



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2013** BOPI nr. 1/2013

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

FR 2628764 A1; FR 1599732

(54) **PROCEDEU DE GREFARE A UNOR FIBRE MIXTE DE
CELULOZĂ/CHITINĂ**



RO 127205 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de grefare a unor fibre mixte celuloză/chitină, în
vederea obținerii de fibre noi, cu proprietăți de suprafață îmbunătățite.

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

5 Materialele textile sunt fabricate din fibre organice sau anorganice, care adesea nu
prezintă proprietățile suprafeței adecvate, pentru anumite aplicații cum ar fi cele cu caracter
7 hidrofil sau hidrofob, energie la suprafață adecvată, aderență la alte materiale, conductivitate
electrică la suprafață și biocompatibilitate. Proprietățile de suprafață ale materialelor textile
9 pot fi modificate prin diferite procedee chimice, cum sunt, de exemplu, cele descrise în
brevetul **DE 19647458**, și în cererile de brevet **JP 9241980 (A)**, **JP 9158020 (A)**,
11 **WO 97/11989**. 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,
13 H₂O₂, și chimicale toxice, cum ar fi izocianatii și xilen.

15 O opțiune mai acceptabilă din punctul de vedere al mediului înconjurător este
folosirea unor finisaje pe bază de surfactanți, ca cei descriși în brevetul **US 6177367**, care
sunt aplicați în special prin tratamente cum ar fi pulverizare, acoperire, utilizare de umpluturi
17 etc. Dezavantajul major al acestui procedeu este acela că acoperirea de obicei nu este bine
legată de fibră și poate fi parțial pierdută în timpul depozitării sau în operațiuni ulterioare.

19 Alte procedee fizico-chimice pentru grefarea fibrelor celulozice cunoscute sunt
descrise în domeniu. Aceste procedee sunt bazate pe utilizarea plasmă de înaltă frecvență,
21 pentru tratarea suprafeței fibrelor, 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
23 de 13,56 MHz; timpul de tratare în plasmă variază de la 10 până la 300 s) și includ mai multe
etape precum:

25 a. descărcare în plasmă sub un curent de vapori al lichidului monomeric, vaporii de
monomer fiind eliberați de un curent de argon;

27 b. activarea suprafeței materialului prin descărcare în plasmă sub curent de argon,
urmată de imersare în lichidul monomeric;

29 c. impregnarea materialului în lichidul monomeric și apoi supunerea unui tratament
în plasmă, sub curent de argon;

31 d. impregnarea probei urmată de activare în plasmă sub curent de argon și apoi din
nou de imersare în lichidul monomeric.

33 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
35 doilea rând, cantitățile de monomer grefate s-au dovedit a fi foarte mici, pentru a influența
semnificativ proprietățile materialului.

37 Un alt procedeu de grefare cunoscut este cel care tratează în plasmă textilele din
bumbac cu rezistență la apă; în acest caz, fibrele cântărite au fost imersate în diferite soluții
39 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
41 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
43 min). Dezavantajele importante ale acestui procedeu includ un consum foarte mare de
energie și o tratare neomogenă a suprafeței.

45 Problema pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu fizico-chimic
de grefare a fibrelor naturale care să confere acestora calități care să le facă apte de utilizare
47 în domeniul medical.

RO 127205 B1

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, un timp de 15 min, după care acestea sunt scoase din vasul de reacție și imersate, un timp de 30...45 min, într-o soluție de 10% monomer N-izopropilacrilamidă sau 10% polimer poli(N-izopropilacrilamidă) în apă, care a fost activată cu doi agenți de cuplare constând din 1,5% N-hidroxisuccinimidă, NHS, și 10,3% 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă, EDC, considerate în raport molar NHS:EDC= 1:7, apoi acestea se usucă un timp de 8...10 h, la o temperatură de 60°C, urmată de extracție în metanol într-un extractor Soxhlet, un timp de 25 h.

Aplicarea procedurii conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- este un procedeu ecologic, 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 și are 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 min, 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 min, proba a fost scoasă și uscată timp de 8 h, la o temperatură de aproximativ 60°C, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 h, 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 elementară 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.

Tabelul 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	36,65	30,33
N	-	-	01,15	01,09

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
EH (kJ)		20,2739	20,4109
ΔH (kJ/mol)		47,4536	45,2380
R (Å)		2,7844	2,7840
X _{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

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 kJ/mol la 20,4109 kJ/mol, ceea ce arată că ordinea structurală a fost perturbată, scăderea valorilor entalpiei legăturilor de hidrogen, de la 47,4536 kJ/mol la 45,2380 kJ/mol, este datorată scăderii indicelui de cristalinitate.

Valorile scăzute ale rapoartelor absorbantelor A₁₃₇₀/A₂₉₀₀, A₁₃₁₅/A₁₃₇₀ 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 de asemenea 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 min (datorită viscozității mai ridicate a soluției), proba a fost scoasă și uscată timp de 10 h la o temperatură de aproximativ 60°C, după care a fost supusă extracției într-un extractor Soxhlet, cu metanol, timp de 25 h, 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.

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	36,44	30,19
N	-	-	02,09	01,97

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
EH (kJ)		20,2739	21,0958
ΔH (kJ/mol)		47,4536	43,5036
R (Å)		2,7844	2,7817
X _{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

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 absorbantelor A₁₃₇₀/A₂₉₀₀, A₁₃₁₅/A₁₃₇₀ 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.

RO 127205 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de grefare a unor fibre mixte de celuloză/chitină, **caracterizat prin aceea** că se activează fibre 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, un timp de 15 min, după care acestea sunt scoase din vasul de reacție și imersate, un timp de 30...45 min, într-o soluție de 10% monomer N-izopropilacrilamidă sau 10% polimer poli(N-izopropilacrilamidă) în apă, care a fost activată cu doi agenți de cuplare constând din 1,5% N-hidroxisuccinimidă, NHS, și 10,3% 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă, EDC, considerate în raport molar NHS:EDC= 1:7, apoi fibrele se usucă un timp de 8...10 h la o temperatură de 60°C, urmată de extracție în metanol într-un extractor Soxhlet, un timp de 25 h.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 26/2013