



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00273

(22) Data de depozit: 29.03.2011

(41) Data publicării cererii:
28.09.2012 BOPI nr. 9/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• CIRIPOIU ANIȚA LAURA,
STR. NICOLAE TITULESCU NR. 17, BL. H3,
SC. A, AP. 14, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• LUNGU ANAMARIA,
STR. STÂNJENEILOR NR. 8, BL. 1, SC. A,
AP. 9, ET. 2, SINAIA, PH, RO;
• BACALUM FĂNICĂ,
STR. SERGENT SCARLAT NR.2, BL.12,
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÂRBU LILIANA, STR. VALEA OLTULUI
NR. 16, BL. A 28, SC.C, ET. 2, AP. 37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BOMBOS MIHAELA MARIANA,
CALEA CRÂNGAȘI NR. 9, BL. 5, AP. 30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A NANOCOMPOZITELOR
POLIMERICE HIBRIDE ANORGANIC-ORGANICE PE BAZĂ
DE ZEOLIȚI NATURALI SAU SINTETICI ȘI
POLIACRILONITRIL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanocompozite polimerice, cu aplicație în obținerea unor materiale cu rezistență ridicată la compresiune. Procedeuul conform invenției constă din polimerizarea radicalică a acrilonitrilului în zeoliți naturali sau sintetici, în care zeolitul se îmbibă la temperatura camerei timp de 1...3 h, cu soluția de monomer și inițiator într-o matriță dezaerată în prealabil, timp de 10...20 min cu

azot, închisă etanș, apoi matrița este introdusă într-o baie cu apă, de ultrasonare, în care are loc o nouă etapă de ultrasonare, la o temperatură de 55...70°C, timp de 18...24 h, când are loc polimerizarea, din care rezultă un monocompozit polimeric hibrid, care se lasă la uscare în aer liber, timp de 20...24 h.

Revendicări: 1



PROCEDEU DE OBTINERE A NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE HIBRIDE ANORGANIC- ORGANICE PE BAZĂ DE ZEOLIȚI NATURALI SAU SINTETICI ȘI POLIACRILONITRIL

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a nanocompozitelor polimerice hibride pe bază de zeoliți naturali sau sintetici și poliacrilonitril, cu aplicații în obținerea de materiale cu rezistență ridicată la compresiune.

Se cunosc mai multe metode de producere a nanocompozitelor polimerice hibride anorganic- organice pe bază de polimeri vinilici și zeoliți:

- O primă metodă constă din polimerizarea cationică a unor monomeri vinilici în porii zeolitului [1,2,3,4]. Metoda prezintă dezavantajul că fiind o polimerizare cationică este necesar lucrul cu substanțe foarte pure și în mediu anhidru, ceea ce complică aparatura și mărește mult costul produselor. În plus, nu se asigură omogenitatea compozițională a noilor materiale hibride, deoarece monomerii pătrund greu în microporii zeolitului.

- O a doua metodă constă în polimerizarea radicalică a monomerilor vinilici: acetat de vinil, acrilonitril, stiren, etc., în porii zeolitului [5,6,7]. Metoda aceasta evită lucrul cu substanțe foarte pure și în mediu anhidru, dar ca și prima metodă nu asigură omogenitatea compozițională a hibridelor, deoarece monomerii pătrund greu în microporii zeolitului

- O a treia metodă constă în polimerizarea cationică în porii zeoliților, tratați anterior cu substanțe care să ușureze polimerizarea cationică [8]. Metoda prezintă dezavantajul metodelor de polimerizare cationică și în plus are dezavantajul că introduce etapa de tratare, cu costuri suplimentare legate de prețul substanțelor respective, foarte scumpe.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea ca sistem de sinteză a polimerizării radicalice, iar în vederea asigurării uniformității compoziționale se face mai întâi îmbibarea zeolitului cu o soluție de monomer și inițiator, în câmp ultrasonic, după care se face polimerizarea, tot în câmp ultrasonic, în lipsa oxigenului, în matrițe și apoi se scot corpurile din matriță și se lasă să se usuce în aer.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că într-o matriță se introduce cantitatea necesară de zeolit natural (clinoptilolit) sau sintetic (HZSM-5) și o soluție cu concentrația 0,5-1,5 % azoizobutirodinitril în acrilonitril, astfel încât

raportul solid: lichid să fie de 1:0,75- 1:1,25 (masă:volum), matrița se dezaerează (inertizează) cu azot timp de 10-20 minute, se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, cu apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 1-3 ore, pentru îmbibare și apoi matrița se introduce în altă baie de ultrasonare cu apă la temperatura de 65-70 °C, unde se lasă la polimerizare timp de 18-24 ore, după care matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească la temperatura camerei, se scoate nanocompozitul polimeric hibrid din matriță și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 20-24 ore.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizează materii prime ieftine, precum zeoliții naturali sau sintetici și un monomer de mare tonaj: acrilonitril;
- evită lucrul cu substanțe foarte pure și în mediu anhidru, evitându-se astfel costurile de investiție și exploatare pentru anhidrizarea materialelor;
- se reduc costurile de producție, deoarece nu este necesară introducerea unei etape de tratare cu agenți de umectare scumpi;
- asigură o mare uniformitate compozițională și structurală nanocompozitelor hibride anorganic-organice, prin îmbibarea și polimerizarea în câmp ultrasonic;
- permite dirijarea rezistențelor mecanice la compresiune ale materialelor, în funcție de raportul solid: lichid și de condițiile de lucru;

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g clinoptilolit și 15 mL de soluție 0,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea azotului, care durează 10 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 1 oră, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 65 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 18

29-03-2011

ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 20 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 3,2 MPa.

Exemplul 2

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g clinoptilolit și 25 mL de soluție 1,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea azotului, care durează 20 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 3 ore, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 70 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 24 ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 24 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,0 MPa.

Exemplul 3

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g clinoptilolit și 20 mL de soluție 1,0 % de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea azotului, care durează 20 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 2 ore, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 68 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 24 ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să

se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 24 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,5 MPa.

Exemplul 4

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g zeolit sintetic HZSM-5 și 15 mL de soluție 0,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea azotului, care durează 10 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 1 oră, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 65 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 20 ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 20 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,3 MPa.

Exemplul 5

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g zeolit HZSM-5 și 25 mL de soluție 1,5% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea azotului, care durează 20 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 3 ore, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 70 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 22 ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul

din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 24 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,5 MPa.

Exemplul 6

Într-o matriță de 50 mL, cu 1 gât, se introduc 20 g zeolit HZSM-5 și 20 mL de soluție 1,0% de azoizobutirodinitril (AIBN) în acrilonitril (AN). Pe gâtul matriței se introduce un tubușor de plastic (cateter) legat la o butelie de azot (99,9%) și se pornește purjarea cu azot, care durează 15 minute. Se scoate apoi tubușorul cateter din matriță și matrița se închide etanș, de exemplu cu furtun de cauciuc strâns cu clemă Hofmann, sau cu alt sistem de etanșare. Matrița se introduce într-o baie de ultrasonare, conținând apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 2 ore, pentru îmbibarea zeolitului cu soluția de monomer și inițiator. Apoi matrița se introduce într-o altă baie de ultrasonare conținând apă la temperatura de 68 °C, menținută constantă prin recircularea dintr-o baie ultratermostat. Polimerizarea în câmp de ultrasunete are loc timp de 24 ore. După scurgerea duratei de polimerizare matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească în aer, la temperatura camerei. Apoi se scoate cu grijă corpul din matriță, iar corpul se mai lasă în aer liber timp de 24 ore. Nanocompozitul obținut prezintă o rezistență la compresiune de 4,7 MPa.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a nanocompozitelor polimerice hibride pe bază de zeoliți naturali sau sintetici și poliacrilonitril, caracterizat prin aceea că într-o matriță se introduce cantitatea necesară de zeolit natural (clinoptilolit) sau sintetic (HZSM-5) și o soluție cu concentrația 0,5-1,5 % azoizobutirodinitril în acrilonitril, astfel încât raportul solid: lichid să fie de 1:0,75 - 1:1,25 (masă:volum), matrița se dezaerează (inertizează) cu azot timp de 10-20 minute, se închide etanș matrița și se introduce într-o baie de ultrasonare, cu apă la temperatura camerei (25 °C), unde se lasă timp de 1-3 ore, pentru îmbibare și apoi matrița se introduce în altă baie de ultrasonare cu apă la temperatura de 65-70 °C, unde se lasă la polimerizare timp de 18-24 ore, după care matrița se scoate din baia de ultrasonare și se lasă să se răcească la temperatura camerei, se scoate nanocompozitul polimeric hibrid din matriță și se lasă să se usuce în aer liber, timp de 20-24 ore.