



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00758

(22) Data de depozit: 18/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• SAMOILĂ PETRIȘOR, STR.DROBETA,
NR.3, BL.Q4, SC.B, ET.1, AP.6, IAȘI, IS, RO;

• BALTAG LAURENȚIU, SAT HLIPICENI,
COM.HLIPICENI, BT, RO;
• COJOCARU CORNELIU,
ALEEA TUDOR NECULAI NR.25, BL.953,
SC.C, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;
• IGNAT MARIA, STR.CANTA NR.18,
BL.535, SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• HARABAGIU VALERIA,
STR.CULIANA PETRE, NR.17,
VALEA LUPULUI, IS, RO

(54) PROCEDEU RAPID DE SULFONARE A POLI (ARIL - ETER)
CETONELOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sulfonare a poli(aril-eter)cetonelor pentru obținerea unor ionomeri cu grade de sulfonare ridicate cu aplicații ca membrane schimbătoare de protoni. Procedeu, conform invenției, constă în iradierea cu ultrasunete la o frecvență de 40...45 kHz, timp de 30...60 min, la o temperatură în baie de ultrasonare de 55...60°C a unei soluții care

conține polimer aromatic dizolvat în acid sulfuric 98%, urmat de precipitare în apă rece și spălarea precipitatului până la pH neutru, rezultând ionomeri cu grade de sulfonare peste 90%.

Revendicări: 3
Figuri: 2



PROCEDEU RAPID DE SULFONARE A POLI (ARIL-ETER)CETONELOR

Invenția de față se referă la sulfonarea poli(aril-eter)cetonelor, prin iradiere cu ultrasunete, în vederea obținerii de ionomeri.

Poli(aril-eter)cetonele sunt polimeri aromatici care prezintă rezistență chimică și mecanică extraordinară, fiind materiale ultra-performante pentru aplicații specifice în ingineria electrică, mecanică și electronică. Datorită rezistenței chimice și mecanice ridicate poli(aril-eter)cetonele sunt caracterizate de reactivitate chimică foarte scăzută, polimerii participând doar la unele reacții, în condiții foarte dure. Rezistența chimică și mecanică a polimerilor este rezultatul structurii aril 1,4-substituite. Polimerii din această clasă diferă prin concentrația molară și prin distribuția grupărilor eterice și cetonice pe lanțul polimer, așa cum rezultă din structurile chimice (1-5) prezentate în Figura 1. Derivații sulfonați ai acestor polimeri sunt adesea propuși ca alternative mai ieftine și mai puțin poluante pentru membranele de Nafion™.

Membranele schimbătoare de protoni trebuie să posede un întreg spectru de proprietăți, cum ar fi: conductivitate protonică înaltă, conductivitate electronică joasă, coeficienți electro-osmotici de extragere a apei și de transport ai combustibilului coborâți, stabilitate chimică, termică și mecanică ridicată - la care se adaugă necesitatea prețului de cost scăzut. În același timp, proprietățile de suprafață ale membranei trebuie dirijate spre reducerea efectelor ohmice la interacțiunea cu electrozii. Realizarea cumulativă a acestor caracteristici reprezintă provocări atât din punct de vedere științific cât și practic, existând un interes continuu în elaborarea de soluții pentru înlocuirea standardului Nafion™.

Potrivit stadiului actual, cea mai utilizată abordare pentru obținerea de derivați sulfonați ai poli(aril-eter)cetonelor o reprezintă tratarea acestor polimeri cu acid sulfuric sau cu acid clorosulfonic. Spre exemplu, patentul **US 6,984,713 B2** se referă la obținerea poli(eter-cetonă)cetonelor sulfonate prin tratarea poli(eter-cetonă)cetonei cu acid sulfuric 96,38% sau cu acid clorosulfonic diluat în diclorometan sub agitare mecanică/magnetică. Trebuie menționat faptul că deși s-au obținut polimeri cu grade de sulfonare în jurul valorii de 75%, procedeele presupun timpi de reacție foarte mari (până la 120 de ore). De asemenea, patentul european **EP 0041780 A1** se referă la sulfonarea poli(aril-eter)cetonelor folosind acid sulfuric

concentrat (98%) la temperatură ridicată (80°C). Astfel, s-a reușit obținerea unui grad de sulfonare de 95% după 19 ore de reacție.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în sulfonarea avansată a polimerilor de tip poli(aril-eter)cetone într-un timp scurt, ca urmare a desfășurării procesului de sulfonare în prezența câmpului de ultrasunete.

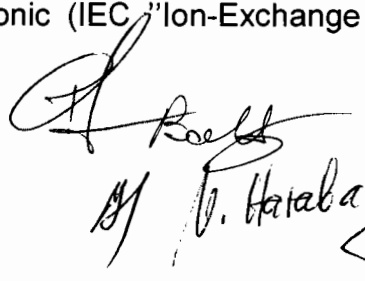
Soluția tehnică a invenției se bazează pe procedeul de sulfonare a poli(aril-eter)cetonelor prin iradiere cu ultrasunete (40-45 kHz) a unei soluții care conține polimer aromatic dizolvat în acid sulfuric concentrat.

Avantajul invenției constă în faptul că permite obținerea de ionomeri cu grade de sulfonare mari (peste 90%) prin ultrasunete timp de 1 oră (procedeu rapid de sulfonare).

În cele ce urmează este descrisă invenția și modalitatea de determinare a gradului de sulfonare, urmat de exemplele 1, 2 și 3 de realizare.

Pentru realizarea sulfonării, într-un pahar Erlenmeyer se introduce acid sulfuric 98% (maxim 1/3 din volumul vasului), peste care se adaugă unul dintre polimerii descriși în Figura 1 (maxim 3% față de cantitatea de acid). Amestecul se menține sub agitare continuă la temperatura camerei timp de 0.5-2 ore până la dizolvarea aproape completă a polimerului; dizolvare definitivată prin încălzirea soluției la 50°C, timp de 1-2 ore. Soluția este apoi încălzită la 55-60°C și transferată pe baie de ultrasunete, unde este menținută la frecvențe de 40-50 kHz timp de 0.5-1 ore (Figura 2). Ulterior, soluția este turnată, în picătură, în apă distilată rece (A), unde polimerul precipită; fiind apoi filtrat și spălat cu apă distilată până la pH neutru (B).

Pentru a determina gradul de sulfonare, s-a folosit tehnica titrării inverse. Astfel, 0,5 grame de polimer sulfonat (m_p) a fost în prealabil spălat cu apă distilată și uscat în etuvă la 90°C. Polimerul a fost apoi spălat cu 10 mL amestec apă și acetonă în raport de 1:1, timp de 1 min, după care materialul a fost spălat cu 10 mL de acetonă timp de 30 de secunde. După uscarea polimerului, acesta a fost suspendat în 250 de mL soluție de hidroxid de sodiu (V_t) de concentrație 0,01 M timp de 72 ore, sub agitare ușoară. Din soluția de hidroxid de sodiu parțial neutralizată de polimer au fost prelevați 9 mL (V_{NaOH}) care au fost titrați cu acid clorhidric de concentrație 0,01M (V_{HCl}) în prezență de fenolftaleină. Pentru determinarea gradului de sulfonare (GS) s-a calculat mai întâi capacitatea de schimb ionic (IEC "Ion-Exchange Capacity"), folosind următoarele formule:

 CF-

$$IEC = \frac{(V_{NaOH} - V_{HCl})}{m_p} \cdot \frac{V_t}{V_{NaOH}}$$

$$GS = \frac{288 \cdot IEC}{1000 - 102 \cdot IEC}$$

Exemplul 1

Sulfonarea poli(oxi-1,4-fenilen-oxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenilen) (PEEK), s-a realizat într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL în care s-au introdus 40 mL de acid sulfuric 98%, peste care s-au adăugat 2 g de PEEK. Amestecul a fost menținut sub agitare continuă la temperatura camerei timp de o oră (până la dizolvarea completă a polimerului), după care amestecul a fost încălzit la 50°C sub agitare continuă timp de 90 de minute. Soluția obținută a fost încălzită la 60°C și transferată pe o baie cu ultrasunete timp de **30 de minute**. În final, soluția a fost turnată, în picătură, în apă distilată rece, unde a precipitat. Precipitatul obținut a fost filtrat și spălat cu apă distilată până la pH neutru. Gradul de sulfonare, determinat prin titrare inversă, a fost de **55%**.

Exemplul 2

Sulfonarea poli(oxi-1,4-fenilen-oxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenilen) (PEEK), s-a realizat într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL în care s-au introdus 40 mL de acid sulfuric 98%, peste care s-au adăugat 2 g de PEEK. Amestecul a fost menținut sub agitare continuă la temperatura camerei timp de o oră (până la dizolvarea completă a polimerului), după care amestecul a fost încălzit la 50°C sub agitare continuă timp de 90 de minute. Soluția obținută a fost încălzită la 60°C și transferată pe o baie cu ultrasunete timp de **45 de minute**. În final, soluția a fost turnată, în picătură, în apă distilată rece, unde a precipitat. Precipitatul obținut a fost filtrat și spălat cu apă distilată până la pH neutru. Gradul de sulfonare, determinat prin titrare inversă, a fost de **87%**.

Exemplul 3

Sulfonarea poli(oxi-1,4-fenilen-oxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenilen) (PEEK), s-a realizat într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL în care s-au introdus 40 mL de acid sulfuric 98%, peste care s-au adăugat 2 g de PEEK. Amestecul a fost menținut sub agitare continuă la temperatura camerei timp de o oră (până la dizolvarea completă a polimerului), după care amestecul a fost încălzit la 50°C sub agitare continuă timp de 90 de minute. Soluția obținută a fost încălzită la 60°C și transferată pe o baie cu ultrasunete timp de **60 de minute**. În final, soluția a fost turnată, în picătură, în apă

18

distilată rece, unde a precipitat. Precipitatul obținut a fost filtrat și spălat cu apă distilată până la pH neutru. Gradul de sulfonare, determinat prin titrare inversă, a fost de **94%**.

Il. Bărbulescu C.F.
M. Harabagiu

Revendicări

- 1) Procedeu de sulfonare a poli(aril-eter)cetonelor, **caracterizat prin aceea că**, se realizează prin iradierea continuă cu ultrasunete a unei soluții care conține polimer aromatic dizolvat în acid sulfuric 98%, urmat de precipitare în apă rece și spălarea precipitatului până la pH neutru.

- 2) Procedeu de sulfonare a poli(aril-eter)cetonelor, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** iradierea cu ultrasunete se realizează în următoarele condiții stabilite: 40-45 kHz (frecvența de ultrasonare), 30-60 min (timpul de ultrasonare), 55-60 °C (temperatura în baia de ultrasonare).

- 3) Procedeu de sulfonare a poli(aril-eter)cetonelor, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** gradul de sulfonare a polimerului poate fi variat între 55 și 94% în funcție de timpul de ultrasonare.


A. Belto C.R.
H. Mihailov

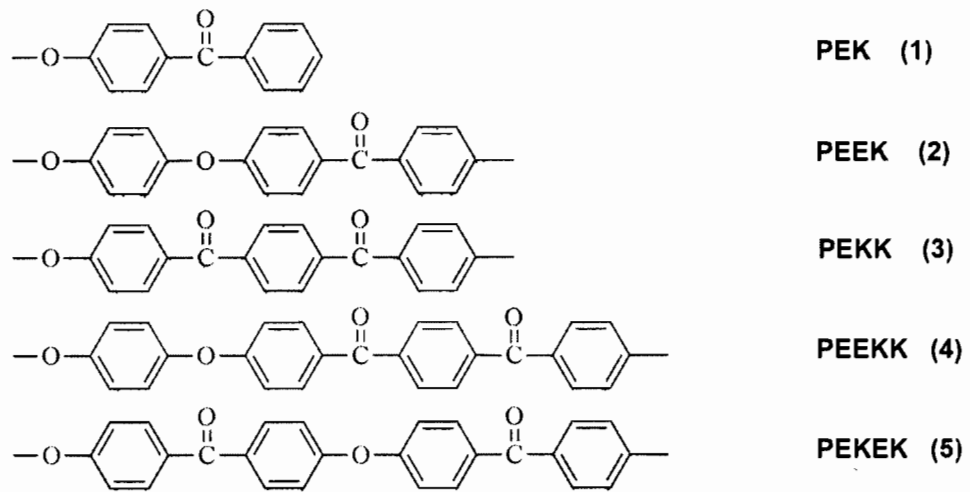


Figura 1. Polimeri reprezentativi din categoria poli (aril-eter) cetonelor

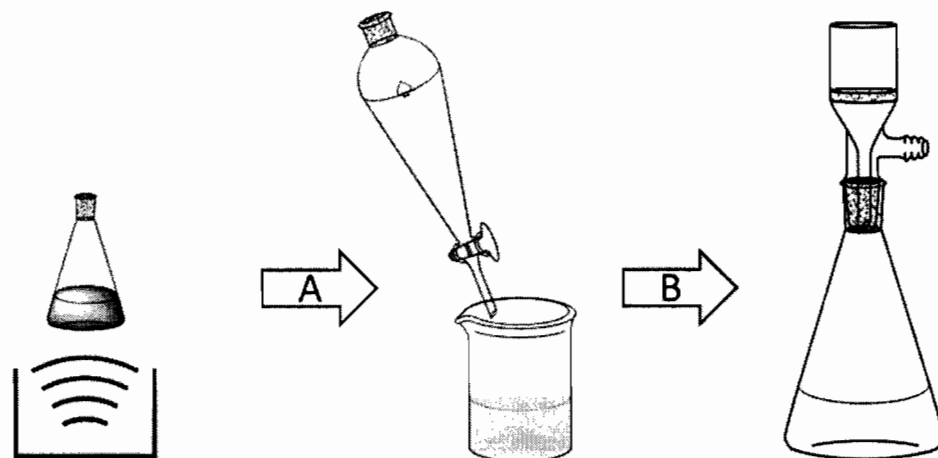


Figura 2. Procedeu de sulfonare a poli(oxi-1,4-fenilen-oxi-1,4-fenilen-carbonil-1,4-fenilen)