



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00898**

(22) Data de depozit: **27.09.2010**

(41) Data publicării cererii:  
**30.03.2012** BOPI nr. **3/2012**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL DE CHIMIE MACRO-  
MOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN IAȘI,  
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ NR.41 A,  
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:

• **SDROBIȘ ANAMARIA, ȘOS. PĂCURARI  
NR.34, IAȘI, IS, RO;**  
• **IOANID EMIL GHIOCEL, STR. SĂRĂRIEI  
NR. 43, IAȘI, IS, RO;**  
• **VASILE CORNELIA, STR. PANTELIMON  
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,  
RO**

(54) **FIBRE TEXTILE RECEPTIVE LA MODIFICĂRI DE  
TEMPERATURĂ ȘI pH**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material textil utilizat în domeniul textil și medical. Materialul conform invenției se obține prin grefarea unor fibre mixte celuloză/ chitină în plasmă de înaltă frecvență, urmată de cuplarea cu un monomer N-izopropilacrilamidă sau polimer poli (N-izo-propilacrilamidă) în prezența unor activatori chimici de tip N-hidroxisuccinimidă și 1-(3-dimetilaminopropil)-3-(etilcarbodiimidă) într-un raport molar 1:7, din care

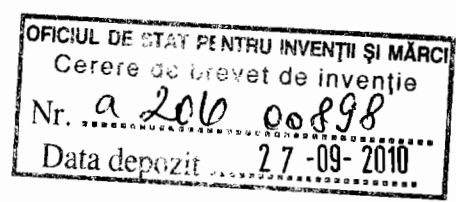
rezultă un material având o temperatură de tranziție de 32...33°C și un pH critic de 4,3, evaluate din cadrul maxim de umflare într-un domeniu cuprins între 46%, la pH de 1,2, și 16,8%, la pH de 7,4.

Revendicări: 2

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## FIBRE TEXTILE RECEPTIVE LA MODIFICĂRI DE TEMPERATURĂ ȘI PH

Invenția se referă la obținerea materialelor dublu-receptive printr-o reacție de grefare a fibrelor mixte celuloză/chitină, cu N-izopropilacrilamidă (NIPAAm) și poli(N-izopropilacrilamidă) (PNIPAAm).

Fibrele textile și-au demonstrat utilitatea în multe domenii, dar totuși, multe dintre ele nu prezintă caracteristici corespunzătoare pentru anumite aplicații fără tratamente ulterioare. Utilizarea plasmei pentru modificarea la suprafață a materialelor textile a atras un interes deosebit în ultima perioadă. Cu ajutorul plasmei este posibilă funcționalizarea suprafețelor materialelor textile, care are ca rezultat implantarea de grupări active la suprafața fibrei, fără utilizarea de solvenți sau chimicale. În contrast cu metodele chimice, tratamentul în plasmă poate fi considerat un proces prietenos mediului, care garantează o calitate superioară a materialului cu cost și pierderi tehnologice minime.

În cazul fibrelor celulozice, interacțiunea cu plasma induce formarea de radicali sau grupări active la suprafața fibrei. Grupările active nou formate inițiază reacții chimice cu substanțe ce sunt aduse în contact cu fibra [1].

Obținerea fibrelor tratate cu N-izopropilacrilamidă este descrisă în [2], unde s-au realizat o inițiere în două etape și un proces de polimerizare, pentru prepararea a două serii de composite hidrogel-celuloză, cu morfologii și comportamente la umflare diferite. Reacția de modificare a fibrelor de celuloză a fost inițiată cu nitrat amoniacal de ceriu (IV) timp de 15 minute și apoi polimerizare în soluție apoasă de N-izopropilacrilamidă (NIPAAm) și N,N'-metilen bisacrilamidă (BisA) ca agent de reticulare. Cele două tipuri de compozite hidrogel-celuloză formate au fost celuloză acoperită cu hidrogel (I) și celuloză consolidată cu hidrogel (II). Seria I de compozite a fost sintetizată cu soluția

NIPAAm/BisA sub nivelul de saturație lichid al celulozei, ceea ce a condus la structuri ce depind de gradul de umflare al hidrogelului grefat. Seria II de compozite a fost polimerizată în prezența unei soluții în exces de NIPAAm/BisA pentru a produce celuloză complet încapsulată în hidrogel.

Dezavantajul principal constă în faptul că evaporarea agentului de cuplare conduce la polimerizare radicalică liberă prin iradiere termică.

Tourrette și alții [3], au prezentat o metodă pentru finisarea materialelor textile bazată pe încorporarea unui strat subțire printr-un sistem de modificare la suprafață sub forma microgeluri sau hidrogelului receptiv la stimuli. Deoarece copolimerizarea poli(N-izopropilacrilamidei) cu un polimer ionizabil, cum ar fi chitosanul, are ca rezultat un microgel receptiv atât la temperatură cât și la pH, a fost sintetizat hidrogelul poli(N-izopropilacrilamidă) – chitosan (PNCS) folosind o metodă pe bază de emulsie fără surfactanți. Încorporarea microparticulelor PNCS în materialele textile a fost realizată printr-o procedură simplă tratament uscat dintr-o disperie apoasă de microparticule ce conține acid 1,2,3,4-butantetracarboxilic (BTCA) ca și agent de reticulare.

Dezavantajul major este acela că acoperirea de obicei nu e bine legată de fibră și poate fi parțial pierdută în timpul depozitării sau în operațiuni ulterioare.

Obținerea fibrelor textile receptiv la temperatură și pH este descrisă în [4], unde întâi sunt preparate microparticule de poli(N-izopropilacrilamidă)/chitosan printr-o metodă de copolimerizare. Fibra a fost activată în plasmă de argon sau azot, la presiune atmosferică, după care a fost scoasă și introdusă în suspensia apoasă a hidrogelului poli(N-izopropilacrilamidă)/chitosan, și lasată sub agitare continuă timp de 2 ore la temperatura camerei. Probele au fost apoi spălate cu apă deionizată de trei ori timp de 5 minute și uscate în aer la temperatura camerei.

Dezavantajele importante includ o tratare neomogenă a suprafeței, fibra poate fi deteriorată în timpul agitării, iar depunerea poate fi doar la suprafața fibrei, nu o legare chimică.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui produs din fibre naturale receptiv la temperatură și pH.

Obținerea fibrelor mixte celuloză/chitină, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se activează fibrele în plasmă de înaltă frecvență

creată într-un reactor de sticlă, în interiorul căruia sunt plasați doi electrozi conectați la o sursă de înaltă frecvență, timp de 15 minute, descărcarea realizându-se în domeniul protejat nedestructiv; după activare fibrele sunt scoase din vasul de reacție și imersate în soluția de tratare, N-izopropilacrilamidă (NIPAAm) sau poli(N-izopropilacrilamidă) (PNIPAAm), care a fost activată în prealabil cu ajutorul a doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), raport 1:7, apoi fibrele au fost uscate la o temperatură de aproximativ 60 °C, urmată de o extracție în metanol într-un extractor Soxhlet, pentru a fi înlăturată orice urmă de adsorbție fizică a reactantului.

Fibrele obținute conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Necesită un număr redus de faze de realizare fără manipulări suplimentare;
- Nu se modifică proprietățile de volum ale fibrei;
- Rezultă fibre receptive atât la modificări de temperatură cât și la cele de pH.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției:

#### EXEMPLUL 1

Proba de fibră mixtă celuloză/chitină este activată în plasmă de înaltă frecvență, timp de aproximativ 15 minute, după care fibra mixtă celuloză/chitină este imersată în vasul cu soluția de monomer, N-izopropilacrilamidă, de concentrație 10%, ce a fost activată în prealabil cu ajutorul unui amestec de doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), raport molar 1:7. După o durată de tratare de aproximativ 30 minute, proba a fost scoasă și uscată, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 ore pentru a înlătura urmele de monomer nereacționat.

S-au determinat următoarele proprietăți ale probei grefate cu N-izopropilacrilamidă în comparație cu proba negrefată: grefare de monomer, receptivitate la temperatură. Fibrele obținute sunt de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru mediu de 0,016 mm și o lungime medie de 5 cm. Așa cum reflectă datele din figura 1, se poate menționa că efectele induse de tratamentul cu soluție de monomer în plasmă de înaltă frecvență influențează proprietățile probei inițiale.

### Figura 1.

Este posibil ca în cursul tratamentului o parte din N-izopropilacrilamidă să polimerizeze și să se grefeze ca lanțuri scurte imprimând caracterul receptiv la temperatură care este evidențiat printr-o variație bruscă a gradului de umflare la temperatura de 31,9 °C. Acest fenomen este reversibil.

În cazul probei grefate cu N-izopropilacrilamidă, umflate în apă bidistilată cu creșterea temperaturii, se observă că are loc o creștere a gradului de umflare cu creșterea temperaturii, gradul maxim de umflare fiind înregistrat în jurul valorii de 32°C, după care fibra suferă o contracție, gradul de umflare scăzând până în jurul valorii de 37°C, după care atinge o valoare de echilibru.

### EXEMPLUL 2

O probă de fibră mixtă celuloză/chitină este activată în plasmă ca în exemplul 1. După realizarea fazei de activare de aproximativ 15 minute, fibra mixtă celuloză/chitină este imersată în vasul cu soluția de polimer, poli(N-izopropilacrilamidă), de concentrație 10%, ce a fost deasemenea activată cu ajutorul unui amestec de doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), raport molar 1:7. După o durată de tratare de aproximativ 45 minute, proba a fost scoasă și uscată, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 ore pentru a înlătura urmele de monomer nereacționat.

Fibrele obținute sunt de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru mediu de 0,015 mm și o lungime medie de 5 cm. Proprietățile probei grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă) comparativ cu proba martor sunt prezentate în figurile 2 și 3.

### Figura 2.

### Figura 3.

Comparând comportamentul la modificările de temperatură și cele de pH ale probei martor cu cele ale probei grefate în plasmă cu poli(N-izopropilacrilamidă), se observă că acest comportament diferă esențial.

În cazul probei grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă), umflate în apă bidistilată cu creșterea temperaturii, se observă că are loc o creștere a gradului de umflare cu creșterea temperaturii, gradul maxim de uflare fiind înregistrat în jurul valorii de 33°C, după care fibra suferă o contracție, gradul de umflare scăzând până în jurul valorii de 36°C, după care atinge o valoare de echilibru.

Prezența chitinei în compoziția fibrei supusă grefării poate imprima caracterul receptiv la pH. În cazul fibrei grefate cu poli-N-izopropilacrilamidă, umflate în soluții de pH-uri diferite, se observă că gradul maxim de umflare scade o dată cu creșterea valorii pH-ului soluției, de la 46,0574 % în cazul fibrei umflate în soluția de pH 1,2 până la 16,7955 % în cazul fibrei umflate în soluția de pH 7,4, curba de variație cu pH-ul- Figura 3 prezentând o variație brusca în domeniul de pH 3 - 5.5. Fenomenele sunt reversibile.

## REVENDICĂRI

1. Fibrelor textile receptive la modificări de temperatură, obținute prin activarea în plasmă de înaltă frecvență, urmată de o imersare în soluția de monomer, N-izopropilacrilamidă, de concentrație 10%, care a fost activată cu ajutorul a doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), raport molar 1:7, caracterizate prin aceea că se obțin fibre de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru mediu de 0,016 mm și o lungime medie a fibrei de 5 cm, ce prezintă un caracter receptiv la temperatură evidențiat printr-o variație bruscă a gradului de umflare la temperatura de 32 °C.
2. Fibre textile receptive la modificări de pH și temperatură, obținute prin activarea în plasmă de înaltă frecvență, urmată de o imersare în soluția de polimer, poli(N-izopropilacrilamidă), de concentrație 10%, care a fost activată cu ajutorul a doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), raport molar 1:7, caracterizate prin aceea că se obțin fibre de culoare gălbuie, cu aspect lucios, cu un diametru de 0,015 mm și o lungime medie a fibrei de 5 cm, ce prezintă un caracter receptiv la temperatură evidențiat printr-o variație bruscă a gradului de umflare la temperatura de 33 °C, și un caracter receptiv la pH evidențiat printr-un grad maxim de umflare (46,0574%) la pH = 1,2 și minim (16,7955) la pH = 7.4.

### DESENE EXPLICATIVE

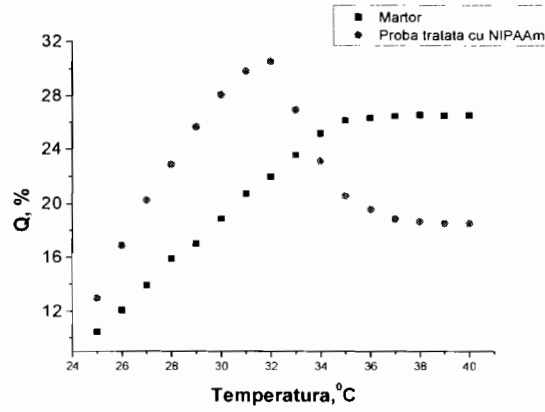


Figura 1. Gradul de umflare funcție de temperatură al probei martor și grefate cu N-izopropilacrilamidă

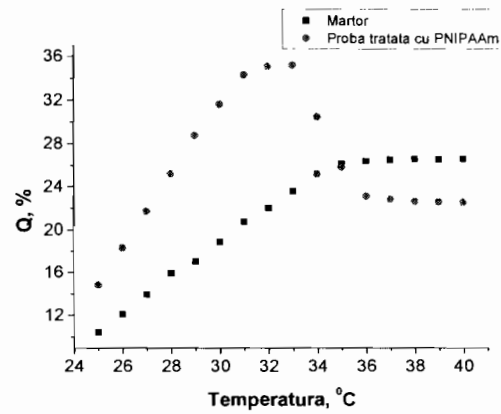


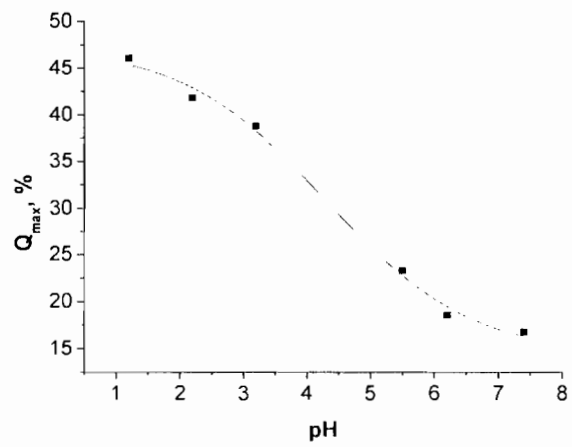
Figura 2. Gradul de umflare funcție de temperatură al probei martor și grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă)

*[Handwritten signature]*



*[Handwritten initials]*





**Figura 3.** Gradul maxim de umflare al probei tratate cu poli(N-izopropilacrilamidă) în funcție de pH-ul soluției