



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00897**

(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 GHIOCCEL, 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) **PROCEDEU DE GREFARE A FIBRELOR MIXTE
CELULOZĂ/CHITINĂ**

(57) Rezumat:

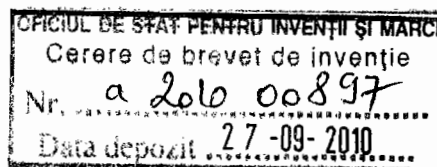
Prezenta invenție se referă la un procedeu de tratare a unor fibre utilizate în domeniul textil și medical. Procedeuul conform invenției constă în grefarea fibrelor mixte celuloză/chitină prin activarea în plasmă de înaltă frecvență, urmată de cuplarea cu monomer N-izopropil-acrilamidă sau polimer poli (N-izopropilamidă), în prezența unor activatori chimici, într-un reactor la o

presiune de 0,4 mb, în care sunt plasați doi electrozi conectați la o sursă de 1,3 MHz și o putere de descărcare de 100 W, timp de 15 min, după care fibrele se usucă 8...10 h la 60°C, și se extrag timp de 25 h, cu metanol, într-un extractor.

Revendicări: 2

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 brevet 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).





PROCEDEU DE GREFARE A FIBRELOR MIXTE CELULOZĂ/CHITINĂ

Invenția se referă la un procedeu fizico-chimic de tratare a fibrelor mixte celuloză/chitină, în vederea obținerii de noi fibre cu proprietăți de suprafață îmbunătățite.

Fibrele textile și-au demonstrat utilitatea, dar totuși, multe dintre ele prezintă utilitate limitată fără tratamente ulterioare.

Materialele textile sunt fabricate din fibre organice sau anorganice care adesea nu prezintă proprietățile la suprafață necesare pentru anumite aplicații cum ar fi caracter hidrofil sau hidrofob, energie la suprafață adecvată, aderență la alte materiale, conductivitate electrică la suprafață și biocompatibilitate. Proprietățile de suprafață ale materialelor textile pot fi modificate prin diferite procedee chimice cum sunt de exemplu, cele descrise în patentele [1]; [2]; [3] și [4].

Dezavantajul principal al acestor procedee constă în faptul că se bazează pe utilizarea unor chimicale agresive pentru material cum ar fi NaOH, SO₂, fluoruri, cloruri, H₂O₂ și chimicale toxice cum ar fi izocianatii și xilen.

O opțiune mai acceptabilă din punctul de vedere al mediului înconjurător este folosirea unor finisaje pe bază de surfactanți, ca cei descriși în [5], care sunt aplicați în special prin tratamente cum ar fi pulverizare, acoperire, utilizare de umpluturi, etc.

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

Alte procedee fizico-chimice pentru grefarea fibrelor celulozice sunt descrise în [6] și [7]. Aceste procedee, bazate pe utilizarea plasmei de înaltă frecvență pentru tratarea suprafeței fibrelor ce folosesc condiții diferite de procesare (puterea de tratare variază

între 200 și 600 W, presiunea variază între 200 și 700 mT, frecvența de intrare este de 13,56 MHz; timpul de tratare în plasmă variază de la 10 până la 300 s) includ mai multe etape ca:

(a) descărcare în plasmă sub un curent de vapori al lichidului monomeric, vaporii de monomer au fost eliberați de un curent de argon,

(b) activarea suprafeței materialului prin descărcare în plasmă sub curent de argon, urmată de imersarea în lichidul monomeric,

(c) impregnarea materialului în lichidul monomeric și apoi supunerea unui tratament în plasmă, sub curent de argon,

(d) impregnarea probei urmată de activarea în plasmă sub curent de argon și apoi din nou imersarea în lichidul monomeric.

Aceste procedee prezintă însă două dezavantaje majore: în primul rând evaporarea agentului de cuplare conduce la polimerizare radicalică liberă prin iradiere termică, iar în al doilea rând cantitățile de monomer grefate s-au dovedit a fi foarte mici pentru a influența semnificativ proprietățile materialului.

Un alt procedeu de grefare este prezentat în [8], unde fibrele cântărite au fost imersate în diferite soluții de monomer în prezența unui fotoinițiator și a unui agent de reticulare. Aceste fibre impregnate au fost apoi presate pentru înlăturarea soluției în exces, așezate pe suporturi de sticlă și supuse unei descărcări în plasmă sub curent de argon, în anumite condiții (presiunea de lucru a fost de 0,66 mbar, puterea de 100 W, pentru un timp de tratare de 15 minute).

Dezavantajele importante ale acestui procedeu includ un consum foarte mare de energie și o tratare neomogenă a suprafeței.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu fizico-chimic de grefare a fibrelor naturale.

Procedeul de grefare al fibrelor mixte celuloză/chitină conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se activează fibrele celulozice în plasmă de înaltă frecvență creată într-un reactor de sticlă, vidat la 0,4 mb, în interiorul căruia sunt plasați doi electrozi conectați la o sursă de înaltă frecvență de 1,3 MHz și putere de 100 W în descărcare, timp de 15 minute, după care acestea 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), 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 absorbție fizică.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Este un procedeu ecologic
- Este simplu de aplicat și sigur în exploatare
- Combină eficient efectele de protecție și de grefare ale fibrelor mixte celuloză/chitină
- Necesită un număr redus de faze de realizare fără manipulări suplimentare ale fibrelor
- Fibra nu se deteriorează
- Rezultă o grefare uniformă

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției:

EXEMPLUL 1

Proba de fibră mixtă celuloză/chitină este plasată într-un vas de reacție din sticlă, de formă cilindrică, destinat tratării fibrelor, flexibile, dispus vertical. Plasma se formează în interiorul vasului de reacție ca urmare a descărcării de înaltă frecvență, realizată între doi electrozi plan paraleli dispuși în interiorul vasului de reacție vidat la o presiune de 0,4 mb și conectați la o sursă de înaltă frecvență de 1,3 MHz și putere de 100 W. După realizarea fazei de activare de aproximativ 15 minute, se întrerupe descărcarea, se deconectează pompa de vid, iar fibra mixtă celuloză/chitină este scoasă din vasul de reacție și 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). După o durată de tratare de aproximativ 30 minute, proba a fost scoasă și uscată timp de 8 ore la o temperatură de aproximativ 60°C, după care a fost

supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 ore pentru a fi înlăturată orice urmă de absorbție fizică de molecule de monomer.

S-au determinat următoarele proprietăți ale probei grefate cu N-izopropilacrilamidă în comparație cu proba negrefată: analiza elementală și spectrală a compoziției suprafeței, care dau informații asupra grefării monomerului. Așa cum reflectă datele din tabelele 1 și 2, se poate menționa că efectele induse de tratamentul cu soluție de monomer în plasmă de înaltă frecvență influențează proprietățile probei inițiale.

Tabel 1.

Tabel 2.

Comparând caracteristicile spectrale ale probei martor cu cele ale probei grefate în plasmă cu N-izopropilacrilamidă, se observă că aceste caracteristici diferă esențial. În urma grefării are loc creșterea energiei legăturii de hidrogen de la 20,2739 la 20,4109 ceea ce arată că ordinea structurală a fost perturbată, scăderea valorilor entalpiei legăturilor de hidrogen de la 47,4536 la 45,2380 este datorată scăderii indicelui de cristalinitate.

Valorile scăzute ale rapoartelor absorbanțelor A_{1370}/A_{2900} , A_{1315}/A_{1370} proporționale cu indicele de cristalinitate, de la 0,6405 la 0,5658 și de la 0,8984 la 0,8387 și scăderea raportului A_{OH}/A_{CH} de la 0,8498 la 0,8308 și de la 0,5443 la 0,4701 indică faptul că probele tratate prezintă o structură mai dezordonată, modificată datorită legăturilor nou formate ceea ce conduce la o creștere a accesibilității.

EXEMPLUL 2

O probă de fibră mixtă celuloză/chitină este activată în plasmă în aceleași condiții ca în exemplul 1. După realizarea fazei de activare, fibra celulozică este scoasă din vasul de reacție și 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). După o durată de tratare de aproximativ 45 minute (datorită

vâscozității mai ridicate a soluției), proba a fost scoasă și uscată timp de 10 ore la o temperatură de aproximativ 60°C, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 ore pentru a fi înlăturată orice urmă de absorbție fizică de molecule de polimer.

Proprietățile probei grefate cu polimer comparativ cu proba martor sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabel 3.

Tabel 4

Comparând caracteristicile spectrale ale probei martor cu cele ale probei grefate în plasmă cu N-izopropilacrilamidă, se observă că aceste caracteristici diferă esențial. În urma grefării are loc creșterea energiei legăturii de hidrogen de la 20,2739 la 21.0958 ceea ce arată că ordinea structurală a fost perturbată, fapt demonstrat, scăderea valorilor entalpiei legăturilor de hidrogen de la 47,4536 la 43.5036 este datorată scăderii indicelui de cristalinitate.

Valorile scăzute ale rapoartelor absorbanțelor A_{1370}/A_{2900} , A_{1315}/A_{1370} proporționale cu indicele de cristalinitate, de la 0,6405 la 0.6007 și de la 0,8984 la 0.8767 și scăderea raportului A_{OH}/A_{CH} de la 0,8498 la 0.8017 și de la 0,5443 la 0.5237 indică faptul că probele tratate prezintă o structură mai dezordonată, modificată datorită legăturilor nou formate ceea ce conduce la o creștere a accesibilității.

DESENE EXPLICATIVE

Tabel 1. Date microanaliză EDAX

Element	Martor		Probă tratată	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C	69.79	75.47	62.20	68.58
O	30.21	24.53	01.15	01.09
N	-	-	36.65	30.33

Tabel 2. Caracteristici spectrale ale probei grefate cu N-izopropilacrilamidă comparativ cu proba martor

Proba		Martor	Probă tratată
Poziția benzii OH (cm ⁻¹)		3354	3352
Raportul a/b		0,7500	0,8367
E _H (kJ)		20,2739	20,4109
ΔH (kJ/mol)		47,4536	45,2380
R (Å)		2,7844	2,7840
χ _{IR} (%)	A ₁₃₇₀ /A ₂₉₀₀	0,6405	0,5658
	A ₁₄₂₀ /A ₉₀₀	0,8984	0,8387
Raportul A _{OH} /A _{CH}	A ₁₃₁₅ /A ₁₃₇₀	0,8498	0,8308
	A ₁₃₁₅ /A ₂₉₀₀	0,5443	0,4701

Tabel 3. Date microanaliză EDAX

Element	Martor		Probă tratată	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C	69.79	75.47	61.47	67.84
O	30.21	24.53	02.09	01.97
N	-	-	36.44	30.19

Tabel 4 Caracteristici spectrale ale probei grefate cu poli(N-izopropilacrilamidă) comparativ cu proba martor

Proba		Martor	Probă tratată
Poziția benzii OH (cm ⁻¹)		3354	3342
Raportul a/b		0.7500	0.8414
E _H (kJ)		20.2739	21.0958
ΔH (kJ/mol)		47.4536	43.5036
R (Å)		2.7844	2.7817
χ _{IR} (%)	A ₁₃₇₀ /A ₂₉₀₀	0.6405	0.6007
	A ₁₄₂₀ /A ₉₀₀	0.8984	0.8767
Raportul A _{OH} /A _{CH}	A ₁₃₁₅ /A ₁₃₇₀	0.8498	0.8017
	A ₁₃₁₅ /A ₂₉₀₀	0.5443	0.5237

REVEDICĂRI

1. Procedeu de grefare a fibrelor celulozice, caracterizat prin aceea că se activează fibrele celulozice în plasmă de înaltă frecvență creată într-un reactor de sticlă, vidat la 0,4 mb, în interiorul căruia sunt plasați doi electrozi conectați la o sursă de înaltă frecvență de 1,3 MHz și putere de 100 W în descărcare, timp de 15 minute, după care acestea sunt scoase din vasul de reacție și imersate, timp de 30 minute, în soluția de monomer, N-izopropilacrilamidă, care a fost activată cu ajutorul a doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), apoi fibrele au fost uscate timp de 8 ore la o temperatură de aproximativ 60°C, urmată de o extracție în metanol într-un extractor Soxhlet, timp de 25 ore.
2. Procedeu de grefare a fibrelor celulozice, ca în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că se activează fibrele celulozice în plasmă de înaltă frecvență creată într-un reactor de sticlă, vidat la 0,4 mb, în interiorul căruia sunt plasați doi electrozi conectați la o sursă de înaltă frecvență de 1,3 MHz și putere de 100 W în descărcare, timp de 15 minute, după care acestea sunt scoase din vasul de reacție și imersate, timp de 45 minute, în soluția de polimer, poli(N-izopropilacrilamidă), care a fost activată cu ajutorul a doi activatori chimici, NHS (N-hidroxisuccinimidă) și EDC (1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă), apoi fibrele au fost uscate timp de 10 ore la o temperatură de aproximativ 60°C, urmată de o extracție în metanol într-un extractor Soxhlet, timp de 25 ore.