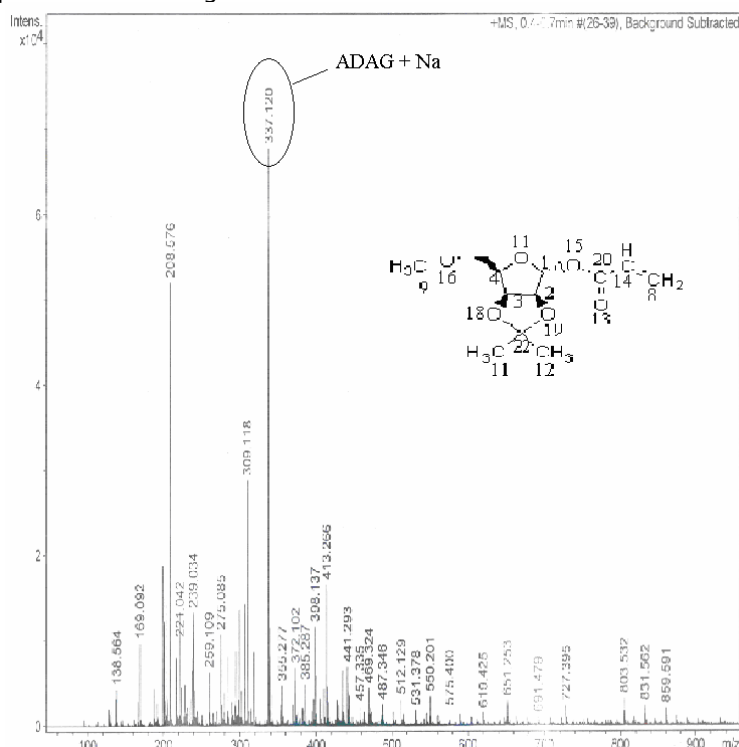


Figura II.3. Spectrul de masă pentru ADAG

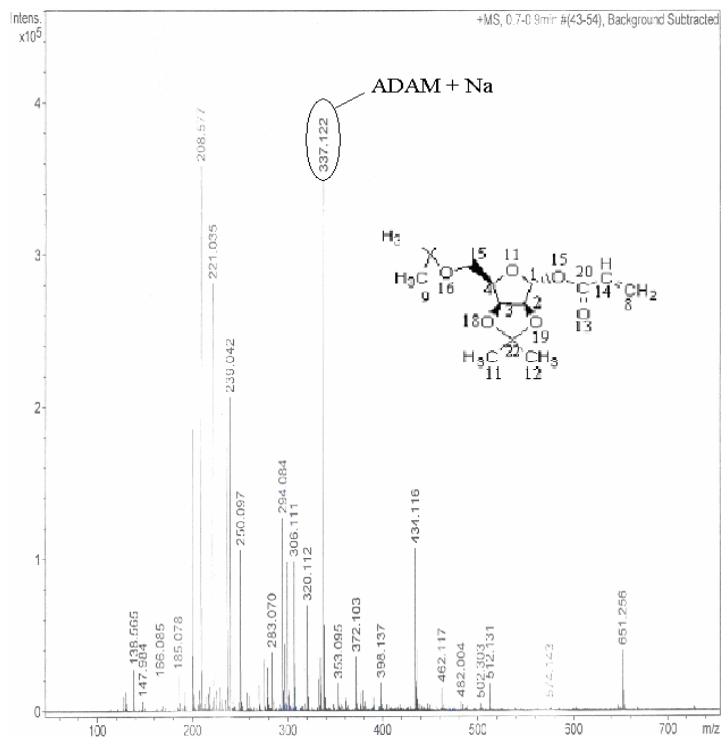


Figura II.4. Spectrul de masă pentru ADAM

II.3 CARACTERIZAREA GLICOMONERILOR PRIN SPECTROSCOPIA IR

Glicomonerii obținuți au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR, folosind spectroscopul *FT-IR BRUKER Vector 22* cu celulă ATR DIAMANT.

Spectrele FT-IR pentru 2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (DAM), 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (DAG) și pentru cei doi esteri obținuți: 1-*O*-acriloil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM), respectiv 3-*O*-acriloil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (ADAG) sunt prezentate în figurile II.5 și II.6.

Prin compararea spectrelor FTIR ale glicomonomerilor (ADAG și ADAM) cu spectrele FTIR ale cetalilor (DAG, respectiv DAM) [150] se poate observa dispariția benzilor de absorbție corespunzătoare vibrației de valență a grupării hidroxilice de la 3400 cm⁻¹, simultan cu apariția benzii caracteristice vibrației de valență a grupării esterice, la 1725,01 cm⁻¹ atât pentru ADAG cât și pentru ADAM, bandă care lipsește din spectrul materiei prime (DAG și DAM).

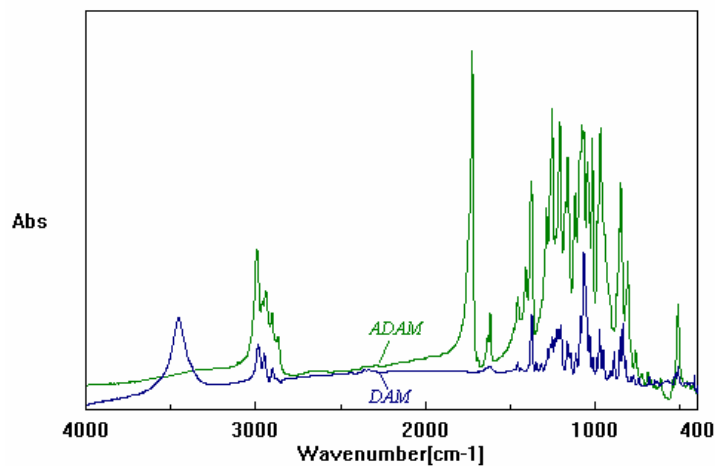


Figura II.5. Spectrele IR pentru ADAM și DAM

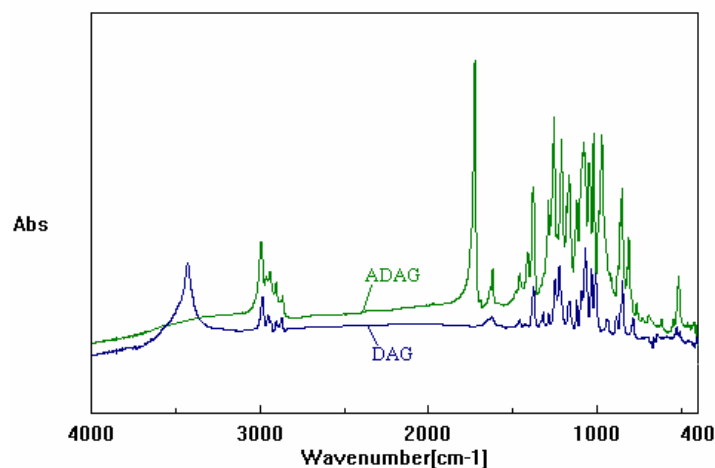


Figura II.6. Spectrele IR pentru ADAG și DAG

Dacă se compară spectrele glicomonimerilor (ADAG și ADAM) cu spectrul clorurii de acrilil (AC) (figura II.7.) se poate observa că banda de la aproximativ 1760 cm⁻¹ (1760,69 cm⁻¹), specifică vibrației de valență a legăturii duble C=O, prezentă în spectrul AC, nu se mai regăsește în spectrul glicomonimerilor, aceasta fiind înlocuită de banda de la aproximativ 1730 cm⁻¹ (1725,01 cm⁻¹), atât pentru ADAG cât și pentru ADAM, bandă specifică vibrației de valență a legăturii esterice conjugate. În spectrul AC se remarcă, de asemenea, banda specifică vibrației de valență a legăturii duble C=C la aproximativ 1610 cm⁻¹, bandă prezentă și în spectrele glicomonimerilor (ADAG și ADAM) la aproximativ 1620 cm⁻¹, benzile având intensități mai scăzute datorită efectului batocrom, efect al conjugării extinse.

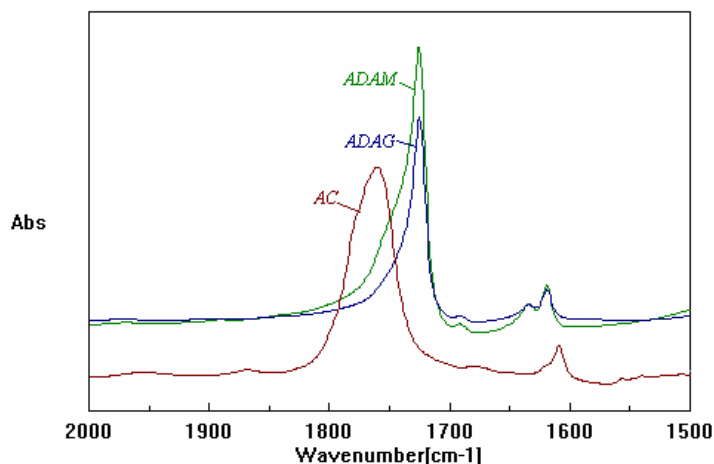


Figura II.7. Spectrele IR pentru esteri (ADAG și ADAM) și AC în domeniul 1500-2000 cm^{-1}

În tabelul II.4. sunt prezentate valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice. Se poate observa din tabel că valorile diferă foarte puțin de la un ester la celălalt, și prezintă mici diferențe față de valorile numărului de undă pentru aceeași grupare în cazul cetalilor (DAG, DAM) sau a clorurii de acriloi (AC).

Tabelul II.4. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice

Probă	ν_{CH_2} (cm^{-1})			ν_{COO} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (cm^{-1})	ν_{OH} (cm^{-1})
DAG	2985	2951	2873	-	-	3430
DAM	2987	2948	2900	-	-	3436
ADAG	2994	2941	2904	1725	1619	-
ADAM	2993	2941	2902	1725	1619	-
AC	-	-	-	1761	1610	-

II.4 DETERMINAREA DENSITĂȚII GLICOMONOMERILOR

Determinarea densității s-a realizat folosind metoda picnometrică, care se bazează pe metoda cântăririi unui volum constant. Glicomonomerii fiind substanțe solide, se poate determina densitatea cu ajutorul metodei picnometrice, lichidul utilizat fiind apa distilată în care probele sunt insolubile. Determinările de densitate s-au realizat la o temperatură de 20 $^{\circ}\text{C}$, densitatea apei distilate la această temperatură fiind 0,9982 g/cm^3 . Astfel, determinând masa picnometrului gol, a picnometrului cu apă, a probei și a picnometrului cu apă și probă s-a determinat densitatea relativă a esterilor. Valorile densităților obținute pentru glicomonomeri sunt prezentate în tabelul II.5.

Tabel II.5. Densitățile pentru glicomonomeri

Probă	ρ [g/cm^3]
ADAG	1,182
ADAM	1,185

Din tabelul II.5 se observă că densitatea esterului 1-*O*-acrilolil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranozei (ADAM), este mai mare decât densitatea esterului 3-*O*-acrilolil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranozei (ADAG) .

II.5 STUDII DE SOLUBILITATE A GLICOMONOMERILOR

Glicomonomerii sunt copolimerizați cu diverși monomeri acrilici și respectiv metacrilici. Pentru a realiza procesul de copolimerizare, solubilitatea glicomonomerilor în monomerii aleși trebuie să fie înaltă.

Compatibilitatea dintre solvent și solvit poate fi estimată prin calcularea parametrului de solubilitate, care are la bază termodinamica soluțiilor de polimeri. Solubilitatea este favorizată de similaritatea chimică și structurală, afinitatea solvit-solvent fiind maximă atunci când cele două molecule au polaritate identică.

Pentru ca substanțele să se dizolve reciproc, trebuie ca parametrii de solubilitate ai acestora să fie apropiați. Parametrul de solubilitate poate fi calculat din contribuțiile de grup date de Small, dacă se cunoaște formula structurală a substanței. Small a constatat că fiecărei grupe funcționale îi corespunde o valoare aproximativ constantă a produsului dintre energia de coeziune și volumul molar la 298 K. Rădăcina pătrată a acestui produs, F_i , a fost denumită constantă de atracție molară. Constantele de atracție molară, calculate și tabelate de Small, sunt aditive și legate de parametrul de solubilitate prin relația [154, 155]:

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

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

Hoy a publicat un nou tabel de contribuții de grup, puțin diferite de ale lui Small, iar Van Krevelen a calculat constantele de atracție atomică pe aceeași bază.

Conform ecuației (1), s-au calculat valorile parametrului de solubilitate a glicomonomerilor utilizând constantele de atracție molară după Small [156] și Hoy [157] și conform constantelor de atracție atomică după Van Krevelen [158]. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul II.6.

Tabelul II.6. Valorile maselor molare ale merilor, constantelor de atracție molară și ale parametrilor de solubilitate pentru glicomonomeri

Probă		$\sum F_i$ (cal/cm ³) ^{1/2} /mol	M	ρ [g/cm ³]	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
ADAG	Small	2166	314,14	1,182	8,15
	Hoy	2377			8,94
	Van Krevelen	2722			10,24
ADAM	Small	2166	314,14	1,185	8,17
	Hoy	2377			8,97
	Van Krevelen	2722			10,27

Din tabelul II.6 s-a constatat că valorile parametrului de solubilitate sunt cuprinse între 8,15 și 10,24, iar glicomonomerul ADAM are valori ale parametrului de solubilitate mai mari decât glicomonomerul ADAG. Astfel, dacă se compară valorile din literatură ale parametrului de solubilitate pentru solventii [159] utilizați în continuare, la procesul de copolimerizare (tabelul II.7.), se poate observa că

aceștia dizolvă glicomonerii, pe de-o parte datorită valorilor apropiate a parametrului de solubilitate și pe de altă parte datorită similitudinii structurale.

Tabelul II.7. Valorile parametrului de solubilitate pentru monomerii utilizați [159]

δ (cal/cm ³) ^{1/2}		
AB	EHA	HPMA
8,8	7,8	9,5

Valorile parametrului de solubilitate pentru glicomoneri sunt apropiate de valorile anumitor solvenți clasici, cum ar fi: acetonă (9,9), benzen (9,2), cloroform (9,3) etc. [107], în care aceștia se dizolvă, de asemenea. Aceste substanțe pot fi utilizate cu succes ca solvenți pentru glicomoneri.

Pentru determinarea cifrei de viscozitate limită $[\eta]$ a glicomonerilor, s-a efectuat studiul viscosimetric. Astfel, s-au preparat soluții de aproximativ 0,075 g ester la 15 mL solvent. Pentru calculul cifrei de viscozitate limită s-a utilizat relația (2) [160, 161].

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

unde:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \text{ și } \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1;$$

η - viscozitatea soluției;
 η_0 - viscozitatea solventului;
 c - concentrația.

Pentru a calcula η_{rel} s-a utilizat raportul dintre timpul de scurgere al soluției prin capilară și timpul de scurgere a solventului pur.

Determinarea viscozității s-a realizat cu un singur viscosimetru, viscosimetrul Ubbelohde. Viscosimetrul Ubbelohde, este un instrument de măsurare, care folosește o metodă pe bază de capilară pentru măsurarea viscozității.

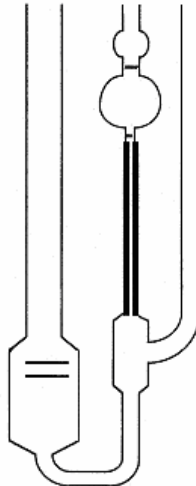


Figura II.8. Viscosimetrul Ubbelohde

În tabelul II.8 sunt prezentate rezultatele obținute pentru cifrele de viscozitate limită ale soluțiilor de glicomonimeri, preparate în acrilat de *n*-butil, acrilat de 2-etil-hexil și metacrilat de 2-hidroxi-propil.

Tabelul II.8. Cifrele de viscozitate limită pentru soluțiile de glicomonimeri (ADAG și ADAM) în acrilat de *n*-butil (AB), 2-etil hexil acrilat (EHA) și 2-hidroxi-propil metacrilat (HPMA)

Solvent	Probă	c [g/cm ³]	t [s]	t ₀ [s]	η _{rel}	η _{sp}	[η] [cm ³ /g]
AB	ADAG	0,00501	113,883	102,615	1,1098	0,1098	21,1631
	ADAM	0,00508	120,426	102,615	1,1735	0,1735	32,3695
EHA	ADAG	0,00499	208,760	187,077	1,1159	0,1159	22,3873
	ADAM	0,00506	222,240	187,077	1,1880	0,1880	35,0529
HPMA	ADAG	0,00498	887,512	755,75	1,1743	0,1743	33,1535
	ADAM	0,00502	905,783	755,75	1,1985	0,1985	37,1925

Din datele experimentale, s-a observat că cifra de viscozitate a esterului 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranosa (ADAG) are valori mai mici decât cifra de viscozitate a esterului 1-*O*-acriloil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM) indiferent de solvenții utilizați. În cazul soluțiilor cu AB se observă că valoarea cifrei de viscozitate limită este aproximativ 21 [cm³/g] pentru ADAG și 33 [cm³/g] pentru ADAM; la soluțiile de glicomonimeri în EHA, valoarea cifrei de viscozitate limită crește de la 22 [cm³/g] pentru ADAG la 35 [cm³/g] pentru ADAM, iar în cazul soluțiilor cu HPMA valoarea cifrei de viscozitate limită crește de la 33 pentru ADAG la 37 [cm³/g] pentru ADAM.

II.6 ANALIZE TERMOGRAVIMETRICE ALE GLICOMONIMERILOR

Pentru a determina stabilitatea termică a glicomonimerilor, s-au realizat analize termogravimetrice în atmosferă de azot, în condiții dinamice, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, domeniul de temperatură fiind de la 20 la 500°C. Analizele termogravimetrice s-au efectuat la aparatul TG 209 al firmei Netzsch.

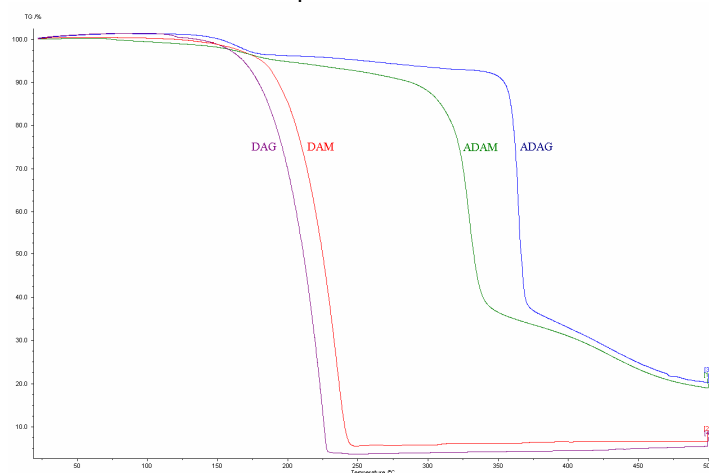


Figura II.9. Termogramele DAG, DAM și respectiv a esterilor lor

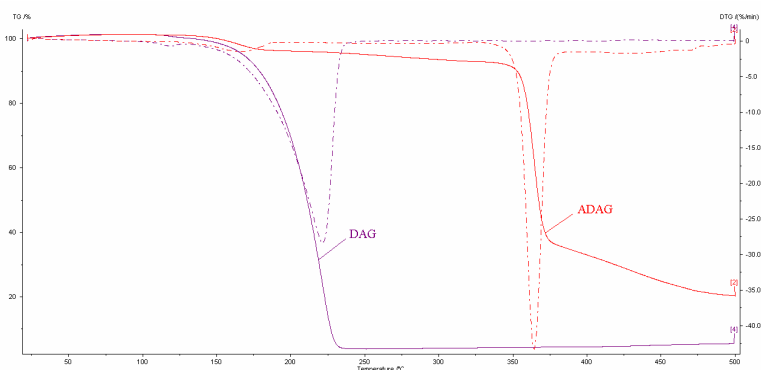


Figura II.10. Termogramele DAG și respectiv a esterului ADAG

Se observă că degradarea glicomonomerilor are loc în două etape, în timp ce degradarea cetalilor are loc într-o singură etapă. Degradarea cetalilor are loc la temperaturi cuprinse în intervalul 150-250°C. Prima etapă de degradare a glicomonomerilor are loc la temperaturi între 150-250°C, iar ce-a de-a doua etapă de degradare are loc între 280-380°C. Drept urmare, se poate concluziona faptul că prima etapă de degradare a glicomonomerilor coincide cu degradarea cetalilor. Se poate sesiza, de asemenea, că 1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (DAG) se degradează la temperaturi mai scăzute decât 2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (DAM), pe când esterul 3-*O*-acriloil-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranoză (ADAG) se degradează la temperaturi mai ridicate decât esterul 1-*O*-acriloil-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM).

Pierderile de masă înregistrate pentru glicomonomerii sintetizați sunt prezentate în tabelul II.9. În intervalul 20-100°C pierderea de masă a glicomonomerilor este cuprinsă între 0,62 și 1,19%, pe când pierderea de masă a cetalilor este cuprinsă între 0,74 și 1,37%. Pe intervalul de temperatură 20-300°C, pierderea de masă a glicomonomerilor este de aproximativ 5%, pe când cetalii au o pierdere de aproximativ 30%. Această pierdere mare de masă a cetalilor se datorează faptului că începe degradarea acestora, pierderea de masă pentru DAG având valori mai ridicate decât DAM, deoarece se degradează mai ușor. În continuare, între 20-300°C pierderea de masă pentru cetalii este de peste 94%, în timp ce pentru glicomonomerii ea atinge maxim 12%. La 20-400°C pierderile de masă ale esterilor sunt de peste 67%, ceea ce înseamnă, că practic, pe acest interval de temperatură are loc degradarea glicomonomerilor. S-a observat, de asemenea, că pierderea de masă pentru ADAM are valori mai ridicate deoarece este mai puțin stabil decât ADAG.

Tabelul II.9. Pierderile de masă a esterilor și a cetalilor

Probă	Pierderea de masă (%)			
	20-100°C	20-200°C	20-300°C	20-400°C
ADAG	1,19	3,90	6,54	67,13
ADAM	0,62	5,23	12,02	69,03
DAG	1,37	30,13	96,04	95,57
DAM	0,74	14,40	94,21	93,50

II.7 CONCLUZII LA CARACTERIZAREA GLICOMONOMERILOR

Spectroscopia RMN a fost utilizată pentru a verifica structurile reale ale glicomonomerilor. Din spectrele RMN s-a observat că reacția de acilare a avut loc cu obținerea a doi glicomonomeri, a căror structură a fost confirmată din datele obținute.

Prin spectroscopia de masă s-au determinat masele molare experimentale ale glicomonomerilor, identificându-se picurile molare ionizate caracteristice glicomonomerilor, confirmând astfel masele molare calculate ale acestora.

Obținerea glicomonomerilor a fost urmărită prin spectroscopia în infraroșu, finalizarea reacției de acilare fiind marcată prin dispariția benzii specifice grupării OH și apariția benzilor specifice grupării esterice COO și a benzilor specifice grupării duble C=C. Banda specifică legături duble C=C care apare atât la glicomonomeri cât și la clorura de acriloi de unde provine această grupare; valorile numărului de undă sunt apropiate.

Din studiile de densitate se poate constata că densitatea esterului 1-*O*-acriloi-2,3:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -manofuranoză (ADAM), este mai mare decât densitatea esterului 3-*O*-acriloi-1,2:5,6-di-*O*-izopropiliden- α -glucofuranosa (ADAG)

Parametrul de solubilitate a fost calculat pentru a determina compatibilitatea teoretică dintre glicomonomeri și monomerii acrilici, respectiv metacrilici utilizați. Compatibilitatea structurală a esterilor cu cea a acrilatului de *n*-butil, acrilatului de 2-etil hexil și metacrilatului de 2-hidroxi-propil este destul de bună datorită valorilor apropiate ale parametrilor de solubilitate. Calculul cifrei de viscozitate limită, demonstrează că esterul ADAM are o viscozitate mai ridicată decât esterul ADAG indiferent de solvenții utilizați.

Stabilitatea termică a glicomonomerilor a fost studiată deoarece procesele de polimerizare sunt procese puternic exoterme, ceea ce impune o anumită stabilitate termică. Din analiza TG, s-a observat că pierderile de masă suferite până la 100°C sunt neglijabile, atât în cazul esterilor cât și în cazul cetalilor, sub 2%; însă pe intervalul de temperatură 20–200°C pierderea de masă a cetalilor fiind de aproximativ 30%, iar până la 300°C pierderea lor de masă este de peste 90%, concluzionând că a avut loc descompunerea totală a cetalilor. La 300°C pierderea de masă a esterilor este de aproximativ 12% iar la 400°C pierderea de masă este de peste 67%, deci practic esterul este descompus abia pe acest interval. Practic, prin esterificare, stabilitatea termică a glicomonomerilor devine sensibil superioară materiei prime.

CAPITOLUL III

CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-BUTIL

III.1 CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*- BUTIL PRIN SPECTROSCOPIA IR

Structura glicopolimerilor obținuți, a fost confirmată prin spectroscopie în infraroșu, utilizând spectrofotometrul *Jasco FT/IR - 430*.

Glicopolimerii obținuți în urma procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG și ADAM) și monomerul acrilic (AB), vor fi notați în continuare cu $G_{AB_{xy}}$ pentru esterul ADAG și $M_{AB_{xy}}$ pentru esterul ADAM; unde $x = 2$ (1:2), 3 (1:3), 4 (1:4) sau 5 (1:5), reprezintă raportul molar utilizat între co-monomeri (ADAG = G, ADAM = M : AB), iar $y = B$ (POB) sau L (POL), reprezintă inițiatorul utilizat.

În figura III.1 sunt prezentate spectrele obținute pentru glicopolimerii $M_{AB_{xB}}$ și homopolimerul poli(acrilatul de *n*-butil) (PAB_B), inițiatorul utilizat la procesul de polymerizare fiind peroxidul de benzoil (POB). Spectre similare s-au obținut și în cazul esterilor diacetonglucozei copolimerizați cu acrilat de *n*-butil ($G_{AB_{xy}}$).

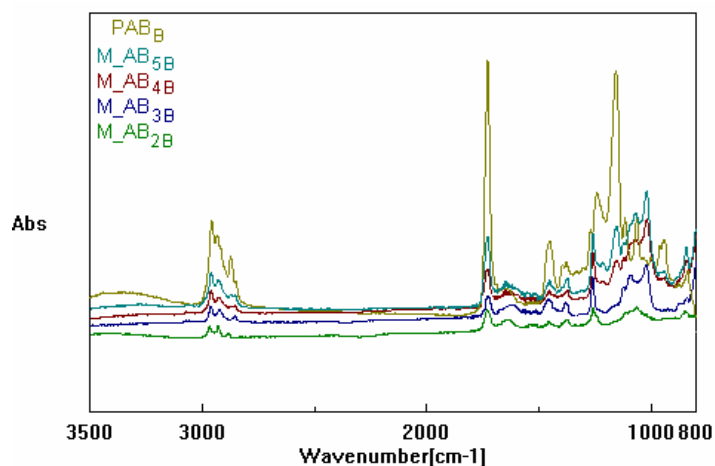


Figura III.1. Spectrele IR ale copolimerilor $M_{AB_{xB}}$ și a homopolimerului (PAB_B)

S-a observat că în spectrul esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil ($G_{AB_{xy}}$ și $M_{AB_{xy}}$), valorile numărului de undă caracteristice grupărilor CH, suferă mici modificări în urma procesului de copolimerizare. Atât în spectrul

III.1. – Caracterizarea glicopolimerilor obținuți cu AB prin spectroscopie IR 53

glicopolimerilor, cât și în spectrul homopolimerului apare o bandă la aproximativ 2960 cm^{-1} , bandă caracteristică vibrației de valență a grupărilor CH din acrilatul de *n*-butil.

Banda de absorbție caracteristică grupării esterice din spectrele glicomonomerilor (figura III.2), suferă o mică deplasare după copolimerizarea cu AB, intensitatea acesteia fiind mai apropiată de cea a homopolimerului (PAB_B), decât de cea a esterului corespunzător. De asemenea, s-a observat că banda specifică vibrației de valență a legăturii duble de la aproximativ 1620 cm^{-1} este absentă atât din spectrele glicopolimerilor cât și din spectrul homopolimerului (PAB_B), rezultând astfel că a avut loc reacția de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de *n*-butil.

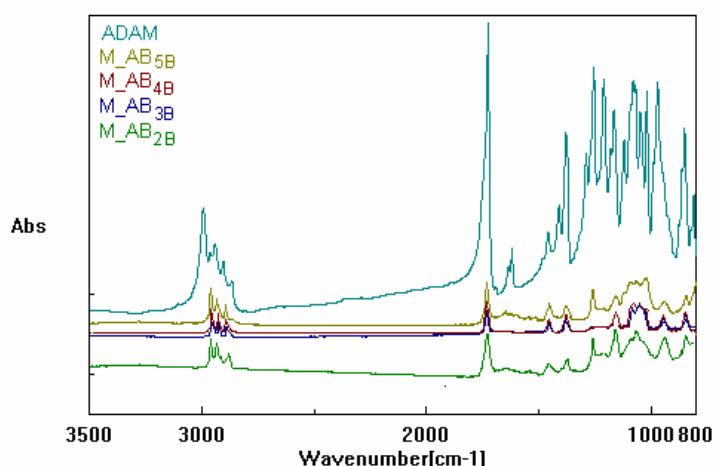


Figura III.2 Spectrele IR pentru esterul ADAM și copolimerii $\text{M_AB}_x\text{B}$ cu acrilat de *n*-butil, inițiator POB

Valorile numărului de undă pentru principalele grupări prezente în spectrele glicopolimerilor (G_AB_{xy} și respectiv M_AB_{xy}) și al homopolimerului (PAB_y) sunt prezentate în tabelul III.1 [149].

Tabelul III.1. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice

Probă	νCH_2 (cm^{-1})						νCOO (cm^{-1})		$\nu\text{C}=\text{C}$ (cm^{-1})		νOH (cm^{-1})	
	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL
PAB	2957	2957	2926	2933	2873	2873	1731	1730	-	-	-	-
G_AB_2	2960	2961	2927	2923	2854	2853	1730	1730	-	-	-	-
G_AB_3	2960	2961	2927	2924	2873	2854	1730	1730	-	-	-	-
G_AB_4	2960	2960	2926	2927	2853	2872	1731	1731	-	-	-	-
G_AB_5	2959	2960	2926	2930	2872	2873	1732	1731	-	-	-	-
M_AB_2	2959	2959	2929	2925	2853	2872	1730	1731	-	-	-	-
M_AB_3	2959	2959	2927	2928	2872	2872	1731	1730	-	-	-	-
M_AB_4	2958	2959	2927	2933	2873	2872	1731	1730	-	-	-	-
M_AB_5	2957	2958	2926	2934	2873	2873	1731	1730	-	-	-	-
ADAG	2993	2940	2904				1725		1618			
ADAM	2992	2940	2902				1725		1618			
DAG	2985	2950	2872				-		-		3429	
DAM	2987	2947	2900				-		-		3435	

Intensitatea benzilor specifice grupării CH, se diminuează pe măsură ce crește raportul molar ce stă la baza copolimerului, având valori mai apropiate de cele ale PAB decât de cele ale esterului corespunzător.

III.2 CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-BUTIL PRIN ANALIZE TERMICE

Stabilitatea termică și comportarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu AB, s-a determinat prin metode de analiză termică: DSC, TG și DMA.

Prin analiză termică se înțelege un grup de tehnici prin care se monitorizează, în funcție de timp sau temperatură, o proprietate fizico-chimică a probei investigate, atunci când temperatura probei este programată într-o anumită atmosferă. Programarea poate implica încălzirea sau răcirea conform unei funcții de variație a temperaturii în timp (program de temperatură) sau menținerea constantă a temperaturii. Calorimetria diferențială dinamică (DSC) a fost utilizată pentru realizarea unui studiu cinetic al procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de *n*-butil. Tehnica DSC constă în măsurarea diferenței de flux termic între proba de analizat și proba de referință, evaluând domeniul de stabilitate chimică a unui material. Analiza termogravimetrică (TG) constă în înregistrarea masei probei în funcție de temperatură sau de timp ($m = f(T)$; $m = f(t)$). Această metodă de analiză termică furnizează informații legate de stabilitatea termică a copolimerilor studiați, permițând efectuarea unui studiu cinetic al procesului de degradare. Pentru a pune în evidență etapele procesului investigat, analiza TG trasează simultan și curba termogravimetrică derivată (DTG) ($dm/dT = f(T)$).

Tehnica DMA permite evaluarea temperaturii de vitrifiere, a modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, precum și a valorii $\tan\delta$.

III.2.1 Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil prin analiza termică diferențială (DSC)

III.2.1.1 Noțiuni generale legate de cinetica de polimerizare

Experimentele neizoterme se fac pe un interval larg de temperatură, existând posibilitatea dependenței mecanismului de reacție (expresia funcției de conversie) de domeniul de temperatură. În cinetica reacțiilor ce au loc, viteza de reacție (ν) se definește ca variația gradului de conversie ($d\alpha$) în unitate de timp (dt):

$$\nu = \frac{d\alpha}{dt} \quad (1)$$

În majoritatea experimentelor efectuate în condiții neizoterme se lucrează cu un program de temperatură liniar, adică un program în care viteza de încălzire (β), este constantă:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const.} \quad (2)$$

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

$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

unde:

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

Rezolvarea acestei ecuații se face folosind diferite metode consacrate și descrise în literatură [162-165]. Unele din aceste metode fac apel la conversia de la o anumită temperatură. Determinarea conversiei se face utilizând o curbă DSC tipică (figura III.3.) și ecuația (4). Aria totală a curbei ($A_{tot}=A_{ABCA}$) este proporțională cu efectul termic al întregului proces, iar aria parțială ($a_T=a_{AMNA}$) este proporțională cu efectul termic al procesului până la temperatura T . Gradul de conversie la temperatura T este dat de relația (4):

$$\alpha = \frac{a_T}{A_{tot}} \quad (4)$$

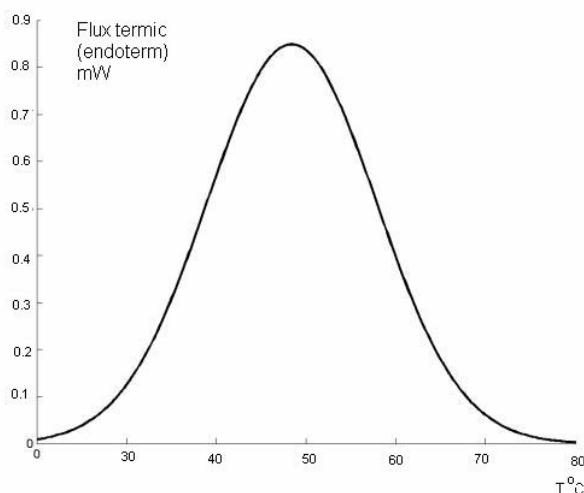


Figura III.3. Curbă DSC tipică

Cinetica procesului de copolimerizare a glicomonimerilor cu AB, în prezență de POB sau POL, s-a studiat folosind diferite metode izoconversionale (Kissinger, Ozawa, KAS).

Pentru aplicarea metodelor izoconversionale, în scopul analizei cinetice a unei reacții eterogene sunt necesare curbele $\alpha = \alpha(T)$, înregistrate pentru un set de

viteze de încălzire ($\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$). Se consideră că parametrii cinetici ai procesului investigat nu depind de viteza de încălzire. Procesele izoconversionale permit evaluarea energiei de activare fără a cunoaște explicit expresia funcției de conversie $f(\alpha)$ (modelul cinetic). De asemenea, aplicarea acestor metode permite evaluarea dependenței energiei de activare de gradul de conversie.

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

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

a. Determinarea energiei de activare folosind metoda Kissinger

Relația ce stă la baza acestei metode, a pornit de la observația că toate curbele $\frac{d\alpha}{dT}$, cu excepția celor corespunzătoare reacțiilor de ordinul zero, prezintă un maxim pentru care, evident, este îndeplinită condiția:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 \quad (5)$$

Kissinger a considerat că la toate vitezele de reacție, gradul de conversie corespunzător maximului curbei $\frac{d\alpha}{dT}$ funcție de T este același.

Este una dintre cele mai vechi metode de determinare a energiei de activare prin intermediul analizei termice și se bazează pe relația dintre temperatura la pic și viteza de încălzire (ecuația 6) [162]. Reprezentând grafic $\ln \frac{\beta}{T_{\max}^2}$ funcție de $(1/T_{\max})$, se obține o dreaptă din a cărei pantă se poate evalua energia de activare [162]:

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

unde:

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

b. Determinarea energiei de activare folosind metoda Ozawa

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

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] dT = \frac{Ea}{\beta R} p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6')$$

La fel ca metoda Kissinger, și metoda Ozawa este una dintre metodele cele mai întrebuițate în caracterizarea din punct de vedere al energiei de activare, a diferitelor tipuri de procese [163]. Această metodă are la bază următoarea ecuație:

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

unde:

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

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

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

Relația ce stă la baza acestei metode izoconversionale integrală, rezultă din relația (6') în care se introduce aproximația Coats-Redfern [164]:

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

Această metodă este asemănătoare cu cea propusă de Kissinger cu deosebirea că valorile temperaturii nu se iau de la maximul picului ci de la o conversie stabilită. Din panta dreptei obținută prin reprezentarea grafică a ecuației (8) se determină energia de activare pentru aceeași conversie.

III.2.1.3 Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de *n*-butil (AB)

Pentru a realiza studiului cinetic al procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de *n*-butil (AB), au fost înregistrate termograme DSC la 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min, pe un interval de temperatură de la 20 la 200°C, în mediu de azot [150]. Analizele DSC au fost realizate cu aparatul DSC 204 al firmei Netzsch, iar programul utilizat pentru interpretarea datelor obținute din termogramele DSC se numește *Proteus – Thermal Analysis* și a fost furnizat de firma Netzsch.

a. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare utilizând metoda Kissinger

În figura III.4. sunt prezentate termogramele DSC obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului diacetonglucozei (ADAG) cu acrilat de *n*-butil (AB) pentru cele 5 viteze de încălzire, la un raport molar de 1:3, utilizând peroxidul de lauroil (POL) ca inițiator al procesului de copolimerizare [151].

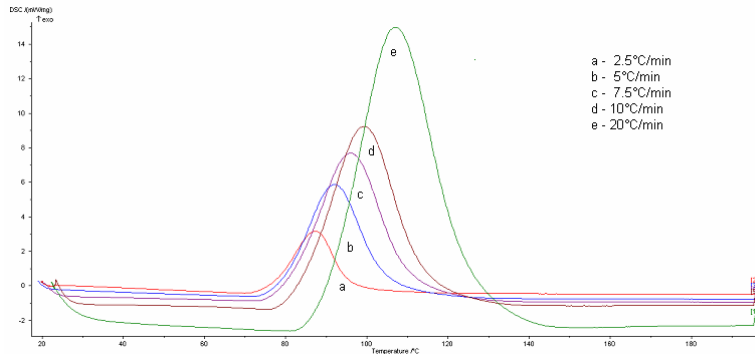


Figura III.4. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_AB_{3L}

Termogramele DSC obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului diacetonmanozei (ADAM) cu acrilat de *n*-butil, la un raport molar de 1:5 și inițiator peroxidul de benzoil (POB), sunt prezentate ca exemplu în figura III.5.

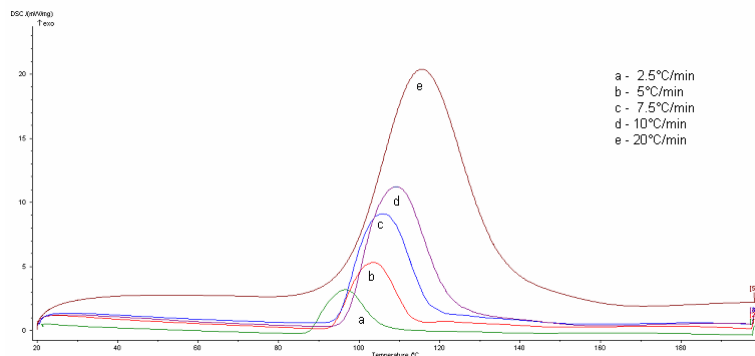


Figura III.5. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB_{5B}

Curbe DSC de același fel s-au obținut și în cazul copolimerizării glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil, la toate rapoarte molare studiate, la cele 5 viteze de încălzire, pentru ambii inițiatori folosiți (POB, POL).

Pentru a determina energia de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilat de *n*-butil (AB) prin metoda Kissinger, s-a reprezentat grafic ecuația (6).

Graficele obținute pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de *n*-butil (AB) la diferite rapoarte molare (1:2, 1:3, 1:4, 1:5), utilizând POB ca inițiator al procesului de copolimerizare, sunt prezentate în figurile III.6. și respectiv III.7. [151].

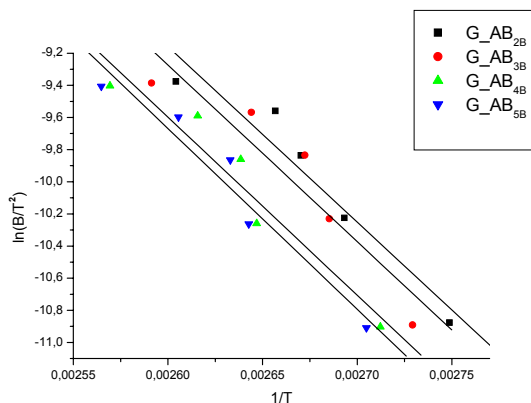


Figura III.6. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAG ($G_{AB_{2B}}$, $G_{AB_{3B}}$, $G_{AB_{4B}}$ și $G_{AB_{5B}}$) cu acrilat de *n*-butil (AB), inițiator POB

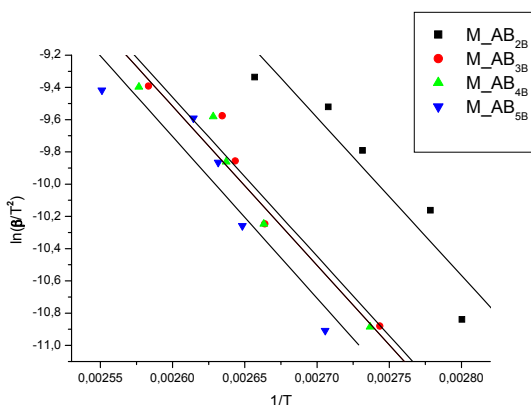


Figura III.7. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAM ($M_{AB_{2B}}$, $M_{AB_{3B}}$, $M_{AB_{4B}}$ și $M_{AB_{5B}}$) cu acrilat de *n*-butil (AB), inițiator POB

Grafice similare s-au obținut și în cazul utilizării peroxidului de lauroil (POL) drept inițiator al procesului de copolimerizarea a glicomonimerilor cu acrilat de *n*-butil.

Energia de activare se determină din pantele dreptelor obținute, iar valorile energiilor de activare sunt prezentate în tabelul III.2. pentru copolimerii $G_{AB_{xy}}$ [151] și în tabelul III.3 pentru copolimerii $M_{AB_{xy}}$ [150].

Tabel III.2. Valorile temperaturilor picurilor și a energiilor de activare pentru procesele de copolimerizare a ADAG cu AB

β [K/min]	Temperatură pic (°C)				Temperatură pic (°C)			
	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
2,5	90,8	93,4	95,7	96,7	91,5	92,1	93,5	95,8
5	98,3	99,4	104,8	105,4	93,7	96,1	98,1	99,4
7,5	101,5	101,2	106	106,8	98,2	99,4	102,5	102,7
10	103,4	105,2	109,3	110,8	105	107,1	107,6	110,7
12,5	111	112,9	116,2	116,9	108	109,1	112	112,3
Ea [KJ/mol]	90,9	91,4	92,1	93,4	90,9	91,7	92,6	93,8

Tabel III.3. Valorile temperaturilor picurilor și a energiilor de activare ale proceselor de copolimerizare a ADAM cu AB

β [K/min]	Temperatură pic (°C)				Temperatură pic (°C)			
	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
2,5	84,1	91,5	92,4	96,6	89,1	92,6	94,2	96,5
5	86,9	102,4	102,5	104,6	93,9	97,3	100,3	100,5
7,5	93,1	105,3	106,2	107	97,5	98,8	108,5	109,1
10	96,3	106,6	107,5	109,5	101,7	107,2	110,2	110,9
12,5	103,4	114,1	115,1	119	109,2	111,2	114	115,7
Ea [KJ/mol]	81,5	81,9	82,1	83,3	84,6	85,6	86,1	87,6

S-a observat că energia de activare a esterului ADAG copolimerizat cu acrilat de *n*-butil are valori mai ridicate decât energia de activare a esterului ADAM copolimerizat cu același monomer. De asemenea, s-a sesizat faptul că odată cu creșterea raportului molar dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de *n*-butil (AB), energia de activare a glicopolimerilor prezintă o ușoară tendință de creștere. Inițiatorul utilizat pentru procesul de copolimerizare influențează deopotrivă energiile de activare, valoarea acestora fiind mai ridicată în cazul utilizării peroxidului de lauroil (POL) drept inițiator.

b. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare utilizând metoda Ozawa

În vederea determinării energiilor de activare a proceselor de copolimerizare utilizând metoda Ozawa s-a reprezentat grafic $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$, unde β este viteza de încălzire, iar $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie. Din reprezentarea grafică se obțin un set de drepte cu pante negative, iar din valoarea acestora se determină energia de activare a procesului de copolimerizare.

În figurile III.8. și III.9. sunt prezentate dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare (inițiator POB) a glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de *n*-butil (AB) la un raport molar de 1:2, pentru conversii de la 0,1 la 0,9. Din pantele dreptelor se calculează energia de activare.

În mod similar s-a realizat pentru copolimerizarea glicomonomerilor, la toate rapoarte molare studiate, pentru ambii inițiatori utilizați.

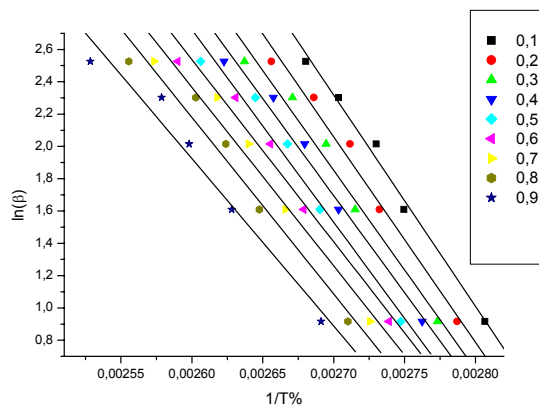


Figura III.8. Dreptele Ozawa obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAG cu acrilat de *n*-butil (AB) la raportul molar de 1:2, inițiator POB

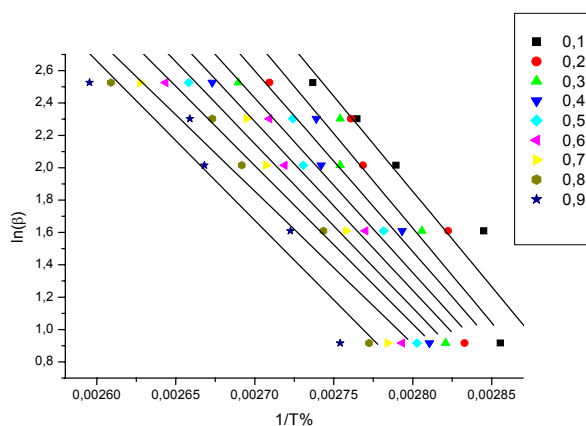


Figura III.9. Dreptele Ozawa obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAM cu acrilat de *n*-butil (AB) la raportul molar de 1:2, inițiator POB

Valorile energiilor de activare pentru procesul de copolimerizare a esterilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de *n*-butil, determinate prin metoda Ozawa sunt prezentate în tabelul III.4 și tabelul III.5.

Tabelul III.4. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAG cu AB determinate folosind metoda Ozawa.

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
0,1	103,4	104,6	98,5	111,5	103,3	104,5	107,7	110,7
0,2	100,6	98,7	97,9	106,5	99,4	98,7	107,1	108,9
0,3	97,54	93,7	97,4	102,1	99,5	95,9	105,6	107,3
0,4	94,9	93,8	96,4	99,7	96,9	94,4	100,6	104,7
0,5	94,2	93,1	95,0	96,2	92,7	91,7	94,7	100,3
0,6	89,2	91,6	93,7	93,1	92,1	91,1	91,6	99,2
0,7	87,4	86,5	96,1	90,1	85,5	93,1	88,7	95,1
0,8	86,5	88,2	92,4	86,4	83,7	89,2	91,5	89,8
0,9	81,9	85,8	87,2	82,9	83,6	77,6	83,1	83,9
Ea medie [KJ/mol]	92,8	92,9	94,9	96,5	92,9	93,0	96,7	100,0

Tabelul III.5. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAM cu AB determinate folosind metoda Ozawa.

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	92,9	94,9	97,7	101,2	99,1	100,8	100,6	103,2
0,2	92,2	91,8	93,1	94,1	93,4	91,1	88,8	99,5
0,3	88,3	89,1	89,4	87,9	89,9	89,1	88,1	94,9
0,4	85,2	88,2	88,4	89,3	87,1	89,8	92,8	93,5
0,5	82,4	81,6	85,1	88,3	86,2	88,5	91,9	90,2
0,6	80,1	81,6	84,4	86,8	87,3	84,4	85,7	87,1
0,7	77,3	80,3	82,8	83,5	81,4	82,6	84,1	84,6
0,8	74,5	76,7	78,1	76,8	80,4	80,5	83,2	81,7
0,9	77,7	76,6	64,4	63,5	76,6	81,2	83,1	78,5
Ea medie [KJ/mol]	83,5	84,6	84,8	85,7	86,8	87,6	88,7	90,3

Energiile de activare a proceselor de copolimerizare studiate, au valori apropiate cu cele determinate prin metoda Kissinger și au aceeași tendință de creștere pe măsură ce crește raportul molar dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de *n*-butil (AB). Și în acest caz, energiilor de activare au o valoare mai mare pentru procesele de copolimerizare, în care s-a utilizat drept inițiator peroxidului de lauroil.

c. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare utilizând metoda KAS

Energia de activare a procesul de copolimerizare a fost determinată și prin metoda KAS, reprezentând grafic $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, pentru conversii cuprinse între 0,1 și 0,9.

Ca exemplu, sunt prezentate diagramele KAS obținute pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor (ADAG și ADAM) cu acrilat de *n*-butil la un raportul molar de 1:2 (figura III.10., figura III.11.).

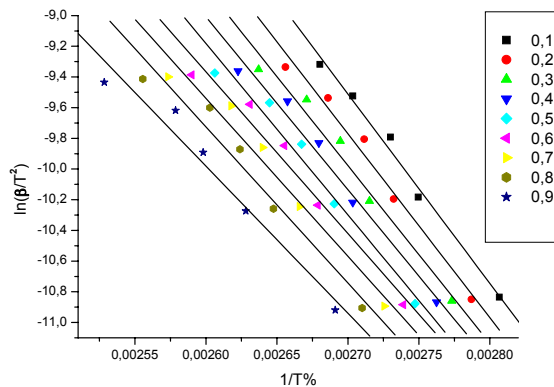


Figura III.10. Diagrama KAS obținută pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAG cu acrilat de *n*-butil (AB) la raportul molar de 1:2, , inițiator POB

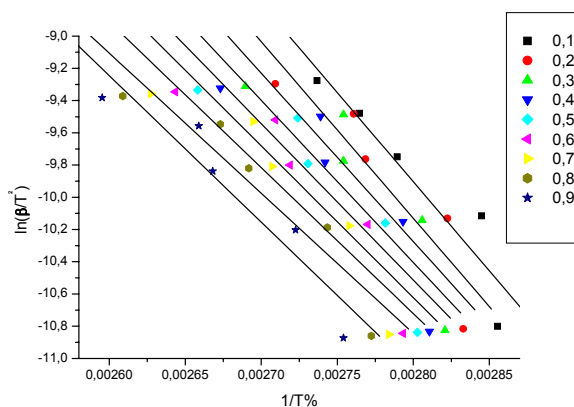


Figura III.11. Diagrama KAS obținută pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAM cu acrilat de *n*-butil (AB) la raportul molar de 1:2, , inițiator POB

Diagrame KAS asemănătoare s-au obținut și pentru copolimerizarea glicomonomerilor, la toate rapoartele molare studiate, indiferent de inițiatorii folosiți (POB, POL).

Energiile de activare obținute pentru procesele de copolimerizare ale glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil sunt prezentate în tabelul III.6 și tabelul III.7.

Tabelul III.6. Energiile de activare determinate prin metoda KAS pentru esterul ADAG copolimerizat cu acrilat de *n*-butil (AB)

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
0,1	102,7	103,9	97,5	111,2	102,6	103,9	107,1	110,3
0,2	99,7	97,7	96,8	105,8	98,5	97,7	106,4	108,4
0,3	96,5	92,3	96,3	101,1	98,6	94,7	104,8	106,7
0,4	93,6	92,3	95,2	98,6	95,7	93,1	99,5	103,9
0,5	92,9	91,7	93,6	94,8	91,3	90,2	93,3	99,2
0,6	87,6	90,1	92,3	91,6	90,6	89,6	90,2	98,1
0,7	85,6	84,7	89,7	88,4	83,6	91,6	86,9	93,6
0,8	84,6	86,5	90,8	84,4	81,7	87,5	89,8	88,1
0,9	79,8	83,9	85,2	80,8	81,5	75,2	80,9	81,8
Ea medie [KJ/mol]	91,4	91,5	93,1	95,2	91,5	91,6	95,4	98,9

Tabelul III.7. Energiile de activare determinate prin metoda KAS pentru esterul ADAG copolimerizat cu acrilat de *n*-butil (AB)

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	91,8	93,8	96,7	100,3	98,3	99,0	99,7	102,4
0,2	91,1	90,4	91,7	92,8	92,3	89,6	87,2	98,5
0,3	86,9	87,5	87,9	86,6	88,6	87,5	86,4	94,2
0,4	83,6	86,5	86,8	87,7	85,4	88,3	91,3	92,1
0,5	80,7	79,6	83,2	86,6	84,6	86,8	86,0	88,6
0,6	78,2	79,7	82,6	84,9	85,7	82,5	83,8	85,2
0,7	75,3	78,2	80,8	81,5	79,4	80,6	82,1	82,7
0,8	72,3	74,4	75,8	74,4	78,4	78,3	81,2	79,5
0,9	75,6	70,3	61,4	60,3	74,3	79,1	80,9	76,2
Ea medie [KJ/mol]	81,7	82,3	83,1	83,8	85,2	85,7	86,5	88,8

S-a observat că valorile energiilor de activare determinate prin metoda KAS sunt apropiate celor determinate prin metodele Kissinger și Ozawa, prezentând valori mai scăzute pentru copolimerii M_AB_{xy} în comparație cu copolimerii G_AB_{xy}. Energiile de activare cresc cu ponderea monomerului AB în glicopolimeri, depinzând, de asemenea, de inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare, POB având valori mai scăzute decât POL.

Reprezentarea grafică a conversiei în funcție de timp (figura III.12.) indică o mai bună reactivitate a monomerului derivat de la glucoză, o perioadă mai scurtă de inducție și o viteză de reacție mai mare.

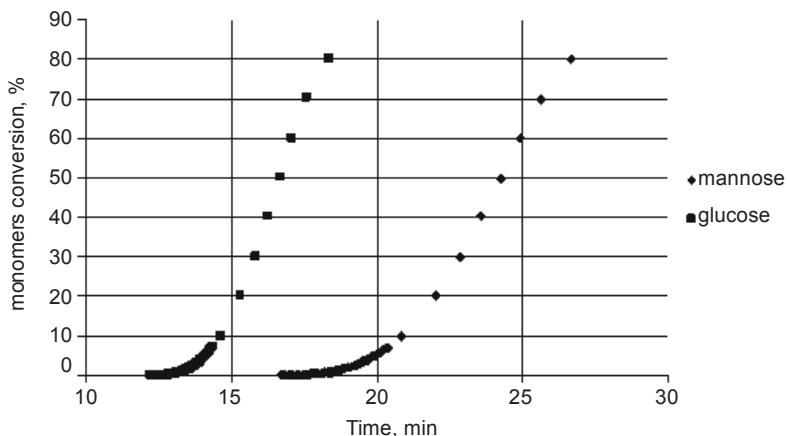


Figura III.12. Concentrația monomerului reacționat în funcție de temperatură

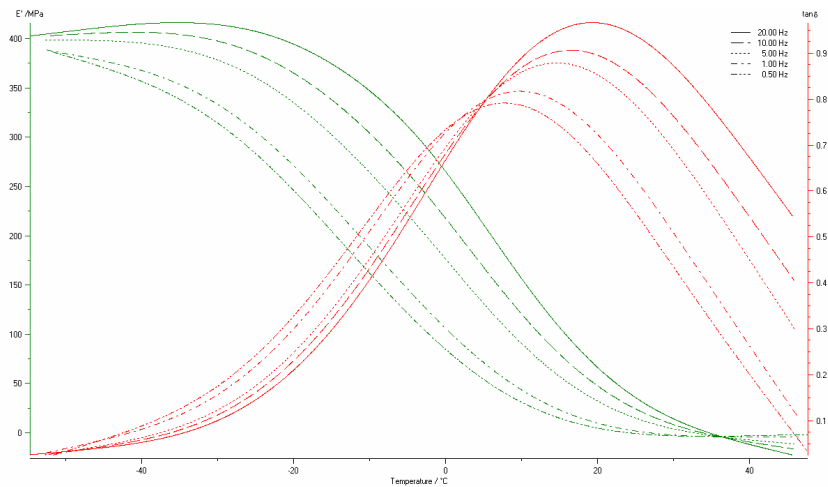
III.2.2 Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil prin analiza mecanică dinamică (DMA)

Studiul diferitelor caracteristici fizico-mecanice ale esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil a fost realizat prin DMA, pentru un interval larg de temperatură (-50°C la 150°C) și pentru diferite frecvențe de solicitare (0,5; 1; 5; 10; 20 Hz). S-a lucrat cu aparatul *DMA 242 C* al firmei *Netzsch*. Pentru a putea fi analizate, probele au fost obținute în epruvete de formă cilindrică, cu un diametru de 4,6 mm. Interpretarea termogramei s-a realizat folosind programul *Proteus Analysis* al firmei *Netzsch*.

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

În timpul analizei DMA, prin modificarea temperaturii se poate observa trecerea din starea sticloasă în starea cauciucosă a materialului și tranziția vitroasă sau relaxarea α . Prin analiza mecanică dinamică se determină: modulul de înmagazinare, modulul de pierdere și temperatura de vitrifiere sau maximul $\tan\delta$.

Variația modulului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru proba $M_{AB_{2L}}$ este prezentată în figura III.13. Variații similare s-au obținut și în cazul celorlalți glicopolimeri obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG și respectiv ADAM) cu AB, pentru ambii inițiatori utilizați (POB și POL)

Figura III.13. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul M_{AB2L} .

Datele obținute prin DMA au fost procesate cu ajutorul programului *Proteus Analysis*, astfel rezultând valorile pentru modulul de înmagazinare, modulul de pierdere și $\tan \delta$, valori prezentate în tabelul III.8 pentru copolimerii $G_{AB_{xy}}$ și în tabelul III.9 pentru copolimerii $M_{AB_{xy}}$.

Tabelul III.8. Valorile pentru modulului de înmagazinare, cel de pierdere și $\tan \delta$ pentru copolimerii $G_{AB_{xy}}$.

Probă	Frecvența [Hz]		E' [MPa]		E'' [MPa]		Tv/max $\tan \delta$	
	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL
G_{AB_2}	0,5	0,5	508	511	116	120	61,1	58,5
	1	1	535	563	121	142	63,4	62,2
	5	5	609	618	142	207	68,2	67,1
	10	10	645	665	156	278	71,6	70,8
	20	20	681	689	170	334	72,7	71,0
G_{AB_3}	0,5	0,5	269	278	98	110	34,2	28,8
	1	1	309	313	120	130	36,3	32,6
	5	5	366	403	141	204	41,4	35,6
	10	10	432	473	153	258	46,5	38,4
	20	20	540	561	168	329	47,5	40,4
G_{AB_4}	0,5	0,5	229	272	88	108	22,2	17,7
	1	1	289	311	112	121	25,3	21,3
	5	5	336	344	137	167	28,9	26,1
	10	10	374	399	147	199	31,2	29,0
	20	20	432	478	165	239	32,1	30,4
G_{AB_5}	0,5	0,5	173	211	85	99	12,4	8,8
	1	1	192	224	102	111	16,1	12,6
	5	5	234	301	129	156	20,5	17,2
	10	10	282	352	143	186	23,2	19,8
	20	20	344	424	155	222	25,8	21,6

Tabelul III.9. Valorile pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și tanδ pentru copolimerii M_{AB_{xy}}

Probă	Frecvența [Hz]		E' [MPa]		E'' [MPa]		Tv/max tan δ	
	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL
M_AB ₂	0,5	0,5	306	364	111	133	28,5	19,2
	1	1	332	372	128	154	32,9	24,0
	5	5	413	438	187	229	37,7	27,6
	10	10	468	500	234	305	38,4	31,7
	20	20	538	562	300	401	40,7	33,0
M_AB ₃	0,5	0,5	210	310	87	112	19,0	16,1
	1	1	230	338	110	131	23,1	17,9
	5	5	340	403	132	198	28,3	21,7
	10	10	384	471	158	242	32,4	22,5
	20	20	452	559	194	300	33,1	22,8
M_AB ₄	0,5	0,5	207	272	47	73	18,6	12,2
	1	1	217	300	57	82	22,5	13,9
	5	5	251	396	97	118	26,6	18,5
	10	10	272	407	126	143	30,3	19,9
	20	20	293	416	166	174	31,3	22,3
M_AB ₅	0,5	0,5	92	274	46	70	7,9	7,6
	1	1	107	272	55	74	10,6	9,4
	5	5	162	304	72	87	15,2	14,1
	10	10	197	325	82	96	17,3	15,6
	20	20	241	343	92	101	17,8	18,5

S-a constatat faptul că valorile modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, cresc pe măsură ce crește frecvența de solicitare și scad o dată cu ponderea monomerului AB în glicopolimeri. Modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad pe măsură ce crește gradul de plastifiere internă a esterului ce stă la baza copolimerului.

Temperatura de vitrifiere se consideră ca fiind temperatura la care tanδ are valoarea maximă. Astfel, temperatura de vitrifiere crește odată cu creșterea frecvenței de solicitare și scade cu creșterea cantității de AB în glicopolimeri obținuți.

III.2.3 Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil prin analiză termogravimetrică (TG)

Stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil a fost studiată prin analiză termogravimetrică (TG), folosind un program de încălzire dinamic (de la 20 la 500°C), în mediu de azot, la diferite viteze de încălzire: 2,5; 5; 7,5; 10 și 12,5 K/min.

Această metodă de analiză termică, permite efectuarea unui studiu cinetic al procesului de degradare.

III.2.3.1 Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil

În urma studiului efectuat asupra glicopolimerilor, prin analiză terogravimetrică s-a constatat că degradarea acestora are loc în două etape, pe când degradarea homopolimerului (PAB_y) are loc într-o singură etapă (figura III.14.). Prima etapă de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu AB, are loc pe intervalul de temperatură 280-370°C pentru copolimerii $M_{AB_{xy}}$ și 300-380°C pentru copolimerii $G_{AB_{xy}}$. A doua etapă de degradare a glicopolimerilor are loc între 380-440°C pentru copolimerii $M_{AB_{xy}}$ și 390-440°C pentru copolimerii $G_{AB_{xy}}$. Homopolimerul, PAB_y se descompune în intervalul de temperatură 300-440°C. Degradarea glicomonomerilor are loc în domeniul de temperatură 280-380°C, astfel s-a constatat faptul că prima etapă de degradare a glicopolimerilor corespunde degradării ciclurilor izopropilidenice care protejează glucoza sau manoză. Drept urmare, în a doua etapă de degradare a glicopolimerilor are loc descompunerea punților de acrilat de *n*-butil care leagă lanțurile glicomonomerilor.

Figura III.15. prezintă, ca exemplu, termogramele obținute pentru glicopolimerul $G_{AB_{2B}}$ și pentru homopolimer (PAB_B), folosind o viteză de încălzire de 5 K/min.

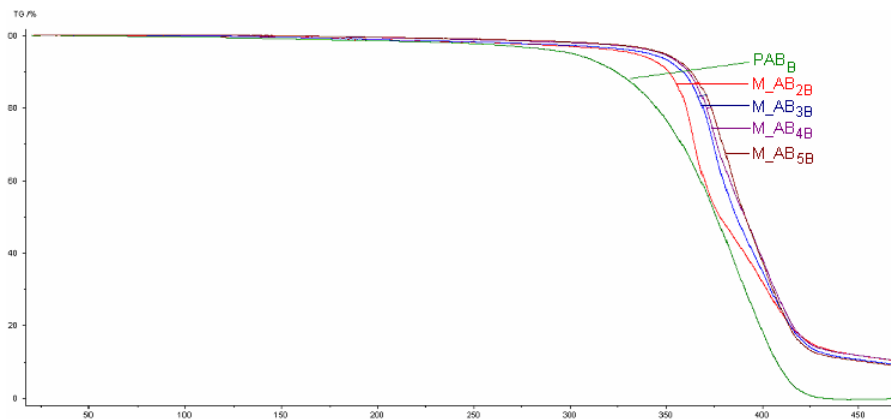
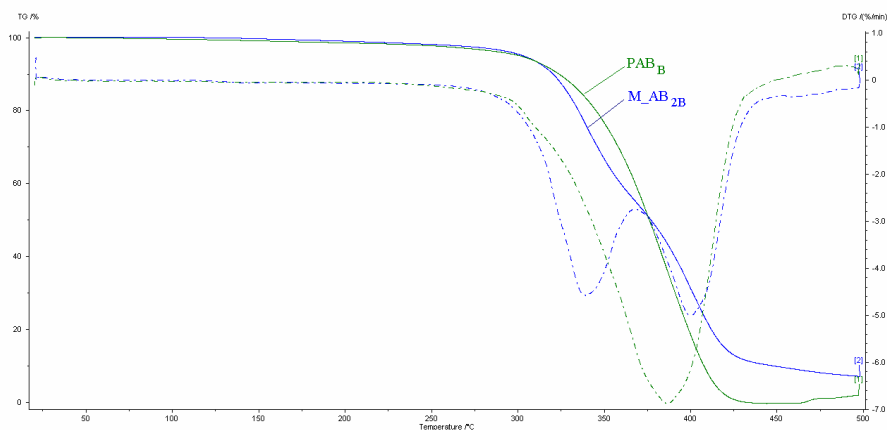


Figura III.14. Termogramele pentru PAB_B și $G_{AB_{xB}}$, inițiator POB


 Figura III.15. Termogramele pentru PAB_B și G_AB_{2B}

În tabelul III.10. și III.11. sunt prezentate pierderile de masă înregistrate pentru glicomonomeri, glicopolimerii și pentru homopolimer PAB_y [149].

Tabelul III.10. Pierderile de masă suferite de esterul ADAG, copolimerii acestuia obținuți la diferite rapoarte molare și inițiatori diferiți, precum și homopolimer (PAB_y)

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
ADAG	1,19	3,90	6,54	67,93
G_AB _{2B}	0,38	1,95	4,03	67,53
G_AB _{3B}	0,28	1,53	3,39	67,28
G_AB _{4B}	0,26	0,89	2,78	64,05
G_AB _{5B}	0,26	0,62	2,03	61,39
G_AB _{2L}	0,17	1,17	3,04	65,83
G_AB _{3L}	0,13	1,12	3,03	64,89
G_AB _{4L}	0,13	0,74	2,17	61,15
G_AB _{5L}	0,12	0,35	1,68	59,08
PAB _B	0,22	0,32	0,85	87,22
PAB _L	0,10	0,30	0,81	81,21

Tabelul III.11. Pierderile de masă suferite de esterul ADAM, copolimerii acestuia obținuți la diferite rapoarte molare și inițiatori diferiți, precum și homopolimer (PAB_y)

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
ADAM	0,62	5,23	12,02	69,03
M_AB _{2B}	0,29	1,37	5,26	69,01
M_AB _{3B}	0,26	1,25	4,58	68,64
M_AB _{4B}	0,24	1,16	4,31	66,02
M_AB _{5B}	0,23	1,07	3,04	64,05
M_AB _{2L}	0,15	1,15	4,56	66,16
M_AB _{3L}	0,14	1,08	3,81	65,26
M_AB _{4L}	0,14	1,06	2,77	62,25
M_AB _{5L}	0,13	0,89	2,76	60,65
PAB _B	0,22	0,32	0,85	87,22
PAB _L	0,10	0,30	0,81	81,21

Pe toate intervalele de temperatură, valoarea pierderilor de masă suferite de către glicopolimeri scade pe măsură ce crește raportul molar utilizat la copolimerizarea glicomonimerilor cu AB. În primă etapă, pe intervalul de temperatură 20-100°C, pierderea de masă are valori neglijabile pentru toate probele studiate. Până la 300°C, homopolimerul (PAB_y) are o pierdere de masă mai mică decât glicopolimerii obținuți, acest lucru datorându-se structurii esterului care stă la baza copolimerului, determinând o scădere a stabilității termice. La 400°C pierderea de masă a homopolimerului este de aproximativ 90%; astfel la această temperatură se poate considera că polimerul este practic degradat.

Glicopolimerii au o pierdere de masă relativ scăzută până la 300°C, iar la 400°C pierderea de masă este de aproximativ 70%, concluzionându-se faptul că are loc degradarea aproape totală a acestora.

Comparând pierderile de masă ale glicomonimerilor și esterilor copolimerizați cu AB, s-a observat că pierderea de masă în cazul esterilor are valori mai mari decât în cazul copolimerilor, datorită stabilității termice mai scăzute a esterilor. De asemenea, s-a sesizat că stabilitatea termică cea mai bună o prezintă copolimerul G_AB_{5L}, deoarece are pierderea de masă cea mai mică, în intervalele de temperatură prezentate. Se observă că stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu AB crește pe măsură ce crește cantitatea de AB în glicopolimerii obținuți.

Glicopolimerii M_AB_{xy} au pierderi de masă mai ridicate decât glicopolimerii G_AB_{xy}, deoarece esterul ADAM are o stabilitate termică mai scăzută în comparație cu esterul ADAG, și deci se degradează mai ușor. Inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare prezintă diferențe între pierderile de masă ale glicopolimerilor. Astfel, pierderile de masă rezultate pentru glicopolimerii la a căror obținere a fost folosit peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare, în comparație cu peroxidul de benzoil, sunt mai mici deoarece se degradează mai greu, adică au o stabilitate termică mai bună.

Din datele experimentale, s-a concluzionat că glicomonimerii copolimerizați cu acrilat de *n*-butil au o stabilitate termică superioară esterilor corespunzători, însă inferioară față de cea a homopolimerului PAB.

III.2.3.2 Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonimerilor cu acrilat de *n*-butil

Studiul cinetic al proceselor de degradare a esterilor copolimerizați cu AB constă în determinarea energiei de activare utilizând diferite metode izoconversionale (Kissinger, Ozawa, KAS).

a. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare folosind metoda Kissinger

Prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_i^2) = f(1/T_i)$, unde T_i este temperatura la inflexiune pe diagrama TG, iar β este viteza de încălzire, se poate determina energia de activare din panta dreptei rezultată din grafic.

Temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare pentru cele două etape de degradare ale esterului ADAG copolimerizat cu AB sunt prezentate în tabelul III.12 și III.13.

Tabelul III.12. Valorile temperaturilor la inflexiune și ale energiilor de activare pentru prima etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)							
	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
2.5	354,0	359,6	362	366	355,7	360,1	363,5	367,5
5	364,4	375,7	376,1	382,6	367,7	376	379,9	383,9
7.5	373,7	381,6	383,4	389,5	380,2	381,5	388,2	392,8
10	383,7	390,1	393	396,5	382,3	390,9	393	398,0
20	384,2	392,8	394,2	400	388,3	393	397,5	401
Ea [KJ/mol]	155,8	156,3	156,9	157,1	155,9	156,5	157,0	157,3

Tabelul III.13. Valorile temperaturilor de inflexiune și a energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)							
	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
2.5	387,6	390,7	392,7	393,2	390,6	391	391,1	393,3
5	400,5	406,8	407,6	409,1	406,4	407,1	406,8	410,4
7.5	408,7	408,2	409,4	414,6	408,8	408,0	411,4	415,0
10	412,9	416,6	418,9	420,0	415,2	417,0	422,5	418,2
20	423,7	427	428,5	429,6	419,7	427,0	429,7	430
Ea [KJ/mol]	165,8	166,8	167,9	169,1	165,9	166,9	168,3	169,3

Temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare pentru cele două etape de degradare ale esterului ADAM copolimerizat cu AB sunt prezentate în tabelul III.14 și III.15.

Tabelul III.14. Valorile temperaturilor de inflexiune și a energiilor de activare pentru prima etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)							
	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
2,5	327,7	326,0	332,4	393,3	329,0	337,8	344,6	346,4
5	339,2	339,0	347,8	410,4	342,4	350,9	356,9	356,9
7,5	347,1	346,1	352,6	415,0	351,5	357,1	369,5	364,7
10	358,1	351,7	374	418,2	359,4	368,3	373,3	371,9
20	363,2	361,7	381,9	430,0	365,8	372,8	377,4	377,3
Ea [KJ/mol]	129,4	136,9	146,3	147,4	129,6	137,3	146,4	147,7

Tabelul III.15. Valorile temperaturilor de inflexiune și a energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)							
	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
2,5	386,7	389,5	386,6	389,0	392,0	394,0	391,3	392,9
5	400,2	400,9	400,4	401,0	405,5	402,6	402,9	404,2
7,5	408,7	408,8	406,6	410,1	405,8	406,4	413,8	413,1
10	415,3	416,7	414,2	415,1	422,6	416,6	418,2	417,9
20	418,8	420,1	419,3	414,8	423,4	420,8	423,1	422,5
Ea [KJ/mol]	163,9	165,6	167,1	168,6	164,0	166,1	167,3	168,9

Energiile de activare ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu AB la diferite rapoarte molare, au valori apropiate. Pe măsură ce crește cantitatea de monomer acrilic AB, utilizat la procesul de copolimerizare, energiile de activare prezintă o ușoară tendință de creștere în cazul ambelor etape de degradare. Inițiatorul folosit la procesul de copolimerizare influențează, de asemenea, valorile energiilor de activare, obținând valori mai scăzute în cazul utilizării peroxidului de benzoil (POB), comparativ cu energiile de activare obținute pentru procesul de copolimerizare la care se folosește peroxidul de lauroil (POL).

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu AB, prezintă valori ale energiilor de activare mai scăzute decât glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu AB; drept urmare, copolimerii $M_{AB_{xy}}$ se degradează mai ușor.

Energia de activare cea mai scăzută a esterilor copolimerizați cu AB pentru ambele etape de degradare este obținută pentru esterii copolimerizați la un raport molar de 1:2, drept urmare aceștia se degradează cel mai ușor. Astfel, s-a concluzionat faptul că o dată cu creșterea raportului molar utilizat în procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu AB, are loc și creșterea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți.

În figura III.16. sunt prezentate, ca exemplu, dreptele obținute aplicând metoda Kissinger pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor $G_{AB_{xB}}$, folosind POB ca inițiator al procesului de copolimerizare [149].

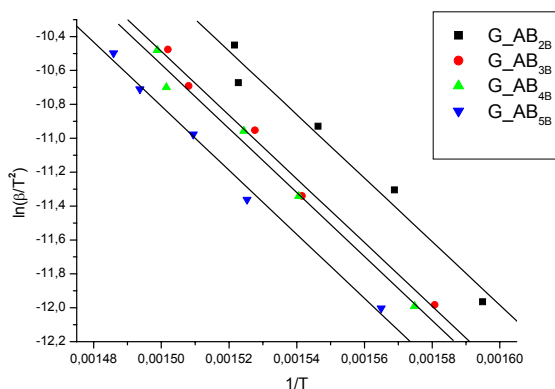


Figura III.16. Dreptele Kissinger pentru prima etapă de degradare a copolimerilor $G_{AB_{xB}}$

b. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare folosind metoda Ozawa

Determinarea energiei de activare se face din pantele negative obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta)=f(1/T_{\%})$, din ecuația (7), la un grad de degradare constant.

Sunt prezentate, ca exemplu, dreptele Ozawa la diferite grade de degradare (de la 0,1 până la 0,9) pentru prima etapă de descompunere a procesului de degradare a copolimerului $G_{AB_{2B}}$ și a doua etapa de degradare a copolimerului $M_{AB_{3B}}$, folosind POB ca inițiator al procesului de copolimerizare (figura III.17. și figura III.18.). Drepte similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri ($G_{AB_{xy}}$ respectiv $M_{AB_{xy}}$).

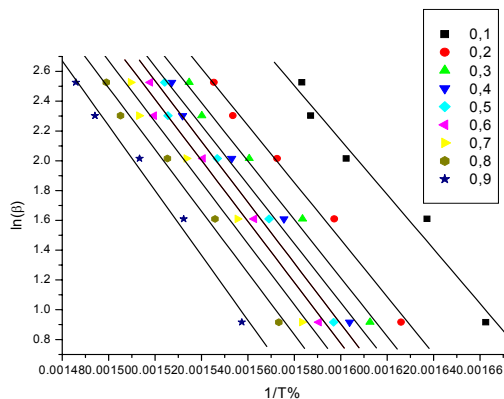


Figura III.17. Diagrama Ozawa pentru prima etapă de descompunere a copolimerului G_AB_{2B}

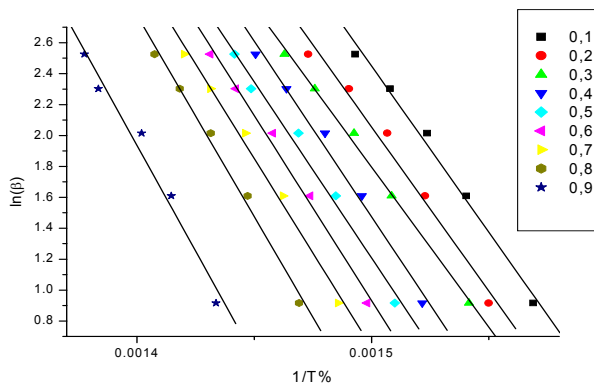


Figura III.18. Diagrama Ozawa pentru a doua etapă de descompunere a copolimerului M_AB_{3B}

Valorile energiilor de activare obținute utilizând metoda Ozawa, pentru cele două etape de degradare ale esterului ADAG copolimerizat cu AB sunt prezentate în tabelul III.16 și III.17.

Tabelul III.16. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru prima etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2I}	G_AB _{3I}	G_AB _{4I}	G_AB _{5I}
0,1	144,4	147,5	151,5	152,1	164,7	164,8	165,6	164,6
0,2	151,4	151,9	152,5	155,4	167,4	171,8	166,7	165,5
0,3	154,9	154,0	154,3	156,3	164,5	166,5	169,5	166,3
0,4	156,5	158,6	161,3	160,3	163,4	163,8	165,3	166,9
0,5	161,2	162,4	164,8	165,8	162,4	161,5	166,9	164,2
0,6	161,8	163,0	166,4	166,6	162,6	161,6	166,1	164,2
0,7	161,8	163,8	166,8	165,2	163,5	161,3	162,5	164,5
0,8	163,6	164,3	166,1	164,9	163,7	162,7	160,8	166,7
0,9	171,9	171,9	163,2	169,1	162,4	162,4	160,0	166,1
Ea medie [KJ/mol]	158,6	159,6	160,7	161,7	163,8	164,1	164,8	165,5

Tabelul III.17. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
0,1	180,3	167,8	168,0	168,9	180,7	174,0	170,3	168,7
0,2	179,6	174,8	173,9	174,5	183,8	175,3	173,9	171,9
0,3	178,7	179,7	180,1	177,1	187,1	176,0	177,6	178,7
0,4	179,2	181,4	183,2	186,9	189,1	180,7	181,0	186,7
0,5	179,9	182,8	185,3	188,6	189,9	182,0	183,3	189,1
0,6	182,2	184,7	189,0	190,2	191,4	186,0	189,3	190,2
0,7	188,4	188,3	188,5	187,2	184,8	191,9	197,4	187,5
0,8	189,4	191,6	200,2	195,1	185,0	198,6	199,6	194,7
0,9	200,5	219,2	208,8	214,8	183,1	210,6	203,9	211,6
Ea medie [KJ/mol]	184,2	185,6	186,4	187,1	186,1	186,2	186,2	186,6

Tabelul III.18 și tabelul III.19 prezintă valorile energiilor de activare obținute prin metoda Ozawa pentru cele două etape de degradare ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea ADAM cu AB.

Tabelul III.18. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru prima etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	98,2	129,2	136,2	109,4	153,1	136,3	146,0	152,8
0,2	117,4	130,9	133,4	133,5	149,5	143,4	147,1	163,9
0,3	127,2	129,4	132,1	142,1	149,2	148,5	152,8	168,2
0,4	132,4	132,1	131,8	146,5	150,2	152,2	156,3	166,9
0,5	136,7	130,8	131,4	149,9	152,8	154,8	160,9	166,7
0,6	139,7	130,5	133,8	152,9	156,4	161,9	160,3	167,4
0,7	142,9	136,3	135,3	154,6	160,3	170,1	168,8	168,3
0,8	146,8	138,5	137,4	154,7	166,0	172,2	168,8	165,7
0,9	154,2	160,1	146,7	155,2	177,1	188,6	183,4	163,5
Ea medie [KJ/mol]	132,8	135,3	135,4	144,3	157,2	158,7	160,5	164,8

Tabelul III.19. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	164,1	169,8	175,1	170,6	183,4	174,3	169,6	173,1
0,2	166,7	167,8	184,1	179,7	178,9	177,2	171,8	176,1
0,3	171,9	163,7	185,2	181,9	176,6	181,8	174,6	177,5
0,4	176,3	179,6	184,4	182,6	177,9	183,4	182,3	179,6
0,5	180,9	179,8	184,5	184,2	180,1	184,1	188,4	183,5
0,6	186,1	189,2	184,9	184,3	181,9	185,1	190,8	186,6
0,7	191,6	193,1	187,0	190,2	184,6	189,1	197,3	190,2
0,8	194,9	205,8	191,5	195,7	191,7	192,2	197,4	194,1
0,9	205,6	216,4	196,0	204,2	207,1	196,9	200,4	212,7
Ea medie [KJ/mol]	182,1	185,1	185,8	185,9	184,7	184,8	185,8	185,9

Valorile energiilor de activare ale glicopolimerilor determinate cu ajutorul metodei Ozawa, cresc odată cu ponderea monomerului acrilic AB în glicopolimeri. Energiile de activare obținute prin această metodă suferă modificări și datorită inițiatorului folosit, prezentând valori mai ridicate pentru peroxidul de lauroil.

De asemenea, esterul ADAG copolimerizat cu AB are valori mai ridicate ale energiilor de activare în comparație cu energiile de activare ale esterului ADAM copolimerizat cu același monomer.

c. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare folosind metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)

Reprezentarea grafică, a ecuației (8), are ca rezultat obținerea de drepte cu pante negative. Utilizând datele experimentale, s-au reprezentat grafic, ca exemplu, prima etapă de degradare a copolimerului G_AB_{2B} și a doua etapă de degradare a copolimerului M_AB_{3B} (inițiator POB). În mod asemănător au fost analizați și ceilalți copolimeri (G_AB_{xy} respectiv M_AB_{xy}), pentru ambele etape de degradare.

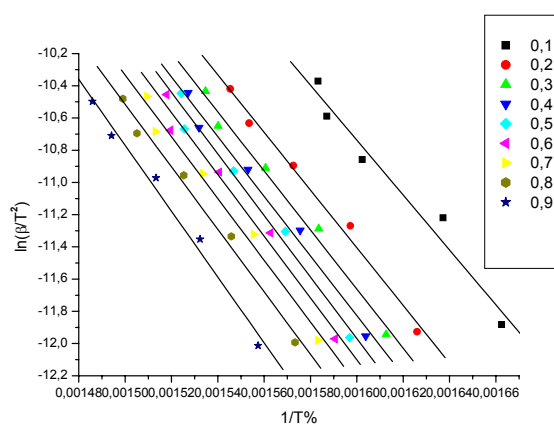


Figura III.19. Diagrama KAS pentru prima etapă de degradare a copolimerul G_AB_{2B}

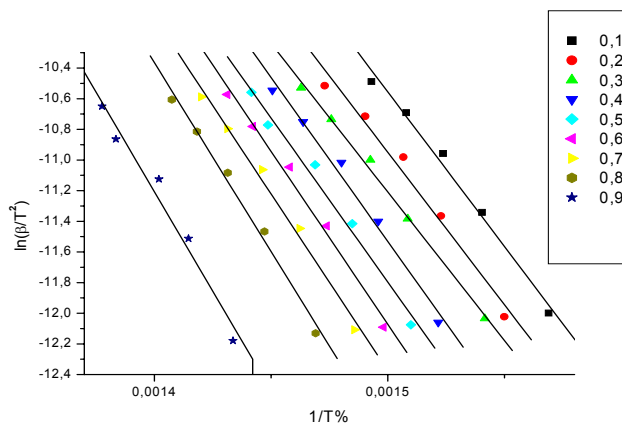


Figura III.20. Diagrama KAS pentru a doua etapă de degradare a copolimerul M_AB_{3B}

Tabelul III.20 și III.21 prezintă valorile energiilor de activare a proceselor de degradare pentru esterului ADAG copolimerizat cu AB, utilizând metoda KAS.

Tabelul III.20. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru prima etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
0,1	141,6	144,7	148,9	149,5	162,8	163,3	163,8	162,6
0,2	148,7	149,1	149,8	152,7	165,4	170,1	164,7	163,4
0,3	152,3	151,3	151,6	153,6	162,3	164,5	167,5	164,2
0,4	154,1	156,1	158,9	157,8	161,2	161,5	163,1	164,7
0,5	156,0	160,1	162,5	163,5	160,1	159,1	164,7	161,8
0,6	156,1	160,6	164,2	164,3	160,2	159,2	163,8	161,7
0,7	159,3	161,3	164,6	162,8	161,2	158,7	159,9	162,1
0,8	161,4	161,8	163,8	162,4	161,3	158,1	158,2	164,3
0,9	169,9	169,9	160,8	166,8	159,8	159,8	157,6	163,5
Ea medie [KJ/mol]	156,2	157,3	158,4	159,2	161,6	161,7	162,6	163,1

Tabelul III.21. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAG copolimerizat cu AB

Conv.	G_AB _{2B}	G_AB _{3B}	G_AB _{4B}	G_AB _{5B}	G_AB _{2L}	G_AB _{3L}	G_AB _{4L}	G_AB _{5L}
0,1	178,5	165,3	165,6	166,2	179,1	171,9	167,9	166,2
0,2	177,7	172,6	171,8	169,6	182,2	173,2	171,7	169,6
0,3	176,7	177,7	178,2	176,6	185,6	173,9	175,5	176,7
0,4	177,1	179,5	181,4	185,1	187,7	178,8	179,1	185,1
0,5	177,8	180,9	182,9	187,4	188,4	179,1	181,4	187,5
0,6	180,2	182,9	187,4	188,6	183,2	183,2	187,7	188,6
0,7	186,6	186,6	186,9	185,5	182,9	189,3	196,1	185,7
0,8	187,5	189,9	199,1	193,6	182,9	196,2	198,3	193,2
0,9	188,5	218,6	207,9	214,7	180,6	208,5	202,6	210,8
Ea medie [KJ/mol]	181,2	183,8	184,5	184,8	183,6	183,8	184,5	184,8

Energiile de activare determinate prin metoda KAS, pentru procesele de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB, sunt prezentate în tabelul III.22 și III.23.

Tabelul III.22. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru prima etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	94,1	126,4	133,7	105,7	151,4	133,7	143,9	151,4
0,2	113,8	127,9	130,4	130,6	147,7	140,9	144,6	154,1
0,3	123,9	126,2	129,0	139,4	147,1	146,1	150,5	166,8
0,4	129,3	128,8	128,5	143,9	147,9	149,9	154,2	165,3
0,5	133,6	127,5	128,0	147,4	150,6	152,5	158,9	165,2
0,6	136,7	127,1	130,5	150,5	154,2	160,1	158,1	165,7
0,7	139,9	133,1	132,0	152,2	158,3	168,5	166,4	166,6
0,8	143,9	135,4	133,1	152,2	164,2	170,6	166,9	163,8
0,9	151,7	149,5	142,7	152,7	175,8	187,8	182,2	161,4
Ea medie [KJ/mol]	129,6	131,3	132,0	141,6	155,2	156,7	158,4	162,3

Tabelul III.23. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru a doua etapă de degradare a esterului ADAM copolimerizat cu AB

Conv.	M_AB _{2B}	M_AB _{3B}	M_AB _{4B}	M_AB _{5B}	M_AB _{2L}	M_AB _{3L}	M_AB _{4L}	M_AB _{5L}
0,1	161,6	167,7	173,2	168,7	182,1	172,4	167,5	171,2
0,2	164,4	165,5	182,6	178,2	177,2	175,3	169,7	174,1
0,3	169,7	161,2	183,7	180,4	174,7	180,1	172,6	175,7
0,4	174,3	177,7	182,9	180,9	175,9	181,7	180,7	177,7
0,5	179,1	177,9	182,8	182,6	178,1	182,3	186,8	181,8
0,6	185,5	187,6	183,3	182,6	180,1	183,4	189,3	184,9
0,7	190,2	191,6	185,3	188,7	182,8	187,5	196,1	188,7
0,8	193,6	204,9	190,1	194,5	190,2	190,6	196,1	192,6
0,9	204,5	215,8	194,6	203,2	206,1	195,4	199,2	212,1
Ea medie [KJ/mol]	180,2	183,3	184,3	184,4	183,0	183,5	184,3	184,4

La fel ca în cazul celorlalte două metode prezentate, valoarea energiilor de activare crește pe măsură ce crește cantitatea de monomer acrilic AB utilizat, în funcție de inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare și de esterul asupra căruia s-a realizat procesul de copolimerizare.

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

III.3 CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-BUTIL

Pentru a putea stabili domeniile posibile de utilizare a esterilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil s-a realizat caracterizarea fizico-mecanică a acestora.

III.3.1 Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil

Determinarea densității s-a realizat folosind aparatul *KERN PRJ 620-3M*, care funcționează pe principiul volumului de lichid dezlocuit de probă. Lichidul de imersie folosit a fost alcoolul tehnic, care nu dizolvă probele. Densitatea acestuia a fost determinată conform aceluiași principiu, folosind un etalon cu volum cunoscut. Astfel, s-a determinat că densitatea alcoolului tehnic este 0,804 g/cm³. Condițiile în care s-au realizat determinările de densitate au fost: temperatura de 23°C, presiunea de 762 mmHg și umiditatea de 42%. Densitățile glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil sunt prezentate în tabelul III.24.

Tabel III.24. Densitățile pentru esteri, glicopolimeri și PAB

Probă	ρ [g/cm ³]
ADAG	1,182
ADAM	1,185
G_AB ₂	1,138
G_AB ₃	1,118
G_AB ₄	1,102
G_AB ₅	1,099
M_AB ₂	1,144
M_AB ₃	1,120
M_AB ₄	1,109
M_AB ₅	1,084
PAB	0,98

Analizând datele prezentate în tabelul III.24, s-a concluzionat faptul că densitatea glicopolimerilor scade ușor odată cu creșterea cantității de monomer AB în glicopolimeri. De asemenea, s-a observat că densitățile esterilor copolimerizați sunt ușor mai ridicate comparativ cu densitatea homopolimerului (determinat prin aceeași metodă), și mai mici față de densitățile esterilor (ADAG respectiv ADAM). Glicopolimerii M_AB_{xy} au o densitate mai ridicată decât glicopolimerii G_AB_{xy}.

III.3.2 Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil

Rezistența la tracțiune a esterilor copolimerizați a fost determinată utilizând standul de încercări mecanice *MultiTest 5-i*, la o viteză de încărcare de 5 mm/min, incertitudinea fiind de ± 0.04803 N. Determinarea rezistenței la tracțiune a fost realizată pe probe cu formă cilindrică, cu diametrul de 4,6 mm, obținute prin polimerizare în masă.

În tabelul III.25 sunt prezentate forțele de rupere, diametrul și tensiunile de rupere a probelor.

Tabel III.25 Forța de rupere, diametrul și tensiunea de rupere a probelor supuse încercării la tracțiune

Probă	Forța de rupere [N]	Diametrul epruvetei [mm]	Tensiune de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]
G_AB ₂	49,2	4,6	2961,964
G_AB ₃	15,0	4,6	903,037
G_AB ₄	7,8	4,6	469,579
G_AB ₅	5,7	4,6	343,154
M_AB ₂	13,3	4,6	800,693
M_AB ₃	6,2	4,6	373,255
M_AB ₄	4,9	4,6	294,992
M_AB ₅	4,4	4,6	264,891
PAB	1,3	4,6	78,263

Tensiunea de rupere (σ) este forța de rupere raportată la aria probei și oferă informații legate de comportarea la tracțiune a probelor, respectiv rezistența la tracțiune a acestora. S-a observat că rezistența la tracțiune scade odată cu

III.3. – Caracterizarea fizico-mecanică a glicopolimerilor obținuți cu AB 79

creșterea raportului molar ce stă la baza glicopolimerilor obținuți, adică pe măsură ce crește gradul de plastifiere internă al probei. Esterul ADAG copolimerizat cu AB prezintă o rezistență la tracțiune mai mare decât esterul ADAM copolimerizat cu același monomer acrilic.

În figurile III.21. și III.22. sunt prezentate reprezentările grafice ale forței de încărcare în funcție de alungire, ca exemplu, pentru proba G_AB₃ și M_AB₃. Grafice similare se obțin și în cazul celorlalți glicopolimeri obținuți. Din grafic, s-a observat că forța de încărcare crește până la un maxim, când are loc ruperea materialului.

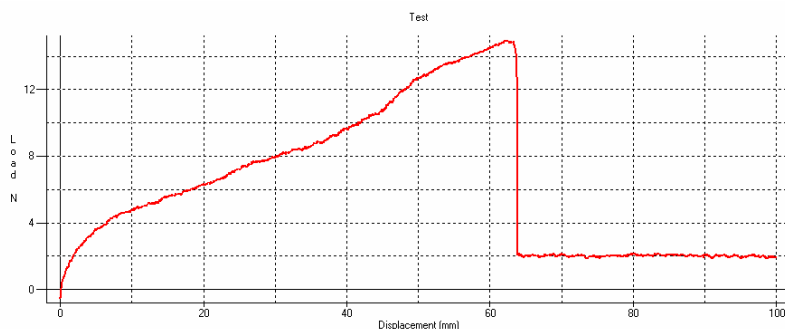


Figura III.21. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul G_AB₃

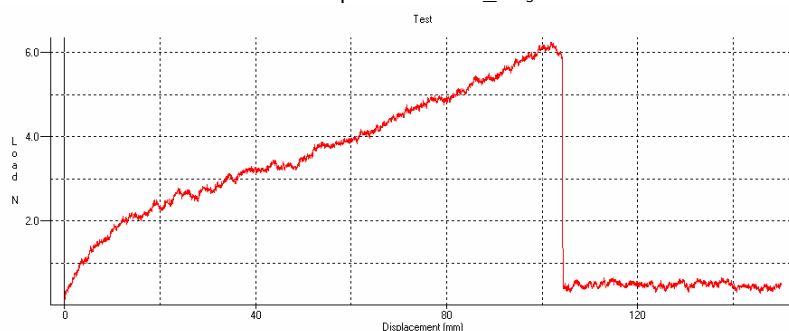


Figura III.22. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul M_AB₃

Tabelul III.26. Alungirea copolimerilor la forțe de încărcare constante

Probă	l ₀ [mm]	Alungirea (l-l ₀) [mm] la forța de încărcare [N]				
		1	2	3	3,5	4
G_AB ₂	8,5	0,051	0,108	0,4	0,933	1,333
G_AB ₃	9	0,811	1,802	3,514	4,505	6,036
G_AB ₄	8	0,901	3,604	9,010	14,414	20,721
G_AB ₅	8,5	2,933	7,067	17,067	24,267	31,467
M_AB ₂	11,5	1,333	4	10,667	17,333	28
M_AB ₃	15	2,8	11,333	33,6	46,933	55,467
M_AB ₄	13	3,867	12	35,333	48,133	56,4
M_AB ₅	9	4,133	14	36,133	49,2	57,333
PAB	8	4,4	-	-	-	-

Comparând alungirea la o forță de încărcare constantă (tabelul III.26), s-a sesizat că aceasta crește odată cu creșterea gradului de plastifiere al probei, însă

alungirea copolimerilor este inferioară față de valoarea alungirii homopolimerului (PAB) la aceeași încărcare. Poli[acrilatul de *n*-butil] permite într-o anumită măsură desfacerea mai ușoară a ghemurilor macromoleculare și astfel o comportare elastică superioară. De asemenea, s-a observat că alungirea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea ADAM are valori superioare alungirii glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea ADAG.

Astfel, alungirea crește pe măsură ce crește raportul molar (figura III.23.) dintre glicomonomeri și AB, ce stă la baza copolimerului. Alungirea cea mai mare o prezintă copolimerul M_AB₅.

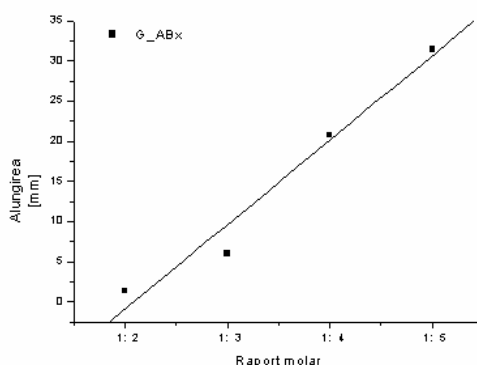


Figura III.23. Reprezentarea grafică a alungirii (la o forță de încărcare de 4 N) în funcție de cantitate de monomer utilizată la copolimerizarea esterilor

III.3.3 Determinarea durității glicopolimerilor

Prin duritate se înțelege rezistența pe care un corp o opune la pătrunderea în el a unui alt corp. Duritatea glicomonomerilor copolimerizați cu AB a fost determinată cu ajutorul durometrului Shore A. Durometrul este una dintre multele metode de determinare a durității unui material plastic

În tabelul III.27, sunt prezentate valorile experimentale ale durității copolimerilor. Duritatea glicopolimerilor scade odată cu creșterea raportului molar utilizat la copolimerizarea esterilor cu AB. De asemenea, s-a constatat că homopolimerul (PAB) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați. Acest fapt se explică prin rigiditatea indusă de monozaharidele protejate, grefate pe lanțul polimer, care determină o valoare mai ridicată a durității glicopolimerilor.

Tabelul III.27. Duritatea copolimerilor și a homopolimerului PAB

Probă	Duritatea Shore A [°Sh]	
	POB	POL
Inițiator		
G_AB ₂	15,21	15,33
G_AB ₃	12,60	12,83
G_AB ₄	10,50	10,56
G_AB ₅	6,9	7,23
M_AB ₂	11,26	11,33
M_AB ₃	9,1	9,16
M_AB ₄	7,5	7,76
M_AB ₅	5,4	5,5
PAB	1,37	1,42

III.4 DETERMINAREA STABILITĂȚII CHIMICE A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-BUTIL

Pentru a determina stabilitatea chimică a copolimerilor obținuți, în mediu acid sau bazic, probele au fost păstrate în soluții care mimează condițiile de sol din mediul ambiant (compoziția soluțiilor este prezentată în tabelul III.28.), timp de 10, 20 și 30 de zile. PH-ul soluțiilor a fost corectat cu acid clorhidric pentru a obține soluții cu pH acid (cu pH aproximativ 5,6) și respectiv, cu hidroxid de potasiu pentru a obține soluții cu pH bazic (cu pH aproximativ 8). După fiecare interval de timp s-au efectuat determinări termogravimetrice (TG).

Tabelul III.28. Compoziția soluțiilor care mimează condițiile de sol din mediul ambiant

Component	Cantitate soluție
2M KNO ₃	202 g/L
2M Ca(NO ₃) ₂ x 4H ₂ O	236 g/0,5L
Fier	15 g/L
2M MgSO ₄ x 7H ₂ O	493 g/L
1M NH ₄ NO ₃	80 g/L
H ₃ BO ₃	2,86 g/L
MnCl ₂ x 4H ₂ O	1,81 g/L
ZnSO ₄ x 7H ₂ O	0,22 g/L
CuSO ₄	0,051 g/L
H ₃ MoO ₄ x H ₂ O	0,09 g/L
Na ₂ MoO ₄ x 2H ₂ O	0,12 g/L
1M KH ₂ PO ₄	136 g/L

III.4.1 Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil în mediul acid

Stabilitatea chimică a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, a fost studiată prin păstrarea probelor pentru diferite intervale de timp, în soluție cu un pH~5,6. Probele au fost scoase după un interval de timp de 10, 20 și respectiv 30 de zile, uscate și supuse analizei termogravimetrice. Analizele TG au fost realizate folosind un program de încălzire dinamic de la 20 la 500°C, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, în mediu de azot. Interpretarea termogramelor s-a realizat utilizând programul *Proteus – Thermal Analysis* al firmei Netzsch. Rezultatele obținute pentru copolimerii studiați sunt prezentate în tabelul III.29 și respectiv III.30.

82 Caracterizarea glicopolimerilor obținuți cu AB - III

Tabelul III.29. Pierderea de masă a copolimerilor G_AB_{xy} păstrați în mediu acid timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~5,6 (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
G_AB ₂	0	0,36	0,36	1,61	1,56	62,39	58,55
	10	0,78	0,74	1,69	1,59	64,34	59,76
	20	0,95	0,90	1,88	1,70	64,80	62,53
	30	1,56	1,04	2,40	2,24	67,50	63,8
G_AB ₃	0	0,31	0,24	1,48	1,16	58,81	57,98
	10	0,60	0,43	1,57	1,44	59,35	59,03
	20	0,73	0,58	1,86	1,68	60,95	60,87
	30	0,99	0,90	2,08	1,91	62,47	62,02
G_AB ₄	0	0,17	0,17	1,16	1,08	56,25	56,24
	10	0,37	0,36	1,31	1,25	57,90	57,84
	20	0,64	0,48	1,36	1,33	59,36	58,46
	30	0,65	0,87	1,69	1,48	61,40	60,35
G_AB ₅	0	0,12	0,10	0,97	0,72	55,68	55,61
	10	0,27	0,26	1,11	0,96	56,25	56,23
	20	0,52	0,41	1,33	1,14	56,76	57,86
	30	0,56	0,64	1,41	1,19	60,44	59,12

Tabelul III.30. Pierderea de masă a copolimerilor M_AB_{xy} păstrați în mediu acid timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~5,6 (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
M_AB ₂	0	0,63	0,4	3,66	3,50	67,43	59,56
	10	1,28	0,75	4,20	3,72	68,07	61,1
	20	1,34	0,98	4,50	3,95	68,14	63,22
	30	1,68	1,12	5,68	5,00	69,38	64,5
M_AB ₃	0	0,55	0,26	2,25	2,51	59,93	58,21
	10	1,06	0,47	4,07	2,65	60,74	59,48
	20	1,16	0,72	4,38	3,17	62,92	60,89
	30	1,42	0,96	5,16	3,49	64,85	62,12
M_AB ₄	0	0,48	0,22	2,23	1,93	57,67	57,2
	10	1,01	0,41	2,47	2,26	58,69	58,62
	20	1,04	0,59	2,94	2,89	62,05	59,47
	30	1,21	0,94	3,16	3,19	63,12	61,09
M_AB ₅	0	0,45	0,15	1,77	1,65	56,09	55,84
	10	0,47	0,34	1,85	1,76	58,38	57,11
	20	0,64	0,57	1,99	1,96	60,38	58,46
	30	0,76	0,67	2,15	2,05	61,71	59,38

S-a observat că pierderea de masă crește pe măsură ce copolimerii sunt păstrați mai mult timp în mediul acid. De asemenea, s-a constatat faptul că pierderea de masă a copolimerilor scade pe măsură ce crește raportul molar utilizat în procesul de copolimerizare al esterilor cu acrilat de *n*-butil. Pe intervalul de temperatură 300-400°C are loc cea mai mare pierdere de masă.

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 300-400°C, inițiator POL) în funcție de timpul de menținere a probelor în mediului acid (figura

III.4. – Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți cu AB 83

III.24. și respectiv III.25.), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, copolimerul G_AB_{2L} va avea pierderea de masă 100% după 225 zile(0,63 ani) de acționare a mediului, copolimerul G_AB_{3L} în 302 zile (0,84 ani), copolimerul G_AB_{4L} în 338 zile (0,94 ani) iar copolimerul G_AB_{5L} în 366 zile (1,02 ani).

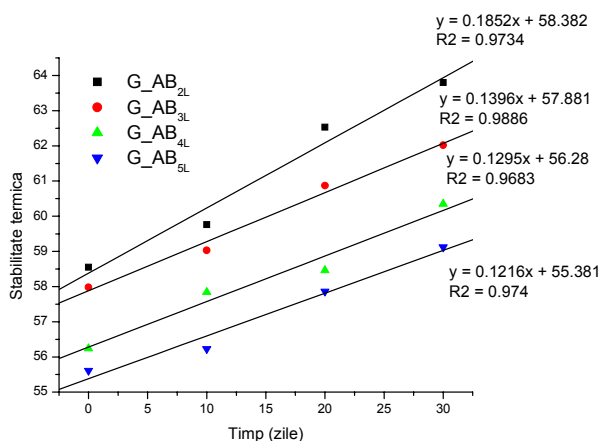


Figura III.24. Stabilitatea chimică a copolimerilor G_AB_{xL} în mediu acid (în intervalul 300-400°C)

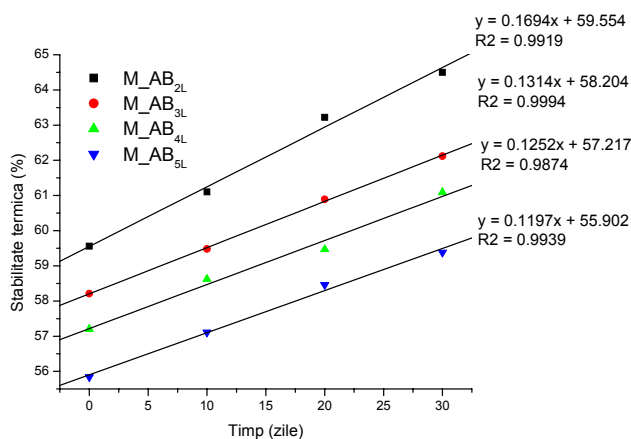


Figura III.25. Stabilitatea chimică a copolimerilor M_AB_{xL} în mediu acid (în intervalul 300-400°C)

Copolimerul M_AB_{2L} va avea pierderea de masă 100% după 239 zile (0,67 ani) de acționare a mediului, copolimerul M_AB_{3L} în 319 zile (0,89 ani) ani, copolimerul M_AB_{4L} în 342 zile (0,95 ani) iar copolimerul M_AB_{5L} în 369 zile (1,03 ani). Copolimerii obținuți din esterul ADAG, au stabilitatea chimică în mediul acid mai bună decât copolimerii obținuți din esterul ADAM.

III.4.2 Determinarea stabilității chimice a a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil în mediul bazic

Pentru determinarea stabilității chimice a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil în mediu bazic, aceștia au fost păstrați timp de 10, 20 și respectiv 30 zile în soluție cu pH~8. După fiecare interval de timp probele au fost uscate și analizate termogravimetric. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul III.31. pentru copolimerul G_AB_{xy} și în tabelul III.32. pentru copolimerul M_AB_{xy}.

Prin păstrarea în mediu bazic a copolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil, pierderea de masă crește proporțional cu timpul de acțiune. De asemenea, pentru orice interval de timp studiat, pierderea de masă scade odată cu creșterea raportului molar. Pierderea de masă cea mai mare are loc în intervalul 300-400°C unde acești copolimeri pierd peste 65% din masa lor.

Tabelul III.31. Pierderea de masă a copolimerilor G_AB_{xy} păstrați în mediu bazic timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu bazic cu pH~8 (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
	Inițiator	POB	POL	POB	POL	POB	POL
G_AB ₂	0	0,36	0,36	1,61	1,56	62,39	58,55
	10	1,00	0,81	1,82	1,82	64,80	62,08
	20	1,39	0,91	1,91	1,89	67,19	64,38
	30	1,83	1,10	1,92	1,91	67,69	66,25
G_AB ₃	0	0,31	0,24	1,48	1,16	58,81	57,98
	10	0,85	0,55	1,61	1,59	60,71	58,98
	20	1,04	0,72	1,78	1,64	62,35	61,11
	30	1,30	1,03	1,87	1,85	62,53	62,39
G_AB ₄	0	0,17	0,17	1,16	1,08	56,25	56,24
	10	0,64	0,50	1,41	1,27	59,35	57,40
	20	0,90	0,64	1,57	1,43	62,11	59,90
	30	1,04	0,85	1,64	1,62	62,47	60,33
G_AB ₅	0	0,12	0,10	0,97	0,72	55,68	55,61
	10	0,56	0,32	1,25	1,24	58,22	56,32
	20	0,64	0,56	1,31	1,30	60,05	58,04
	30	0,90	0,66	1,44	1,38	60,33	59,89

III.4. – Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți cu AB 85

Tabelul III.32. Pierderea de masă a copolimerilor M_AB_{xy} păstrați în mediu bazic timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu bazic cu pH~8 (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
M_AB ₂	0	0,63	0,4	3,66	3,50	67,43	59,56
	10	1,04	0,73	3,86	3,72	68,41	63,1
	20	1,48	1,17	4,01	3,96	69,63	64,6
	30	1,95	1,27	4,20	4,12	68,98	67,5
M_AB ₃	0	0,55	0,26	2,25	2,51	59,93	58,21
	10	1,01	0,76	3,76	3,19	61,01	59,48
	20	1,10	0,88	3,79	3,63	64,05	61,43
	30	1,49	1,26	4,12	4,08	65,24	63,81
M_AB ₄	0	0,48	0,22	2,23	1,93	57,67	57,2
	10	0,97	0,53	2,76	2,28	60,35	59,21
	20	1,06	0,67	3,11	2,94	63,41	60,06
	30	1,18	0,90	3,16	3,10	64,85	62,98
M_AB ₅	0	0,45	0,15	1,77	1,65	56,09	55,84
	10	0,57	0,48	1,84	1,73	58,38	57,11
	20	0,76	0,59	2,15	1,95	60,55	59,75
	30	0,96	0,76	2,22	2,16	61,08	60,89

Reprezentând grafic pierderea de masă a copolimerilor în funcție de timpul de acționare în mediu bazic (figura III.26. și respectiv III.27.), s-a determinat prin extrapolare timpul necesar pentru ca proba să fie degradată 100%.

Astfel, copolimerul G_AB_{2L} va avea pierderea de masă 100% după 164 zile (0,46 ani) de acționare a mediului, copolimerul G_AB_{3L} în 275 zile (0,76 ani), copolimerul G_AB_{4L} în 297 zile (0,83 ani) iar copolimerul G_AB_{5L} în 307 zile (0,86 ani).

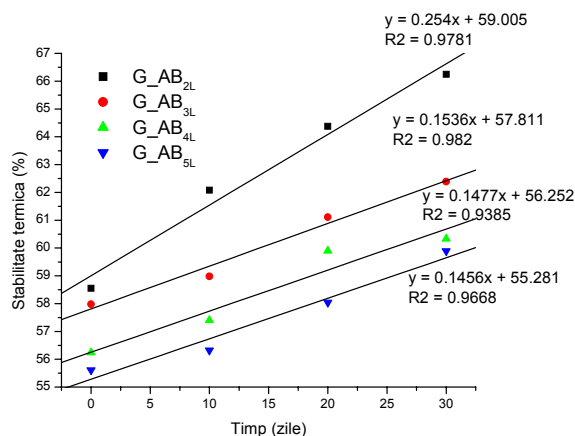


Figura III.26. Stabilitatea chimică a copolimerilor G_AB_{xL} în mediul bazic (în intervalul 300-400°C

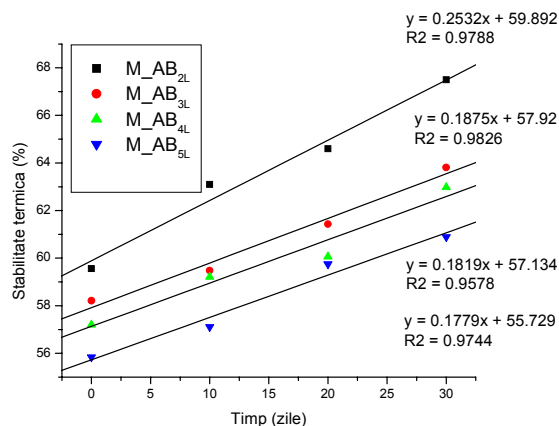


Figura III.27. Stabilitatea chimică a copolimerilor M_ABx în mediul bazic (în intervalul 300-400°C)

Copolimerul M_AB_{2L} va avea pierderea de masă de 100% după 159 zile (0,45 ani) de acționare a mediului, copolimerul M_AB_{3L} în 225 zile (0,63 ani), copolimerul M_AB_{4L} în 236 zile (0,66 ani), iar copolimerul M_AB_{5L} în 249 zile (0,70 ani).

Din datele experimentale s-a observat că esterii ADAG copolimerizați cu AB prezintă o stabilitate termică mai bună atât în mediu acid cât și în mediu bazic.

III.5 CONCLUZII LA CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚIUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-BUTIL

Structura copolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterilor cu acrilat de *n*-butil a fost confirmată cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu. Astfel, s-a concretizat faptul că procesul de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de *n*-butil a avut loc, prin dispariția benzilor specifice legăturii duble C=C.

Deoarece procesele de copolimerizare sunt procese exoterme, metoda DSC a permis studiul cinetic al acestora, prin evaluarea energiei de activare. Energia de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de *n*-butil a fost evaluată folosind metodele izoconversionale: Kissinger, Ozawa, KAS.

S-a remarcat faptul că valorile energiilor de activare sunt în bună concordanță pentru toate metodele utilizate. Valorile cele mai mici ale energiilor de activare s-au obținut folosind metoda Kissinger iar valorile cele mai mari s-au obținut folosind metoda Ozawa. Energia de activare crește cu ponderea monomerului acrilic AB în glicopolimeri, și are valori mai scăzute pentru copolimerii M_AB_{xy} comparativ cu copolimerii G_AB_{xy}. Inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare joacă, de asemenea, un rol important, obținându-se energii de activare mai ridicate în cazul utilizării peroxidului de lauroil decât în cazul utilizării peroxidului de benzoil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

Tehnica DMA a permis evaluarea, pe lângă temperatura de vitrifiere, a modulului de înmagazinare și a celui de pierdere. Pentru aceeași probă, temperaturile de vitrifiere ale copolimerilor prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește frecvența de solicitare și scad odată cu creșterea cantității de monomer acrilic AB în glicopolimeri. S-a observat că pe măsură ce frecvența de solicitare crește, atât modulul de înmagazinare E' cât și modulul de pierdere E'' cresc, iar ponderea monomerului AB determină scăderea acestora. Drept urmare, dacă gradul de plastifiere al probei crește, atât modulul de înmagazinare E' cât și modulul de pierdere E'' scad.

Stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil a fost studiată folosind analiza termogravimetrică. Comparând termogramele glicomonomerilor cu cele ale esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil, s-a observat că ambele materiale se degradează în două etape, pe când degradarea cetalilor și a homopolimerului (PAB) are loc într-o singură etapă.

Prima etapă de degradare a glicopolimerilor coincide cu degradarea ciclurilor izopropilidenice, iar în a doua etapă de degradare are loc descompunerea punților de acrilat de n -butil care leagă lanțurile esterilor.

S-a observat că stabilitatea termică a esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil este mult mai mare față de cea a esterilor ca atare, însă inferioară față de cea a homopolimerului, datorită structurii esterilor care stau la baza copolimerului. Astfel, stabilitatea termică a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de n -butil crește odată cu creșterea cantității de monomer acrilic AB în glicopolimeri.

Folosind termogravimetria s-a realizat un studiu cinetic al proceselor de degradare suferite de copolimerii obținuți dintre esteri și acrilatul de n -butil. S-a constatat faptul că energiile de activare au valori apropiate pentru ambele etape de degradare la toate metodele utilizate. Energia de activare cea mai scăzută a celor doi esteri copolimerizați cu AB, pentru ambele etape de degradare este obținută pentru esterii copolimerizați la un raport molar de 1:2; drept urmare aceștia se degradează cel mai ușor. Astfel, s-a concluzionat faptul că o dată cu creșterea raportului molar utilizat în procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu AB are loc și creșterea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți.

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu AB, prezintă valori ale energiilor de activare mai scăzute decât cele ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu AB, drept urmare, copolimerii $M_{AB_{xy}}$ se degradează mai ușor.

Densitatea glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de n -butil este mai mică decât cea a esterilor corespunzători, dar mai mare decât cea a homopolimerului PAB. Densitatea esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil scade pe măsură ce crește cantitatea de monomer acrilic AB în glicopolimeri.

Rezistența la tracțiune a esterilor copolimerizați cu acrilat de n -butil este cu mult mai mare decât cea a homopolimerului (PAB), și scade pe măsură ce crește gradul de plastifiere al probei, adică raportul molar utilizat. Pe de altă parte, alungirea la o forță de încărcare constantă, are valoarea cea mai ridicată pentru copolimerul obținut la cel mai mare raport molar utilizat. Drept urmare, alungirea copolimerilor crește odată cu creșterea cantității de monomer acrilic AB în glicopolimerii obținuți. Cea mai mare alungire, o prezintă însă homopolimerul (PAB), care posedă în moleculă catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația.

Duritatea glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de n -butil scade cu ponderea monomerului acrilic AB în glicopolimeri.

Stabilitatea glicopolimerilor a fost studiată atât în mediu acid cât și în mediu bazic cu ajutorul analizei termogravimetrice.

S-a observat că stabilitatea copolimerilor scade proporțional cu durata de păstrare a probelor în mediul respectiv (prin scăderea stabilității termice) și crește odată cu creșterea cantității de monomer acrilic AB în glicopolimerii obținuți. Deoarece variația stabilității chimice în funcție de timpul de păstrare este liniară, se poate evalua prin extrapolare, durata de viață a materialului în mediul respectiv.

CAPITOLUL IV CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-ETIL- HEXIL

IV.1. CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2- ETIL-HEXIL PRIN SPECTROSCOPIA IR

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil, au fost caracterizați prin spectroscopie FTIR, folosind spectrofotometrul *Jasco FT/IR - 430*.

Aceștia vor fi notați în continuare cu G_EHA_y pentru glicomonomerul ADAG copolimerizat cu EHA, și respectiv M_EHA_y pentru glicomonomerul ADAM copolimerizat cu același monomer acrilic; unde $y = B$ (POB) sau L (POL), reprezintă inițiatorul utilizat.

Figura IV.1 prezintă spectrele obținute pentru glicopolimerii M_EHA_B , G_EHA_B și pentru homopolimerul poli(acrilatul de 2-etil-hexil) ($PEHA_B$), inițiatorul utilizat fiind POL.

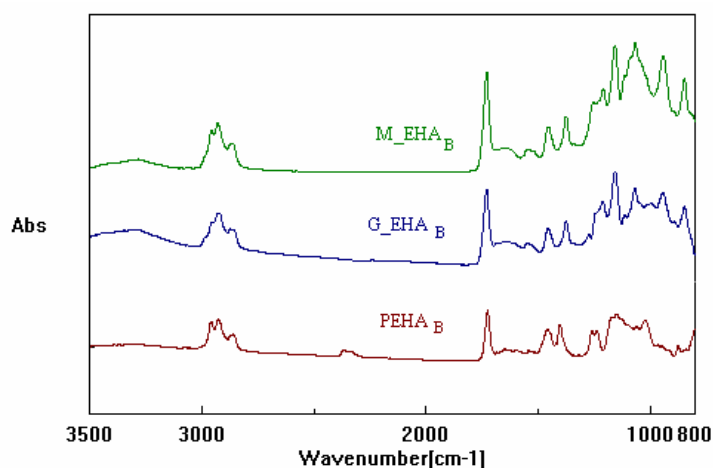


Figura IV.1. Spectrele IR pentru glicopolimeri (M_EHA_B și G_EHA_B) și pentru homopolimer ($PEHA_B$)

Valorile numărului de undă caracteristic grupărilor CH, din spectrele glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil, suferă mici modificări în urma procesului de copolimerizare.

Atât în spectrul glicopolimerilor, cât și în spectrul PEHA apare o bandă la aproximativ 2960 cm^{-1} , datorată vibrației de valență a grupărilor CH din acrilatul de 2-etil-hexil.

Din figura IV.1 s-a observat că banda specifică vibrației de valență a legăturii duble de la aproximativ 1620 cm^{-1} este absentă atât din spectrele glicopolimerilor cât și din spectrul homopolimerului (PEHA), concluzionându-se astfel faptul că reacția de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil a avut loc.

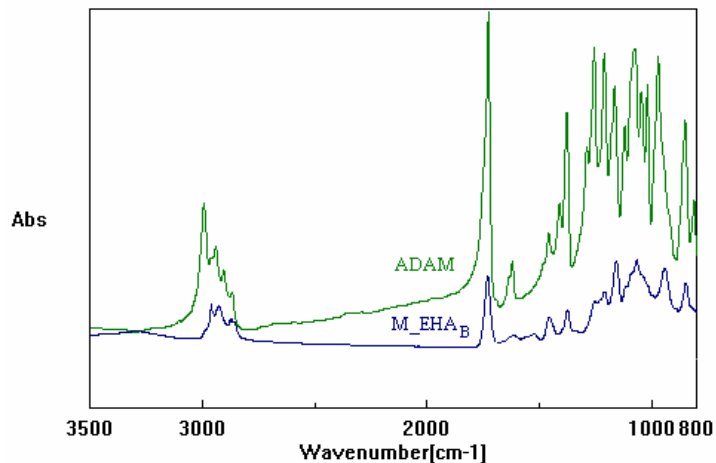


Figura IV.2. Spectrele IR pentru esterul ADAM și copolimerul M_EHA_B

Numărul de undă specific grupării esterice, din spectrele glicomonomerilor (figura IV.2), suferă o mică deplasare după copolimerizarea cu EHA, valoarea acestuia fiind mai apropiată de cea a PEHA decât de cea a glicomonomerului corespunzător. Valorile numărului de undă pentru principalele grupări prezente în spectrele glicopolimerilor (G_EHA_y și respectiv M_EHA_y) și a homopolimerului (PEHA_y) sunt prezentate în tabelul IV.1 [149].

Tabelul IV.1. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice

Probă	νCH_2 (cm^{-1})			νCOO (cm^{-1})	$\nu\text{C}=\text{C}$ (cm^{-1})	νOH (cm^{-1})
PEHA _B	2961	2925	2852	1736	-	-
PEHA _L	2960	2925	2855	1735	-	-
G_EHA _B	2957	2930	2859	1733	-	-
G_EHA _L	2959	2928	2857	1732	-	-
M_EHA _B	2956	2929	2858	1734	-	-
M_EHA _L	2961	2927	2856	1733	-	-
ADAG	2993	2940	2904	1725	1618	-
ADAM	2992	2940	2902	1725	1618	-
DAG	2985	2950	2872	-	-	3429
DAM	2987	2947	2900	-	-	3435

IV.2. CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-ETIL-HEXIL PRIN ANALIZE TERMICE

În vederea stabilirii comportării și stabilității termice a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil s-au efectuat analizele termice: DSC, TG și DMA.

Domeniul de stabilitate chimică a produșilor obținuți a fost determinat prin DSC. Cu ajutorul tehnicii DSC s-a realizat, de asemenea, un studiu cinetic al procesului de copolimerizare a glicomonomerilor.

Pe baza datelor rezultate în urma analizei termogravimetrice a copolimerilor studiați s-a definit domeniul de stabilitate termică a acestora, permițând totodată efectuarea unui studiu cinetic al procesului de degradare. Tehnica DMA permite evaluarea temperaturii de vitrifiere, a modului de înmagazinare și a celui de pierdere, precum și a valorii tan δ .

IV.2.1. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza termică diferențială (DSC)

În vederea realizării studiului cinetic, pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil, s-au înregistrat termograme DSC de la 20 la 200°C, în atmosferă de azot, la diferite viteze de încălzire: 2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min.

Analizele DSC s-au realizate cu aparatul *DSC 204* al firmei Netzsch, iar interpretarea datelor obținute cu ajutorul programului *Proteus – Thermal Analysis*, furnizat de firma Netzsch.

IV.2.1.1. Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de 2-etil-hexil (EHA)

- a. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de 2-etil-hexil (EHA) utilizând metoda Kissinger*

Termogramele DSC obținute pentru procesul de copolimerizare a esterului ADAG cu acrilat de 2-etil-hexil (EHA) la cele 5 viteze de încălzire (inițiator POB), sunt prezentate în figura IV.3. Curbe de același tip s-au obținut și în cazul copolimerizării esterului ADAM cu acrilat de 2-etil-hexil (inițiator POL) (figura IV.4). Procesul de copolimerizare a esterilor cu acrilat de 2-etil-hexil prezintă termograme similare pentru cei doi inițiatori utilizați (POB și POL).

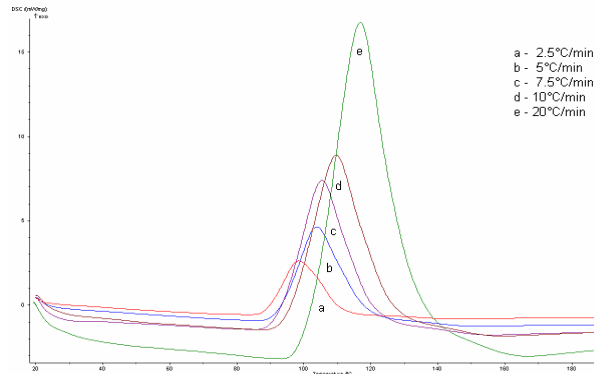


Figura IV.3. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_EHA₃

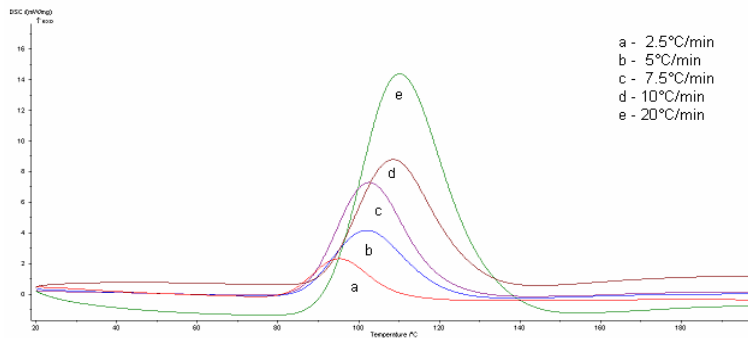


Figura IV.4. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_EHA₄

Energia de activare a procesului de copolimerizare calculată prin metoda Kissinger s-a determinat din pantele dreptelor, obținute reprezentând grafic $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$, unde T este temperatura la pic, iar β este viteza de încălzire. Graficul obținut pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil (inițiatorul POB) este prezentat în figura IV.5.

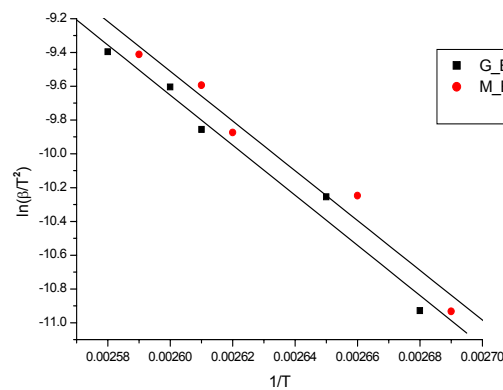
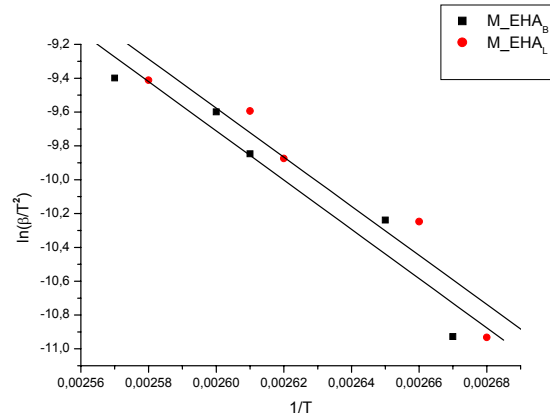


Figura IV.5. Dreptele Kissinger pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil (EHA), inițiatorul POB


 Figura IV.6. Dreptele Kissinger pentru copolimerii M_EHA_B și M_EHA_L

În figura IV.6 sunt prezentate dreptele Kissinger obținute pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerului ADAM cu acrilat de 2-etil-hexil, în cazul celor doi inițiatori utilizați la procesul de copolimerizare, iar din pantele acestor drepte se determină energia de activare.

Energiile de activare ale glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil sunt prezentate în tabelul IV.2 [150, 152].

Tabel IV.2. Valorile temperaturilor picurilor și a energiilor de activare ale proceselor de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

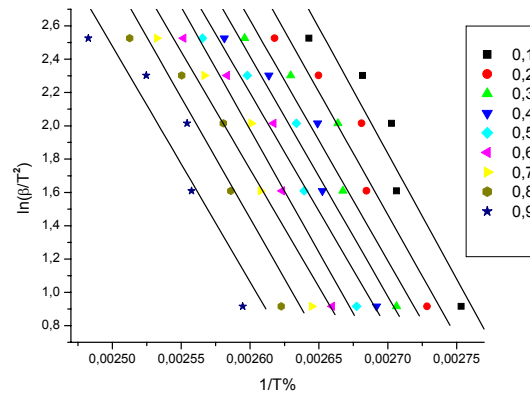
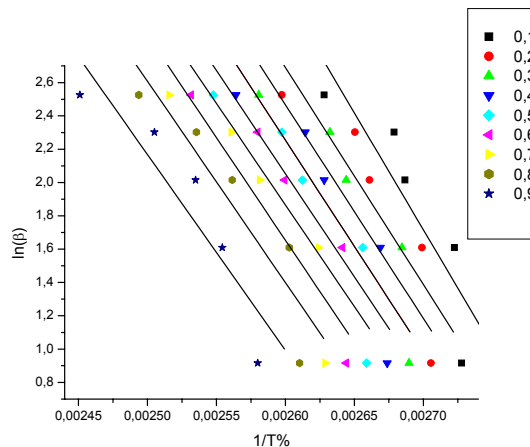
β [K/min]	Temperatură pic (°C)			
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
2,5	98,6	100,2	100,2	101
5	104	100,9	104	102,6
7,5	105,6	103,5	105,3	108,6
10	109,7	111	112,1	110
20	117	115,5	115	118
Ea [KJ/mol]	98,5	93,1	112,2	97,9

Din tabelul IV.2 s-a constatat faptul că energia de activare a copolimerilor G_EHA_y au valori mai ridicate față de copolimerii M_EHA_y. Energia de activare a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil prezintă o tendință de creștere în cazul utilizării peroxidului de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

b. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de 2-etil-hexil (EHA) utilizând metoda Ozawa

Utilizând metoda Ozawa pentru determinarea energiilor de activare a proceselor de copolimerizare, s-a reprezentat grafic $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$, unde β este viteza de încălzire, iar $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie. Din grafic s-a obținut un set de drepte cu pante negative, iar din valoarea acestora s-a determinat energia de activare.

Dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicomonimerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de 2-etil-hexil (EHA), pentru conversii de la 0,1 la 0,9 (POL) sunt prezentate în figurile IV.7. și IV.8 . În mod similar s-a realizat și în cazul procesului de copolimerizare a glicomonimerilor, utilizând peroxidul de benzoil drept inițiator.

Figura IV.7. Diagrama Ozawa a copolimerului G_EHA_LFigura IV.8. Diagrama Ozawa a copolimerului M_EHA_L

Din pantele dreptelor se calculează energia de activare. Valorile energiilor de activare pentru procesul de copolimerizare a glicomonimerilor (ADAG, ADAM) cu acrilat de 2-etil-hexil, determinate prin metoda Ozawa sunt prezentate în tabelul IV.3. [152].

Tabelul IV.3. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu EHA determinate prin metoda Ozawa.

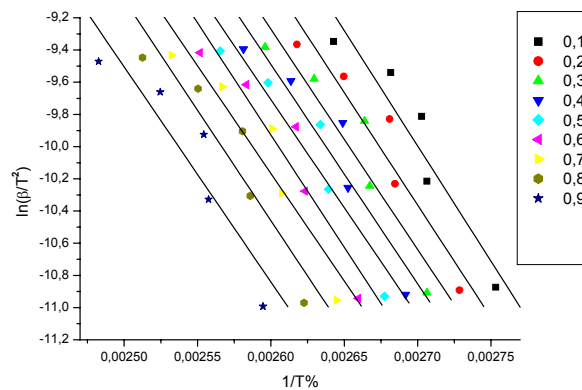
Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
0,1	118,0	99,1	119,1	110,8
0,2	109,6	98,7	116,3	102,9
0,3	104,4	95,9	114,1	101,3
0,4	105,5	100,3	113,7	100,7
0,5	101,7	93,9	112,1	97,9
0,6	100,1	93,7	116,4	96,4
0,7	96,9	93,9	111,7	97,3
0,8	94,2	91,8	114,7	95,5
0,9	85,7	90,4	111,9	92,9
Ea medie [KJ/mol]	101,8	95,3	114,4	99,6

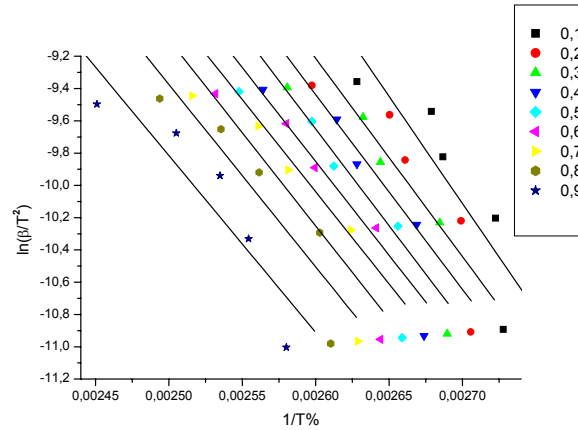
S-a constatat că energiile de activare pentru procesele de copolimerizare studiate au valori apropiate cu cele determinate prin metoda Kissinger. De asemenea, s-a observat faptul că energia de activare a glicopolimerilor G_EHA_y au valori mai ridicate decât glicopolimerii M_EHA_y. Similar metodei Kissinger, valorile energiilor de activare sunt mai ridicate în cazul utilizării peroxidului de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

c. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și acrilatul de 2-etil-hexil (EHA) utilizând metoda KAS*

Metoda KAS a fost, de asemenea, folosită pentru a evalua energia de activare a procesului de copolimerizare a glicomonomerilor cu EHA.

Diagramele KAS obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, pentru conversii cuprinse între 0,1 și 0,9, pentru procesul de copolimerizare (inițiator POL) a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil sunt prezentate în figurile IV.9. și IV.10. În mod analog s-a procedat și pentru procesul de copolimerizare a gliomonomerilor, utilizând peroxidul de benzoil ca inițiator.


 Figura IV.9. Diagrama KAS obținută pentru copolimerul G_EHA_L

Figura IV.10. Diagrama KAS obținută pentru copolimerul M_EHA_L

Energiile de activare obținute pentru procesele de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil sunt prezentate în tabelul IV.4 [152].

Tabelul IV.4. Energiile de activare determinate prin metoda KAS pentru glicomonomerii copolimerizați cu EHA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
0,1	117,9	98,1	119,2	110,4
0,2	109,1	97,5	116,2	102,1
0,3	103,6	94,6	113,8	100,3
0,4	104,6	93,9	113,4	99,6
0,5	100,6	92,5	111,5	96,6
0,6	98,8	92,2	116,0	94,1
0,7	95,6	92,4	111,1	95,9
0,8	92,6	90,1	114,2	93,9
0,9	83,6	88,6	111,2	91,1
Ea medie [KJ/mol]	100,7	93,3	114,1	98,2

Din tabelul IV.4 s-a constatat faptul că valorile energiilor de activare determinate prin metoda KAS au valori similare energiilor de activare determinate prin metodele Kissinger și Ozawa, prezentând valori mai scăzute pentru copolimerizarea esterul ADAM cu EHA, în comparație cu copolimerizarea esterul ADAG cu același monomer acrilic. De asemenea, valorile energiilor de activare sunt influențate de inițiatorul procesului de copolimerizare, POB determinând valori mai scăzute ale energiei de activare decât POL.

IV.2.2. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza mecanică dinamică (DMA)

Pentru studiul dependenței diferitelor caracteristici fizico-mecanice ale glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil, au fost realizate studii DMA pentru un interval larg de temperatură (-50°C la 150°C) și pentru diferite frecvențe de solicitare. Pentru aceste analize s-a lucrat cu aparatul *DMA 242 C al firmei Netzsch*, folosind epruvete de formă cilindrică, cu un diametru de 4,6 mm. Interpretarea termogramei s-a realizat folosind programul *Proteus Analysis* al firmei Netzsch.

Prin analiza mecanică dinamică, s-a permis evaluarea: modului de înmagazinare, modulul de pierdere și temperatura de vitrifiere sau maximul $\tan\delta$.

În figura IV.11 este prezentată variația modulului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru copolimerul G_EHA_B. Variații similare s-au obținut și în cazul celorlalți glicopolimeri obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu EHA (ADAG, respectiv ADAM), pentru ambii inițiațiatori utilizați (POB și POL).

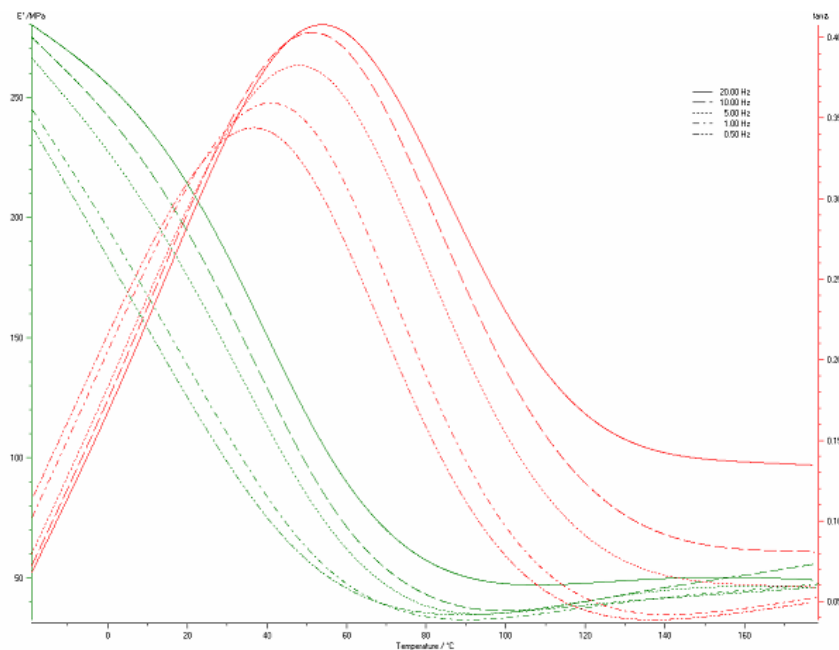


Figura IV.11. Variația modulului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru copolimerul G_EHA_B

Valorile obținute cu ajutorul programului *Proteus Analysis* pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și $\tan\delta$ pentru toți copolimerii obținuți sunt prezentate în tabelul IV.5 [152].

Tabelul IV.5. Valorile pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și tanδ pentru copolimerii G_EHA_y și respectiv M_EHA_y

Probă	Frecvența [Hz]		E' [MPa]		E'' [MPa]		Tv/max tanδ	
	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL
G_EHA _y	0,5	0,5	199	166	39	36	45,5	39,9
	1	1	204	172	42	40	48,9	44,3
	5	5	227	190	52	52	53	50,1
	10	10	243	199	60	58	56,4	53,0
	20	20	260	211	67	64	57,1	54,7
M_EHA _y	0,5	0,5	153	122	38	23	36,2	17,1
	1	1	152	136	43	24	39,9	22,3
	5	5	188	173	57	25	44,7	27,8
	10	10	209	192	65	28	45,9	32,2
	20	20	231	207	74	29	54	33,2

S-a observat faptul că valorile modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, precum și temperatura de vitrifiere, cresc pe măsură ce crește frecvența de solicitare. Din tabelul IV.5 s-a constatat faptul că valorile acestora sunt mai mici pentru glicopolimerii M_EHA_y în comparație cu glicopolimerii G_EHA_y.

IV.2.3. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin analiza termogravimetrică (TG)

Analiza termogravimetrică (TG) s-a efectuat în vederea determinării stabilității termice și a cineticii de descompunere a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil, folosind un program de încălzire dinamic (de la 20 la 500°C), în mediu de azot, la diferite viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 12,5 K/min.

IV.2.3.1. Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

Prin analiza termogravimetrică a glicopolimerilor obținuți s-a constatat faptul că degradarea acestora are loc în două etape, pe când degradarea homopolimerului (PEHA) are loc într-o singură etapă (figura IV.12). Prima etapă de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu EHA, are loc pe intervalul de temperatură 280-370°C pentru M_EHA_y și 300-390°C pentru G_EHA_y. A doua etapă de degradare a glicopolimerilor are loc între 370-440°C pentru M_EHA_y și 390-440°C pentru G_EHA_y. Homopolimerul, PEHA se descompune în intervalul de temperatură 310-440°C.

Glicomonomerii se degradează în domeniul de temperatură 280-390°C; astfel, ținând cont de aceste date s-a constatat că în prima etapă de degradare a glicopolimerilor are loc descompunerea ciclurilor izopropilidenice. În consecință, în ce-a de-a doua etapă de degradare a glicopolimerilor are loc descompunerea monomerului acrilat de 2-etil-hexil.

Figura IV.13 prezintă, ca exemplu, termogramele obținute pentru glicopolimerul M_EHA_L și pentru homopolimer (PEHA_L), folosind o viteză de încălzire de 5 K/min.

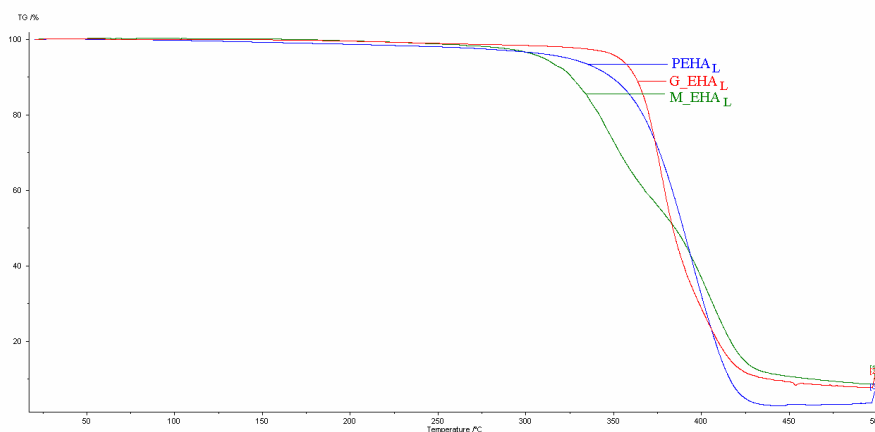


Figura IV.12. Termogramele pentru homopolimerul PEHA_L și copolimerii M_EHA_L, G_EHA_L

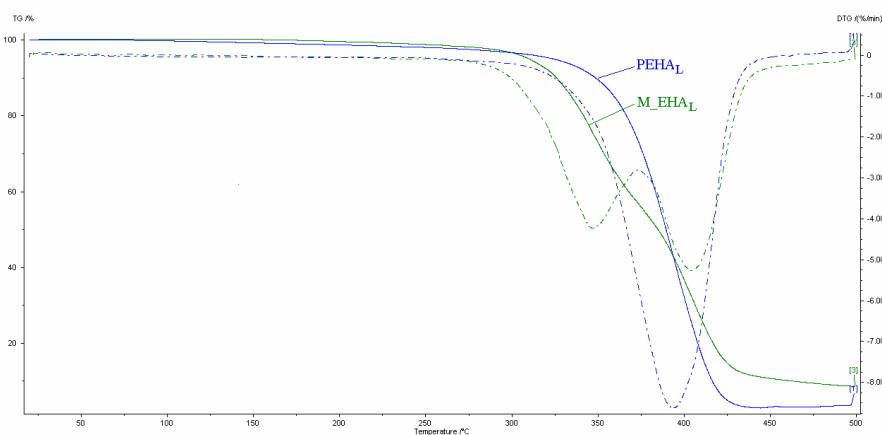


Figura IV.13. Termogramele pentru homopolimerul PEHA_L și copolimerul M_EHA_L

Tabelul IV.6 prezintă pierderile de masă înregistrate pentru glicomonomeri (ADAG și ADAM), glicopolimerii (G_EHA_y și M_EHA_y) și pentru homopolimerul PEHA_y [149, 152].

Tabelul IV.6. Pierderile de masă suferite de glicomonomeri, copolimerii acestora și homopolimerul PEHA

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
ADAG	1,19	3,90	6,54	67,93
ADAM	0,62	5,23	12,02	69,03
G_EHA _B	0,10	0,64	2,03	65,22
G_EHA _L	0,07	0,49	1,73	63,95
M_EHA _B	0,21	0,73	3,40	66,25
M_EHA _L	0,20	0,56	2,10	65,75
PEHA _B	0,06	0,31	1,63	75,31
PEHA _L	0,05	0,28	1,36	67,63

Din tabelul IV.6 s-a constatat că valorile pierderilor de masă suferite de către glicopolimeri până la 300°C sunt mai mari decât în cazul homopolimerului (PEHA). Pierderile de masă ale homopolimerului sunt de aproximativ 0,7% până la 100°C, 0,30% până la 200°C și 1,70% până la 300°C. La 400°C pierderea de masă a homopolimerului este de aproximativ 80%, astfel că la această temperatură se poate considera că homopolimerul este practic degradat. Glicopolimerii au o pierdere de masă relativ scăzută până la 300°C, iar la 400°C pierderea de masă este de aproximativ 70%, concluzionându-se faptul că are loc degradarea aproape totală a acestora. Din datele experimentale s-a constatat că glicopolimerii cu acrilat de 2-etil-hexil au o stabilitate mai bună decât glicomonomerii ca atare, însă mai slabă decât cea a homopolimerului PEHA. De asemenea, s-a observat că stabilitatea termică cea mai bună o manifestă copolimerii G_EHA_y, deoarece prezintă o pierdere de masă mai mică în intervalele de temperatură studiate, în consecință copolimerii M_EHA_y se degradează mai ușor decât copolimerii G_EHA_y. O stabilitate termică mai bună o manifestă, de asemenea, glicomonomerii copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil utilizând peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

IV.2.3.2. Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

Studiul cinetic al proceselor de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu EHA constă în determinarea energiei de activare utilizând diferite metode izoconversionale (Kissinger, Ozawa și KAS),

a. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Kissinger*

Determinarea energiei de activare se realizează din panta dreptei obținute prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_i^2) = f(1/T_i)$, unde T_i este temperatura la inflexiune pe diagrama TG, iar β este viteza de încălzire. În figura IV.14 sunt prezentate dreptele obținute aplicând metoda Kissinger pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor (G_EHA_L și M_EHA_L), inițiatorul procesului de copolimerizare fiind peroxidul de lauroil (POL).

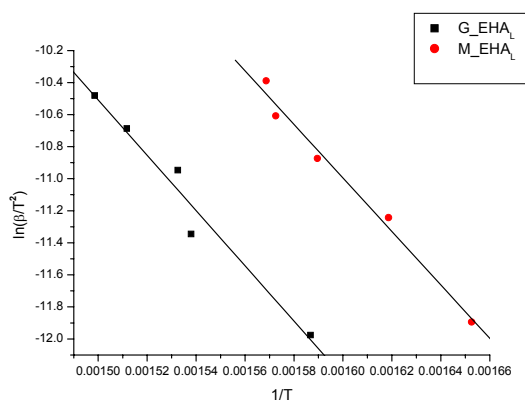


Figura IV.14. Dreptele Kissinger pentru prima etapă de degradare a copolimerilor G_EHA_L și M_EHA_L

IV.2. – Caracterizarea glicopolimerilor obținuți cu EHA prin analize termice 101

Dreptele obținute prin metoda Kissinger, pentru prima etapă de degradare a glicomonomerilor ADAG copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil, utilizând atât peroxidul de benzoil cât și peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare, sunt prezentate în figura IV.15.

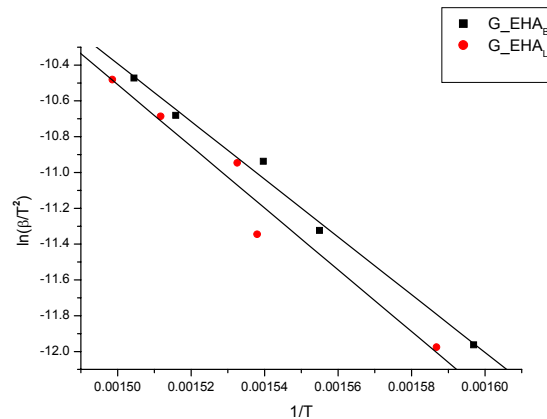


Figura IV.15. Dreptele Kissinger pentru prima etapă de degradare a copolimerilor G_EHA_B și G_EHA_L

Temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare pentru prima etapă de degradare ale glicomonomerilor copolimerizați cu EHA sunt prezentate în tabelul IV.7, iar cele pentru a doua etapă de degradare a procesului de copolimerizare sunt prezentate în tabelul IV.8 [149, 152].

Tabelul IV.7. Valorile temperaturilor la inflexiune și a energiilor de activare pentru prima etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizat cu EHA

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)		Temperatură la inflexiune (°C)	
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
2,5	353,2	329,8	357,2	332,1
5	370,1	347,1	377,2	344,8
7,5	376,5	346,7	379,5	356,1
10	386,7	358,5	388,5	362,9
12,5	391,7	367,1	394,3	364,5
E_a [KJ/mol]	134,1	129,5	143,4	138,8

Tabelul IV.8. Valorile temperaturilor de inflexiune și a energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu EHA

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)		Temperatură la inflexiune (°C)	
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
2,5	392,4	389,8	396,8	395,7
5	397,4	394,5	410,9	410,3
7,5	408,8	400,8	414,7	411,9
10	415,5	412,8	424,3	422,3
12,5	421,3	417,7	427,8	427,5
E_a [KJ/mol]	184,1	181,1	189,6	186,3

S-a constatat că glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu EHA, prezintă valori ale energiilor de activare mai scăzute decât glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu EHA. Drept urmare glicopolimerii M_{EHA_y} se degradează mai ușor, având în concluzie o stabilitate termică mai redusă.

Inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare influențează, de asemenea, valoarea energiilor de activare, rezultând valori mai ridicate în cazul utilizării peroxidului de lauroil (POL), deci se obțin glicopolimeri cu o stabilitate termică mai ridicată.

b. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Ozawa

Reprezentarea grafică a $\ln(\beta) = f(1/T_{\%})$, din ecuația (7), la un grad de degradare constant, are ca rezultat obținerea unor drepte cu pantele negative, din care se determină energiile de activare la gradele de degradare respective.

În figura IV.16 sunt prezentate dreptele Ozawa la diferite grade de degradare (de la 0,1 până la 0,9) pentru prima etapă de descompunere a procesul de degradare a copolimerului G_{EHA_L} . Dreptele Ozawa la diferite grade de degradare pentru copolimerul M_{EHA_B} la a doua etapa de degradare sunt prezentate în figura IV.17. Drepte similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri (G_{EHA_B} și respectiv M_{EHA_L}).

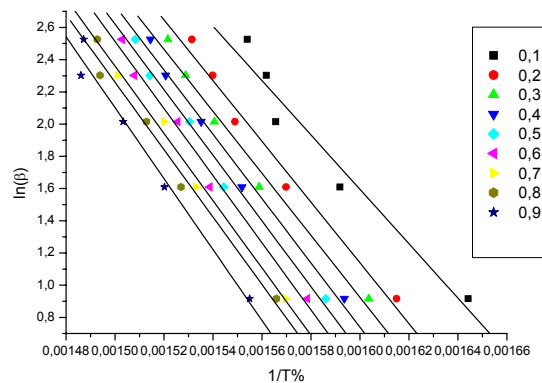


Figura IV.16. Diagrama Ozawa pentru prima etapă de descompunere a copolimerului G_{EHA_L}

IV.2. – Caracterizarea glicopolimerilor obținuți cu EHA prin analize termice 103

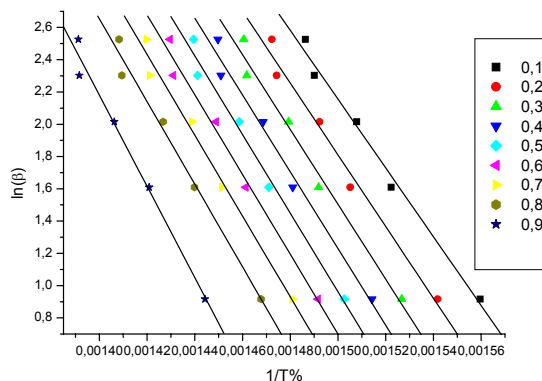


Figura IV.17. Diagrama Ozawa pentru a doua etapă de descompunere a copolimerului M_EHA_B

Tabelul IV.9 prezintă valorile energiilor de activare ale glicopolimerilor, obținute prin metoda Ozawa pentru prima etapă de degradare, iar în tabelul IV.10 sunt prezentate energiile de activare pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor [152].

Tabelul IV.9. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor (G_EHA_v și M_EHA_v)

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
0,1	122,5	113,2	133,4	129,3
0,2	140,6	133,4	148,9	146,9
0,3	141,9	138,3	152,1	152,8
0,4	140,9	140,8	157,6	156,9
0,5	142,7	143,8	160,9	161,0
0,6	144,4	146,6	164,7	163,6
0,7	146,9	150,1	165,1	164,7
0,8	155,2	154,3	165,4	163,9
0,9	165,1	158,8	174,1	164,4
Ea medie [KJ/mol]	144,5	142,2	158,1	155,9

Tabelul IV.10. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor (G_EHA_v și M_EHA_v)

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA _B	M_EHA _B	G_EHA _L	M_EHA _L
0,1	169,9	168,5	175,2	173,8
0,2	180,7	175,7	180,4	181,4
0,3	185,4	183,2	180,8	183,5
0,4	185,9	187,9	186,8	185,4
0,5	195,3	192,5	188,6	190,9
0,6	198,6	195,2	195,5	194,8
0,7	196,6	197,9	197,9	199,8
0,8	202,1	202,4	199,8	200,5
0,9	207,9	207,4	222,8	212,6
Ea medie [KJ/mol]	191,4	190,1	192,1	191,3

Valorile energiilor de activare obținute cu ajutorul acestei metode sunt ușor mai ridicate decât cele obținute cu ajutorul metodei Kissinger.

Asemănător metodei Kissinger, de determinare a energiilor de activare, și prin această metodă se obțin valori ale energiilor de activare mai mari pentru glicopolimerii G_EHA_v.

Energiile de activare obținute suferă modificări și datorită inițiatorului folosit, prezentând astfel valori mai ridicate în cazul utilizării peroxidului de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

c. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil prin metoda Kissinger Akahira Sunose (KAS)*

Reprezentând grafic $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, unde $T_{\%}$ este temperatura la un anumit grad de degradare, iar β este viteza de încălzire, se obține diagrama KAS pentru procesul de descompunere a glicomonomerilor copolimerizați cu EHA.

Utilizând datele experimentale, s-au reprezentat grafic ca exemplu prima etapă de degradare a copolimerului G_EHA_L (figura IV.18) și a doua etapă de degradare pentru copolimerul M_EHA_B (figura IV.19). Drepte similare s-au obținut și în cazul celorlalți copolimeri (G_EHA_B și respectiv M_EHA_L), pentru ambele etape de degradare.

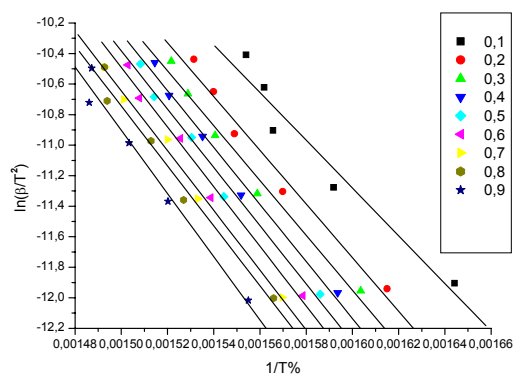


Figura IV.18. Diagrama KAS pentru prima etapă de degradare a copolimerului G_EHA_L,

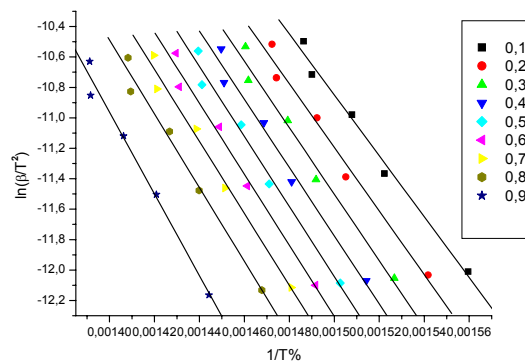


Figura IV.19. Diagrama KAS pentru a doua etapă de degradare a copolimerului M_EHA_B

Valorile energiilor de activare determinate utilizând metoda KAS, pentru procesele de degradare ale glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y) sunt prezentate în tabelul IV.11 și respectiv tabelul IV.12 [152].

În mod asemănător celorlalte două metode prezentate, valoarea energiilor de activare este mai mare pentru copolimerii G_EHA_y , iar inițiatorul POL al procesului de copolimerizare determină obținerea unor energii de activare mai ridicate decât în cazul utilizării POB.

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

Tabelul IV.11. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y)

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA_B	M_EHA_B	G_EHA_L	M_EHA_L
0,1	118,7	109,3	129,9	126,1
0,2	137,5	130,3	146,2	144,4
0,3	138,8	135,4	149,3	150,6
0,4	137,7	137,9	155,2	154,8
0,5	139,5	140,9	158,6	159,1
0,6	141,2	143,8	162,5	161,8
0,7	143,8	147,5	162,8	162,8
0,8	152,3	151,8	163,1	161,9
0,9	162,5	156,5	172,1	162,3
Ea medie [KJ/mol]	141,5	139,3	155,5	153,7

Tabelul IV.12. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y)

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_EHA_B	M_EHA_B	G_EHA_L	M_EHA_L
0,1	167,8	166,3	173,2	171,9
0,2	178,9	173,7	178,6	179,8
0,3	183,8	181,6	179,2	181,9
0,4	184,4	186,5	185,4	183,8
0,5	194,2	191,2	187,2	188,3
0,6	197,5	194,1	194,3	192,3
0,7	195,4	196,7	196,9	196,6
0,8	201,1	201,3	198,7	198,9
0,9	207,1	205,2	222,7	210,3
Ea medie [KJ/mol]	190,1	188,5	190,7	189,3

IV.3. CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-ETIL-HEXIL

Caracterizarea fizico-mecanică a glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y) obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil, s-a realizat la fel ca în cazul glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, în vederea stabilirii

domeniilor posibile de utilizare. Astfel, s-a determinat densitatea, rezistența la tracțiune, precum și duritatea copolimerilor obținuți.

IV.3.1. Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

Determinarea densității glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y) s-a realizat conform principiului volumului de lichid dezlocuit de probă. Lichidul de imersie folosit a fost și în acest caz alcoolul tehnic, care nu dizolvă probele.

Condițiile în care s-au realizat determinările de densitate sunt identice condițiilor utilizate la determinarea densității glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil. Valorile densităților obținute sunt prezentate în tabelul IV.13. [152].

Tabel IV.13. Densitățile pentru glicomonomeri, glicopolimeri și homopolimer

Probă	ρ [g/cm ³]
ADAG	1,182
ADAM	1,185
G_EHA	1,082
M_EHA	1,088
PEHA	0,978

Din datele prezentate în tabelul IV.13, s-a constatat că densitățile glicomonomerilor copolimerizați au valori ușor mai ridicate comparativ cu densitatea homopolimerului (determinat prin aceeași metodă), iar densitățile esterilor (ADAG respectiv ADAM) sunt ușor mai ridicate decât densitățile copolimerilor corespunzători.

IV.3.2. Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

Rezistența la tracțiune a glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil fost determinată în aceleași condiții ca în cazul glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de *n*-butil, utilizând standul de încercări mecanice *MultiTest 5-i*, la o viteză de încărcare de 5 mm/min. Determinarea rezistenței la tracțiune a fost realizată și în acest caz pe probe cu formă cilindrică, cu diametrul de 4,6 mm, obținute prin polimerizare în masă.

Tabelul IV.14. prezintă forțele de rupere, diametrul și tensiunile de rupere ale glicopolimerilor și ale homopolimerului .

Tabel IV.14. Forța de rupere, diametrul și tensiunea de rupere a probelor supuse încercării la tracțiune

Probă	Forța de rupere [N]	Diametrul epruvetei [mm]	Tensiune de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]
G_EHA	5,3	4,6	319,075
M_EHA	4,4	4,6	264,894
PEHA	1	4,6	60,202

Se constată că rezistența la tracțiune este mai mare în cazul glicopolimerului G_EHA față de glicopolimerul M_EHA , iar ambii copolimeri au o rezistență la rupere mai ridicată decât homopolimerul EHA.

În figurile IV.20 și IV.21, sunt prezentate reprezentările grafice ale forței de încărcare în funcție de alungire, pentru proba G_EHA și respectiv M_EHA. Din grafic, se observă că forța de încărcare crește până la un maxim, când are loc ruperea materialului.

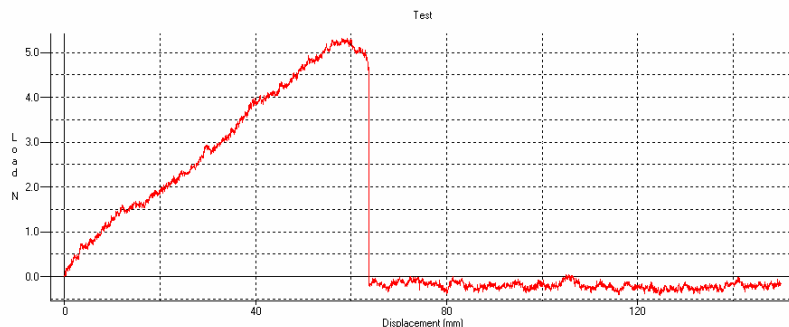


Figura IV.20. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul G_EHA

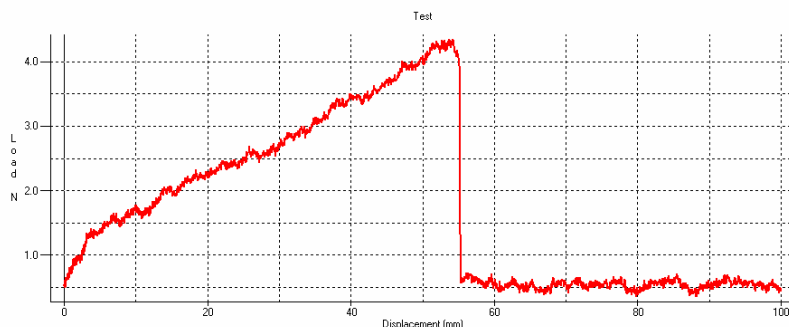


Figura IV.21. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul M_EHA

Dacă se compară alungirea la o forță de încărcare constantă (tabelul IV.15.), se poate observa că aceasta prezintă o valoare mai ridicată pentru copolimerul G_EHA față de copolimerul M_EHA. De asemenea, s-a observat faptul că alungirea copolimerilor este inferioară alungirii homopolimerului (PEHA) la aceeași încărcare, deoarece acesta conține catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația [152].

Tabelul IV.15. Alungirea copolimerilor și a homopolimerului (PEHA) la forțe de încărcare constante

Probă	l_0 [mm]	Alungirea ($l-l_0$) [mm] la forța de încărcare [N]				
		1	2	3	3,5	4
G_EHA	12	7,867	20,667	34,845	42,432	49,910
M_EHA	12	2,523	13,604	32,8	37,333	41,467
PEHA	10,5	8,2	-	-	-	-

IV.3.3. Determinarea durității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil

Duritatea glicomonomerilor copolimerizați cu EHA a fost determinată cu ajutorul durometrului Shore A, la fel ca în cazul glicomonomerilor copolimerizați cu AB.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul IV.16. Din tabel s-a constatat faptul că duritatea glicopolimerilor M_EHA_y este mai mare decât duritatea glicopolimerilor G_EHA_y. De asemenea, s-a observat că homopolimerul (PEHA_y) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați, datorită rigidității induse de monozaharidele protejate grefate pe lanțul polimer, care determină o valoare mai ridicată a durității glicopolimerilor [152].

Tabelul IV.16. Duritatea copolimerilor și a homopolimerului PEHA

Probă	Duritatea Shore A [°Sh]	
	POB	POL
G_EHA	10	10,12
M_EHA	11,5	11,6
PEHA	1,26	1,31

IV.4. DETERMINAREA STABILITĂȚII CHIMICE A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-ETIL-HEXIL

IV.4.1. Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil în mediu acid

Pentru a determina stabilitatea chimică în mediu acid, glicomonomerii copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil au fost păstrați pentru diferite intervale de timp, în soluție cu pH~5,6. Probele au fost scoase după un interval de timp de 10, 20 și respectiv 30 de zile, după fiind supuse analizei termogravimetrice.

Analizele TG au fost realizate folosind un program de încălzire dinamic de la 20 la 500°C, cu o viteză de încălzire de 5 K/min, în mediu de azot. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul IV.17.

S-a observat că stabilitatea chimică scade pe măsură ce copolimerii sunt păstrați mai mult timp în mediul acid. De asemenea, s-a constatat faptul că pe toate intervalele de temperatură studiate pierderea de masă a copolimerilor G_EHA_y este mai mică în comparație cu pierderea de masă suferită de copolimerii M_EHA_y. Astfel s-a concluzionat faptul că glicopolimerii G_EHA_y prezintă o stabilitate chimică mai bună în mediu acid.

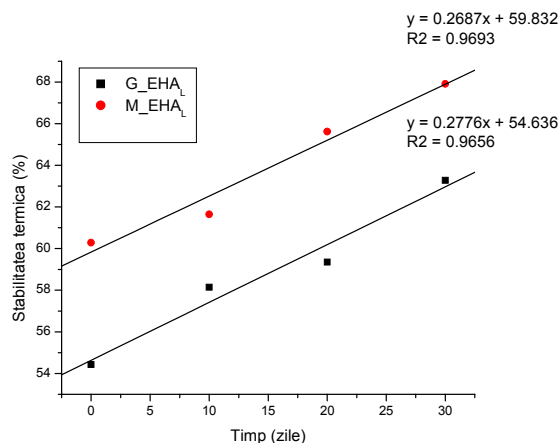
Din tabelul IV.17 s-a constatat faptul că utilizând peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil, s-au obținut glicopolimeri care au o pierdere de masă mai mică, deci o stabilitate chimică mai bună [152].

Tabelul IV.17. Pierderea de masă a copolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y) păstrați în mediu acid timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~5,6 (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
G_EHA _y	0	0,55	0,12	1,39	0,70	59,75	54,43
	10	1,02	0,42	1,64	0,96	63,34	58,14
	20	1,11	0,45	1,67	1,14	66,05	59,35
	30	1,39	0,88	1,74	1,49	66,10	63,28
M_EHA _y	0	0,65	0,28	2,85	1,76	64,65	60,28
	10	1,28	0,51	3,64	2,94	68,59	61,64
	20	1,34	0,66	4,02	3,39	69,57	65,62
	30	1,68	1,48	4,42	4,25	74,0	67,91

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 300-400°C, inițiator POL) în funcție de timpul de menținere a probelor în mediul acid (figura IV.22.), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, copolimerul G_EHA_L va avea pierderea de masă de 100% după 164 zile (0,46 ani) de acțiune a mediului, iar copolimerul M_EHA_L în 150 zile (0,42 ani).

S-a sesizat faptul că glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAG cu EHA, au o stabilitate chimică în mediul acid mai bună decât glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAM cu același acrilat.

Figura IV.22. Stabilitea chimică a glicopolimerilor (G_EHA_L și M_EHA_L) în mediul acid (în intervalul 300-400°C)

IV.4.2. Determinarea stabilității chimice a a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil în mediul bazic

La fel ca în cazul glicopolimerilor obținuți în urma procesului de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil, și în cazul glicomonomerilor

copolimerizați cu acrilat de 2-etil hexil s-a determinat stabilitatea termică după păstrarea, în prealabil, în mediu bazic (cu $\text{pH} \sim 8$) timp de 10, 20 și respectiv 30 de zile. După fiecare interval de timp s-au efectuat determinări termogravimetrice (TG). Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul IV.18. Pierderea de masă în mediul bazic a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil crește proporțional cu timpul de acțiune. Pierderea de masă cea mai mare are loc în intervalul 300-400°C, unde copolimerii pierd peste 65% din masa lor. Stabilitatea chimică cea mai bună în mediu bazic o prezintă copolimerul G_EHA_L , deoarece acesta are pierderile de masă cele mai mici pe toate intervalele de temperatură studiate.

Tabelul IV.18. Pierderea de masă a glicopolimerilor (G_EHA_y și M_EHA_y) păstrați în mediu bazic timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu bazic cu $\text{pH} \sim 8$ (zile)	Pierderea de masa (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
G_EHA_y	0	0,55	0,12	1,39	0,70	59,75	54,43
	10	1,64	0,45	1,65	1,13	64,29	58,24
	20	1,87	0,50	1,71	1,14	66,35	59,48
	30	1,90	0,97	1,84	1,57	66,68	64,24
M_EHA_y	0	0,65	0,28	2,85	1,76	64,65	60,28
	10	1,80	0,66	3,84	2,94	69,57	62,21
	20	3,25	0,92	4,26	3,11	69,74	65,75
	30	3,80	1,93	4,90	3,45	74,35	68,16

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 300-400°C, inițiator POL) în funcție de timpul de menținere a probelor în mediul bazic (figura IV.23), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, copolimerul G_EHA_L va avea pierderea de masă de 100% după 156 zile (0,43 ani) de acțiune a mediului, iar copolimerul M_EHA_L în 147 zile (0,40 ani) [152].

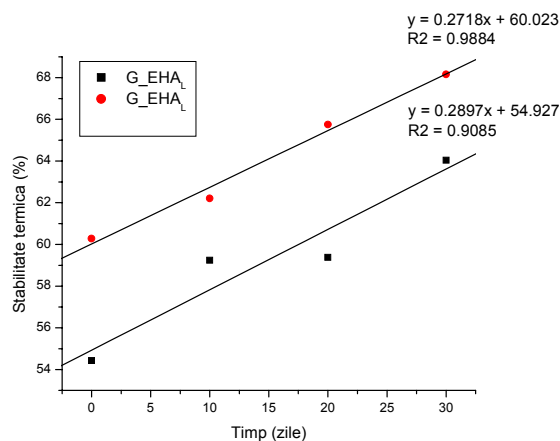


Figura IV.23. Stabilitatea chimică a glicopolimerilor (G_EHA_L și M_EHA_L) în mediul bazic (în intervalul 300-400°C)

IV.5. CONCLUZII LA CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-ETIL-HEXIL

O primă metodă de caracterizare a copolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterilor cu acrilat de 2-etil-hexil a fost spectroscopia în infraroșu. Spectrele obținute pentru glicomonomeri au relevat faptul că procesul de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil a avut loc, prin dispariția benzilor specifice legăturii duble C=C.

Procesul de copolimerizare a glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil a fost studiat din punct de vedere cinetic cu ajutorul analizei DSC, prin evaluarea energiei de activare și a modelului cinetic care descrie cel mai bine procesul de copolimerizare. Energia de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilatul de 2-etil-hexil a fost evaluată folosind metodele izoconversionale: Kissinger, Ozawa, KAS.

S-a remarcat faptul că valorile energiilor de activare sunt în bună concordanță pentru toate metodele utilizate. Valorile cele mai mici ale energiilor de activare s-au obținut folosind metoda Kissinger iar valorile cele mai mari s-au obținut folosind metoda Ozawa. Energia de activare are valori mai scăzute pentru copolimerii M_EHA_y comparativ cu copolimerii G_EHA_y. Inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare joacă, de asemenea, un rol important, obținându-se energii de activare mai ridicate în cazul utilizării peroxidului de lauroil decât în cazul utilizării peroxidului de benzoil.

Folosind datele experimentale determinate prin analiza DMA, s-a evaluat pe lângă temperatura de vitrifiere, modulul de înmagazinare și a cel de pierdere. S-a observat că pentru aceeași probă temperaturile de vitrifiere a copolimerilor prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește frecvența de solicitare. De asemenea, pe măsură ce frecvența de solicitare crește, atât modulul de înmagazinare E' cât și modulul de pierdere E'' cresc. Pentru probe diferite temperatura de vitrifiere, modulul de înmagazinare și a cel de pierdere au valori diferite, prezentând valori mai scăzute a acestora pentru glicopolimerii M_EHA_y.

Analiza termogravimetrică oferă informații legate de stabilitatea termică a probelor și a cineticii de degradare. S-a constatat faptul că glicomonomerii copolimerizați cu acrilat de 2-hidroxi-propil au o stabilitate mai bună decât glicomonomerii ca atare, însă mai slabă decât homopolimerul PEHA. În intervalele de temperatură studiate, pierderea de masă cea mai mică o prezintă copolimerii G_EHA_y, în consecință manifestă stabilitatea termică cea mai bună, deci se degradează cel mai greu. Glicomonomerii copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil utilizând peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare manifestă stabilitate termică mai bună.

Comparând termogramele glicomonomerilor cu cele ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de 2-etil-hexil, s-a observat că ambele materiale se degradează în două etape, pe când degradarea cetaliilor și a homopolimerului (PEHA) are loc într-o singură etapă. Prima etapă de degradare a glicopolimerilor coincide cu descompunerea ciclurilor izopropilidenice, iar în a doua etapă de degradare are loc descompunerea monomerului de acrilat de 2-etil-hexil.

Prin analiza termogravimetrică, s-a realizat un studiu cinetic al proceselor de degradare suferite de copolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu

acrilat de 2-etil-hexil. Energiile de activare ale proceselor de degradare, studiate cu metodele Kissinger, Ozawa și Kas, au valori apropiate pentru ambele etape de degradare la toate metodele utilizate.

Energiile de activare ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu EHA, au valori mai scăzute decât cele ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu EHA, în concluzie, copolimerii G_EHA_y au o stabilitate termică mai bună decât glicopolimerii M_EHA_y.

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

Densitatea glicomonomerilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil este mai mică decât cea a esterilor corespunzători, dar mai mare decât cea a homopolimerului PEHA.

Rezistența la tracțiune a esterilor copolimerizați cu acrilat de 2-etil-hexil este cu mult mai mare decât cea a homopolimerului (PEHA), iar alungirea la o forță de încărcare constantă are valoarea cea mai ridicată pentru copolimerul G_EHA. Cea mai mare alungire o prezintă însă homopolimerul (PEHA), care posedă în moleculă catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația.

Duritatea glicopolimerilor M_EHA este mai mare decât duritatea glicopolimerilor G_EHA, pe când homopolimerul (PEHA) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați, acest fapt fiind explicat prin prezența lanțurilor cetalice în structura glicomonomerilor, determinând o valoare mai ridicată a durității glicopolimerilor

Studiile de stabilitate în mediu acid și bazic au demonstrat că glicopolimerii își modifică stabilitatea termică direct proporțional cu timpul de acționare a mediului. Stabilitatea chimică cea mai bună atât în mediu acid cât și în mediu bazic o prezintă copolimerul G_EHA_L, deoarece acesta are pierderile de masă cele mai mici pe toate intervalele de temperatură studiate.

Deoarece variația stabilității chimice în funcție de timpul de păstrare este liniară, s-a evaluat, prin extrapolare, durata de viață a materialului în mediul respectiv.

CAPITOLUL V

CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBTINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2- HIDROXI-PROPIl

V.1. CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBTINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2-HIDROXI-PROPIl PRIN SPECTROSCOPIA IR

Spectrele au fost înregistrate folosind spectrofotometrul *Jasco FT/IR - 430*. Glicopolimerii obținuți în urma procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și monomerul metacrilic (HPMA), vor fi notați în continuare cu G_HPMA_{γ} pentru esterul ADAG și M_HPMA_{γ} pentru esterul ADAM; unde $\gamma = B$ (POB) sau L (POL), reprezintă inițiatorul utilizat.

În figura V.1. sunt prezentate spectrele obținute pentru glicopolimeri (M_HPMA_B , G_HPMA_B) și pentru homopolimerul poli(metacrilatul de 2-hidroxi-propil) ($PHPMA_B$), inițiatorul utilizat fiind POB.

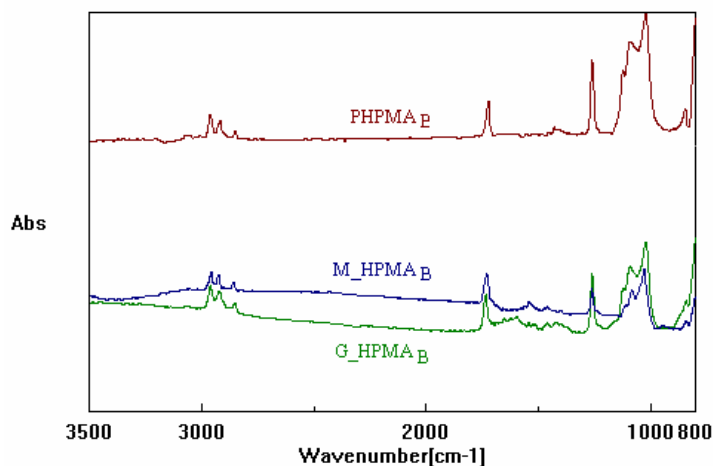


Figura V.1. Spectrele IR pentru copolimerii M_HPMA_B , G_HPMA_B și pentru homopolimer ($PHPMA_B$)

S-a observat prezența în spectrul glicopolimerilor a grupărilor CH, a grupării COO și absența benzii specifice vibrației de valență a legăturii duble C=C (figura V.2). De asemenea, în spectrul homopolimerului, s-a sesizat că în domeniul 2800-3000 cm^{-1} , domeniu în care sunt prezente vibrațiile de valență ale grupărilor CH, se găsesc trei benzi: la $\sim 2962\ cm^{-1}$, la $\sim 2925\ cm^{-1}$ și la $\sim 2855\ cm^{-1}$; banda de la $2962\ cm^{-1}$ fiind cea mai intensă pentru homopolimer ($PHPMA_B$).

Procesul de copolimerizare face ca valorile numărului de undă pentru aceeași grupare a copolimerilor să sufere ușoare modificări, valorile acestora fiind mai apropiate de cele ale homopolimerului PHPMA_y, decât de cele ale glicomonomerilor corespunzători.

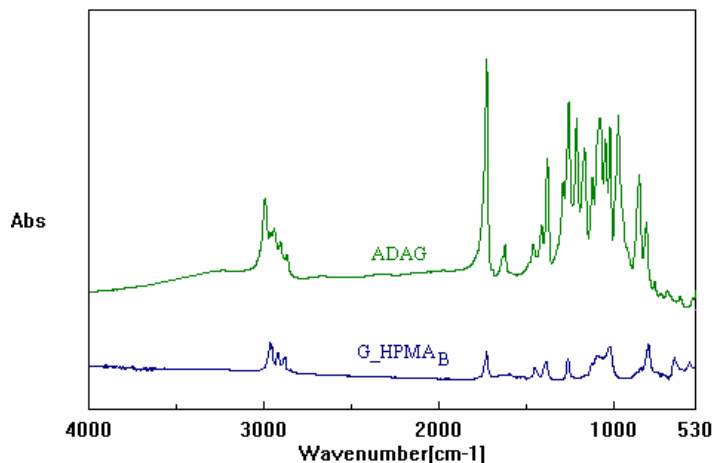


Figura V.2. Spectrele IR pentru esterul ADAG și copolimerul G_HPMA_B

Valorile numărului de undă pentru principalele grupări prezente în spectrele glicopolimerilor (M_HPMA_y, G_HPMA_y) și a homopolimerului (PHPMA_y) sunt prezentate în tabelul V.1 [149].

Tabelul V.1. Valorile numărului de undă pentru grupările caracteristice

Probă	νCH ₂ (cm ⁻¹)			νCOO (cm ⁻¹)	νC=C (cm ⁻¹)	νOH (cm ⁻¹)
PHPMA _B	2962	2925	2852	1736	-	-
PHPMA _L	2960	2925	2855	1735	-	-
G_HPMA _B	2961	2920	2851	1734	-	-
G_HPMA _L	2959	2916	2848	1733	-	-
M_HPMA _B	2961	2926	2858	1733	-	-
M_HPMA _L	2960	2926	2856	1734	-	-
ADAG	2993	2940	2904	1725	1618	-
ADAM	2992	2940	2902	1725	1618	-
DAG	2985	2950	2872	-	-	3429
DAM	2987	2947	2900	-	-	3435

V.2. CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2-HIDROXI-PROPII PRIN ANALIZE TERMICE

Glicomonomerii copolimerizați cu metacrilatul de 2-hidroxi-propil au fost supuși unor serii de analize termice în vederea determinării stabilității termice, a modului de înmagazinare, a modului de pierdere, tanδ, respectiv evaluarea cineticii proceselor de copolimerizare și a celor de degradare.

V.2.1. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiză termică diferențială (DSC)

Pentru realizarea studiului cinetic al procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil s-au înregistrat termograme DSC de la 20 la 200°C la diferite viteze de încălzire (2,5; 5; 7,5; 10 și 20 K/min), în atmosferă de azot. Termogramele au fost înregistrate cu aparatul DSC 204 al firmei Netzsch și interpretate cu ajutorul programului *Proteus – Thermal Analysis* al firmei Netzsch

V.2.1.1. Studiul cinetic al glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA)

a. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA) utilizând metoda Kissinger*

În figurile V.3. și V.4. sunt prezentate ca exemplu termogramele DSC obținute pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA) pentru cele 5 viteze de încălzire, utilizând ca inițiator peroxidul de benzoil (POB). Curbe de același tip au fost obținute și în cazul utilizării peroxidului de lauroil (POL) ca inițiator al procesului de copolimerizare a glicomonomerilor.

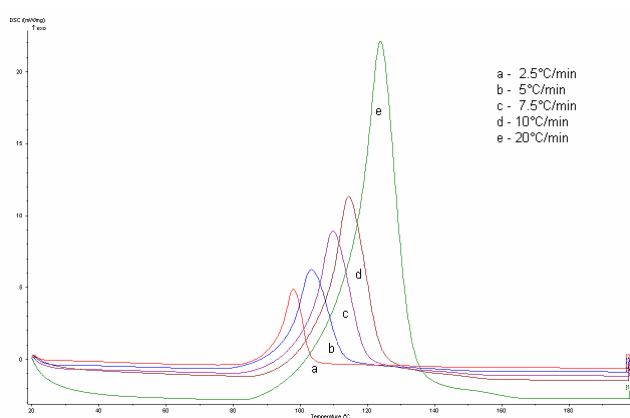


Figura V.3. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_HPMA_B

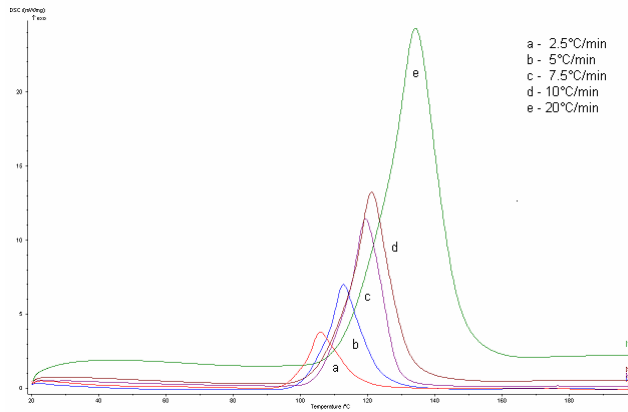


Figura V.4. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_HPMA_B

Pentru a determina energia de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA) prin metoda Kissinger, s-a reprezentat grafic ecuația (6). Graficul obținut pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor, utilizând POB ca inițiator al procesului de copolimerizare, este prezentat în figura V.5.

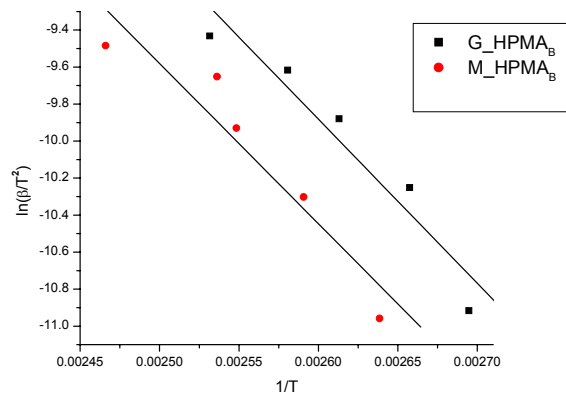


Figura V.5. Dreptele Kissinger pentru glicopolimerii G_HMPA_B și respectiv M_HPMA_B

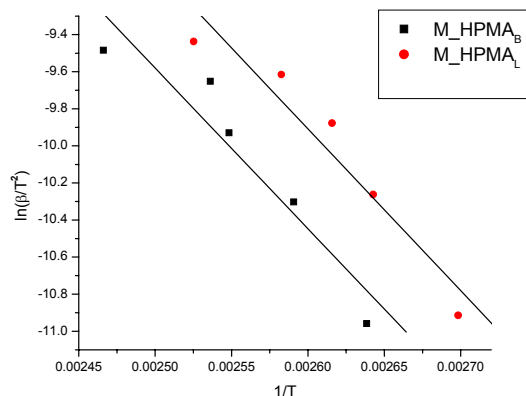


Figura V.6. Dreptele Kissinger pentru glicopolimerii M_HPMA_B și M_HPMA_L

În figura V.6. sunt prezentate dreptele Kissinger obținute pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerului ADAM, în cazul celor doi inițiatori utilizați la procesul de copolimerizare. Din pantele acestor drepte se determină energia de activare, iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul V.2. [150] [153].

Tabel V.2. Valorile temperaturilor picurilor și ale energiilor de activare ale proceselor de copolimerizare a glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil

β [K/min]	Temperatură pic (°C)			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
2,5	98,1	106,0	97,6	101,0
5	103,3	113,0	105,4	102,6
7,5	109,7	119,4	109,3	108,6
10	114,5	121,3	114,2	110,0
20	122,0	132,5	123,0	118,0
Ea [KJ/mol]	73,7	72,1	73,9	72,6

S-a constatat faptul că energia de activare a copolimerilor G_HPMA_y are valori mai ridicate față de energia de activare a copolimerilor M_HPMA_y. Inițiatorul utilizat pentru procesul de copolimerizare influențează deopotrivă energiile de activare, valoarea acestora fiind mai ridicată în cazul utilizării peroxidului de lauroil (POL) drept inițiator.

b. Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri (ADAG, ADAM) și metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA) utilizând metoda Ozawa

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

În figurile V.7. și V.8. sunt prezentate dreptele Ozawa pentru procesul de copolimerizare a glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilatul de 2-hidroxi-

propil (HPMA), pentru conversii de la 0,1 la 0,9. În mod analog s-a procedat și pentru glicopolimerii G_HPMA_B și M_HPMA_L.

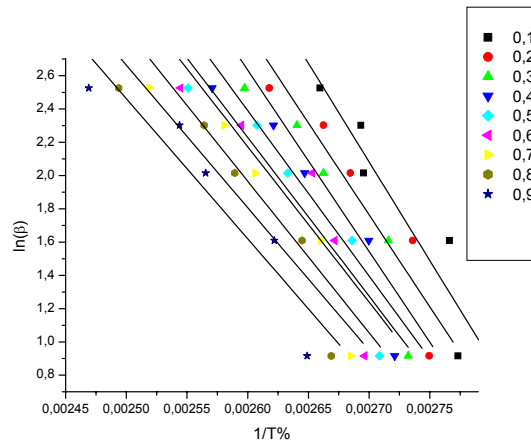


Figura V.7. Drepte Ozawa obținute pentru glicopolimerul G_HPMA_L

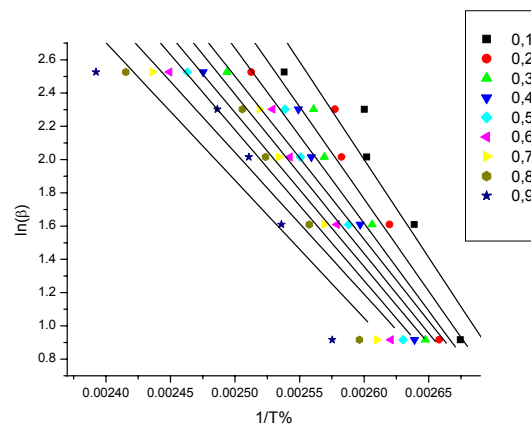


Figura V.8. Drepte Ozawa obținute pentru glicopolimerul M_HPMA_B

Valorile energiilor de activare pentru procesul de copolimerizare a esterilor (ADAG, ADAM) cu metacrilatul de 2-hidroxi-propil, determinate prin metoda Ozawa sunt prezentate în tabelul V.3. [153].

Din tabel s-a constatat că energiile de activare pentru procesele studiate au valori apropiate celor determinate prin metoda Kissinger.

La fel ca în cazul determinării energiei de activare prin metoda Kissinger, și în acest caz valorile energiilor de activare sunt mai ridicate prin utilizarea ca inițiator al procesului de copolimerizare a peroxidului de lauroil față de peroxidul de benzoil.

De asemenea, s-a observat faptul că glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (G_HPMA_γ) prezintă valori ale energiilor de activare mai ridicate decât în cazul glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM (M_HPMA_γ) cu același monomer metacrilic.

Tabelul V.3. Energiile de activare pentru procesul de copolimerizare a glicomonimerilor cu HPMA determinate prin metoda Ozawa.

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	93,1	91,5	93,7	93,2
0,2	87,6	84,5	87,3	84,8
0,3	83,2	75,8	86,2	81,8
0,4	77,5	78,9	78,7	78,9
0,5	75,7	75,1	75,4	74,2
0,6	73,2	73,4	73,9	73,3
0,7	71,6	72,2	71,9	70,6
0,8	67,4	71,1	67,7	69,9
0,9	65,5	69,6	66,6	69,4
Ea medie [KJ/mol]	77,2	76,9	77,9	77,4

c. *Determinarea energiei de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonimeri (ADAG, ADAM) și metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA) utilizând metoda KAS*

Determinarea energiei de activare pentru procesele de copolimerizare dintre glicomonimeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil, utilizând metoda KAS se realizează prin reprezentarea grafică a $\ln(\beta/T_{\%}^2) = f(1/T_{\%})$, unde $T_{\%}$ este temperatura la o anumită conversie, iar β este viteza de încălzire, pentru conversii cuprinse între 0,1 și 0,9.

Diagramele obținute pentru procesul de copolimerizare dintre glicomonimeri (ADAG și ADAM) și metacrilatul de 2-hidroxi-propil (HPMA), utilizând POL ca inițiator al procesului, sunt prezentate în figurile V.9. - V.10. La fel s-a realizat și în cazul utilizării peroxidului de benzoi (POB) ca inițiator al procesului de copolimerizare.

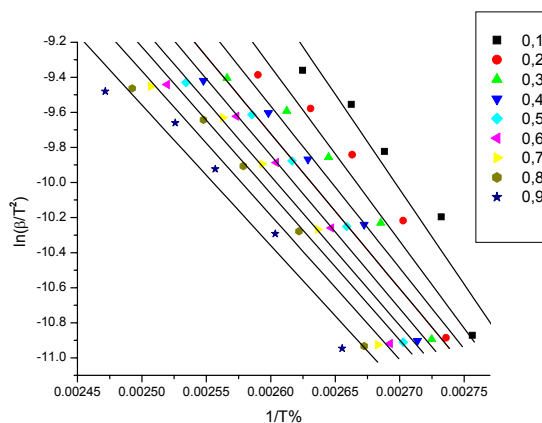
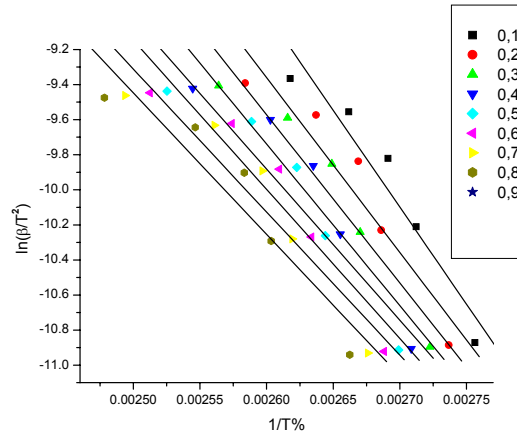


Figura V.9. Diagrama KAS obținută pentru glicopolimerul G_HPMA_L

Figura V.10. Diagrama KAS obținută pentru glicopolimerul M_HPMA_L

Energiile de activare obținute pentru procesele de copolimerizare ale glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil sunt prezentate în tabelul V.4. [153].

Tabelul V.4. Energiile de activare determinate prin metoda KAS pentru glicomonomerii copolimerizați cu HPMA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	90,0	91,6	92,5	91,9
0,2	82,7	85,7	85,6	82,9
0,3	76,7	81,1	80,2	79,8
0,4	73,4	75,0	76,5	76,7
0,5	72,6	73,1	73,0	71,6
0,6	70,8	70,4	71,4	70,7
0,7	69,5	68,7	69,3	67,8
0,8	68,4	64,3	64,8	67,1
0,9	66,7	62,2	63,6	66,7
Ea medie [KJ/mol]	74,7	74,5	75,2	75,1

S-a constatat faptul că valorile energiilor de activare determinate prin metoda KAS au valori similare energiilor de activare determinate prin metodele Kissinger și Ozawa, prezentând valori mai scăzute pentru copolimerul M_HPMA_y în comparație cu copolimerul G_HPMA_y. Și în acest caz energiile de activare depind de inițiatorul utilizat, POB determinând valori ale energiilor de activare mai scăzute decât POL.

V.2.2. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiză mecanică dinamică (DMA)

Analizele DMA efectuate copolimerilor (G_{HPMA_y} și M_{HPMA_y}) au permis evaluarea modului de înmagazinare, a celui de pierdere, a $\tan\delta$ și a temperaturii de vitrifiere în funcție de frecvența de solicitare. Determinările s-au realizat în aer, în domeniul de temperatură: $20 \div 200^\circ\text{C}$, iar frecvențele de solicitare au fost de 0,5; 1; 5; 10 și 20 Hz. Pentru a putea fi analizate, probele au fost obținute în epruvete de formă cilindrică, cu un diametru mediu de 4,6 mm. Interpretarea termogramei s-a realizat folosind programul *Proteus Analysis* al firmei Netzsch.

Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru proba G_{HPMA_B} este prezentată în figura V.11. Variații similare s-au obținut și în cazul celorlalți glicopolimeri obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu HPMa, pentru ambii inițiatori utilizați (POB și POL).

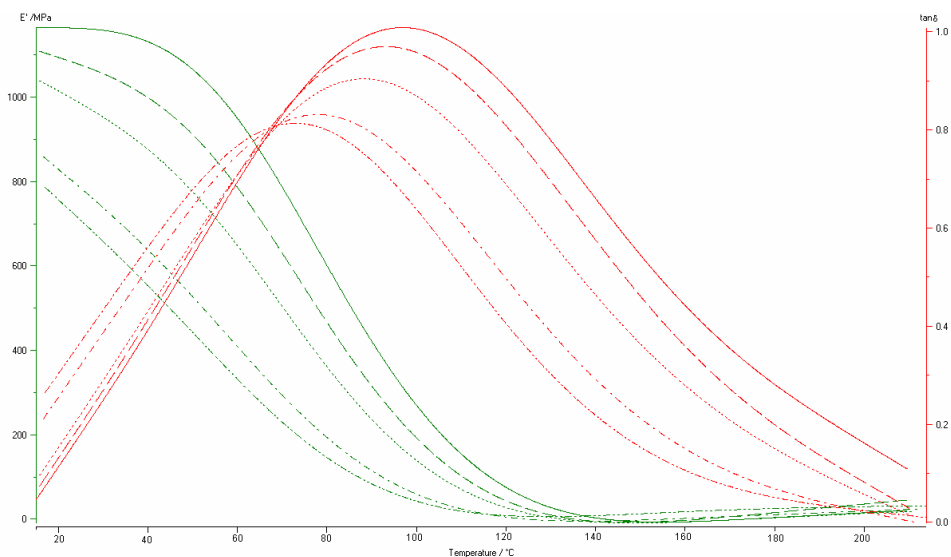


Figura V.11. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan\delta$ pentru copolimerul G_{HPMA_B}

Datele obținute prin DMA au fost procesate cu ajutorul programului *Proteus Analysis*, astfel rezultând valorile pentru modulul de înmagazinare, modulul de pierdere și $\tan\delta$, valori prezentate în tabelul V.5 [153].

Tabelul V.5. Valorile pentru modulul de înmagazinare, cel de pierdere și tanδ pentru glicopolimeri (G_HPMA_y și M_HPMA_y)

Probă	Frecvența [Hz]		E' [MPa]		E'' [MPa]		Tv/max tanδ	
	POB	POL	POB	POL	POB	POL	POB	POL
G_HPMA _y	0,5	0,5	696	630	263	219	93,0	86,9
	1	1	758	672	292	249	94,8	89,2
	5	5	975	834	385	357	99,7	95,2
	10	10	1100	941	446	434	102,1	98,0
	20	20	1241	1088	507	531	105,0	101,4
M_HPMA _y	0,5	0,5	296	253	174	118	73,5	72,6
	1	1	360	286	212	147	75,5	78,8
	5	5	579	411	348	247	79,9	84,5
	10	10	705	494	450	320	81,4	88,1
	20	20	864	604	590	422	83,4	89,6

S-a observat faptul că valorile modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, precum și a temperaturii de vitrifiere, cresc pe măsură ce crește frecvența de solicitare. Din tabelul V.5. s-a constatat faptul că valorile acestora sunt mai mici pentru glicopolimerii M_HPMA_y în comparație cu glicopolimerii G_HPMA_y.

V.2.3. Caracterizarea glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil prin analiză termogravimetrică (TG)

Pentru glicomonerii copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA) s-au realizat analize termogravimetrice, în mediu inert (N₂), utilizând un program de încălzire dinamic (de la 20 la 500°C), la diferite viteze de încălzire de 2,5; 5; 7,5; 10 și 12,5 K/min.

V.2.3.1. Determinarea stabilității termice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil

În figura V.13. sunt prezentate, ca exemplu, termogramele TG pentru copolimerul G_HPMA_B și pentru homopolimer (PHPMA_B), folosind o viteză de încălzire de 5 K/min.

Se observă că degradarea glicopolimerilor are loc în două etape, pe când degradarea homopolimerului are loc într-o singură etapă (figura V.12). Prima etapă de degradare a copolimerilor cu HPMA are loc între 260–360°C, iar cea de-a doua etapă are loc între 360–460°C. Homopolimerul, PHPMA se descompune în intervalul de temperatură 315–460°C. Se presupune că în prima etapă de degradare a copolimerilor are loc degradarea ciclurilor izopropilidenice, deoarece și degradarea cetaliilor are loc în acest domeniu (280-390°C). Drept urmare, în a doua etapă de degradare a glicopolimerilor are loc descompunerea monomerului metacrilat de 2-hidroxi-propil.

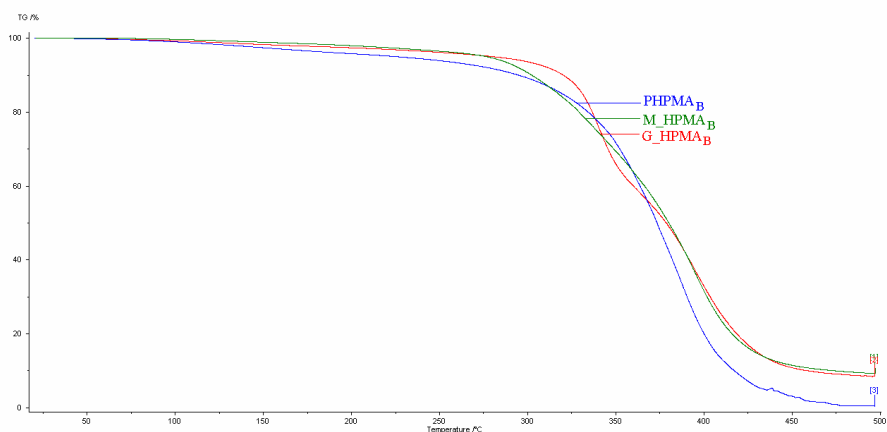


Figura V.12. Termogramele pentru glicopolimerii G_HPMA_B, M_HPMA_B și homopolimerul PHPMA_B

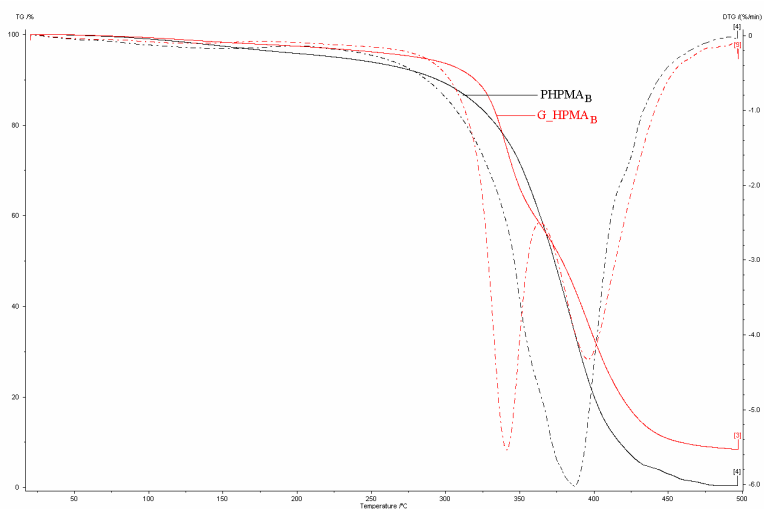


Figura V.13. Termogramele pentru glicopolimerul G_HPMA_B și homopolimerul PHPMA_B

În continuare, în tabelul V.6. sunt prezentate pierderile de masă înregistrate pentru glicomonomeri (ADAG și ADAM), glicopolimeri (G_HPMA_y și M_HPMA_y) și pentru homopolimer (PHPMA_y) [149, 153].

Tabelul V.6. Pierderile de masă suferite de glicomonomeri, glicopolimerii acestora și homopolimer

Probă	Pierdere de masă (%)			
	20-100 °C	20-200 °C	20-300 °C	20-400 °C
ADAG	1,19	3,90	6,54	67,93
ADAM	0,62	5,23	12,02	69,03
G_HPMA _B	0,57	2,67	9,17	67,91
G_HPMA _L	0,35	2,06	6,37	66,95
M_HPMA _B	0,91	3,63	10,79	69,01
M_HPMA _L	0,70	2,58	9,36	68,20
PHPMA _B	1,03	4,22	12,40	83,64
PHPMA _L	0,85	3,56	10,81	79,75

S-a constatat faptul că glicopolimerii au o pierdere de masă relativ scăzută până la 300°C, iar la 400°C pierderea de masă este de aproximativ 70%, concluzionându-se faptul că are loc degradarea aproape totală a acestora.

În primă etapă, pe intervalul de temperatură 20-100°C, pierderea de masă are valori neglijabile pentru toate probele studiate. Până la 300°C, homopolimerul (PHPMA_y) are o pierdere de masă mai mică decât glicopolimerii obținuți, acest lucru datorându-se structurii esterului care stă la baza copolimerului, determinând o scădere a stabilității termice. La 400°C pierderea de masă a homopolimerului este de aproximativ 80%; astfel că la această temperatură se poate considera că homopolimerul este practic degradat.

De asemenea, s-a observat că glicomonerii copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil au o stabilitate mai bună decât glicomonerii corespunzători, însă mai slabă decât homopolimerul PHPMA_y.

Stabilitatea termică cea mai bună o prezintă copolimerul G_HPMA_L deoarece are pierderea de masă cea mai mică în intervalele de temperatură prezentate. Astfel, rezultă faptul că inițiatorul utilizat la procesul de copolimerizare, influențează stabilitatea termică a glicopolimerilor.

V.2.3.2. Studiul cinetic al procesului de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil

Pentru glicomonerii copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil s-a efectuat studiul cinetic al proceselor de degradare, prin evaluare energiei de activare (folosind metodele izoconversionale Kissinger, Ozawa, KAS).

- a. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA) prin metoda Kissinger*

Reprezentarea grafică a ecuației (8), utilizând datele experimentale pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor (M_HPMA_L și G_HPMA_L), are ca rezultat obținerea unor drepte cu pante negative (figura V.14). Drepte similare s-au obținut și pentru glicopolimerul M_HPMA_B, pentru ambele etape de degradare.

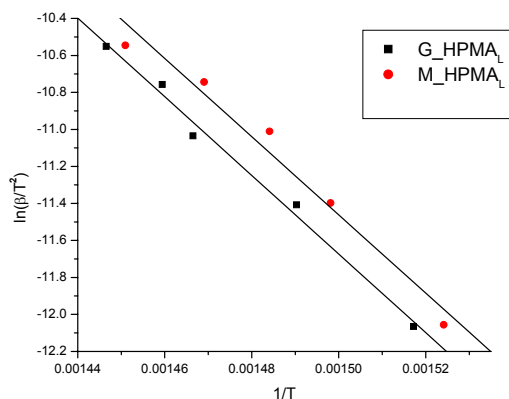


Figura V.14. Dreptele Kissinger pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerilor G_HPMA_L și respectiv M_HPMA_L

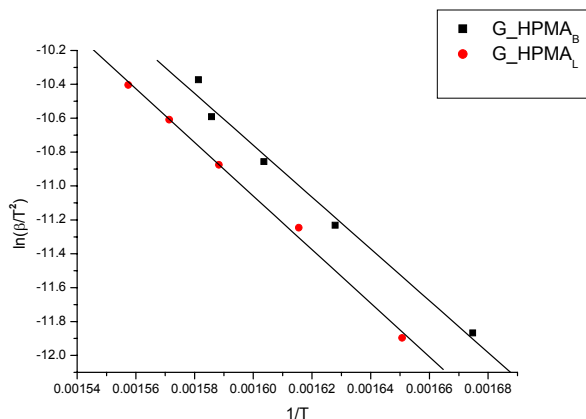


Figura V.15. Dreptele Kissinger pentru prima etapă de degradare a glicopolimerilor G_HPMA_B și G_HPMA_L

În figura V.15. sunt prezentate dreptele Kissinger obținute pentru prima etapă de degradare a glicomonomerului ADAM, în cazul celor doi inițiatori utilizați la procesul de copolimerizare. Din pantele acestor drepte se determină energia de activare. Temperaturile la inflexiune și valorile energiilor de activare, pentru cele două etape de degradare ale glicomonomerilor (ADAG și ADAM) copolimerizați cu HPMA, sunt prezentate în tabelele V.7 și V.8.

Tabelul V.7. Valorile temperaturilor la inflexiune și ale energiilor de activare pentru prima etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
2,5	324,1	318	332,8	325,4
5	341,3	329,4	346	342,1
7,5	350,6	338,1	356,6	355,1
10	357,6	346,9	363,4	362,5
12,5	359,4	362,8	369,1	368,6
Ea [KJ/mol]	127,1	101,9	131,5	106,9

Tabelul V.8. Valorile temperaturilor de inflexiune și ale energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

β [K/min]	Temperatură la inflexiune (°C)			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
2,5	381,3	382,3	386,1	383,1
5	392,8	395,8	398	394,5
7,5	403,7	402,9	408,9	400,8
10	407,5	409,6	412,2	407,7
12,5	413,1	415,3	418,3	416,2
Ea [KJ/mol]	175,2	174,2	176,7	175,7

După cum se poate observa, glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu HPMA, prezintă valori ale energiilor de activare mai scăzute decât pentru glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu HPMA, ceea ce

înseamnă că aceștia se degradează mai ușor, deci au o stabilitate termică mai scăzută.

Inițiatorul folosit în procesul de copolimerizare influențează, de asemenea, valoarea energiilor de activare, obținând valori mai scăzute ale acestora în cazul utilizării peroxidului de benzoil (POB), comparativ cu valorile energiilor de activare obținute pentru peroxidul de lauroil (POL) [149, 153].

b. Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA) prin metoda Ozawa

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

În figura V.16. sunt prezentate dreptele Ozawa la diferite grade de degradare (de la 0,1 până la 0,9) pentru procesul de degradare a copolimerului G_{HPMA_L} la a doua etapă de descompunere, iar în figura V.17. sunt prezentate dreptele Ozawa pentru copolimerul M_{HPMA_B} pentru a doua etapa de degradare. Drepte similare s-au obținut și în cazul celorlalți glicopolimeri (G_{HPMA_Y} , respectiv M_{HPMA_Y}), pentru ambele etape de degradare. Valorile energiilor de activare obținute utilizând metoda Ozawa, pentru cele două etape de degradare ale glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA sunt prezentate în tabelul V.9. și tabelul V.10. [153].

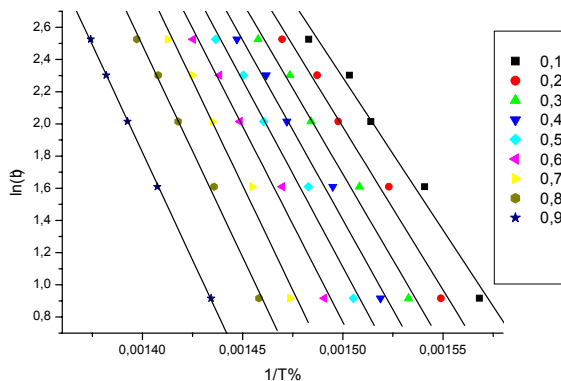


Figura V.16. Diagrama Ozawa pentru a doua etapă de descompunere a glicopolimerului G_{HPMA_L}

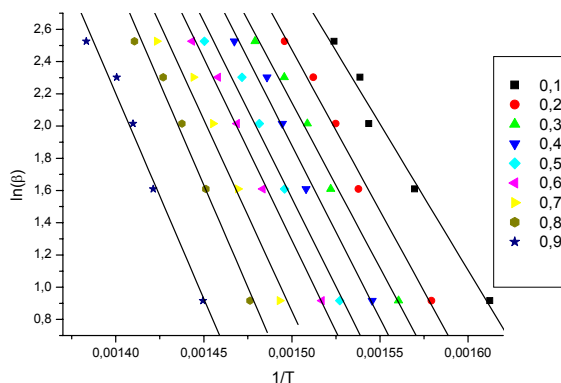


Figura V.17. Diagrama Ozawa pentru a doua etapă de descompunere a glicopolimerului M_HPMA_B

Tabelul V.9. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru prima etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	90,9	80,4	88,4	101,2
0,2	113,6	112,2	118,9	106,7
0,3	124,1	124,7	127,6	121,9
0,4	129,8	129,6	133,9	125,9
0,5	134,2	131,7	139,7	125,2
0,6	141,3	132,2	144,9	125,8
0,7	148,9	133,9	159,7	136,8
0,8	157,8	137,6	159,6	148,1
0,9	163,4	140,5	165,3	151,2
Ea medie [KJ/mol]	133,8	124,8	137,6	126,9

Tabelul V.10. Energiile de activare obținute utilizând metoda OZAWA pentru a doua etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	144,9	142,4	149,8	141,9
0,2	152,4	157,8	160,3	147,7
0,3	161,8	161,8	168,6	158,9
0,4	170,9	169,8	176,5	170,4
0,5	180,5	173,2	183,3	180,4
0,6	185,8	178,4	192,3	191,7
0,7	193,1	187,9	205,5	196,5
0,8	210,9	200,3	208,2	212,1
0,9	219,1	201,2	211,2	218,1
Ea medie [KJ/mol]	179,9	174,8	183,9	179,7

Energiile de activare obținute prin această metodă, suferă modificări și datorită inițiatorului folosit la procesul de copolimerizare, prezentând valori mai ridicate pentru peroxidul de lauroil.

De asemenea, esterul ADAG copolimerizat cu HPMA are valori mai ridicate ale energiilor de activare în comparație cu energiile de activare ale esterului ADAM copolimerizat cu același monomer metacrilic.

- c. *Determinarea energiei de activare pentru procesul de degradare a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonimerilor (ADAG, ADAM) cu metacrilat de 2-hidroxi-propil (HPMA) prin metoda Kissinger Akahira Sunrose (KAS)*

Reprezentarea grafică a ecuației (8), are ca rezultat obținerea de drepte cu pante negative; se obține diagrama KAS pentru procesul de descompunere a glicomonimerilor copolimerizați cu HPMA. Diagrama obținută pentru glicopolimerul G_HPMA_L pentru a doua etapă de descompunere este prezentată în figura V.18, pe când diagrama KAS a glicopolimerului M_HPMA_B tot pentru a doua etapă de descompunere este prezentată în figura V.19. Drepte similare s-au obținut și pentru ceilalți glicopolimeri (G_HPMA_B și M_HPMA_L), pentru ambele etape de degradare.

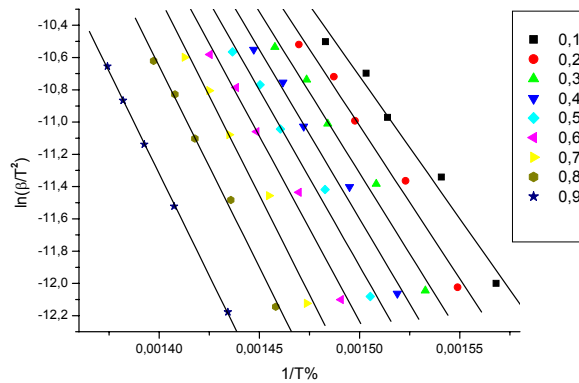


Figura V.18. Diagrama KAS pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerului G_HPMA_L

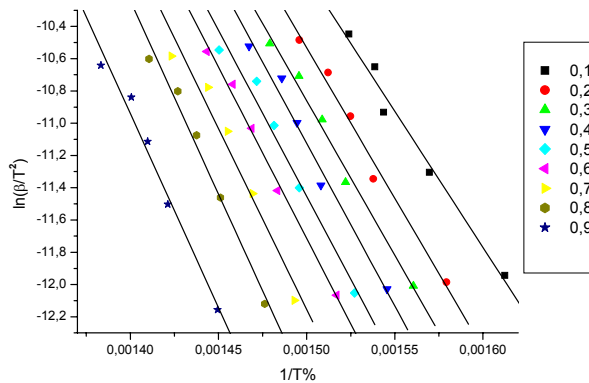


Figura V.19. Diagrama KAS pentru a doua etapă de degradare a glicopolimerului M_HPMA_B

Tabelul V.11. și V.12. prezintă valorile energiilor de activare ale proceselor de degradare pentru glicomonomerii copolimerizați cu HPMA, utilizând metoda KAS [153].

Tabelul V.11. Energiile de activare obținute utilizând metoda KAS pentru prima etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	86,2	75,9	83,6	97,3
0,2	109,8	109,2	115,1	102,7
0,3	120,7	121,5	124,1	118,2
0,4	126,5	126,3	130,3	122,6
0,5	131,1	128,6	136,9	121,5
0,6	138,5	129	142,8	121,9
0,7	146,5	130,8	153,7	133,6
0,8	155,7	134,5	157,2	145,8
0,9	161,5	137,5	163,1	148,8
Ea medie [KJ/mol]	130,7	121,5	134,1	123,5

Tabelul V.12. Valorile temperaturilor de inflexiune și ale energiilor de activare pentru a doua etapă de degradare a glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA

Conv.	Ea [KJ/mol]			
	G_HPMA _B	M_HPMA _B	G_HPMA _L	M_HPMA _L
0,1	141,7	139,7	146,8	138,5
0,2	149,5	155,1	157,7	144,6
0,3	159,3	159,2	166,2	156,3
0,4	168,8	167,5	174,6	168,1
0,5	178,7	171,2	181,5	178,2
0,6	184,2	176,9	190,9	189,9
0,7	191,7	186,5	204,7	195,7
0,8	210,4	199,4	207,5	211,8
0,9	218,7	199,9	210,3	217,1
Ea medie [KJ/mol]	178,1	172,8	182,2	177,8

La fel ca în cazul celorlalte două metode prezentate, glicopolimerii G_HPMA_y au energii de activare mai ridicate, iar inițiatorul POL utilizat la procesul de copolimerizare, determină obținerea unor energii de activare mai mari decât în cazul utilizării POB

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

V.3. CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2-HIDROXI-PROPII

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

V.3.1. Determinarea densității glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil

Densitatea glicopolimerilor a fost determinată utilizând principiul volumului de lichid dezlocuit. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul V.13.

Tabel V.13. Densitățile pentru esteri, glicopolimeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil

Probă	ρ [g/cm ³]
ADAG	1,182
ADAM	1,185
G_HPMA	1,219
M_HPMA	1,223
PHPMA	1,213

Din tabelul V.13., s-a constatat faptul că densitatea glicopolimerilor are valori ușor mai ridicate comparativ cu densitatea homopolimerului (determinat prin aceeași metodă), iar densitățile esterilor (ADAG respectiv ADAM) sunt ușor mai scăzute decât densitățile copolimerilor corespunzători.

V.3.2. Determinarea rezistenței la tracțiune a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil

Rezistența la rupere a glicomonomerilor copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil a fost determinată în aceleași condiții ca pentru glicomonomerii copolimerizați cu acrilat de *n*-butil sau acrilat de 2-etil-hexil, adică la o viteză de încărcare de 5 mm/min. Și în acest caz, probele au formă cilindrică cu un diametru de 4,6 mm.

Tabelul V.14. prezintă forța de rupere și tensiunea de rupere, determinate experimental pentru glicopolimeri și pentru homopolimer (PHPMA), incertitudinea determinării fiind de ± 0.04803 N.

Tabel V.14. Forța de rupere, diametrul și tensiunea de rupere a probelor supuse încercării la tracțiune

Probă	Forța de rupere [N]	Diametrul epruvetei [mm]	Tensiune de rupere $\sigma = \frac{F}{A}$ [kPa]
G_HPMA	106,2	4,6	6393,514
M_HPMA	99,1	4,6	5966,071
PHPMA	46,2	4,6	2781,358

Glicopolimerul G_HPMA prezintă o rezistență la tracțiune mai mare decât în cazul glicopolimerului M_HPMA, iar copolimerii au o rezistență la rupere mai ridicată decât homopolimerul HPMA.

În figura V.20. este prezentată, ca exemplu, evoluția forței de rupere pentru glicopolimerul M_HPMA. Se observă că forța de încărcare crește până când atinge un maxim, moment în care are loc ruperea probei.

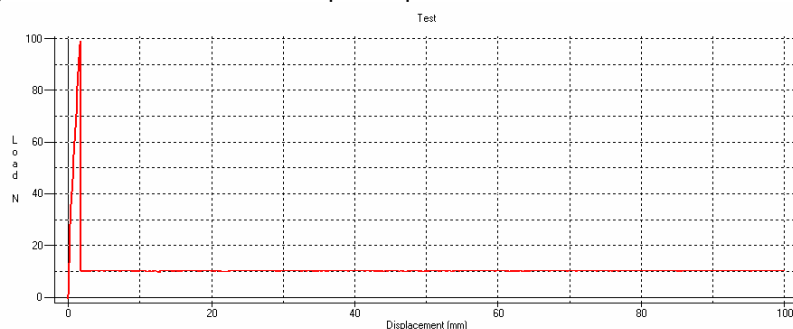


Figura V.20. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru glicopolimerului M_HPMA

Dacă se compară alungirea la o forță de încărcare constantă (tabelul V.15.), se poate observa că aceasta prezintă o valoare mai scăzută pentru glicopolimerul G_HPMA față de glicopolimerul M_HPMA. De asemenea, s-a observat faptul că alungirea copolimerilor este inferioară față de valoarea alungirii homopolimerului (PHPMA) la aceeași încărcare, deoarece acesta din urmă conține catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația.

Tabelul V.15. Alungirea copolimerilor la forțe de încărcare constante

Probă	l_0 [mm]	Alungirea ($l-l_0$) [mm] la forța de încărcare [N]				
		30	35	40	45	50
G_HPMA	11	0,089	0,114	0,206	0,313	0,448
M_HPMA	12	0,181	0,270	0,586	0,766	0,991
PHPMA	4	0,631	0,900	1,081	1,712	-

V.3.3. Determinarea durității glicopolimerilor

Duritatea glicomonomerilor copolimerizați cu HPMA a fost determinată folosind *consistometrul Höppler*, utilizând următoarea formulă de calcul:

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

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

În tabelul V.16., sunt prezentate valorile experimentale obținute pentru duritățile copolimerilor. Se observă că homopolimerul (PHPMA) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați. Explicația acestei comportări constă în rigiditatea indusă de monozaharidele protejate grefate pe lanțul polimer, care determină o valoare a durității mai ridicată. Din tabel s-a constatat faptul că duritatea glicopolimerilor M_{HPMA_y} este mai mare decât duritatea glicopolimerilor G_{HPMA_y} .

Tabelul V.16. Duritatea glicopolimerilor și a homopolimerului PHPMA

Probă	Duritate [kg/cm^2]	
	POB	POL
G_{HPMA}	220,2	251,3
M_{HPMA}	269,9	274,9
PHPMA	158,5	159,2

V.4. DETERMINAREA STABILITĂȚII CHIMICE A GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2-HIDROXI-PROPII

V.4.1. Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil în mediu acid

La fel ca pentru glicopolimerii obținuți în urma procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și acrilat de n -butil sau acrilat de 2-etil-hexil, și pentru glicopolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil s-a determinat stabilitatea termică după păstrarea, în prealabil, în mediu acid (cu $\text{pH} \sim 5,6$) timp de 10, 20 și respectiv 30 de zile. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul V.17.

Tabelul V.17 Pierderea de masă a glicopolimerilor păstrați în mediu acid timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu $\text{pH} \sim 5,6$ (zile)	Pierderea de masă (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
G_{HPMA_y}	Inițiator						
	0	1,15	1,48	3,79	3,80	60,58	60,79
	10	2,35	2,72	4,23	4,62	60,97	61,01
	20	2,53	2,86	4,88	4,96	61,39	62,79
M_{HPMA_y}	30	4,78	5,28	6,17	6,53	61,88	64,42
	0	1,70	2,10	7,12	7,29	60,86	62,41
	10	2,65	3,09	8,13	8,23	62,64	63,38
	20	3,36	3,45	9,60	14,01	64,31	65,21
	30	5,56	5,75	10,32	14,19	65,87	66,33

Din tabel, s-a constatat că stabilitatea chimică a copolimerilor, scade pe măsură ce crește timpul de păstrare în mediul acid. De asemenea, s-a constatat faptul că pe toate intervalele de temperatură studiate, pierderea de masă a glicopolimerilor G_HPMA_y este mai mică în comparație cu pierderea de masă suferită de glicopolimerii M_HPMA_y. Astfel s-a concluzionat faptul că glicopolimerii G_HPMA_y prezintă o stabilitate chimică mai bună în mediul acid. S-a constatat faptul că utilizând peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare a glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, s-au obținut glicopolimeri care au o pierdere de masă mai mică, deci o stabilitate chimică mai bună.

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 300-400°C, inițiator POL) în funcție de timpul de menținere a probelor în mediului acid (figura V.21), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, glicopolimerul G_HPMA_L va avea pierderea de masă de 100% după 278 zile(0,77 ani) de acționare a mediului, iar copolimerul M_HPMA_L în 350 zile (0,97 ani).

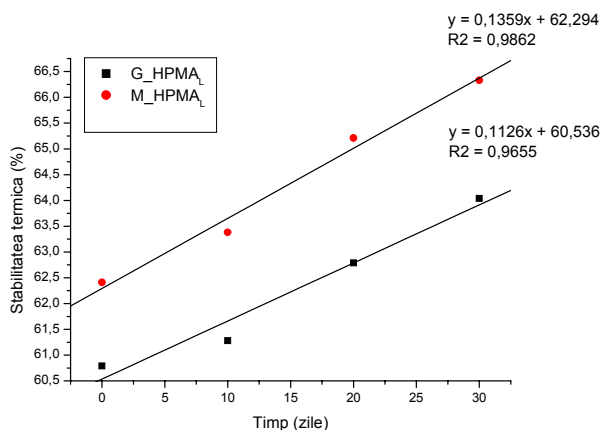


Figura V.21. Stabilitatea chimică a glicopolimerilor în mediul acid (în intervalul 300-400°C)

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAG cu HPMA, manifestă o stabilitate chimică în mediul acid mai bună decât glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAM cu același monomer metacrilic.

V.4.2. Determinarea stabilității chimice a glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil în mediu bazic

Similar copolimerilor obținuți cu AB sau EHA, glicomonomerii copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil au fost, de asemenea, supuși acțiunii mediului bazic (pH~8). După un timp de acționare prestabilit (10, 20 și 30 de zile) probele au fost uscate și supuse analizei termogravimetrice. Rezultatele sunt prezentate în tabelul V.18.

Tabelul V.18. Pierderea de masă a copolimerilor păstrați în mediu bazic timp de 10, 20 și 30 de zile

Probă	Timp păstrare în mediu acid cu pH~5,6 (zile)	Pierderea de masă (%)					
		100-200°C		200-300°C		300-400°C	
		POB	POL	POB	POL	POB	POL
	Inițiator						
G_HPMA	0	1,15	1,48	3,79	3,80	60,58	60,79
	10	1,89	2,36	4,25	3,98	60,82	61,34
	20	2,13	2,72	4,36	4,46	61,77	63,53
	30	3,22	4,43	4,75	5,53	62,09	65,55
M_HPMA	0	1,70	2,10	8,13	7,29	60,86	62,41
	10	2,05	2,53	9,31	9,60	62,81	63,72
	20	2,17	2,79	9,36	13,97	64,95	66,36
	30	2,94	4,93	10,54	14,17	68,87	68,99

Prin reprezentarea grafică a pierderii de masă (în intervalul 300-400°C, inițiator POL) în funcție de timpul de menținere a probelor în mediul bazic (figura V.22), se poate evalua, prin extrapolare, stabilitatea acestor materiale în mediul studiat. Astfel, glicopolimerul G_HPMA_L va avea pierderea de masă de 100% după 170 zile(0,47 ani) de acționare a mediului, iar copolimerul M_HPMA_L în 240 zile (0,67 ani).

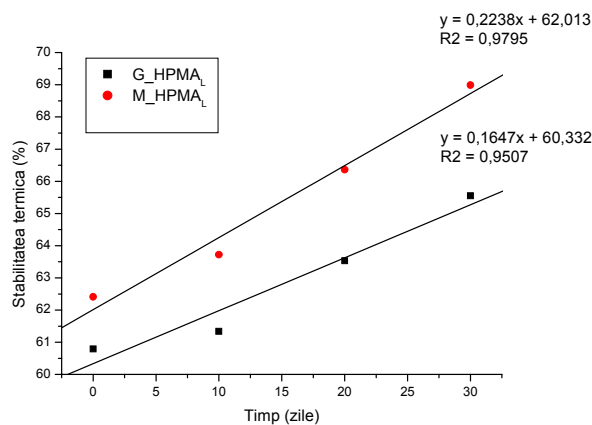


Figura V.22. Stabilitatea chimică a glicopolimerilor în mediul bazic (în intervalul 300-400°C)

Glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAG cu HPMA manifestă o stabilitate chimică mai bună decât glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerului ADAM cu același monomer metacrilic, atât în mediu acid cât și în mediu bazic.

V.5. CONCLUZII LA CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBTINUȚI PRIN COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE 2-HIDROXI-PROPII

La fel ca în cazul glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu acrilat de *n*-butil sau acrilat de 2-etil-hexil, structura glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil a fost confirmată prin spectroscopie în infraroșu. Astfel, s-a constatat faptul că procesul de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil a avut loc, prin dispariția benzilor specifice legăturii duble C=C.

Metoda DSC a permis studiul cinetic al procesului de copolimerizare a glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, prin evaluarea energiei de activare, deoarece procesele de copolimerizare sunt procese exoterme.

Energia de activare a procesului de copolimerizare dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil a fost evaluată folosind metodele izoconversionale: Kissinger, Ozawa, KAS. Valorile energiilor de activare prezintă o bună concordanță pentru toate metodele utilizate; cele mai mici valori ale energiilor de activare s-au obținut prin metoda Kissinger iar valorile cele mai mari prin metoda Ozawa.

Comparând valorile energiilor de activare pentru glicopolimerii obținuți, s-a constatat faptul că glicopolimerii M_{HPMA_y} au valori ale energiilor de activare mai scăzute decât glicopolimerii G_{HPMA_y}. De asemenea, s-a sesizat faptul că utilizând peroxidul de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare, s-au obținut glicopolimeri cu energii de activare mai ridicate decât în cazul utilizării peroxidului de benzoil ca inițiator al aceluiași proces de copolimerizare.

Tehnica DMA a permis evaluarea, pe lângă temperatura de vitrifiere, a modulului de înmagazinare și a celui de pierdere. Pentru aceeași probă, atât modulul de înmagazinare E', modulul de pierdere E'' cât și temperaturile de vitrifiere ale glicopolimerilor prezintă o ușoară tendință de creștere pe măsură ce crește frecvența de solicitare. În ceea ce privește glicopolimerii obținuți, pentru probe diferite, temperatura de vitrifiere, modulul de înmagazinare și a cel de pierdere au valori diferite, glicopolimerii M_{HPMA_y} prezentând cele mai scăzute valori.

Stabilitatea termică a glicomonomerilor copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil a fost studiată folosind analiza termogravimetrică. Comparând termogramele glicomonomerilor cu cele ale glicomonomerilor copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, s-a observat că ambele materiale se degradează în două etape, pe când degradarea cetalilor și a homopolimerului (PHPMA) are loc într-o singură etapă. Prima etapă de degradare a glicopolimerilor coincide cu degradarea ciclurilor izopropilidenice, iar în a doua etapă de degradare are loc descompunerea monomerului metacrilat de 2-hidroxi-propil.

S-a constatat faptul că glicopolimerii obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, au o stabilitate termică mai bună decât glicomonomerii ca atare, însă mai slabă decât cea a homopolimerului PHPMA. Pierderea de masă cea mai mică, pe toate intervalele de temperatură studiate o prezintă glicopolimerii G_{HPMA_y}; aceștia au stabilitatea termică cea mai bună, deci se degradează cel mai greu. Inițiatorul procesului de copolimerizare prezintă importanță și pentru analiza termogravimetrică, obținându-se glicopolimeri cu o stabilitate termică mai bună în cazul utilizării peroxidului de lauroil ca inițiator al procesului de copolimerizare.

Folosind termogravimetria, s-a realizat un studiu cinetic al proceselor de degradare suferite de glicopolimerii obținuți dintre glicomonomeri și metacrilatul de 2-hidroxi-propil. Energiile de activare pentru cele două etape de degradare a glicopolimerilor au fost studiate cu ajutorul metodelor: Kissinger, Ozawa și Kas; având valori apropiate pentru ambele etape de degradare pentru toate metodele utilizate.

Energiile de activare ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAM cu HPMa, au valori mai scăzute decât cele ale glicopolimerilor obținuți prin copolimerizarea esterului ADAG cu HPMa, drept urmare, glicopolimerii G_HPMa_y au o stabilitate termică mai bună decât glicopolimerii M_HPMa_y.

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

Densitatea glicomonomerilor copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil este mai mare decât cea a esterilor corespunzători, dar și decât cea a homopolimerului PHPMA.

Dintre glicopolimerii obținuți, rezistența la rupere cea mai bună o prezintă glicopolimerul obținut prin copolimerizarea glicomonomerului ADAG cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, iar rezistența la tracțiune a homopolimerului (PHPMA) este cu mult mai mică decât cea a glicopolimerilor. Alungirea la o forță de încărcare constantă are valoarea cea mai ridicată pentru glicopolimerul M_HPMa. Cea mai mare alungire, o prezintă însă homopolimerul (PHPMA), care posedă în moleculă catene flexibile care pot să-și modifice ușor conformația.

Duritatea glicopolimerilor M_HPMa este mai mare decât duritatea glicopolimerilor G_HPMa, pe când homopolimerul (PHPMA) are duritatea mai mică decât esterii copolimerizați; acest fapt fiind explicat prin prezența lanțurilor cetalice în structura glicomonomerilor, determinând o valoare mai ridicată a durității glicopolimerilor.

Studiile de stabilitate în mediu acid și bazic au demonstrat că glicopolimerii își modifică stabilitatea termică direct proporțional cu timpul de acțiune a mediului. Stabilitatea chimică cea mai bună atât în mediu acid cât și în mediu bazic o prezintă copolimerul G_HPMa_L, deoarece acesta are pierderile de masă cele mai mici pe toate intervalele de temperatură studiate.

Deoarece variația stabilității chimice în funcție de timpul de păstrare este liniară, s-a evaluat, prin extrapolare, durata de viață a materialului în mediul respectiv.

CAPITOLUL VI

CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

În prima parte a tezei este prezentat un studiu de literatură, cu privire la structura și proprietățile polimerilor biodegradabili, definirea și clasificarea polimerilor pe bază de hidrați de carbon, precum și metode de obținere a acestora. Acest studiu, adus la zi în toată perioada realizării tezei, a reprezentat fundamentul științific pentru obiectivele care au fost urmărite în partea de cercetare experimentală.

Studiile realizate în cadrul contribuțiilor originale au avut următoarele obiective:

- *Sinteza și caracterizarea unor glicopolimeri;*
- *Studii de polimerizabilitate;*
- *Obținerea de glicopolimeri, precum și caracterizarea acestora.*

Scopul acestei teze de doctorat a fost promovarea unei noi metode de valorificare a hidraților de carbon ca polimeri cu proprietăți specifice. În urma studiului efectuat se pot prezenta următoarele concluzii:

1. Dintre monozaharidele cunoscute, în acest studiu, s-a utilizat glucoza și manoza datorită abundenței lor în natură.
2. Monomerii, având ca substituent unități de zahar (glicomonomerii), au fost aleși pentru acest scop, datorită biocompatibilității lor ridicate și activității biologice importante.
3. S-au sintetizat monomeri cu duble legături în moleculă, esteri ai monozaharidelor prin reacția diaceton derivaților glucozei și manozei cu clorură de acriloi. Ideea de bază a fost obținerea unor produse susceptibile în continuare la polimerizarea radicalică. De asemenea, s-a urmărit ca esterii sintetizați să fie solubili în monomerii adecvați, în vederea obținerii de copolimeri cu proprietăți convenabile.
4. Masele molare ale glicomonomerilor astfel obținuți au fost determinate prin spectrometrie de masă, identificându-se picurile molare ionizate caracteristice glicomonomerilor, confirmând astfel masele molare calculate ale acestora.
5. Structura esterilor a fost confirmată prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară și spectroscopie în infraroșu. Din spectrele RMN s-a observat că reacția de acilare a avut loc cu obținerea a doi glicomonomeri, a căror structură a fost confirmată de prezența legăturii duble în glicomonomeri; mai mult, structurile esterilor acrilici sunt indicate prin semnalele ^{13}C caracteristice grupei esterice. Prin spectroscopia în infraroșu, finalizarea reacției de acilare a fost marcată prin dispariția benzii specifice grupării OH și apariția benzilor specifice grupării esterice C=O și a benzilor specifice grupării duble C=C.

6. Glicomonomerii au fost caracterizați din punct de vedere fizico-chimic; determinându-se densitatea, parametrul de solubilitate și cifra de viscozitate limită, comparativ cu co-monomerii utilizați. Studiile de solubilitate ale glicomonomerilor s-au realizat pentru a determina compatibilitatea teoretică dintre glicomonomeri și monomerii acrilici, respectiv metacrilici utilizați. Compatibilitatea structurală a esterilor cu cea a acrilatului de *n*-butil, acrilatului de 2-etil hexil și metacrilatului de 2-hidroxi-propil este destul de bună datorită valorilor apropiate ale parametrilor de solubilitate. Calculul cifrei de viscozitate limită, demonstrează că esterul ADAM are o viscozitate mai ridicată decât esterul ADAG, indiferent de solvenții utilizați.
7. Stabilitatea termică a glicomonomerilor a fost determinată prin analize termogravimetrice în atmosferă de azot, în condiții dinamice. Aceasta a fost studiată deoarece procesele de polimerizare sunt procese puternic exoterme, ceea ce impune o anumită stabilitate termică. Datele experimentale au arătat că practic, prin esterificare, stabilitatea termică a glicomonomerilor devine sensibil superioară materiei prime.
8. Glicomonomerii sintetizați au fost apoi copolimerizați radicalic cu diverși alți monomeri acrilici și metacrilici (acrilat de *n*-butil, acrilat de 2-etil hexil și metacrilat de 2-hidroxi propil), utilizând două tipuri de inițiatori - peroxidul de benzoil (POB), respectiv peroxidul de lauroil (POL) - obținându-se copolimeri, nementionați în literatura de specialitate.
9. Structura glicopolimerilor a fost confirmată prin spectroscopie în infraroșu. Spectrele înregistrate atât pentru copolimerii cu acrilat de *n*-butil, copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil cât și pentru cei cu metacrilat de 2-hidroxi propil au evidențiat dispariția din spectru a benzii specifice legăturii duble, ceea ce denotă faptul că procesul de copolimerizare a avut loc.
10. Copolimerii obținuți au fost caracterizați prin metode termice (DSC, TG și DMA) și determinări de proprietăți fizico - mecanice.
11. Cinetica procesului de copolimerizare s-a urmărit prin DSC, utilizând metodele: Kissinger, Ozawa și KAS. Valorile energiilor de activare determinate experimental sunt cuprinse între 70 și 115 kJ/mol, ceea ce denotă faptul că procesele au loc cu ușurință. Curbele cinetice corelate și cu valoarea energiei de activare, conduc la concluzia unei reactivități ușor mai ridicate a monomerului derivat de la glucoză (perioadă de inducție mai redusă, respectiv viteză mai ridicată de reacție). Natura monomerului influențează relativ puțin valorile energiei de activare, însă creșterea raportului molar glicomonomer/monomer determină creșteri moderate ale energiilor de activare. Valorile energiilor de activare evaluate prin cele trei metode utilizate sunt în concordanță pentru toate sistemele de polimerizare, însă depind de natura inițiatorului folosit.
12. Analiza dinamică mecanică (DMA) oferă informații legate de modulul de înmagazinare, modulul de pierdere, tan δ și temperatura de vitrifiere. Din datele DMA s-au observat că modulul de înmagazinare, modulul de pierdere și temperatura de vitrifiere (care este maximul tan δ) pentru același copolimer cresc pe măsură ce crește frecvența de solicitare a probei. Pentru copolimerii obținuți cu acrilat de *n*-butil, temperatura de vitrifiere, modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad pe măsură ce crește cantitatea de monomer acrilic în glicopolimeri. Polimerii incluzând glucoză au valori ale modulului de înmagazinare și a celui de pierdere, respectiv temperaturi de vitrifiere mai mari decât cei incluzând manoză. Natura monomerului influențează puternic valorile celor două module, dar și temperatura de

vitrifiere; acestea fiind minime pentru copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil, respectiv maxime pentru cei cu metacrilat de 2-hidroxi-propil. Astfel, s-a observat că pe măsură ce proba este mai elastică, modulul de înmagazinare și cel de pierdere scad.

13. Analiza termogravimetrică (TG) a fost utilizată pentru a determina stabilitatea termică a copolimerilor obținuți cu acrilat de *n*-butil, acrilat de 2-etil hexil, respectiv cu metacrilat de 2-hidroxi-propil. De asemenea, analiza TG a fost utilizată pentru realizarea unui studiu cinetic al proceselor de degradare a copolimerilor. Din datele experimentale, s-a constatat că stabilitatea termică a copolimerilor obținuți cu acrilat de *n*-butil, crește pe măsură ce crește raportul monomer /glicomonomer. Dacă se compară copolimerilor obținuți cu acrilat de *n*-butil, cu cei obținuți cu acrilat de 2-etil hexil și respectiv cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, se observă că stabilitate cea mai bună o manifestă copolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil. Analiza TG a evidențiat faptul că degradarea termică a copolimerilor se produce în două etape, prima între 260 și 390°C și a doua între 360 și 460°C. În prima etapă se degradează ciclurile izopropilidenice, iar în cea de a doua etapă se descompun monomerii acrilici și respectiv monomerul metacrilic. De asemenea, s-a observat că stabilitatea termică a copolimerilor este superioară față de cea a esterilor, însă inferioară față de stabilitatea termică a homopolimerilor corespunzători (PAB, PEHA și PHPMA).
14. Studiul TG a permis, de asemenea, examinarea cineticii proceselor de degradare corespunzătoare celor două etape, prin folosirea metodelor Kissinger, Ozawa și KAS. Energiile de activare determinate au valori, pentru prima etapă de degradare, cuprinse între 100 și 165 kJ/mol, iar pentru a doua etapă de degradare, între 160 și 190 kJ/mol. Metodele izoconversionale utilizate pentru a determina energia de activare a degradării termice a produșilor sintetizați, conducând la concluzii similare: energia de activare crește cu ponderea monomerului (met)acrilic în glicopolimeri, fiind ușor influențată și de natura inițiatorului utilizat.
15. S-a observat că densitățile esterilor copolimerizați sunt ușor mai ridicate comparativ cu densitatea homopolimerului (determinat prin aceeași metodă), și mai mici față de densitățile esterilor (ADAG respectiv ADAM), fiind mai apropiate de primele pentru rapoarte glicomonomer/ monomer de sinteză mari, respectiv de ale glicomonomerilor pentru rapoarte mici. Copolimerii cu acrilat de *n*-butil au densitatea ușor mai ridicată față de copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil, respectiv mai mică decât copolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil.
16. Rezultatele determinărilor mecanice pentru copolimerii sintetizați au evidențiat comportări la tracțiune și durități superioare față de homopolimerii corespunzători, datorită rigidității induse de monozaharidele protejate grefate pe lanțul polimer.
17. Duritatea scade odată cu creșterea raportului monomer de sinteză/glicomonomer și, în valori absolute, sunt mai mari atunci când inițierea copolimerizării s-a făcut cu peroxid de lauroil. Dacă se compară duritatea copolimerilor cu acrilat de *n*-butil cu cea pentru copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil și respectiv cu cea pentru copolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil, datele experimentale indică faptul că esterii copolimerizați cu metacrilat de 2-hidroxi-propil au duritatea cea mai mare, iar copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil au duritatea cea mai mică, deoarece aceștia din urmă au un grad de plastifiere mai mare.

18. Comportarea la tracțiune se modifică de asemenea cu raportul monomerilor: astfel tensiunea de rupere scade cu creșterea raportului monomer de sinteză/glicomonomer în timp ce alungirea la rupere crește odată cu creșterea raportului. Copolimerii pe bază de acrilat de *n*-butil au rezistență la tracțiune mai mare decât copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil și mai mică decât copolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil. Copolimerii cu acrilat de 2-etil hexil prezintă comportarea la tracțiune cea mai slabă, deoarece molecula acrilatului de 2-etil hexil este mai lungă atât față de cea a acrilatului de *n*-butil, cât și față de cea a metacrilatului de 2-hidroxi-propil. Din același motiv, alungirea la o forță de acțiune constantă este mai mare pentru copolimerii cu 2-etil hexil acrilat față de cei cu acrilat de *n*-butil, respectiv cei cu metacrilat de 2-hidroxi-propil.
19. Urmărirea stabilității chimice, în mediu acid și respectiv bazic, a copolimerilor a arătat că stabilitatea chimică în mediul bazic este mai mică față de cea în mediul acid, deoarece legătura esterică este mai susceptibilă degradării în mediul bazic. S-a observat că pentru toți copolimerii obținuți, stabilitatea chimică scade pe măsură ce crește timpul de acționare a mediului. Datele experimentale arată că în mediul acid sau bazic copolimerii cu metacrilat de 2-hidroxi-propil sunt mai stabili față de copolimerii obținuți cu acrilat de *n*-butil, iar aceștia din urmă sunt mai stabili față de copolimerii obținuți cu acrilat de 2-etil hexil.
20. Datele obținute în elaborarea tezei ne sugerează faptul că glicopolimerii pe bază de hidrați de carbon obținuți prin copolimerizarea glicomonomerilor cu diferiți acilați și metacilați, prezintă proprietăți potențial biodegradabile mult îmbunătățite față de homopolimeri (analize termice, analize mecanice dinamice, analize fizico-mecanice), care ne indică bune caracteristici de rezistență, maleabilitate, în vederea procesării la scară industrială.

Rezultatele cercetărilor fac obiectul unui număr de 3 lucrări publicate în reviste de specialitate (dintre care 1 în reviste cu impact) și 2 lucrări comunicate la conferințe internaționale.

BIBLIOGRAFIE

1. Warvel S., Bruse F., Demes Ch., Kunz M., Rush M., *Polymers and surfactants on the basis of renewable resources*, Chemosphere, **2001**, 43, 39-48
2. Stanek L.G., Heilmann S.M., Gleason W.B., *Preparation and copolymerization of a novel carbohydrate containing monomer*, Carbohydrate Polymers, **2006**, 65, 552-556
3. Abeylath S.C., Tuross E., *Glycosylated polyacrylate nanoparticles by emulsion polymerization*, Carbohydrate Polymers, **2007**, 70, 32-37
4. Eggersdorfer M., *Spektrum der Wissenschaft*, **1994**, 6, 96-102
5. 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) by pre-emulsion addition technique*, European Polymer Journal, **2004**, 40, 2617-2627
6. Sinha Ray S., Bousmina M., *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*, Progress in Materials Science, **2005**, 50, 962-1079
7. Schlemmer D., Sales M.J.A., Resck I.S., *Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil*, Carbohydrate polymers, **2009**, 75, 58-62
8. Ganjyal G.M., Weber R., Hanna M.A., *Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams*, Bioresource Technology, **2007**, 98, 3176-3179
9. Narayan R., *Report paper - drivers for biodegradable/compostable plastics and role of composting in waste management and sustainable agriculture*, Proceedings of an "ORBIT Special Event" on Biodegradable Polymers
10. Lindblad M.S., Liu Y., Albertsson A.C., Ranucci E., Karlsson S., *Polymer from renewable resource*, Degradable aliphatic polyesters, **2002**, 157, 139-61
11. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S., *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*, Biotechnology Advances, **2008**, 26, 246-265
12. Cortesi V., Nastruzzi C., Davis S.S., *Sugar cross-linked gelatin for controlled release: microspheres and disks*, Biomaterials, **1998**, 19, 1641-1649
13. Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Solaro R., *Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials*, Prog. Polym. Sci., **2003**, 28, 963-1014
14. Nair L.S., Laurencin C.T., *Biodegradable polymers as biomaterials*, Prog. Polym. Sci., **2007**, 32, 762-798
15. Bastioli C., *Handbook of biodegradable polymers*, Rapra technology Limited, **2005**, 186
16. Talja R.A., Helén H., Roos Y.H., Jouppila K., *Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films*, Carbohydrate Polymers, **2007**, 67, 288-295

17. McCormick C.L., Blackmon K.P., *Water-soluble copolymers: 21.Copolymers of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanedimethylammonium chloride: Synthesis and characterization*, *Polymer*, **1986**, 27, 1971-1975
18. Hamilton J.G., Law E.E., Rooney J.J., *Metathesis polymerization as a route to water soluble polymers and hydrogels*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**, 115, 1-9
19. Viksø-Nielsen A., Chen P.H.-J., Larsson H., Blennow A., Lindberg-Møllera B., *Production of highly phosphorylated glycopolymers by expression of R1 in Escherichia coli*, *Carbohydrate Research*, **2002**, 337, 327-333
20. Pieters R., Graaf R.A., Janssen L.P.B.M., *The kinetics of the homogeneous of potato starch in aqueous solutions*, *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 51, 375-381
21. Fang J.M., Fowler P.A., Tomkinson J., Hill C.A.S., *An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics*, *Carbohydrate Polymers*, **2002**, 50, 429-434
22. C. Bastioli, *Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials*, *Polymer Degradation and Stability*, **1998**, 59, 263-272
23. Slater S., Mitsky T.A., Houmiel K.L., Hao M., Reiser S.E., Taylor N.B., Tran M., Valentin H.E., Rodriguez D.J., Stone D.A., Padgett S.R., Kishore G., Gruys K.J., *Metabolic engineering of Arabidopsis and Brassica for poly(-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer production*, *Nature Biotechnology*, **1999**, 17, 1011-1016
24. Andrews R., Weisenberger M.C., *Carbon nanotube polymer composites*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2004**, 8, 31-37
25. Poirier Y., Dennis D.E., Klomparens K., Somerville Ch., *Polyhydroxybutyrate, a Biodegradable Thermoplastic, Produced in Transgenic Plants*, *Science*, **1992**, 256, 520 - 523
26. Nugroho P. and Mitomo H., *Study of Biodegradation and Improvement of Heat Stability of Poly(lactic acid) by Irradiation at High Temperature*, *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*, **2008**, 3, 27-37
27. Pierre T, Chiellini E., *Biodegradability of Synthetic Polymers Used for Medical and Pharmaceutical Applications:Part - 1-Principles of Hydrolysis Mechanisms*, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **1986**, 1, 467-497
28. Zhang X., Wyss U.P., Pichora D., Goosen M.F.A., *An Investigation of Poly(lactic acid) Degradation*, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **1994**, 9, 80-100
29. Andrey Kovalchuk,¹ Wilfried Fischer,² Matthias Epple, *Controlled Release of Goserelin from Microporous Polyglycolide and Polylactide*, *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5, 289-298
30. Ouhib R., Renault B., Mouaziz H., Nouvel C., Dellacherie E, Six J-L., *Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable resources*, *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 77, 32-40
31. Grizzi I., Garreau H., Li S., Vert M., *Hydrolytic degradation of devices based on poly(-lactic acid) size-dependence*, *Biomaterials*, **1995**, 16, 305-311
32. Chiellini E., Solaro R., *Biodegradable Polymers and Plastics*, Hardcover **2003**, 392

33. Lunt J., *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*, Polymer Degradation and Stability, **1998**, 59, 145-152
34. Bondeson D., Oksman K., *Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol*, Composites: Part A, **2007**, 38, 2486–2492
35. Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E., *Polylactic Acid Technology*, Adv. Mater., **2000**, 23, 1841-1846
36. Yang X-G., Liu L-J., *Improved preparation of D, L-lactide from D, L-lactic acid using microwave irradiation*, Polymer Bulletin, **2008**, 61, 177–188
37. Enomoto K., Ajioka M., Yamaguchi A., Suzuki K., inventors; *Mitsui Toatsu Chemicals*, assignee, **1996**, US 5,556,711
38. Carole T.M., Pellegrino J., Paster M.D., *Opportunities in the Industrial Biobased Products Industry*, Applied Biochemistry and Biotechnology, **2004**, 113–116, 871-885
39. Vinka E.T.H., Rábagob K.R., Glassnerb D.A., Gruberb P.R., *Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*, Polymer Degradation and Stability, **2003**, 80, 403–419
40. Gupta A.P., Kumar V., *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique*, European Polymer Journal, **2007**, 43, 4053–4074
41. Kim H.-S., Yang H.-S., Kim H.-J., Lee B.-J., Hwang T.-S., *Thermal properties of agro-flour-filled biodegradable polymer bio-composites*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2005**, 81, 299–306
42. Tezuka Y, Ishii N., Kasuya K., Mitomo H., *Degradation of poly(ethylene succinate) by mesophilic bacteria*, Polymer Degradation and Stability, **2004**, 84, 115–121
43. Kondratowicz F.L., Ukielski R., *Synthesis and hydrolytic degradation of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene terephthalate) copolymers*, Polymer Degradation and Stability, **2009**, 94, 375–382
44. Han Y-K., Kim S-R., Kim J., *Preparation and Characterization of High Molecular Weight Poly(butylene succinate)*, Macromolecular Research, **2002**, 10, 108-114
45. Edlund U., Albertsson A.-C., *Polyesters based on diacid monomers*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2003**, 55, 585-609
46. Han S-I., Yoo Y., Kim D.K., Im S.S., *Biodegradable Aliphatic Polyester Ionomers*, Macromol. Biosci., **2004**, 4, 199–207
47. Lichtenthaler F.W., Peters S., *Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry*, C. R. Chimie, **2004**, 7, 65–90
48. Tserki V, Matzinos P., Pavlidou E., Vachliotis D., Panayiotou C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91, 367- 376
49. Kleeberg I., Hetz C., Kroppenstedt R.M., Müller R.J., Deckwer W-D., *Biodegradation of Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Thermomonospora fusca and Other Thermophilic Compost Isolates*, Applied and Environmental Microbiology, **1998**, 1731–1735
50. Tserki V, Matzinos P., Pavlidou E., Panayiotou C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain*

- extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91, 377-384
51. Eubeler J.P., Bernhard M., Zok S., Knepper T.P., *Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures*, Trends in Analytical Chemistry, **2009**, 28, 1057-1072
52. Chen Y., Tan L., Chen L., Yang Y., Wang X., *Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyesters*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, **2008**, 25, 321 - 335
53. Diéguez M., Pàmies O., Ruiz A., Díaz Y., Castillón S., Claver C., *Carbohydrate derivative ligands in asymmetric catalysis*, Coordination Chemistry Reviews, **2004**, 248, 2165-2192
54. Crini G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, Prog. Polym. Sci., **2005**, 30, 38-70
55. Swanson C. L., Shogren R. L., Fanta G. F., Imam S. H., *Recent, Starch-Plastic Materials--Preparation, Physical Properties, and Biodegradability (A Review of Recent USDA Research)*, Journal of Environmental Polymer Degradation, **1993**, 1, 155
56. Galgalia P., Puntambekar U.S., Gokhale D.V., Varma A.J., *Fungal degradation of carbohydrate-linked polystyrenes*, Carbohydrate Polymers, **2004**, 55, 393-399
57. Griffin G.J.L., *Syntjietec Polymej and 'The Living Evis1ment*, Pure & Appl. Chem., **1980**, 52, 399-407
58. Simmons S., *Influence of Processing On The Structure And Properties of Sei-Cristallyne Polymer Systems: 1) Biodegradable Strach/Poly(ethylene-vinyl alcohol) Blends And 2) Polyolefinic Thermoplastics*, **1995**
59. Narayan R., Stagner J., Dias Alves V., inventors, *Biodegradable thermoplasticized starch-polyester reactive blends for thermoforming applications*, Assignees: Board of Trustees of Michigan State University, USPC Class: 26433121
60. Bianchi E., Marsano E., Ricco L., Russo S., *Free radical grafting onto cellulose in homogeneous conditions 1. Modified cellulose-acrylonitrile system*, Carbohydrate Polymers, **1998**, 36, 313-318
61. Ikada Y., Tsuji H., *Biodegradable polyesters for medical and ecological Applications*, Macromol. Rapid Commun., **2000**, 117-132
62. Petnamsin C., Termvejsayanon N., Sriroth K., *Effect of Particle Size on Physical Properties and Biodegradability of Cassava Starch / Polymer Blend*, Nat. Sci., 2000, 34, 254 - 261
63. Borges M.R., Santos J.A., Vieira M., Balaban R., *Polymerization of a water soluble glucose vinyl ester monomer with tensoactive properties synthesized by enzymatic catalyst*, Materials Science and Engineering: C, **2009**, 29, 519-523
64. Sinha Ray S., Okamoto M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Prog Polym Sci, **2003**, 28, 1539-641
65. Kim I-S., Kim S-H., *Developement of polymeric nanoparticulate drug delivery systems: evaluation of nanopartes based on biotinylated poly(ethylene glycol) with sugar moiety*, International Journal of Pharmaceutics, **2003**, 257, 195-203

66. Yamazaki N., Kojima S., Yokoyama H., *Biomedical nanotechnology for active drug delivery systems by applying sugar-chain molecular functions*, *Current Applied Physics*, **2005**, *5*, 112-117
67. Uzawa H., Ito H., Izumi M., Tokuhisa H., Taguchib K, Minouraa K., *Synthesis of polyanionic glycopolymers for the facile assembly of glycosyl arrays*, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 5895-5905
68. Abeylath S.C., Turos E., Dickeyb S., Lim D.V., *Glyconanobiotics: Novel carbohydrate nanoparticle antibiotics for MRSA and Bacillus anthracis*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2008**, *16*, 2412-2418
69. Lichtenthaler F.W., Peters S., *Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry*, *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, 65-90
70. Varma A.J., Kennedy J.F., Galgali P., *Synthetic polymers functionalized by carbohydrates*, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, *56*, 429-445
71. Ambrosi M., Batsanov A.S., Cameron N.R., Davis B.G., Howard J.A.K., Hunter, *Influence of preparation procedure on polymer composition: synthesis and characterisation of polymethacrylates bearing β -D-glucopyranoside and β -D-galactopyranoside residues*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 45-52
72. Hu Z., Fan X., Zhang G., *Synthesis and characterization of glucose-grafted biodegradable amphiphilic glycopolymers P(AGE-glucose)-b-PLA*, *Carbohydrate Polymers*, **2010**, *79*, 119-124
73. Schuster M.C., Mortell K.H., Hegeman A.D., Kiessling L.L., *J. Mol. Catal. Part A-Chem.* **1997**, *116*, 209-16
74. Narayan R., Biermann J.C., Hunt O.M., Horn P.D., *ACS Symposium*, **1989**, *385*, 337-54
75. Wu Y.X., Lee I.P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *77*, 833-840
76. Cortesi R., Nastruzzi C., Davis S.S., *Biomaterials*, **1998**, *19*, 1641-1649
77. Srinivasa P.C., Ramesh M.N., Kumar K.R., Tharanathan R.N., *J. Food Engineering*, **2004**, *63*, 79-85
78. Roy R., Baek M, *G Molec. Biotechnol.*, **2002**, *90*, 291-309
79. Aoi K., Tsutsumiuchi K., Yamamoto A., Okada M., *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15415-27
80. Maris B., Verheyden L., Van Reeth K., Samyn C., Augustijns P., Kinget R., Van den Mooter G., *Int. J. of Phamaceutics*, **2001**, *213*, 143-52
81. Bahulekara R., Tokiwaa T., Kanoa J., Matsumurab T., Kojimac .I, Kodamaa M, *Polyacrylamide containing sugar residues: synthesis, characterization and cell compatibility studies*, *Carbohydrate Polymers*, **1998**, *37*, 71-78
82. Wataoka I., Kobayashib K., Kajiwara K., *Effect of the carbohydrate side-chain on the conformation of a glycoconjugate polystyrene in aqueous solution*, *Carbohydrate Research*, **2005**, *340*, 989-995
83. Abeylath S.C., Turos E., *Glycosylated polyacrylate nanoparticles by emulsion polymerization*, *Carbohydrate Polymers*, **2007**, *70*, 32-37
84. Balakrishnan B., Jayakrishnan A., *Self-cross-linking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds*, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 3941-3951
85. Sánchez-Chaves M., Ruiz C., Cerrada M.L., Fernández-García M., *Novel glycopolymers containing aminosaccharide pendant groups by chemical modification of ethylene-vinyl alcohol copolymers*, *Polymer*, **2008**, *49*, 2801-2807

86. Tamai I., Tsuji A., *Carrier-mediated approaches for oral drug delivery*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **1996**, *20*, 5-32
87. Sakiyama-Elbert S.E., Hubbell J.A., *FUNCTIONAL BIOMATERIALS: Design of Novel Biomaterials*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2001**, *31*, 183-201
88. Hoffman A.S., *Bioconjugates of Intelligent Polymers and Recognition Proteins for Use in Diagnostics and Affinity Separations*, *Clinical Chemistry*, **2000**, *46*, 1478-1486
89. Hubbell J.A., *Biomaterials in Tissue Engineering*, *Nature Biotechnology*, **1995**, *13*, 565-576
90. Shin H., Jo S., Mikos A.G., *Biomimetic materials for tissue engineering*, *Biomaterials*, **2003**, *24*, 4353-4364
91. Ladmiral V., Melia E., Haddleton D.M., *Synthetic glycopolymers: an overview*, *European Polymer Journal*, **2004**, *40*, 431-449
92. Sashiwa H., Aiba S., *Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials*, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 887-908
93. Satoha T., Kakuchi T., *Cyclopolymerization of dianhydro sugar leading to novel carbohydrate polymers as macromolecular ionophores*, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 13-43
94. Besenius P., Slavin S., Vilela F., Sherrington D.C., *Synthesis and characterization of water-soluble densely branched glycopolymers*, *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, *68*, 1524-1533
95. Wang X-P., Chen T-N., Yang Z-X., *Modeling and simulation of drug delivery from a new type of biodegradable polymer micro-device*, *Sensors and Actuators A*, **2007**, *133*, 363-367
96. Chen Q., Xu Y., Du Y., Han B-H., *Triphenylamine-based fluorescent conjugated glycopolymers: Synthesis, characterization and interactions with lectins*, *Polymer*, **2009**, *50*, 2830-2835
97. Bezouška K., *Design, functional evaluation and biomedical applications of carbohydrate dendrimers (glycodendrimers)*, *Reviews in Molecular Biotechnology*, **2002**, *90*, 269-290
98. Petronio M.G., Mansi A., Gallinelli C., Pisani S., Seganti L., Chiarini F., *In vitro effect of natural and semi-synthetic carbohydrate polymers on Chlamydia trachomatis infection*, *Chemotherapy.*, **1997**, *43*, 211-217
99. Faivre V., Rosilio V., Boullanger P., Martins Almeida L., Baszkin A., *Fucosylated neoglycolipids: synthesis and interaction with a phospholipid*, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2001**, *109*, 91-101
100. 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
101. Aoi K., Tsutsumiuchi K., Yamamoto A., Okada M., *Globular Carbohydrate Macromolecule "Sugar Balls" 3. "Radial-Growth Polymerization" of Sugar-Substituted α -Amino Acid N-Carboxyanhydrides (GlycoNCAs) with a Dendritic Initiator*, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15425-15427
102. JianYu W., YanLing Q., Fan Z., BaoKu Z., YouYi X., *Synthesis and self-assembly of amphiphilic ABA type triblock copolymer with well-defined glycopolymer segments*, *Chinese Science Bulletin*, **2008**, *53*, 1343-1351
103. Kiessling L.L., Gestwicki J.E., Strong L.E., *Synthetic multivalent ligands in the exploration of cell-surface interactions*, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2000**, *4*, 696-703

104. Disney M.D., Seeberger P.H., *The Use of Carbohydrate Microarrays to Study Carbohydrate-Cell Interactions and to Detect Pathogens*, Chemistry & Biology, **11**, 1701–1707
105. Syková E., Vargova L., *Extrasynaptic transmission and the diffusion parameters of the extracellular space*, Neurochemistry International, **2008**, *52*, 5–13
106. Hakomori S., Handaa K., *Glycosphingolipid-dependent cross-talk between glycosynapses interfacing tumor cells with their host cells : essential basis to define tumor malignancy*, FEBS Letters, **2002**, *531*, 88-92
107. Smith A.E., Helenius A., Smith A.E., Helenius A., *How Viruses Enter Animal Cells*, Science, **2004**, *304*, 237 – 242
108. Cuervo-Rodríguez R., Bordegé V., Fernández-García M., *Synthesis and characterization of novel glycopolymers based on ethylhydroxymethylacrylate*, Carbohydrate Polymers, **2007**, *68*, 89–94
109. Samuel J., Tanner M.E., *Mechanistic aspects of enzymatic carbohydrate epimerization*, Nat. Prod. Rep., **2002**, *19*, 261–277
110. 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
111. Yamazaki N., Kojima S., Bovin N.V., André S., Gabius S., Gabius H.-J., *Endogenous lectins as targets for drug delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2000**, *43*, 225-244
112. 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*, Carbohydrate Research, **2006**, *341*, 1253–1265
113. Chen X., Andreana P.R., Wang P.G., *Carbohydrates in transplantation*, Current Opinion in Chemical Biology, **1999**, *3*, 650–658
114. Lia Y., Liua L., Shenb X., Fang Y., *Preparation of chitosan/poly(butyl acrylate) hybrid materials by radiation-induced graft copolymerization based on phthaloylchitosan* Preparation of chitosan/poly(butyl acrylate) hybrid materials by radiation-induced graft copolymerization based on phthaloylchitosan, Radiation Physics and Chemistry, **2005**, *74*, 297–301
115. Fernández Cervera I., Karjalainen M., Airaksinen S., Rantanen J., Krogars K., Heinämäki J., Iraizoz Colarte A., Yliruusi J., *Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan-aylose starch films, plasticized with polyols*, European Journal of Pharmaceutics and biopharmaceutics, **2004**, *58*, 69-76
116. Shchipunov Y.A., Ivanova N.A., Sarin S.A., *In situ formation of chitosan hydrogels with anionic polysaccharides*, Mendeleev Commun., **2009**, *19*, 149–151
117. Taglienti A., Cellesi F., Crescenzi V., Sequi P., Valentini M., Tirelli N., *Investigating the Interactions of Hyaluronan Derivatives with Biomolecules. The Use of Diffusional NMR Techniques*, Macromol. Biosci., **2006**, *6*, 611–622
118. Cerrada M.L., Ruiz C., Sánchez-Chaves M., Fernández-García M., *Molecular recognition capability and rheological behavior in solution of novel lactone-based glycopolymers*, European Polymer Journal, **2009**, *45*, 3176–3186

119. Bezouška K., *Design, functional evaluation and biomedical applications of carbohydrate dendrimers glycodendrimers*, Reviews in Molecular Biotechnology, **2002**, 90, 269-290
120. Lowe J.B., *Glycosylation, Immunity, and Autoimmunity*, Cell, **2001**, 104, 809-812
121. Coullerez G., Seeberger P.H., Textor M., *Merging Organic and Polymer Chemistries to Create Glycomaterials for Glycomics Applications*, Macromol. Biosci., **2006**, 6, 634-647
122. Bertozzi C.R., Kiessling L.L., *Chemical Glycobiology*, Science, **2001**, 291, 2357 - 2364
123. Kansas G.S., *Selectins and Their Ligands: Current Concepts and Controversies*, Blood, **1996**, 88, 3259-3287
124. Turnbull W.B., Stoddart J.F., *Design and synthesis of glycodendrimers*, Reviews in Molecular Biotechnology, **2002**, 90, 231-255
125. Cortesi R., Esposito E., Osti M., Squarzone G., Menegatti E., Davis S.S., Nastruzzi C., *Dextran cross-linked gelatin microspheres as drug delivery system*, European Journal of Pharmaceutics, **1999**, 47, 153-160
126. 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
127. Nenițescu C.D., *Chimie Organică Vol. II Ediția a VII-a*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 209-276
128. Tharanathan R.N., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future*, Trends in Food Science & Technology, **2003**, 14, 71-78
129. Crittenden R.G., Playne M.J., *Production, properties and applications of food-grade Oligosaccharides*, Trends in Food Science & Technology, **1996**, 71, 353-361
130. 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*, Carbohydrate Research, **2007**, 342, 1101-1104
131. Rajput V.K., Mukhopadhyay B., *Sulfuric acid immobilized on silica: an efficient reusable catalyst for the synthesis of O-isopropylidene sugar derivatives*, Tetrahedron Letters, **2006**, 47, 5939-5941
132. Bardonnat P-L., Faivre V., Pirot F., Boullanger P., Falson F., *Biomedical and Biophysical Research Communications*, **2005**, 329, 1186-1192
133. Du Y., Gu G., Hua Y., Wei G., Ye X., Yu G., *Synthesis and antitumor activities of glucan derivatives*, Tetrahedron, **2004**, 60, 6345-6351
134. Giammona G., Cavallaro G., Pitarresi G., *Studies of macromolecular prodrugs of zidovudine*, Advanced Drug Delivery Reviews, **1999**, 39, 153-164
135. Nelson A. and Stoddart J.F., *Synthesis of lactoside glycodendrons using photoaddition and reductive amination methodologies*, Carbohydrate Research, **2004**, 339, 2069-2075
136. Sinha V.R., Kumria R., *Int. J. of Pharmaceutics*, **2001**, 224, 19-38 a review, Carbohydrate Polymers, **2004**, 56, 429-445
137. Lowe A.B., Sumerlin B.S., McCormick C.L., *The direct polymerization of 2-methacryloxyethyl glucoside via aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, Polymer, **2003**, 44, 6761-6765

138. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559-5562
139. Xua F.J., Neohb K.G., Kangb E.T., *Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical Polymerization*, *Progress in Polymer Science*, **2009**, *34*, 719-761
140. Okada M., *Molecular design and syntheses of glycopolymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 67-104
141. Karakawa M., Nakatsubo F., *An improved method for the preparation of 3-O-benzyl-6-O-pivaloyl- α -D-glucopyranose 1,2,4-orthopivalate*, *Carbohydrate Research*, **2002**, *337*, 951-954
142. Takatani M., Matsuo I., Itoa Y., *Pentafluoropropionyl and trifluoroacetyl groups for temporary hydroxyl group protection in oligomannoside synthesis*, *Carbohydrate Research*, **2003**, *338*, 1073-1081
143. Patkar C.L.N., Lu K-C., Lee A. S-Y., Lin C-C., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 11465-11475
144. Queneau Y., Fitremann J., Trombotto S., *The chemistry of unprotected sucrose: the selectivity issue*, *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, 177-188
145. Galgali P., Agashe M., Varma A.J., *Sugar-linked biodegradable polymers: Regio-specific ester bonds of glucose hydroxyls in their reaction with maleic anhydride functionalized polystyrene and elucidation of the polymer structures formed*, *Carbohydrate Polymers*, **2007**, *67*, 576-585
146. Mori H., Müller A.H.E., *New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments*, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1403-1439
147. Rajput V.K., Mukhopadhyay B., *Tetrahedron Letters*, **2006**, *47*, 5939-5944
148. Rauter A.P., Ramos-Ribeiro F., Fernandes A.C., Figueiredo J.A., *Tetrahedron Letters*, **1995**, *23*, 6529-6535
149. Sălăgean I.R., Geza Bandur, Rusnac L.M., *The thermal properties of copolymers based on sugar*, *Chem. Bull. Politehnica Univ. Timisoara*, **2009**, *54*, 100-103
150. Sălăgean I.R., Bandur G., Martin P., Lequart V., Rusnac, L.M., *Synthesis and characterization of some carbohydrate*, *Rev. Chim.*, **2009**, *60*, 905-908
151. **Sălăgean I.R.**, Bandur G., Rusnac L.M., *Copolymerization of 3-O-acryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucoduranose and butyl acrylate at different molar ratios*, *Chem. Bull. Politehnica Univ. Timișoara*, **2008**, *53*, 69-72
152. **Sălăgean I.R.**, Bandur G., Toth Tașcău M., Rusu L., Grandtner G., Rusnac L.M., *Glycomonomers copolymerization with 2-ethyl-hexyl acrylate and their promotion as biodegradable materials*, *Mat. Plast.*, **2010**, - în curs de editare
153. **Sălăgean I.R.**, Bandur G., Rusnac L.M., *Thermal analysis of the compounds obtained by copolymerization between glycomonomers and 2-hydroxy-propyl methacrylate*, *Mat. Plast.*, **2010**, - în curs de editare
154. Tager A., *Physical Chemistry of Polymers*, Mir. Publ. Moscow, **1972**, 13
155. Mîndru I., Leca M., *Chimia Macromoleculilor și a Coloizilor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, **1977**, 248

156. Small P.A., J. Appl. Chem, **1953**, 3, 71
157. Hoy K.L., J. Paint Technol., **1970**, 42, 76
158. Van Krevelen D.W., *Properties of polymers. Correlation with Chemical Structure*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, **1972**
159. Brandrup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook*, John Wiley&Sons, **1989**, 215,
160. Volintiriu T., Ivan B., *Introducere în fizico – chimia polimerilor*, Editura Tehnică, București, **1980**, 451
161. Toma H., *Polymer solutions*, Butterwoths Scientific Publications, London, **1956**
162. Kissinger H. E., Anal. Chem., **1957**, 29, 1702
163. Ozawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **1965**, 38,1881
164. Akahira T., Sunrose T., *Joint Convention of Four Electrical Institutes*, Paper, **1969**, 246
165. Chang W.L., J. Appl. Polym. Sci., **1993**, 53, 1359

ANEXE

SINTEZA GLICOMONOMERILOR

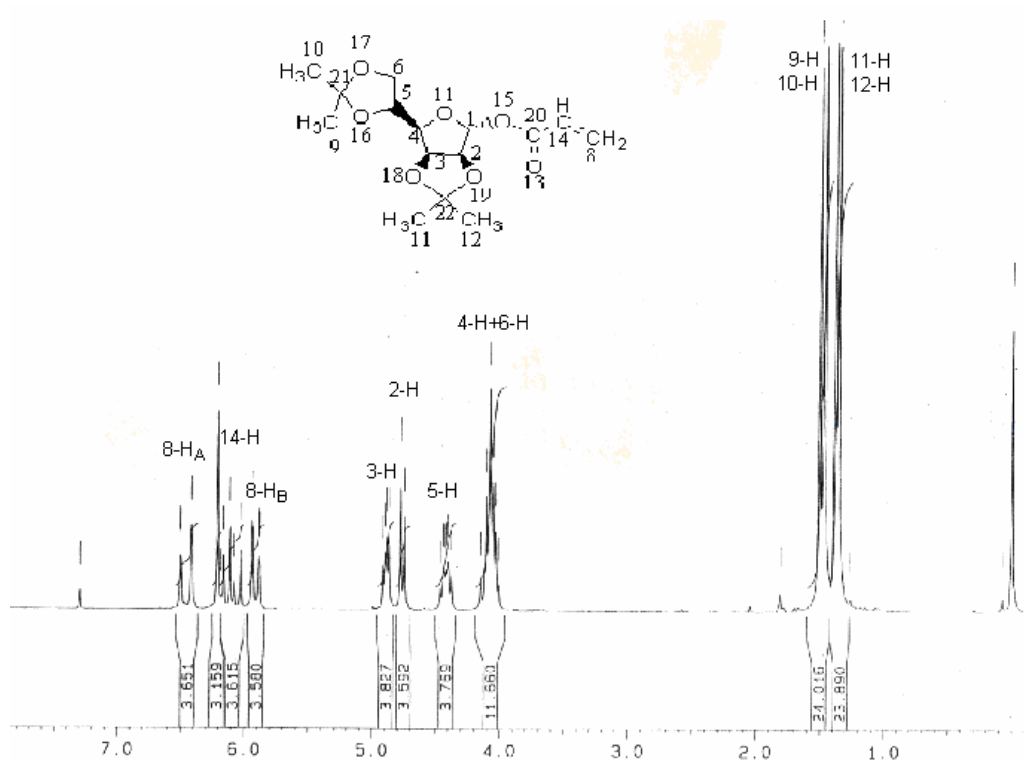


Figura 1. Spectrul ¹H-NMR pentru esterul ADAM

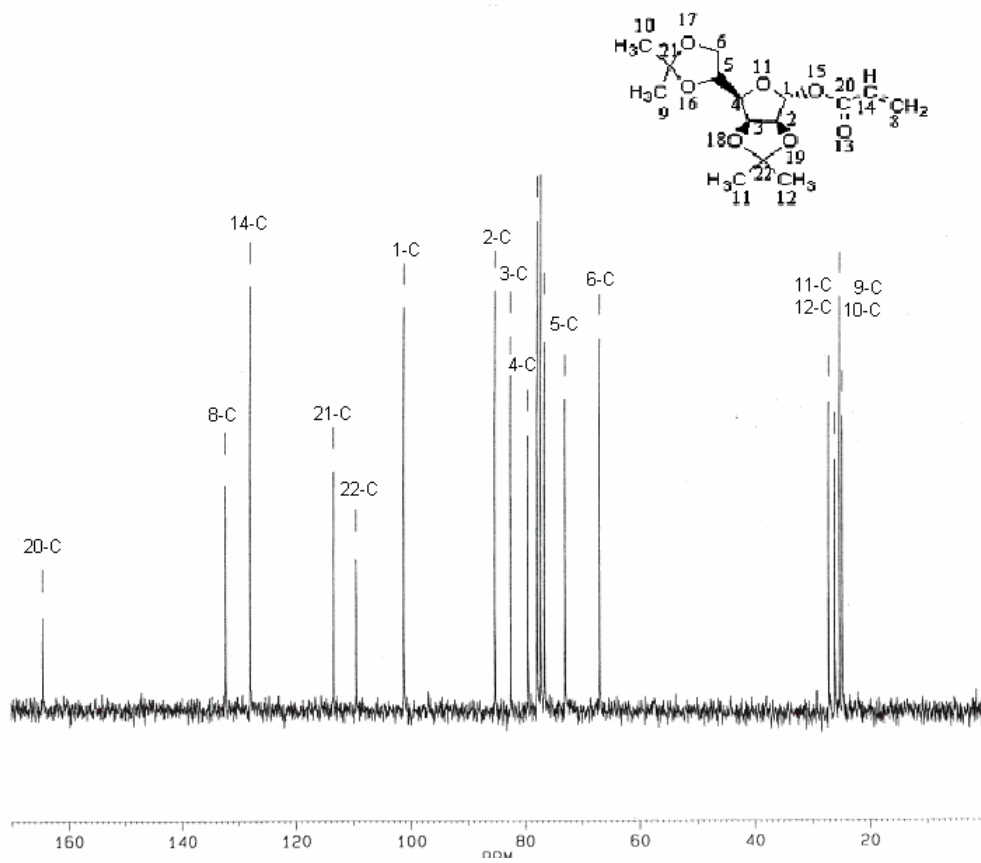


Figura 2. Spectrul ¹³C-NMR pentru esterul ADAM

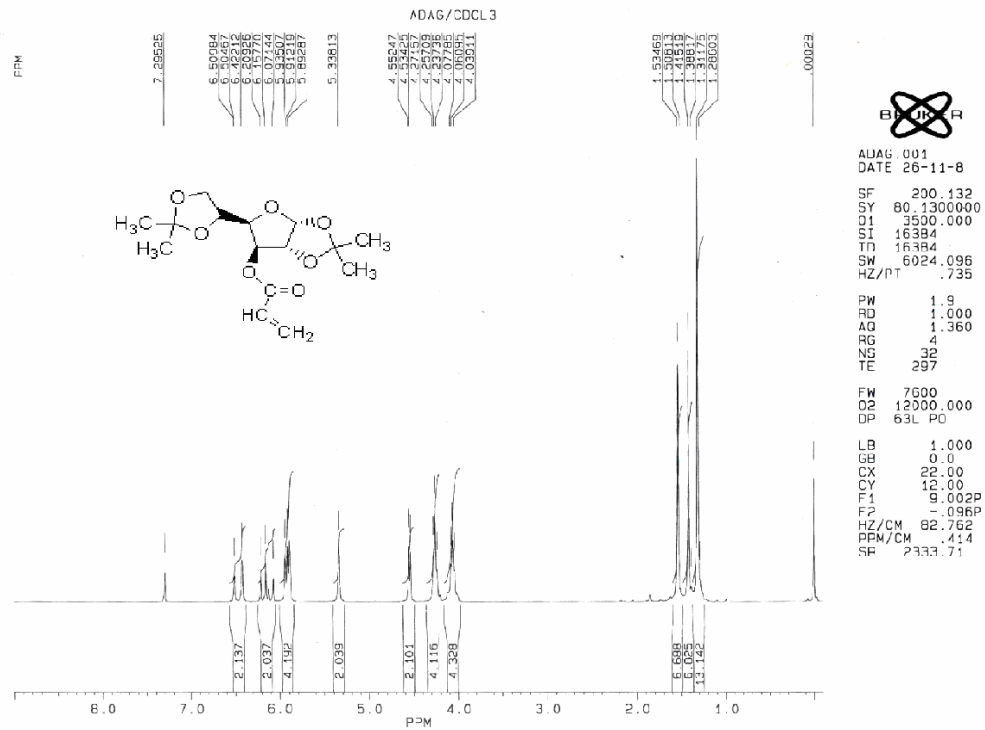


Figura 3. Spectrul ¹H-NMR pentru esterul ADAG

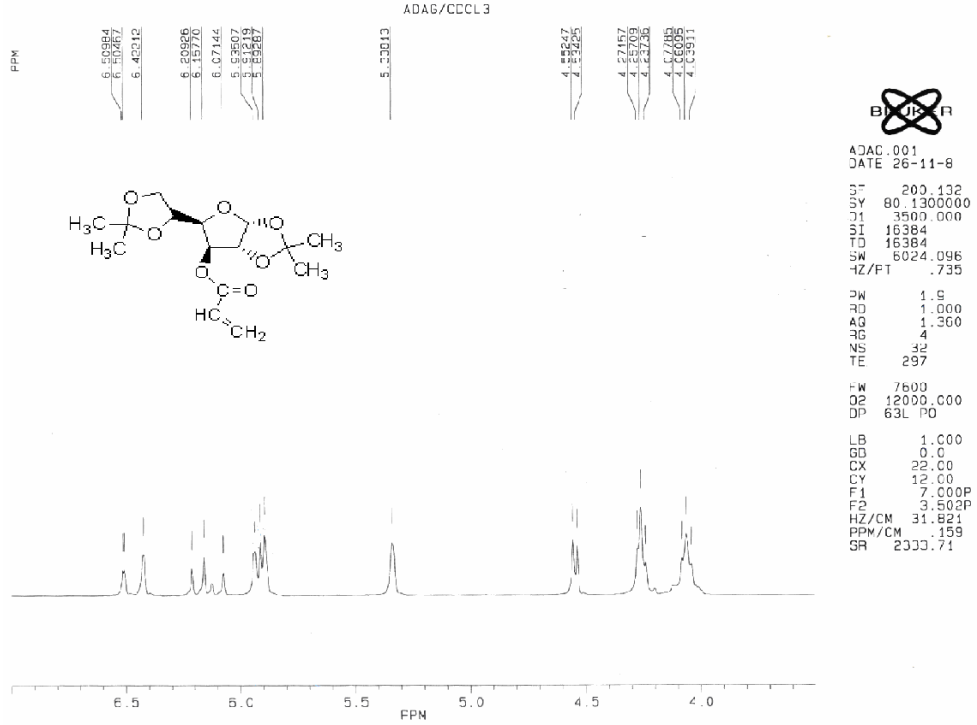


Figura 4. Spectrul ¹³C-NMR pentru esterul ADAG

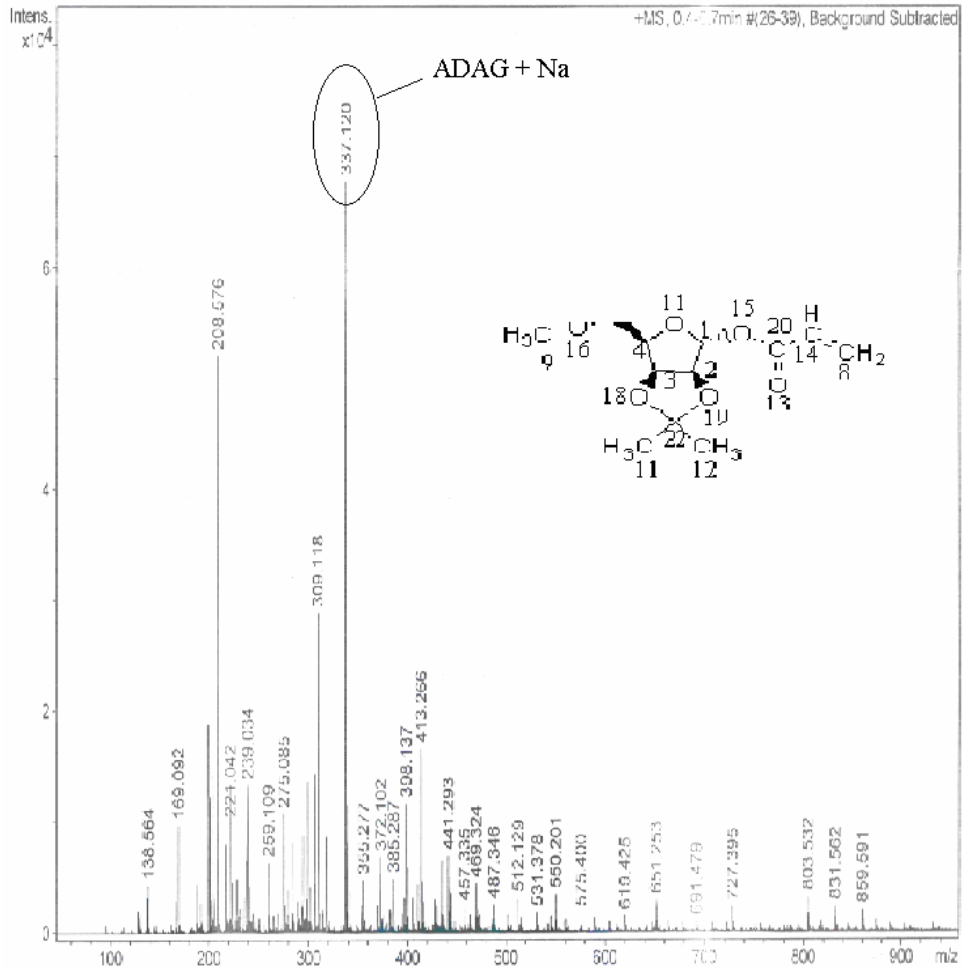


Figura 5. Spectrul de masă pentru ADAG

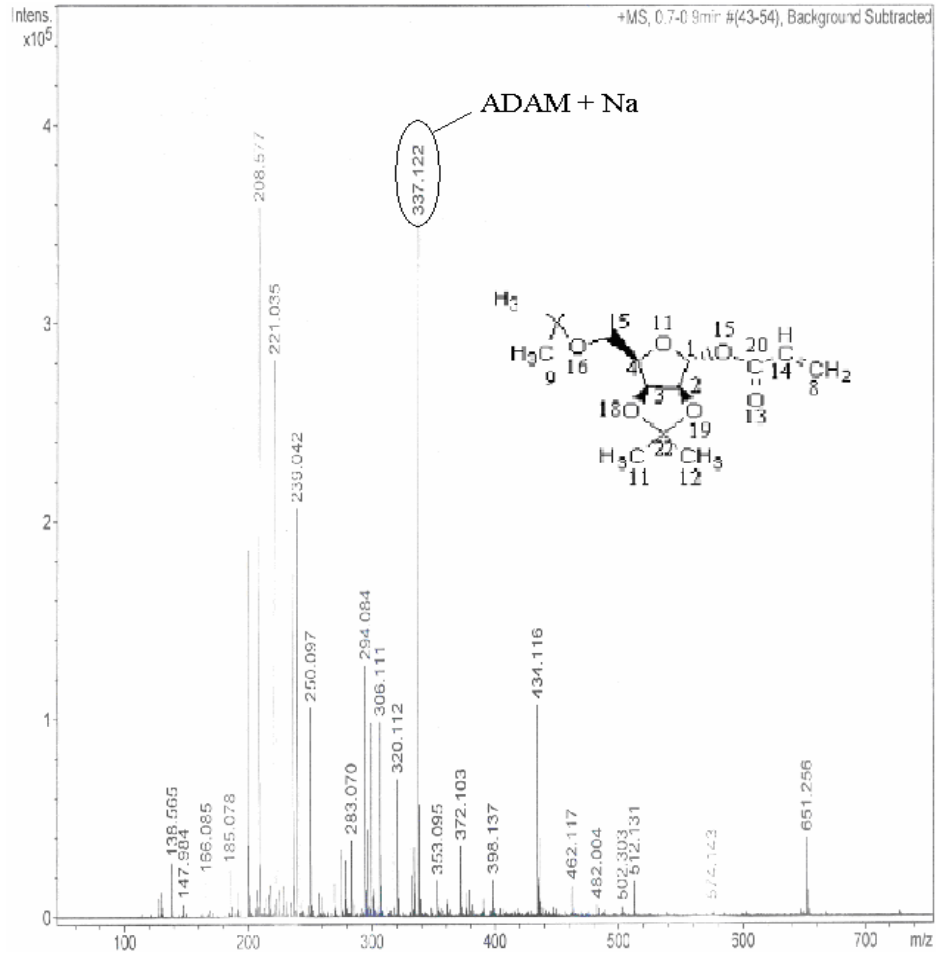


Figura 6. Spectrul de masă pentru ADAM

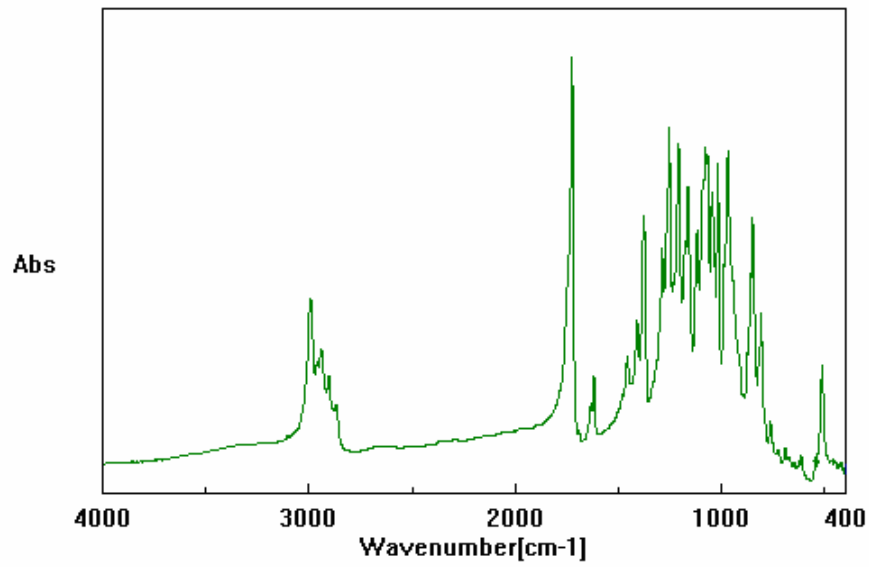


Figura 7. Spectrul IR pentru ADAM

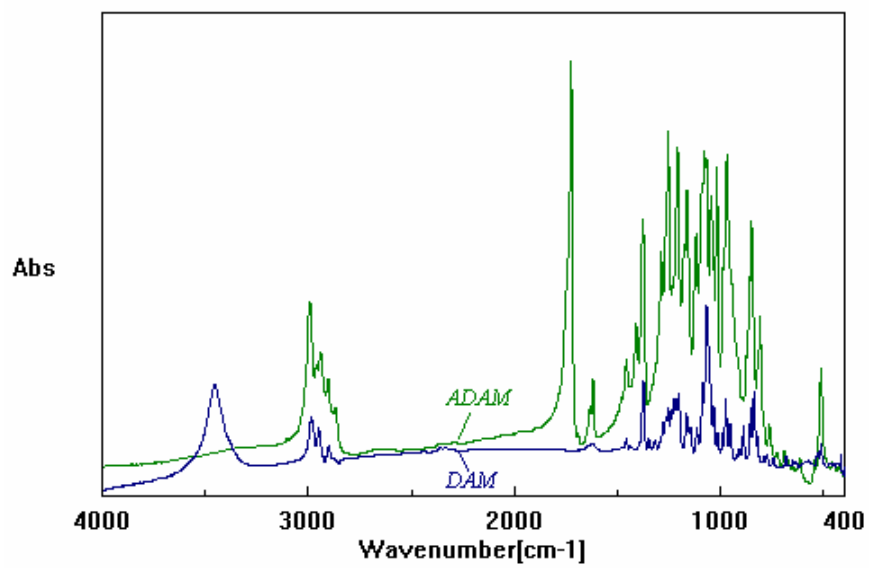


Figura 8. Spectrele IR pentru ADAM și DAM

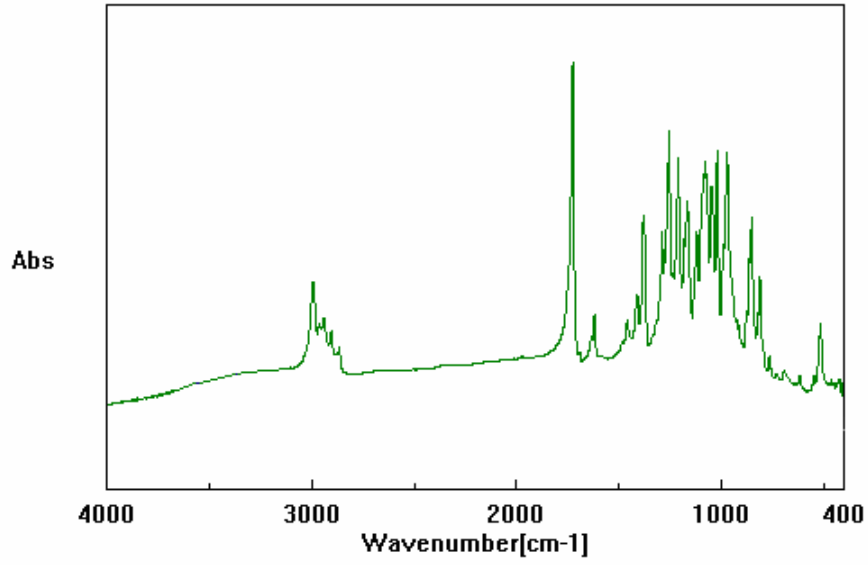


Figura 9. Spectrul IR pentru ADAG

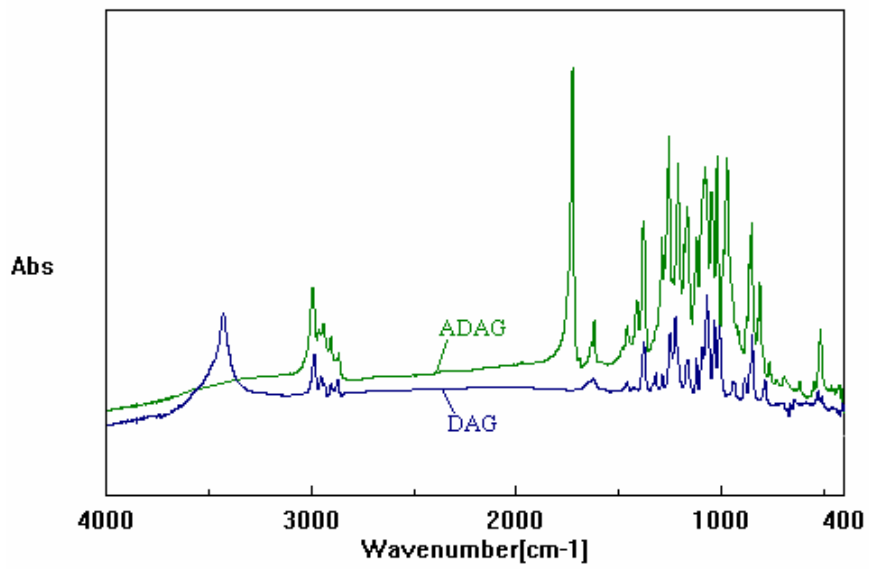


Figura 10. Spectrele IR pentru ADAG și DAG

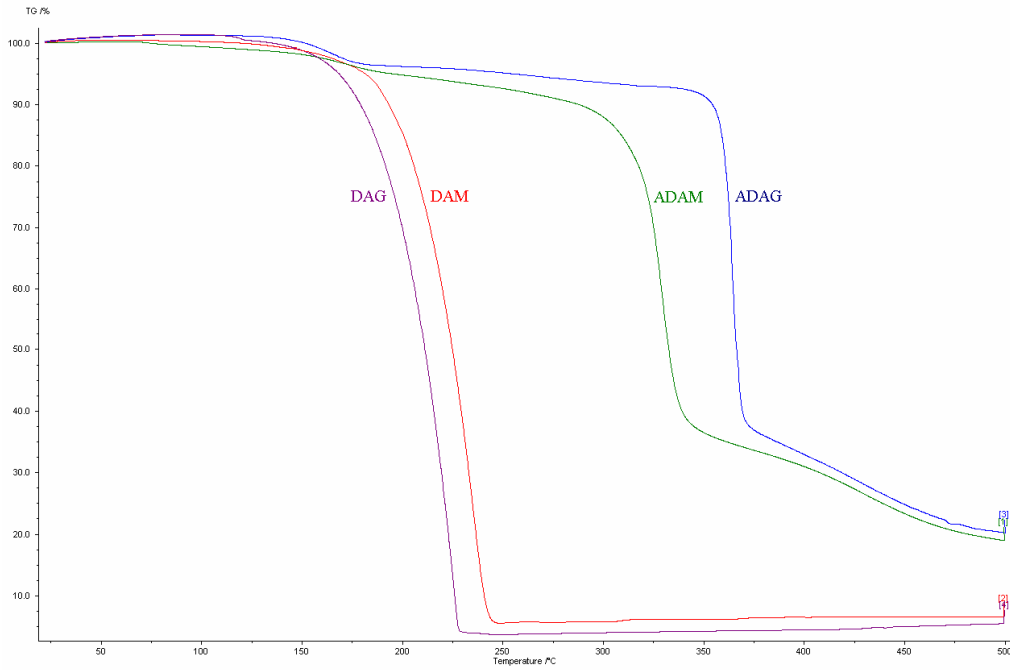


Figura 11. Termogramele DAG, DAM și respectiv a esterilor lor

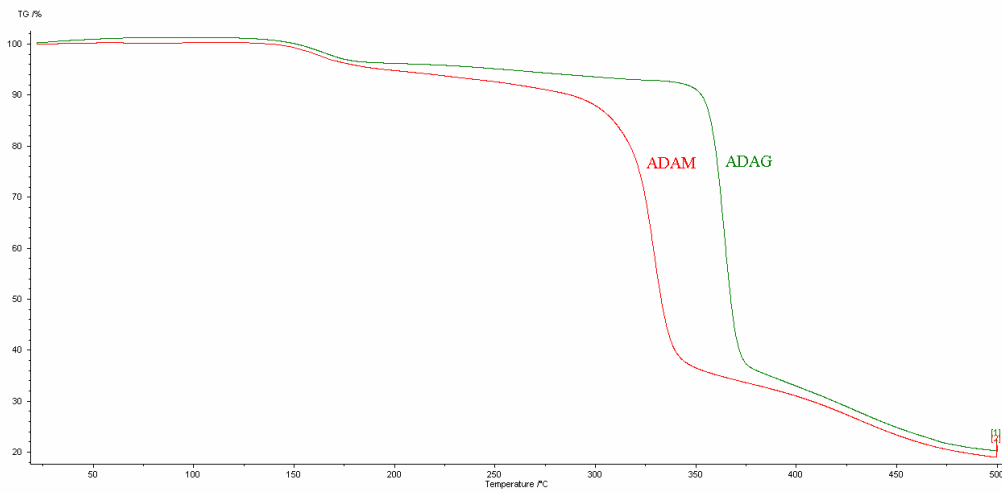


Figura 12. Termogramele ADAG și ADAM

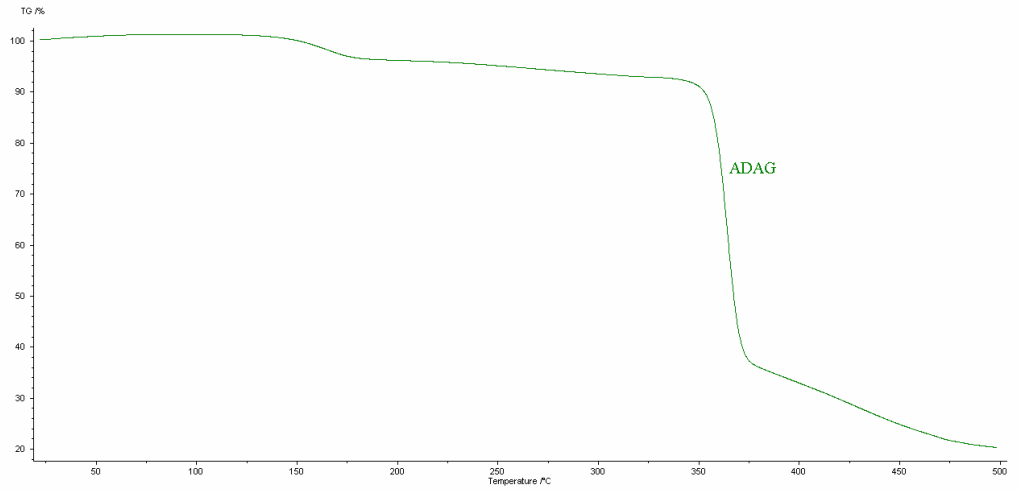


Figura 13. Termograma ADAG

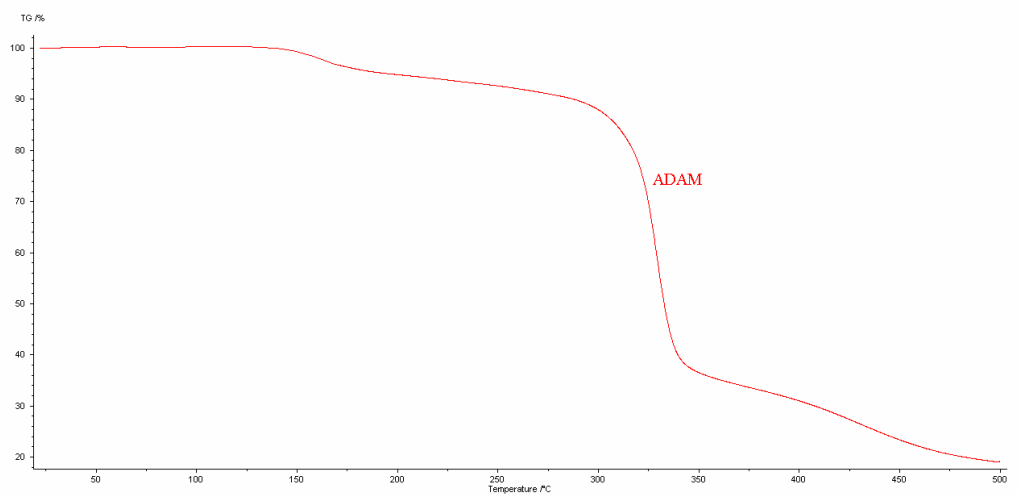


Figura 14. Termograma ADAM

**CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN
COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE *n*-
BUTIL**

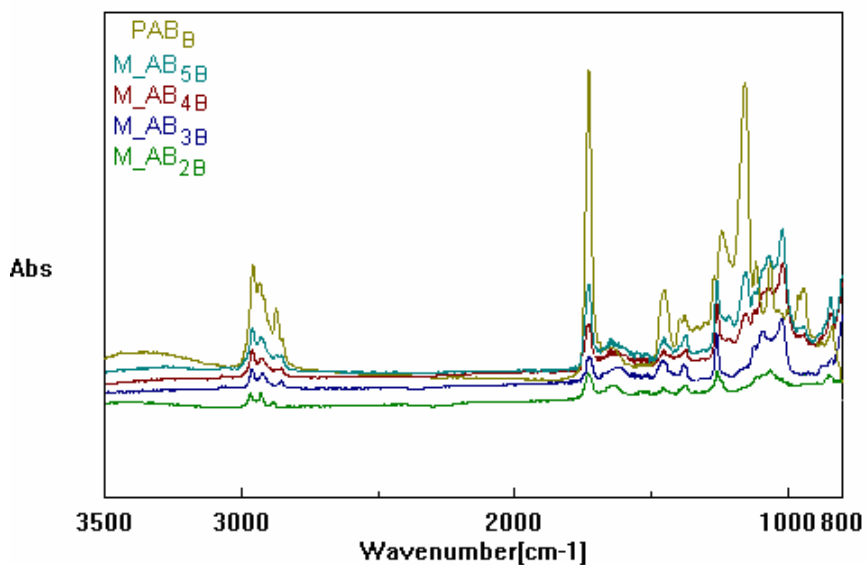


Figura 15. Spectrele IR ale copolimerilor M_AB_xB și a homopolimerului (PAB_B)

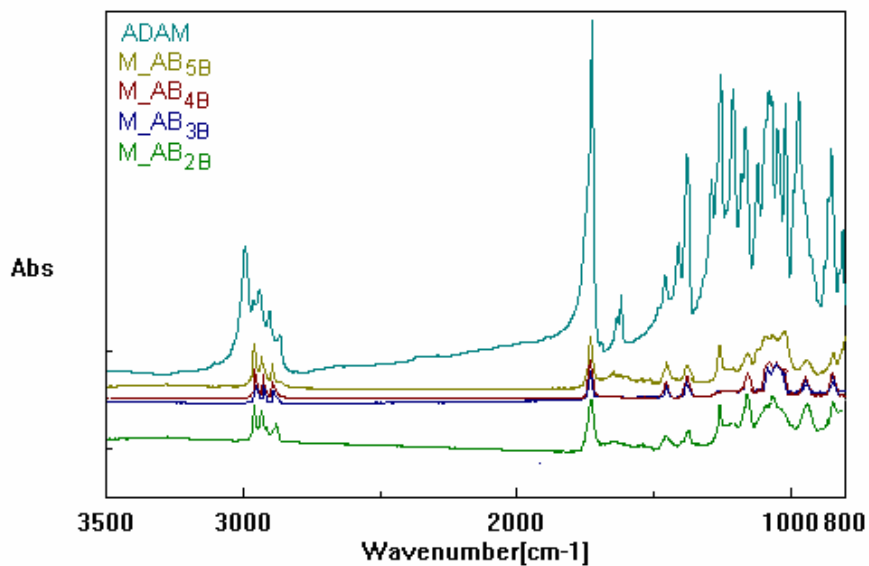


Figura 16. Spectrele IR pentru esterul ADAM și copolimerii M_AB_xB cu acrilat de *n*-butil, inițiator POB

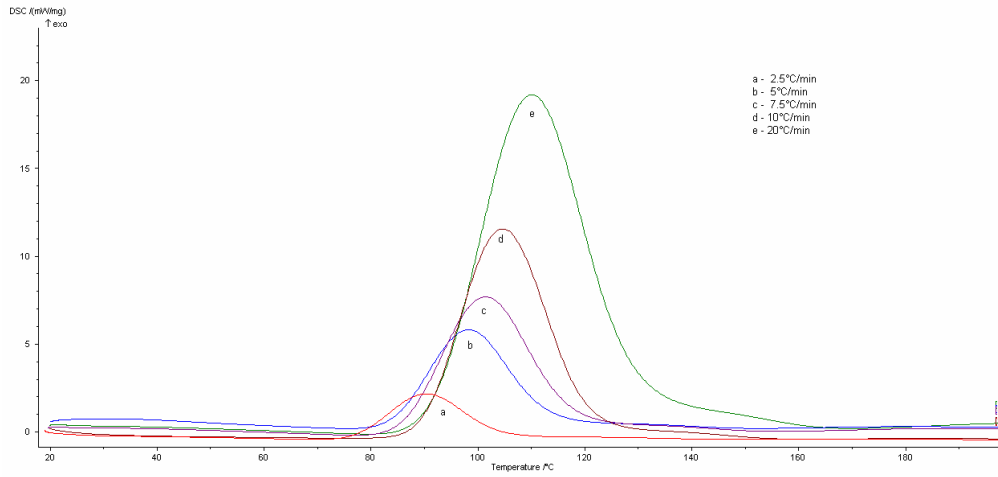


Figura 17. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_AB_{2B}

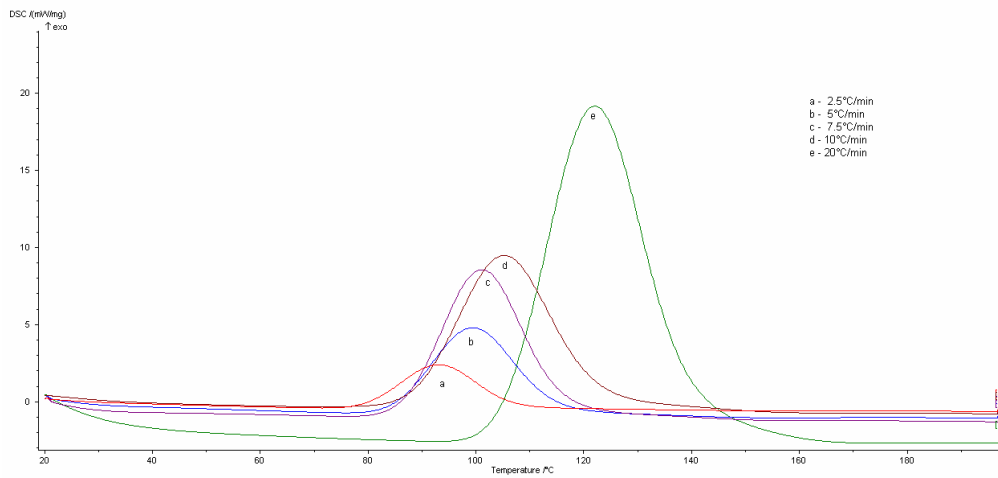


Figura 18. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_AB_{3B}

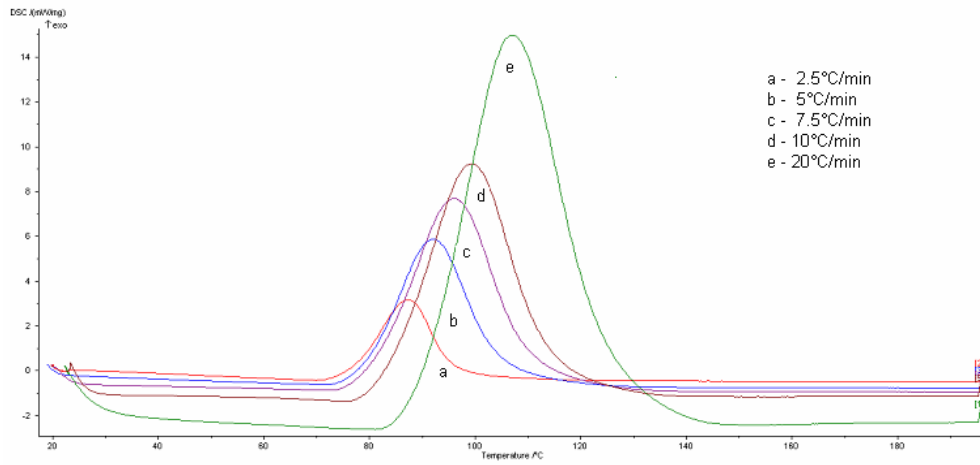


Figura 19. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_AB3L

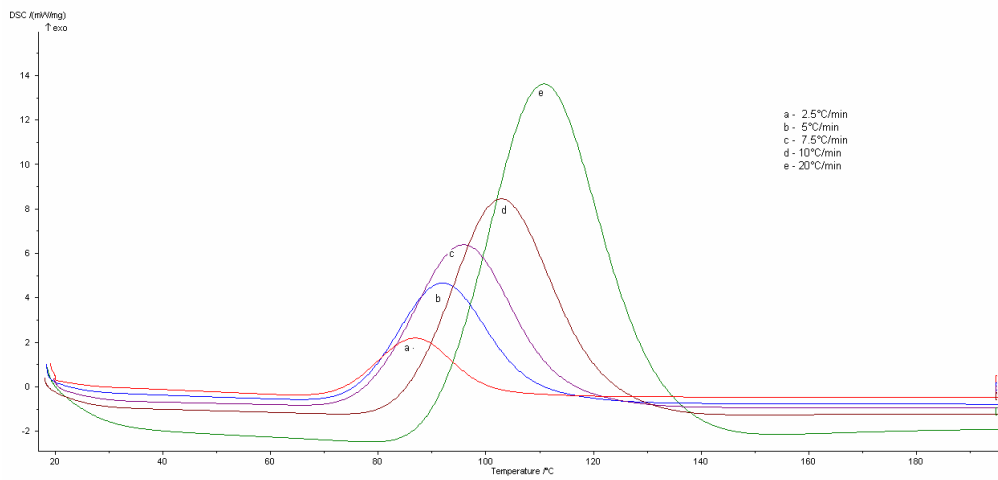


Figura 20. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_AB4L

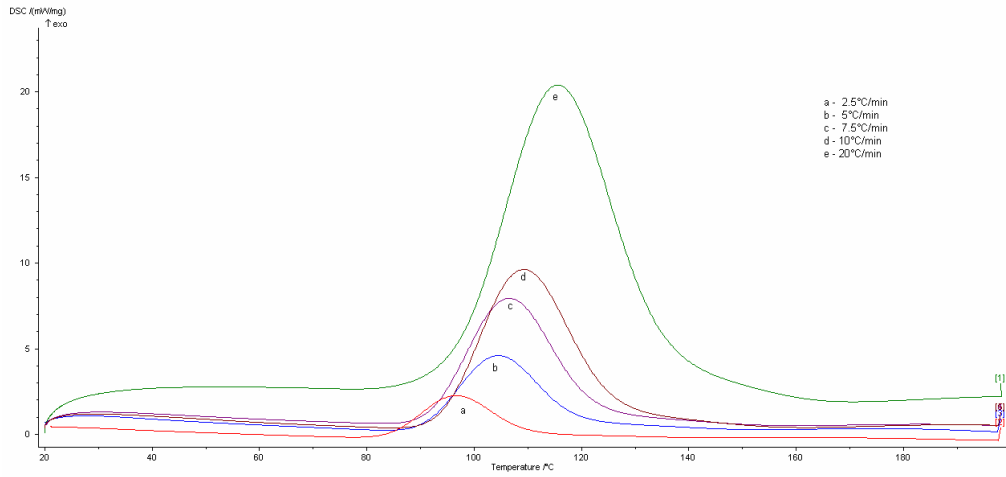


Figura 21. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB_{2B}

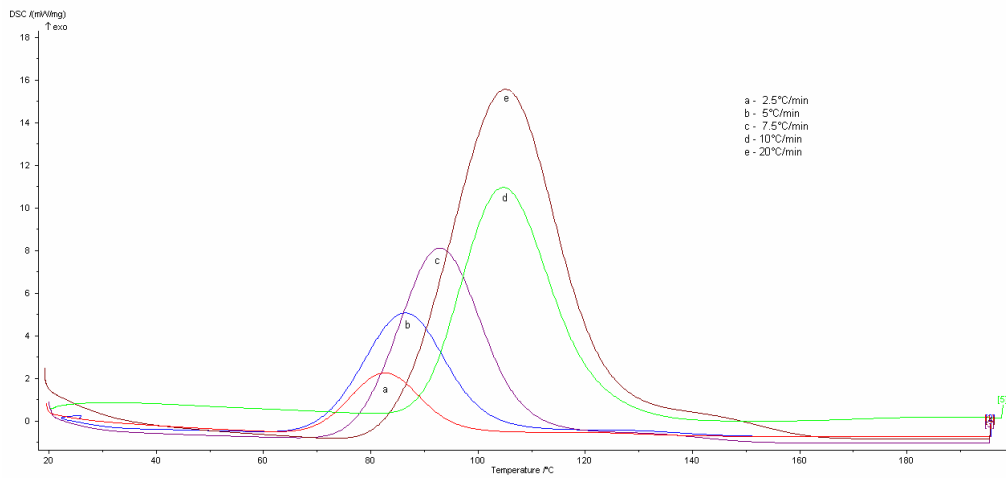


Figura 22. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB_{3B}

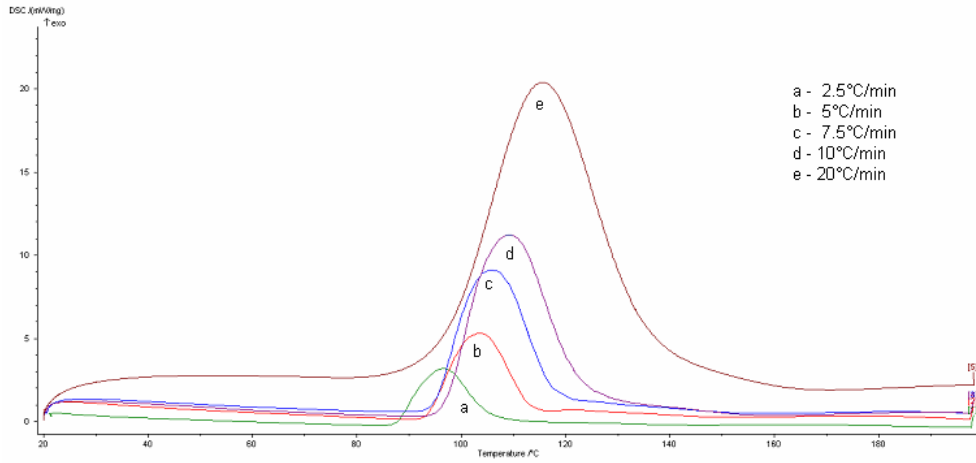


Figura 23. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB5B

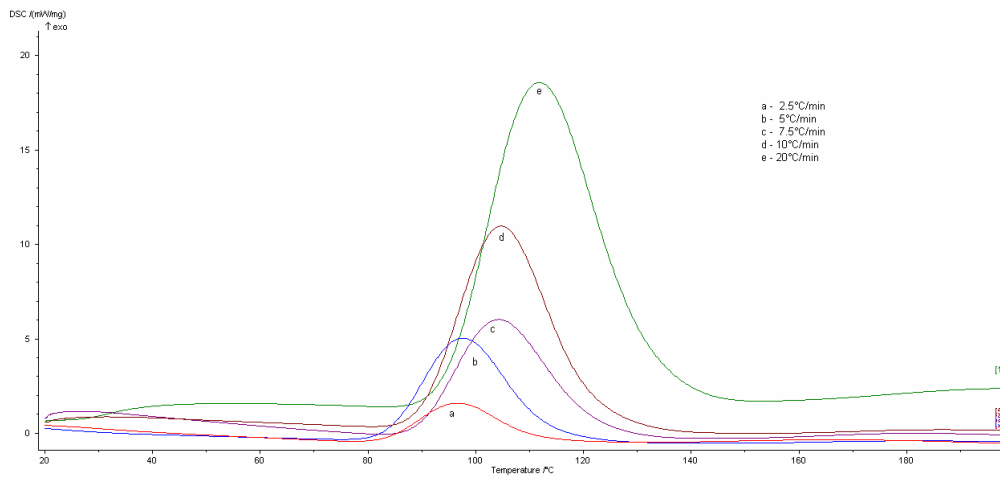


Figura 24. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB2L

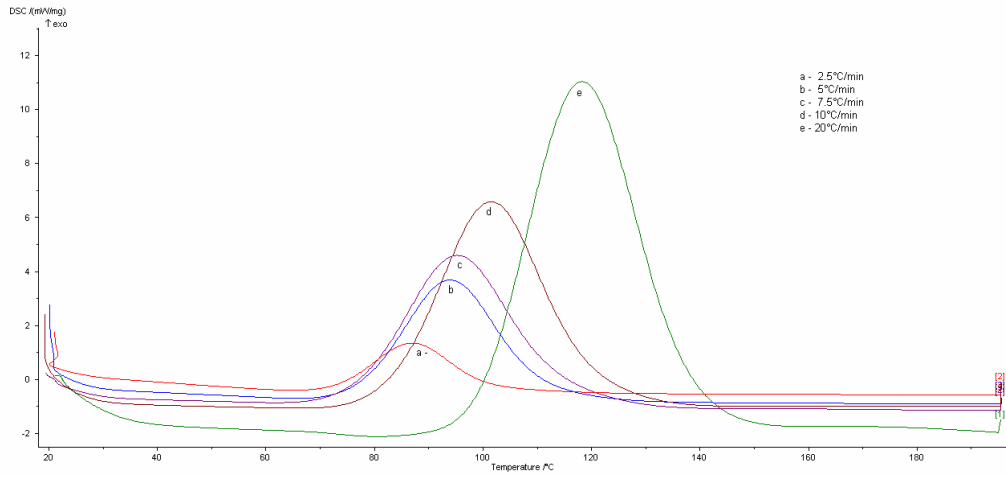


Figura 25. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB_{3L}

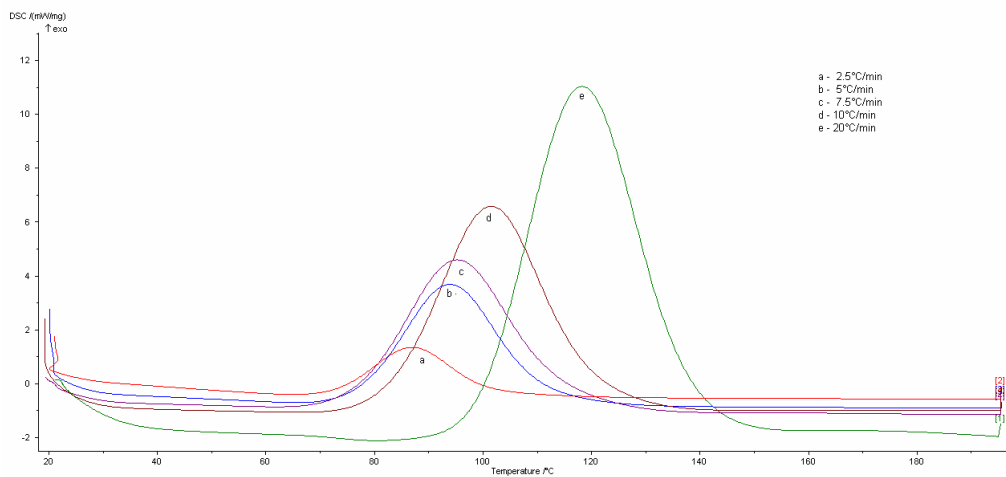


Figura 26. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_AB_{4L}

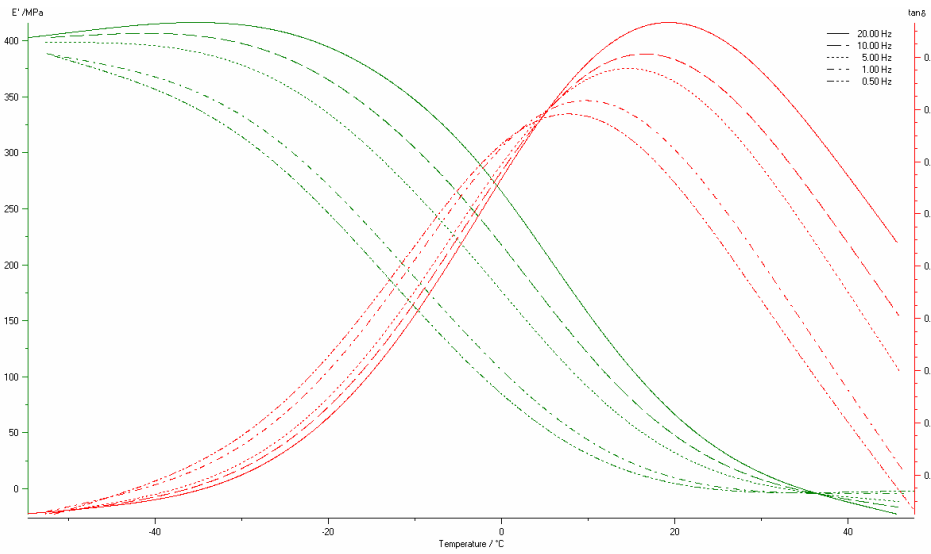


Figura 27. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul M_{AB2L}

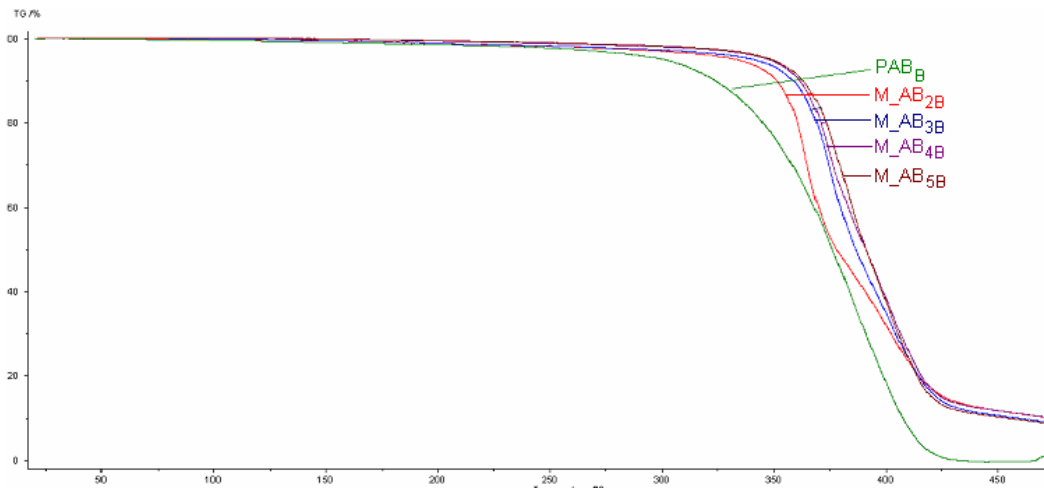


Figura 28. Termogramele pentru PAB_B și G_{ABxB} , inițiator POB

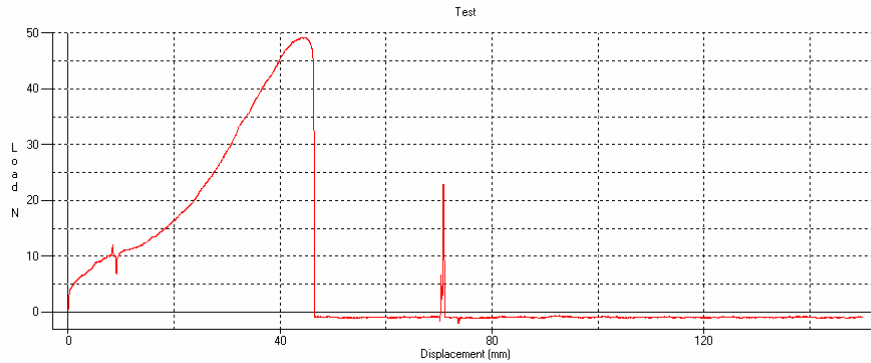


Figura 29. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului G_{AB2}

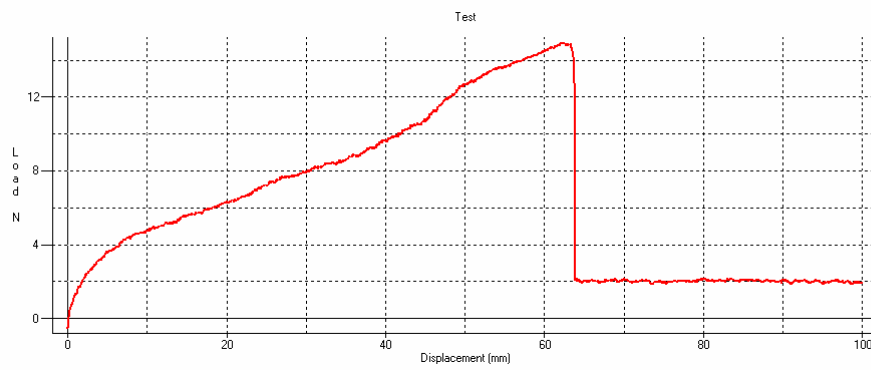


Figura 30. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului G_{AB3}

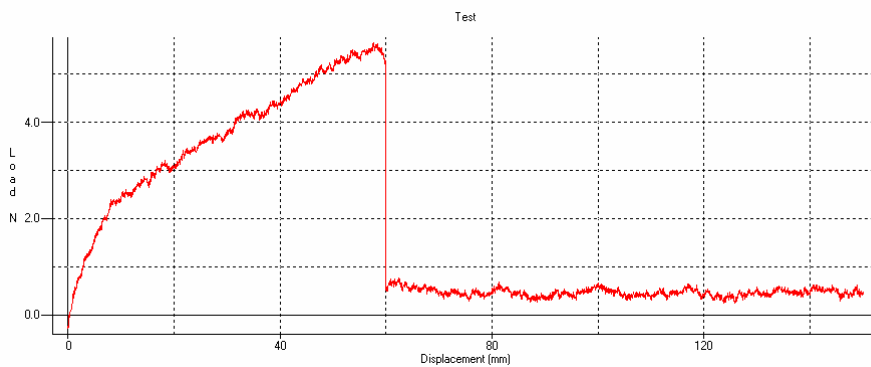


Figura 31. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului G_{AB5}

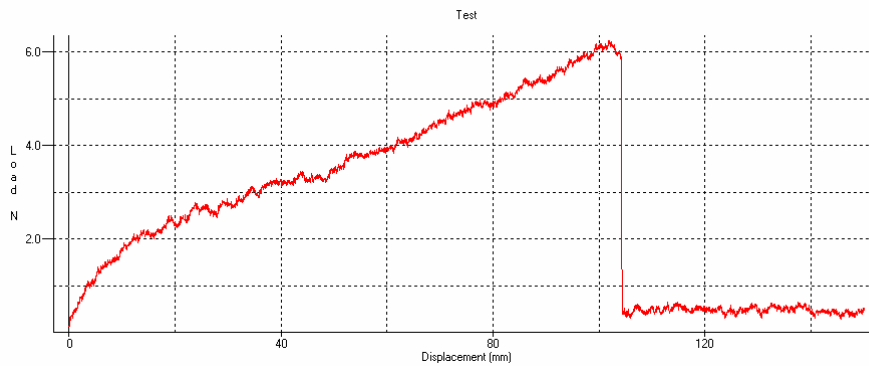


Figura 32. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului M_{AB3}

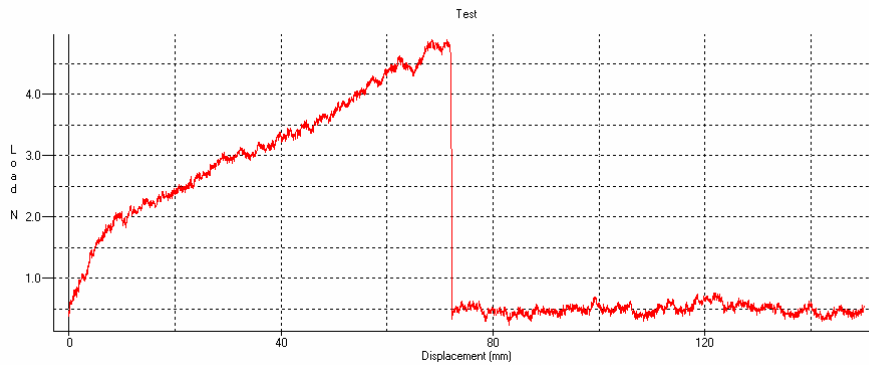


Figura 33. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului M_{AB4}

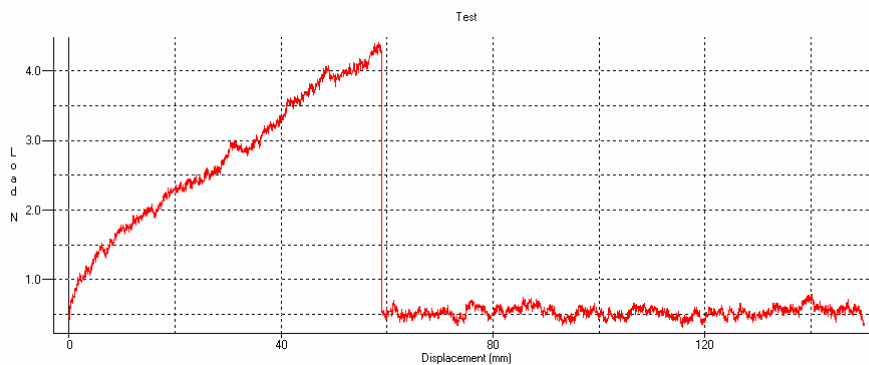


Figura 34. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerului M_{AB5}

**CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN
COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU ACRILAT DE 2-
ETIL-HEXIL**

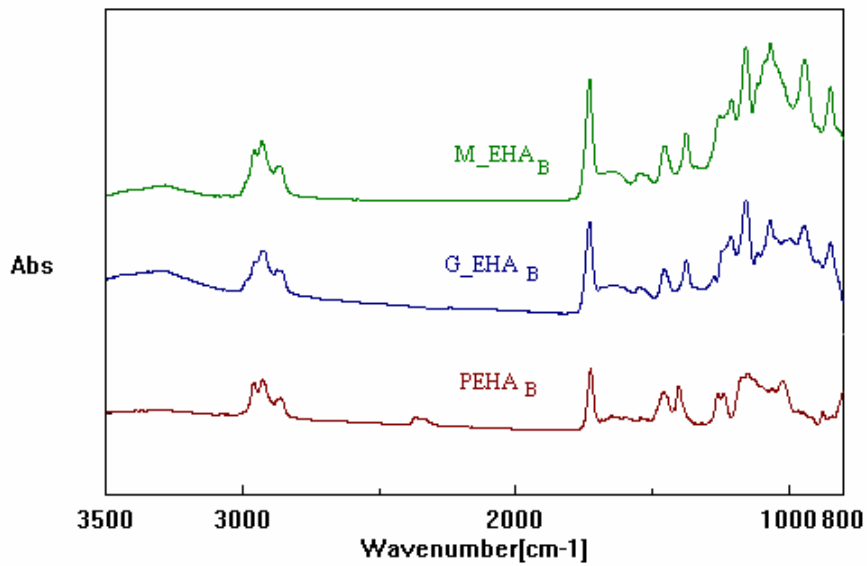


Figura 35. Spectrele IR pentru glicopolimeri (M_EHA_B și G_EHA_B) și pentru homopolimer (PEHA_B)

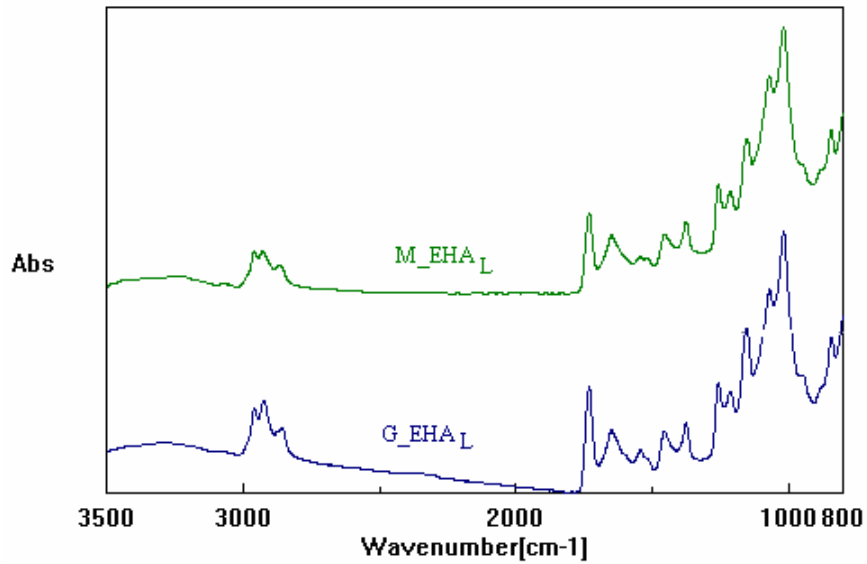


Figura 36. Spectrele IR pentru glicopolimeri (M_EHA_L și G_EHA_L) și pentru homopolimer (PEHA_L)

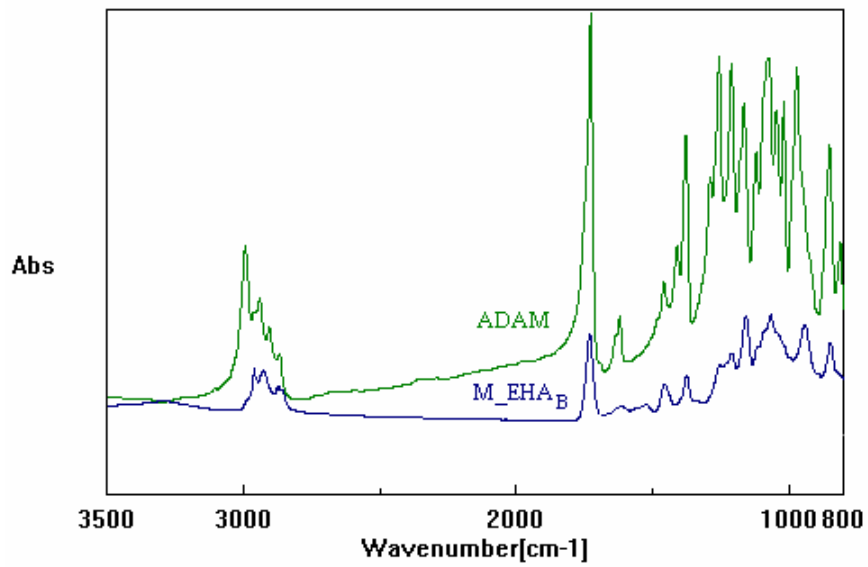


Figura 37. Spectrele IR pentru esterul ADAM și copolimerul M_EHA_B

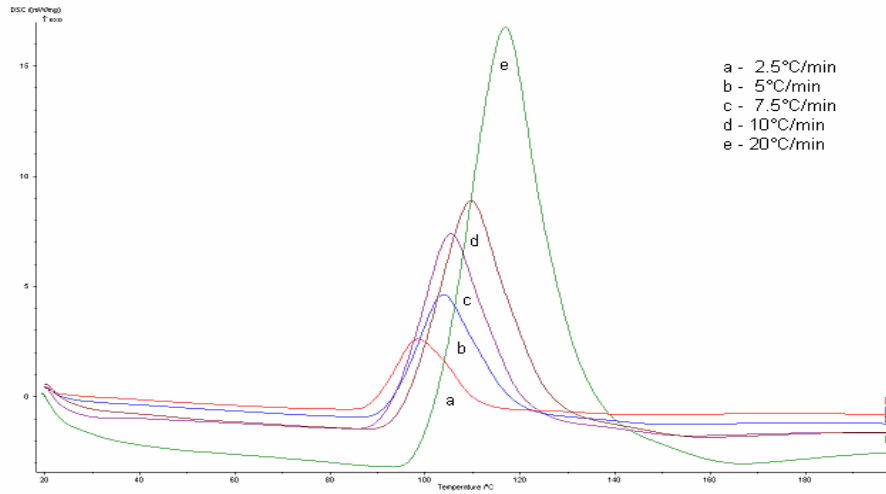


Figura 38. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_EHA_B

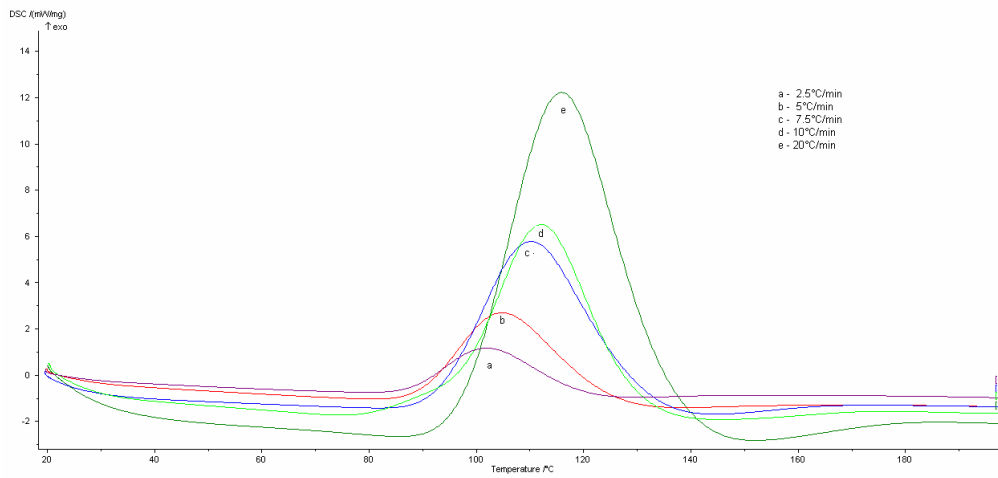


Figura 39. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_EHA_L

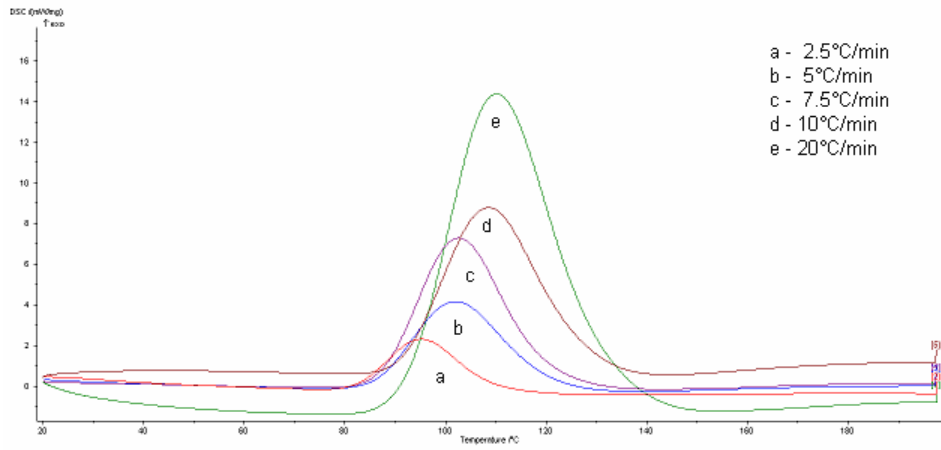


Figura 40. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_EHA_L

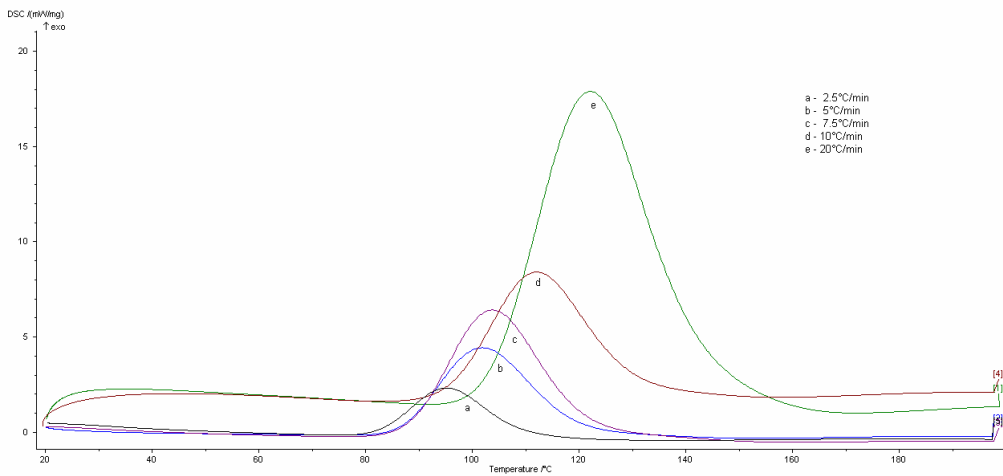


Figura 41. Termograme DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_EHA_B

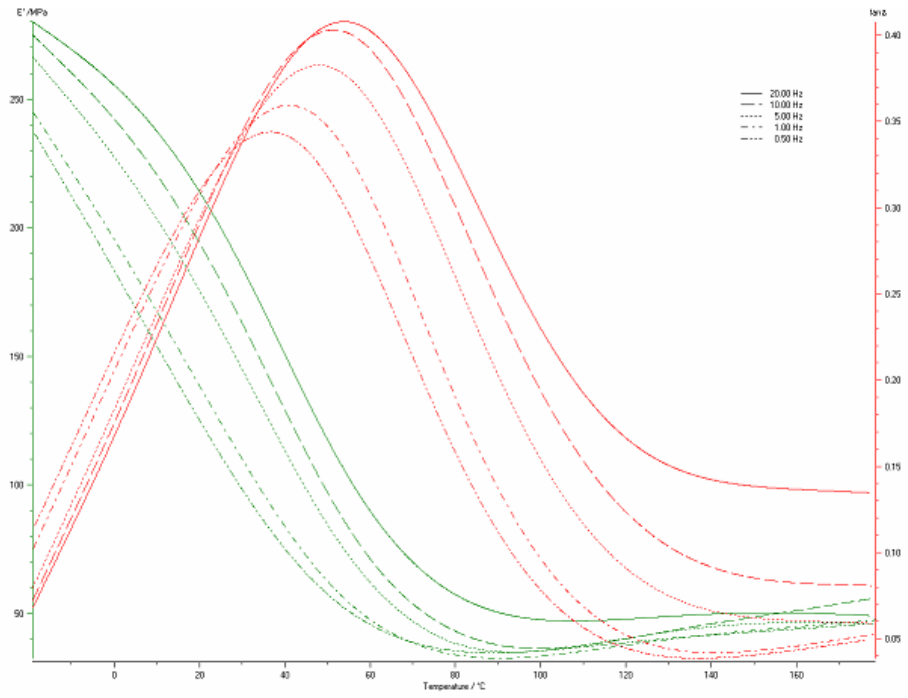


Figura 42. Variația modulului de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul G_{EHA_B}

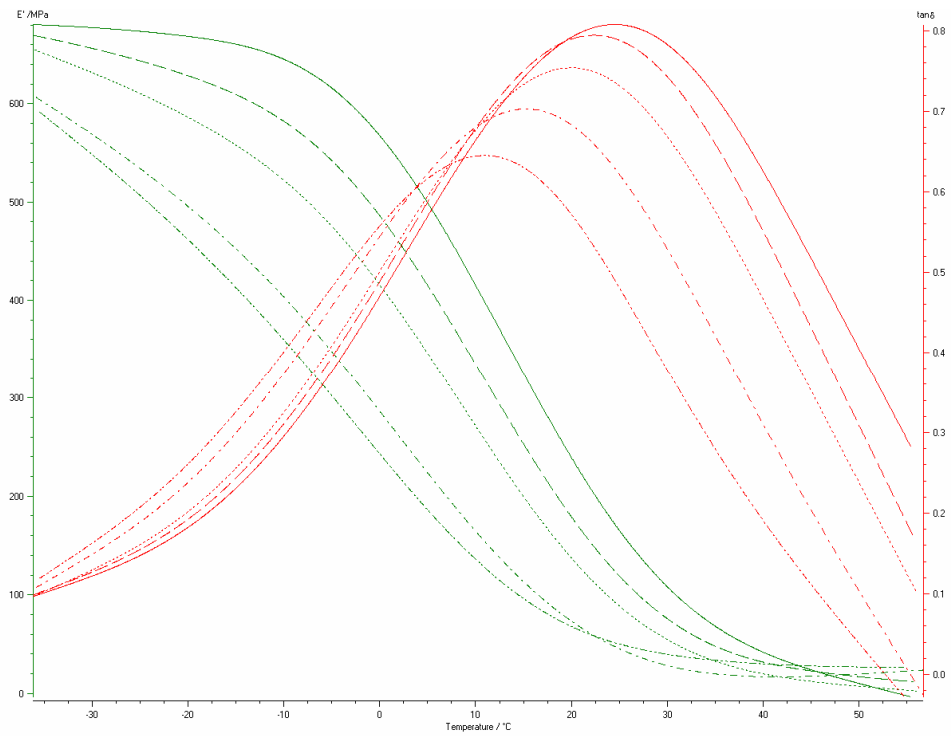


Figura 43. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul G_{EHA_L}

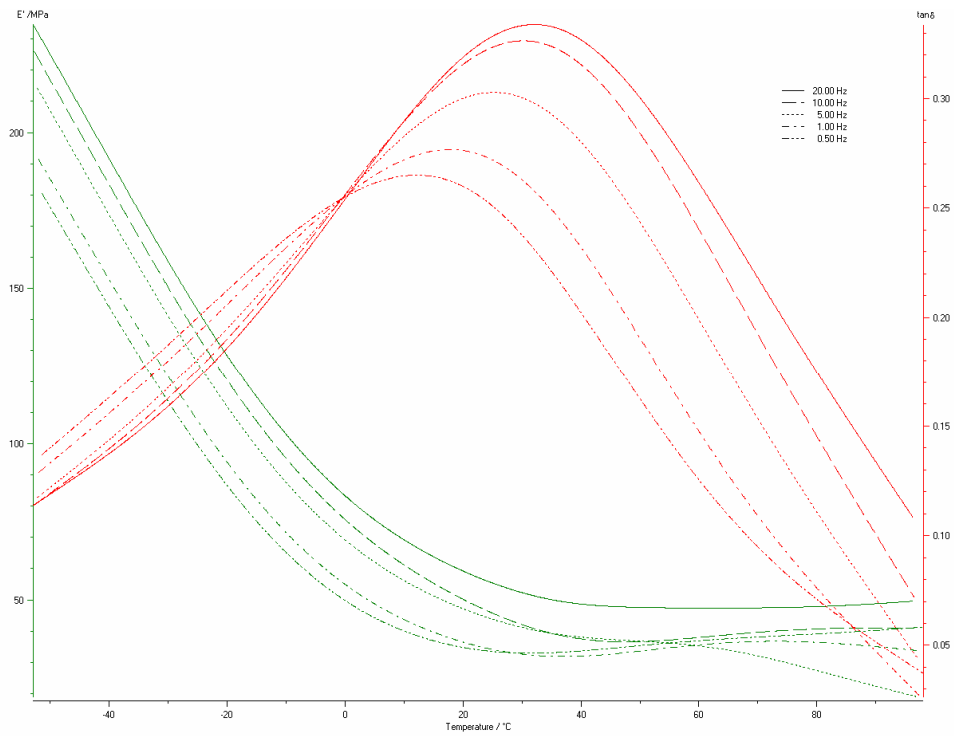


Figura 44. Variația modului de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul M_{EHA_L}

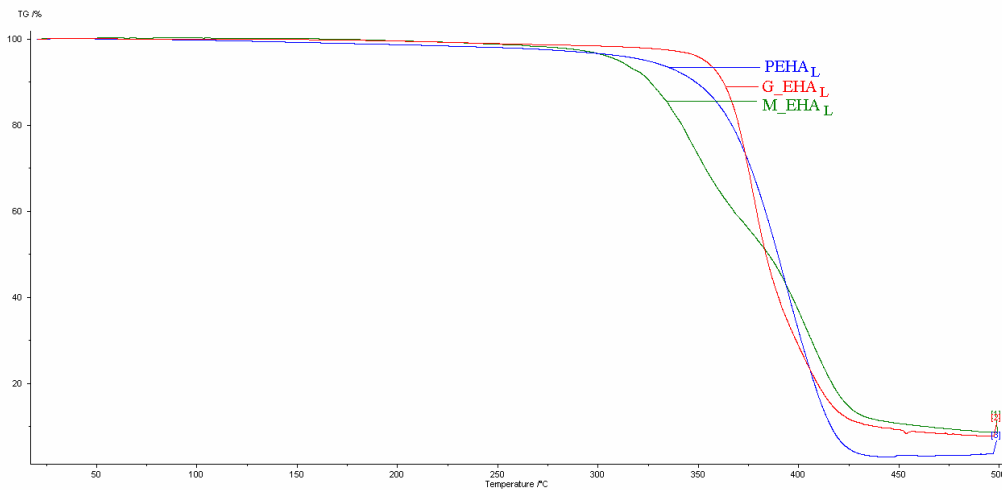


Figura 45. Termogramele pentru homopolimerul $PEHA_L$ și copolimerii M_{EHA_L} , G_{EHA_L}

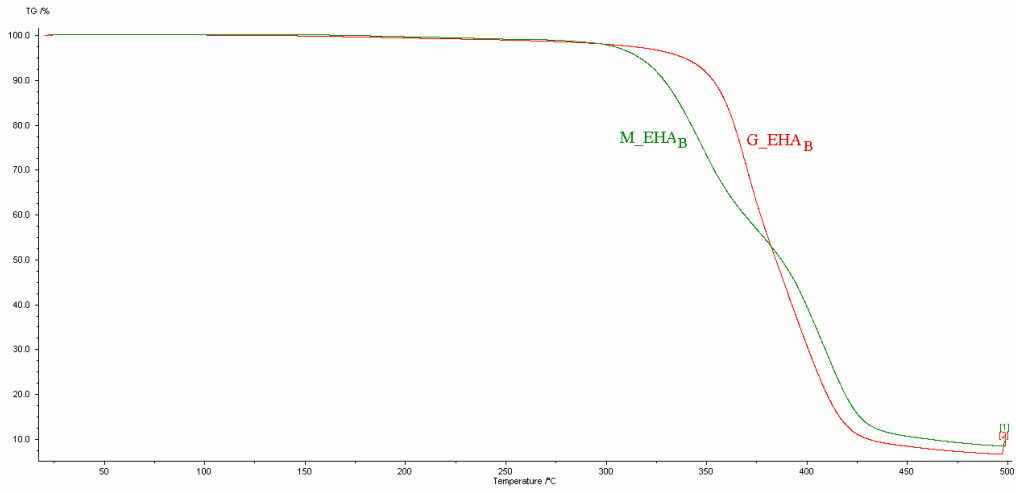


Figura 46. Termogramele pentru copolimerii M_EHA_B și G_EHA_B

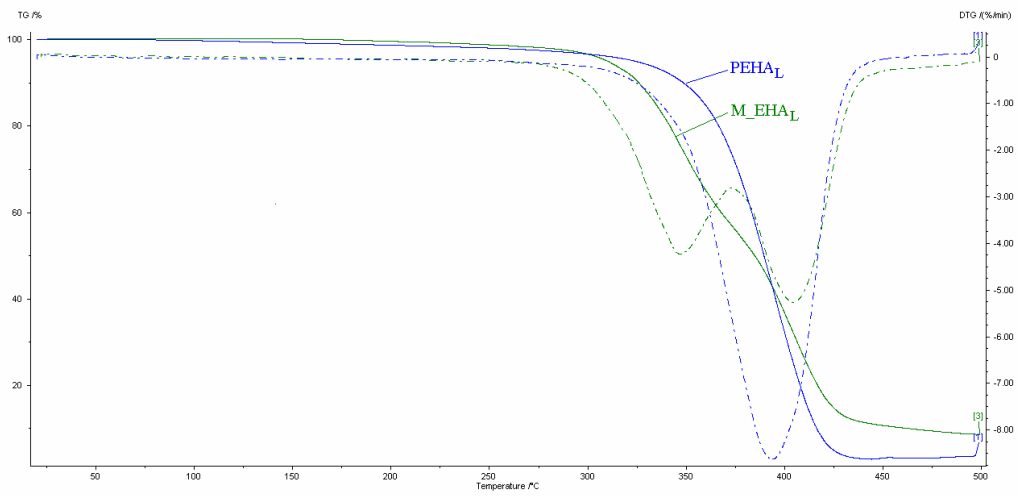


Figura 47. Termogramele pentru homopolimerul PEHA_L și copolimerul M_EHA_L

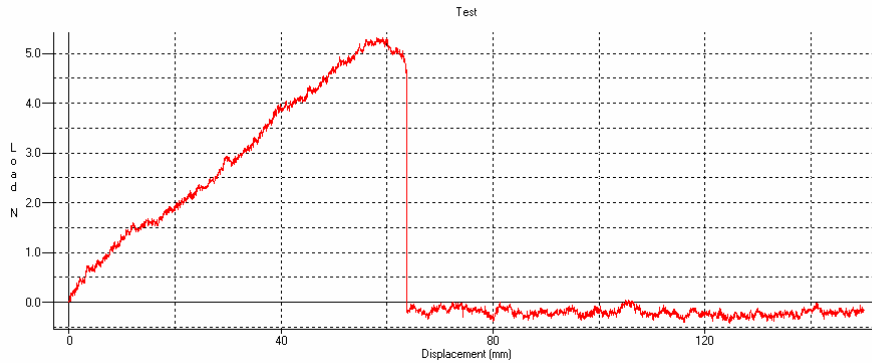


Figura 48. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul G_EHA

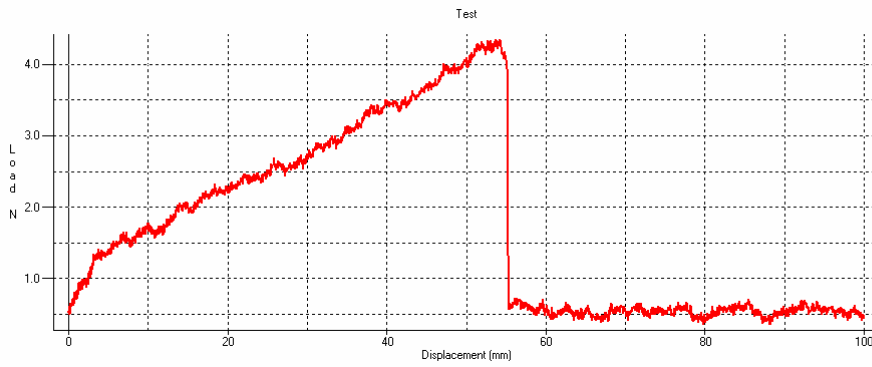


Figura 49. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru copolimerul M_EHA

**CARACTERIZAREA GLICOPOLIMERILOR OBȚINUȚI PRIN
COPOLIMERIZAREA GLICOMONOMERILOR CU METACRILAT DE
2-HIDROXI-PR**

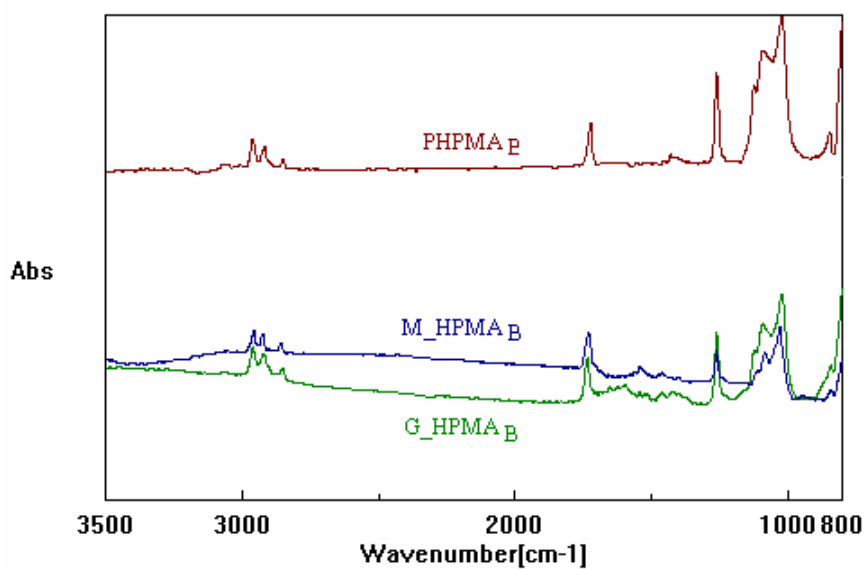


Figura 50. Spectrele IR pentru copolimerii M_HPMA_B, G_HPMA_B și pentru homopolimer (PHPMA_B)

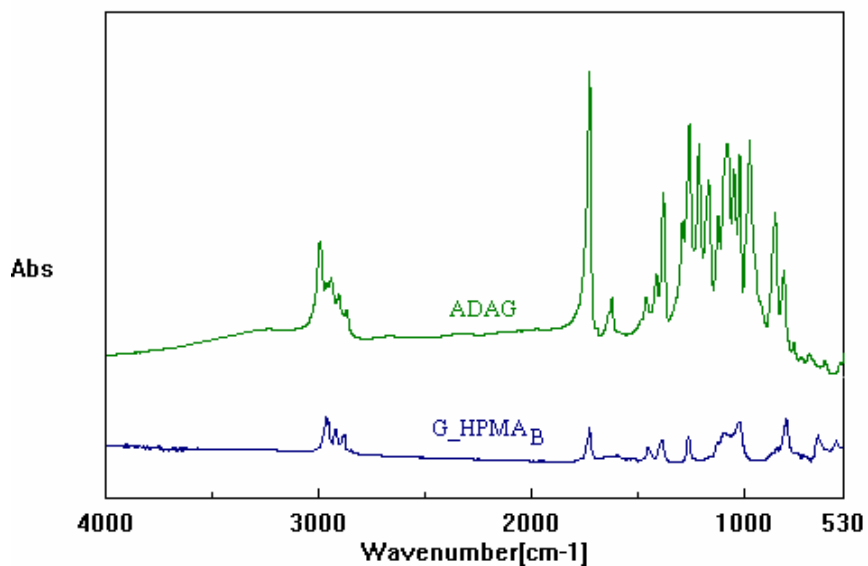


Figura 51. Spectrele IR pentru esterul ADAG și copolimerul G_HPMA_B

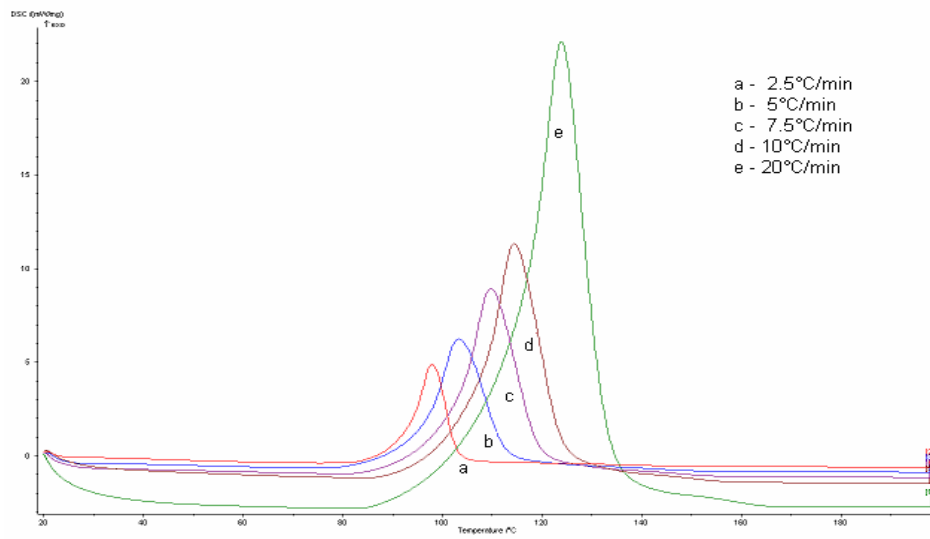


Figura 52. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_HPMA_B

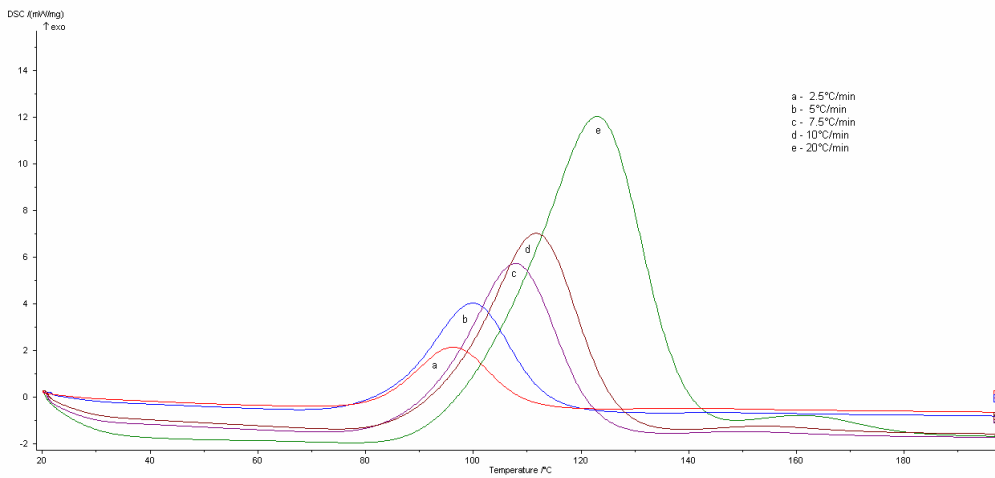


Figura 53. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul G_HPMA_L

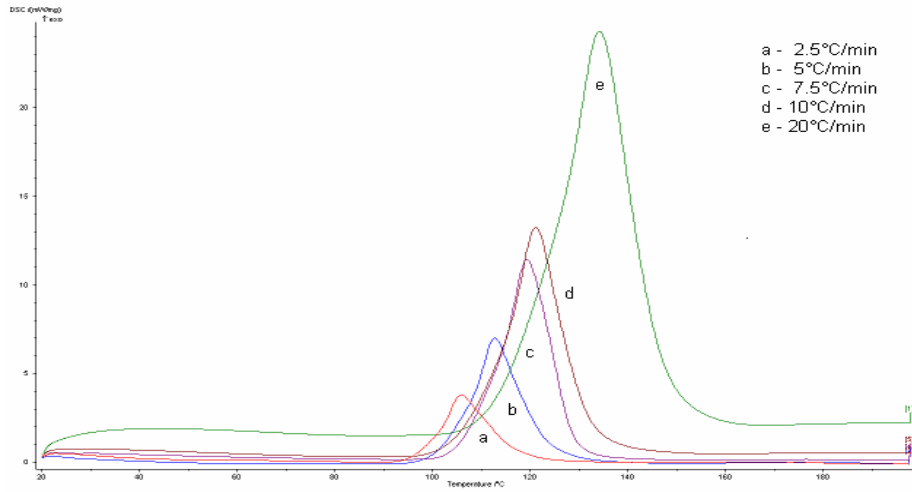


Figura 54. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_HPMA_B

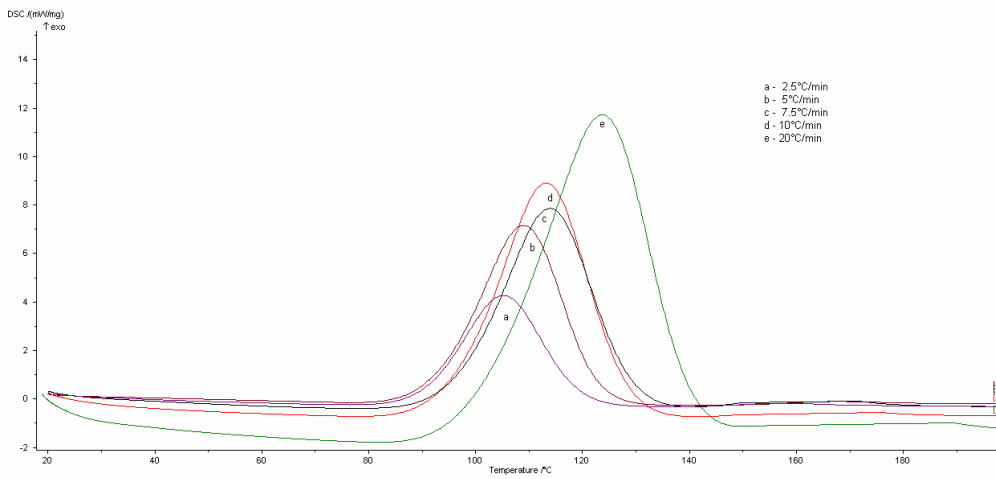


Figura 55. Termogramele DSC la diferite viteze de încălzire pentru glicopolimerul M_HPMA_L

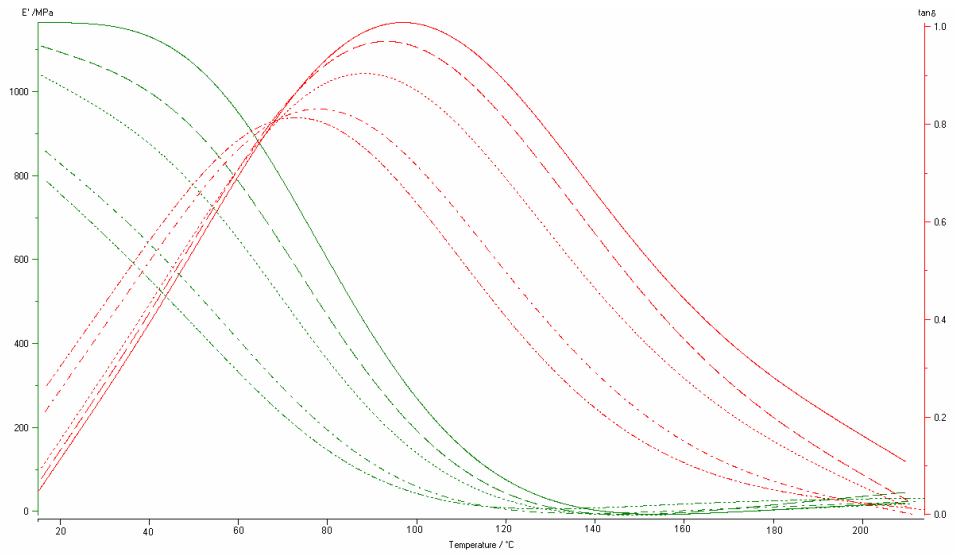


Figura 56. Variația moduluiui de înmagazinare E' și a $\tan \delta$ pentru copolimerul G_HPMA_B

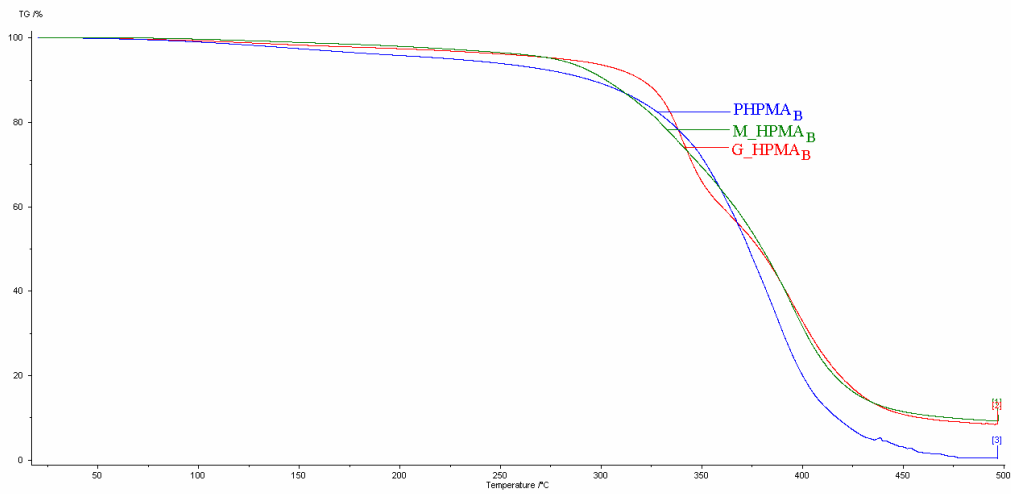


Figura 57. Termogramele pentru glicopolimerii G_HPMA_B , M_HPMA_B și homopolimerul $PHPMA_B$

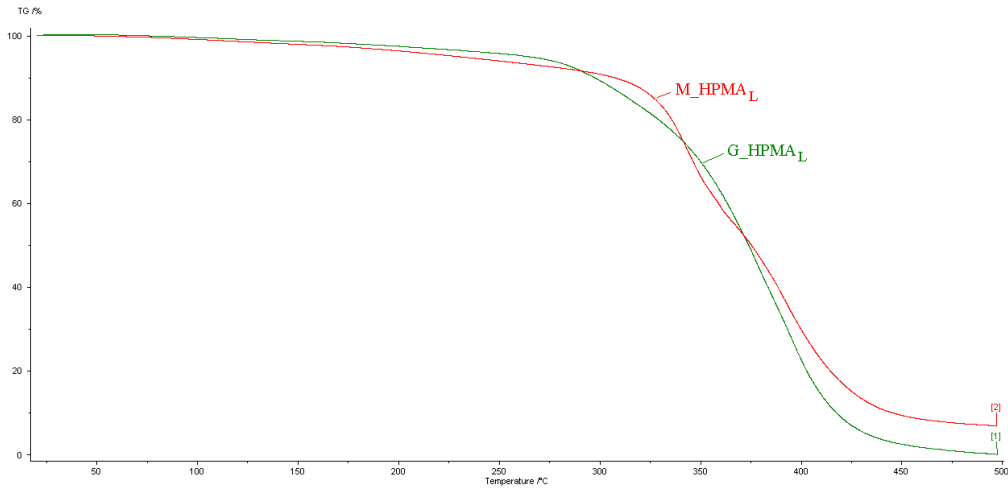


Figura 58. Termogramele pentru glicopolimerii G_HPMA_L, M_HPMA_L

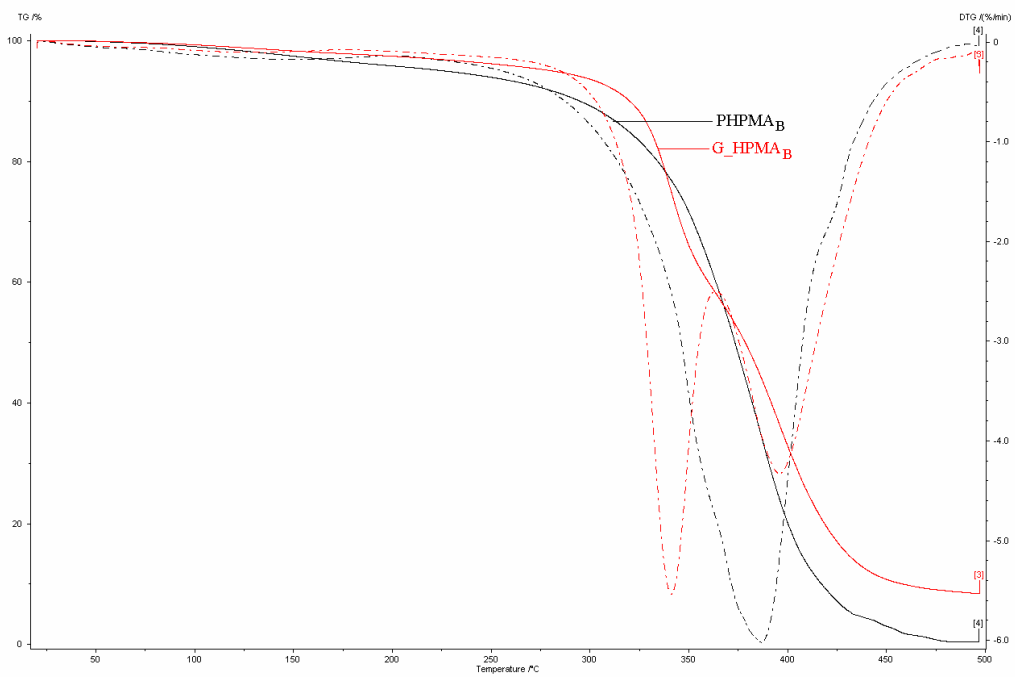


Figura 59. Termogramele pentru glicopolimerul G_HPMA_B și homopolimerul PHPMA_B

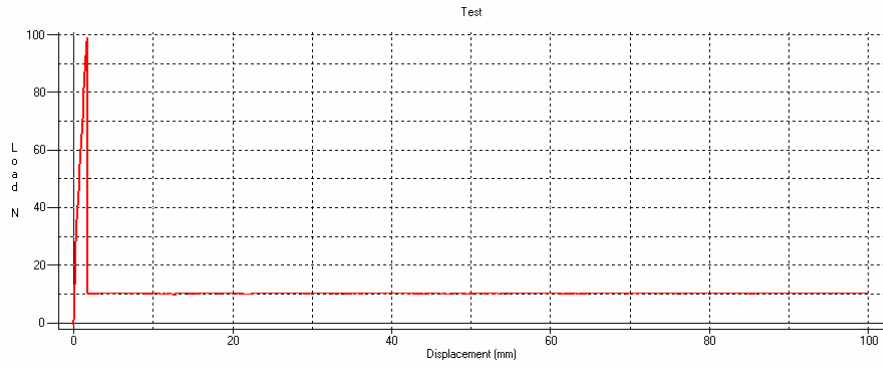


Figura 60. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru glicopolimerului M_HPMA

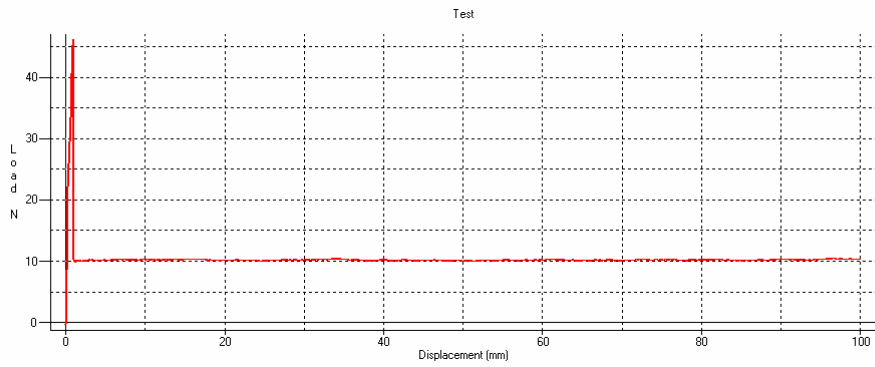


Figura 61. Reprezentarea grafică a forței de încărcare în funcție de alungire pentru glicopolimerului G_HPMA