



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00712

(22) Data de depozit: 09.10.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

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

(72) Inventatori:  
• OLARU MIHAELA ADRIANA,  
STR. POMPIERI NR. 2, BL. 653, SC. A,  
ET. II, AP. 9, IAȘI, IS, RO;

• SIMIONESCU ANA- BOGDANA,  
STR. NICOLINA NR. 4A, BL. F4, ET. III,  
AP. 14, IAȘI, IS, RO;  
• AFLORI MAGDALENA,  
STR. GRIGORE URECHE NR. 1,  
BL. MĂRĂCINEANU, ET. II, AP. 9, IAȘI, IS,  
RO;  
• DOROFTEI FLORICA,  
STR. STRUGURILOR NR. 25, IAȘI, IS, RO;  
• COȚOFANA CORNELIU, STR. LOTRULUI  
NR. 11, BL. B31, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS, RO;  
• IOANID EMIL GHIOCEL, STR. SĂRĂRIE  
NR. 43, IAȘI, IS, RO

(54) POLIMER HIBRID NANOCOMPOZIT CU UNITĂȚI  
SILSEQUIOXANICE

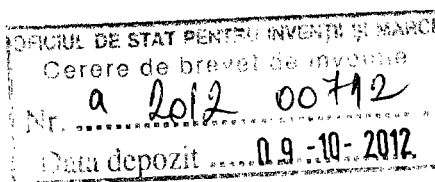
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material polimeric hibrid nano-compozit, utilizat pentru conservarea monumentelor din piatră. Materialul conform invenției este sintetizat în urma a două reacții simultane de polimerizare radicalică și de tip sol-gel, în prezența unui inițiator radicalic și a unui agent tensioactiv dodecilamină, la pH de 5,5, într-o

soluție de apă/HCl, sub agitare, la o temperatură de 60°C, timp de 90 min, și 24 h la temperatura camerei, din care se obține un produs peliculogen, având stabilitate în film până la temperatura de 380°C.

Revendicări: 1





## **Polimer hibrid nanocompozit cu unitati silsesquioxanice**

Inventia se refera la sinteza, caracterizarea si aplicabilitatea ca material hidrofobizant utilizat pentru conservarea monumentelor din piatra a unui polimer hibrid nanocompozit ce contine unitati silsesquioxanice.

Monumentele artistice si istorice sunt cele mai vizibile aspecte si cele mai mari marturii ale mostenirii noastre culturale. Un monument este definit ca fiind o structura creata explicit pentru a comemora o persoana sau un eveniment semnificativ pentru un grup important de persoane, facand parte din patrimoniul cultural si amintind de evenimente trecute. Interesul crescut in conservarea/restaurarea monumentelor istorice din piatra expuse dedradarii accelerate cauzate de intemperiiile mediului exterior (umiditate, vant, gaze din atmosfera, etc.) a dus la necesitatea dezvoltarii unor materiale noi, imbunatatite, cu posibilitati optime de protectie. Multe din cercetarile anilor '70 si '80 s-au axat pe gasirea unui tratament care sa aiba efect atat in conservarea cat si in restaurarea monumentelor istorice din piatra. In anii '90, diferiti autori au raportat deteriorarea unor pietre monumentale tratate cu produse cunoscute, ca de exemplu tetraetoxisilan, in lipsa aplicarii aditionale si a unui produs hidrofobizant. Este cunoscut faptul ca acoperirea/tratarea suprafetei pietrelor monumentale trebuie renoita la intervale regulate, fiind de dorit ca masurile de conservare/restaurare initiale sa fie cat mai durabile.

Hidrofobizarea este deseori obtinuta prin aplicarea de acoperiri pe baza de alcoxisilani, siliconi si fluoropolimeri [1, 2]. In literatura de specialitate se considera esential ca pietrele sa "respire", adica sa ramana permeabile la vaporii de apa dupa tratarea cu produsul hidrofobizant, pentru a evita acumularea de umiditate la interfata dintre zona tratata si cea netratata, aceasta idee fiind general acceptata atat de mediul academic, cat si de cel tehnologic. Numarul de lucrari

publicate in domeniul conservarii/restaurarii monumentelor din piatra este foarte mare si in continua crestere de la an la an. Intrucat multe dintre acestea abordeaza frecvent aceleasi subiecte si materiale sau proceduri/tehnici, sinteza si dezvoltarea unor noi produse chimici pare a fi un proces stiintific si tehnologic de mare interes. Pana acum, in conservarea/restaurarea pietrelor monumentale au fost utilizate materiale precum rasini epoxi, acrilati, poliesteri, poliuretani, siliconi, alcoxisilani si alti polimeri organici/anorganici.

In ultimii ani, dintr-o mare varietate de produse chimici, alcoxisilanii au trezit un interes crescut datorita performantelor obtinute in conservarea patrimoniului cultural din piatra. Utilizarea lor nu este de data recenta – inca din 1861, A. W. Hoffman a utilizat tetraetoxisilanul (TEOS) sau etil silicatii in conservarea pietrelor, TEOS fiind produs pe scara industriala incepand cu anul 1924, iar A. P. Laurie a obtinut un brevet pentru utilizarea lui in conservarea pietrelor inca din anul 1925. In anii '60, munca de cercetare a fost concentrata pe utilizarea etil silicatlui in conservarea pietrelor monumentale, rezultate bune obtinandu-se predominant in Germania. Etil silicatii si combinatiile lor cu agenti organosiliconici hidrofobici au fost comercializati pe piata Europei de Vest inca din 1972, dupa care s-au extins si in Canada si USA. Alcoxisilanii sunt o familie de compusi cu masa moleculara mica, capabili sa hidrolizeze in apa pentru a produce silica sau lanturi de alchil polisiloxani. Tipurile de alcoxisilani utilizati in conservarea pietrelor monumentale sunt tetraetoxisilanii (etil silicat sau esterii acidului silicic), trietoximetilsilanii si trimetoximetilsilanii. Atunci cand piatra monumentala este tratata cu alcoxisilani, polimerizarea are loc prin intermediul a doua procese ce se desfasoara simultan, respectiv hidroliza si policondensarea. La sfarsitul procesului, prin formarea legaturilor de siloxani ( $-Si-O-Si-$ ), se obtine un efect de intarire. Factorii ce controleaza rata policondensarii si structura produsilor sunt cantitatea de apa utilizata in reactie, valoarea pH-ului, tipul de catalizator si tipul solventului.

Chiar daca alcoxisilanii au fost cel mai adesea utilizati in hidrofobizarea/consolidarea pietrelor sedimentare de tip gresie, au existat incercari de utilizare si in cazul marmurei si calcarului. Din 1969, etil silicatul si-a gasit un loc important in consolidarea suprafetelor expuse, rezultatele obtinute in acest sens pana acum fiind satisfacatoare. Una din cele mai atragatoare proprietati ale alcoxisilanilor este abilitatea lor de a patrunde adanc in pietrele poroase (20-30 mm) datorita viscozitatii si masei moleculare reduse, fapt care ii evidentiaza de multe alte produse, eliminand, astfel, problema tratamentelor superficiale. Printre dezavantajele intalnite in timpul utilizarii acestor tipuri de materiale enumeram costurile inalte, tendinta de a schimba

culoarea pietrei tratate si posibilitatea evaporarii lor de la suprafata inainte de a hidroliza. Legatura care se formeaza intre acoperirea de suprafata si substratul pietrei monumentale constituie, de asemenea, subiect de interes. Exista o serie de pareri conform carora alcoxilanii formeaza legaturi chimice primare cu grupele Si-OH la suprafata pietrelor sedimentare tip gresie, dar nu sunt capabili sa formeze legaturi primare cu un substrat tip calcar. Faptul ca aceste legaturi nu se formeaza nu inseamna neaparat un esec, fiind posibila aplicarea ulterioara a unui consolidant cu proprietati de intarire.

O alta clasa de polimeri des utilizata in conservarea monumentelor din piatra este reprezentata de poliacrilatii, acestia fiind materiale termoplastice derivate din polimerizarea diferitilor esteri ai acidului acrilic. Poliacrilatii si metacrilatii sunt practic cei mai utilizati in acest domeniu, deoarece tratamentele de suprafata ce contin acesti produse posedata atat proprietati de consolidare, cat si de hidrofobizare. Poliacrilatii sunt caracterizati, de asemenea, de o serie de proprietati fizico-chimice precum flexibilitate, transparenta, lipsa culorii, rezistenta relativ buna pe termen lung – in urma stabilizarii impotriva degradarii sub influenta radiatiilor UV acoperirile acrilice sunt rezistente pe o durata de timp ce se intinde de la cinci pana la zece ani. Numeroase studii in domeniul conservarii patrimoniului cultural din piatra confirma utilizarea poliacrilatilor datorita flexibilitatii, transparentei si aplicarii lor facile. Aceste materiale pot forma filme uniforme subtiri pe multiple tipuri de substraturi. Dezavantajele acestei clase de polimeri constau in formarea unui substrat discontinuu si albicios in urma aplicarii pe substraturi umede, precum si in modificarea culorii sub influenta conditiilor acide de mediu.

Silsesquioxanii sunt o familie de compusi caracterizati de raportul 1.5 intre atomii de siliciu si cei de oxigen, iar structurile lor pot fi redade de formula generala  $(R - SiO_{1.5})_n$  ( $n =$  numar impar). In prezent, familia silsesquioxanilor este recunoscuta datorita potentialului enorm de a forma blocuri functionale pentru numeroase materiale avansate, aplicatiile de tipul nanocompozitelor organic-anorganice regasindu-se in domenii variate precum cataliza, chimia coordinativa si stiinta materialelor. Prin autoasamblarea copolimerilor bloc pe baza de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat in solutie au fost obtinute diverse morfologii ale hibridilor organic/anorganici cum ar fi sfere si vezicule printr-un proces de gelifiere. Incepand cu anii '90, prin efectuarea de sinteze in prezenta de surfactanti, a fost posibila obtinerea de silicageluri mezoporoase. Aceste noi materiale, numite site moleculare, sunt caracterizate de existenta unor mezopori cu dimensiune uniforma, determinata de marimea agregatului surfactant.

Metoda sol-gel s-a demonstrat a fi de succes in sinteza produsilor destinati conservarii/consolidarii monumentelor din piatra. Compusii obtinuti prin aceasta metoda sunt capabili sa polimerizeze in interiorul porilor pietrelor prin metoda clasica sol-gel, conferind astfel o intarire a sistemului piatra-produs. Dintre precursorii utilizati in metoda sol-gel, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat este unul dintre cei mai semnificativi compusi ce poseda capacitate duala de formare a retelei, fiind utilizat la obtinerea nanomaterialelor hibride organice/anorganice [3, 4]. Compusul contine o grupare metacrilat polimerizabila la un capat si grupari alcoxi-silan capabile sa formeze retele anorganice *via* "sol-gel route" la celalalt capat.

Problema pe care o rezolva inventia consta in diversificarea gamei produsilor utilizati in conservarea pietrelor monumentale, tratamentul conferind proprietati superioare si dovedindu-se a fi mai durabil comparativ cu produsii comerciali existenti. Inventia inlatura dezavantajele mai sus mentionate prin aceea ca polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat, sintetizat in urma a doua reactii ce se desfasoara simultan (reactia de polimerizare radicalica si reactia de tip sol – gel) pornind de la precursorul 3-(trimetoxisilil)propil metacrilat, in solutie de alcool etilic, in prezenta unui initiator radicalic precum 2'-azobis(2-metilpropionitril), prezent in cantitate de 2 ‰ raportat la precursor si a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare, cum este dodecilamina, adaugat in cantitate sub valoarea concentratiei critice micelare intr-o solutie de apa/HCl, in mediu acid la pH = 5.5, la un raport molar al componentilor precursor/apa/alcool etilic/HCl/dodecilamina = 1/2/11/0.004/0.003, sub agitare, cu incalzire la 60 °C timp de 90 minute si 24 ore la temperatura camerei, cu evaporarea solventului la vid si uscarea la 60 °C timp de 3 zile, permite acoperirea omogena si impermeabila la apa a pietrelor monumentale, confera o adancime marita de penetrare in substratul pietrelor si o durabilitate considerabil crescuta [5, 6].

Conform inventiei, noul polimer hibrid nanocompozit prezinta urmatoarele avantaje:

- Este ecologic, simplu de realizat si fiabil in exploatare;
- Confera adancime mai mare de penetrare in substratul pietrelor monumentale datorita dimensiunilor la nivel nano;
- Este transparent, stabil termic si nu se fisureaza dupa aplicare;
- Este impermeabil la apa, asigura si protectie ridicata la expunerea in atmosfera saturata de vapori de dioxid de sulf si de ceata salina;
- Are pret de cost scazut;

Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei.

### EXEMPLU

Polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat este sintetizat in urma a doua reactii ce se desfasoara simultan, o reactie de polimerizare radicalica si o reactie de tip sol – gel, pornind de la precursorul 3- (trimetoxisilil)propil metacilat in solutie de alcool etilic, in prezenta initiatorului radicalic 2'- azobis(2-metilpropionitril) prezent in cantitate de 2 ‰ raportat la precursor si a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare, dodecilamina, adaugat in cantitate sub valoarea concentratiei critice micelare, in mediu acid la pH = 5.5 intr-o solutie de apa/HCl, reactantii fiind adaugati in raport molar HCl/precursor =  $1.85 \cdot 10^{-2}$  si apa/precursor < 2 (deficit stoichiometric de apa), la un raport molar al componentilor precursor/apa/alcool etilic/HCl/dodecilamina = 1/2/11/0.004/0.003, sub agitare, cu incalzire la 60 °C timp de 90 minute si 24 ore la temperatura camerei, cu evaporarea solventului la vid si uscarea la 60 °C timp de trei zile.

Prin evaporarea solventului in urma aplicarii pe piatra monumentala rezulta filme polimerice mezoporoase, transparente, rezistente la apa si la fisurare, cu proprietati mecanice superioare. In legatura cu cerintele impuse de aplicabilitatea ca film hidrofobizant pentru conservarea pietrelor monumentale, polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat a fost caracterizat din punct de vedere al stabilitatii termice si al eficientei la aplicare.

In Tabelul 1 se prezinta datele de analiza termogravimetrica realizata sub flux de azot ( $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) la o viteza de incalzire de  $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  si in intervalul de incalzire 25 – 900 °C pentru filmul de proba.

Tabel 1. Date de analiza termogravimetrica ale polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan cu unitati de metacrilat.

Proba	Stadiul degradarii termice	T <sub>i</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>f</sub>	W %	DTA
Film	I	67	85	143	3.03	endo
	II	380	428	447	28.46	exo
	III	447	501	570	21.70	exo

T<sub>i</sub> – temperatura initiala de degradare; T<sub>m</sub> – temperatura corespunzatoare unui maxim de degradare; T<sub>f</sub> – temperatura finala la care se termina fiecare stadiu de degradare; W % - masa pierduta corespunzatoare fiecarui stadiu; caracteristici DTA (endo ori exo).

In Tabelul 2 se prezinta unele proprietati legate de functionalitatea polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat (TMSPMA): unghiul de contact (Qc), protectia impotriva apei absorbite prin capilaritate (PC), coeficientul de permeabilitate la vapori de apa (Kv) si variatia culorii globale (ΔE). Datele prezentate se refera la filmele depuse pe doua pietre monumentale calcaroase, Lapra (Spania) si Repedea (Romania), prin comparatie cu trei produse comerciale, Lotexan – N, Silres BS 290 si Tegosivin HL 100, larg utilizati in conservarea pietrelor monumentale.

Tabel 2. Proprietati functionale ale produselor comerciale (Lotexan – N, Silres BS 290 si Tegosivin HL 100) si ale polimerului hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat (TMSPMA) depuse pe pietre.

	Qc, °C	PC	-Kv (25°) (g/m <sup>2</sup> x24 h)	ΔE*
Laspra	-	-	292.14	-
Lotexan-N	147	0.57	87.56	1.14
Silres BS 290	149	0.53	66.13	1.91
Tegosivin HL 100	146	0.93	108.11	0.75
TMSPMA	122	0.65	135.82	2.12
Repedea	-	-	161.89	-
Lotexan-N	141	0.85	114.96	10.38
Silres BS 290	122	0.95	80.7	12.18
Tegosivin HL 100	103	0.75	54.83	11.92
TMSPMA	106	0.50	120.49	12.09

Un studiu comparativ al datelor obtinute evidentiaza o mai buna protectie a pietrelor monumentale calcaroase tratate cu polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat in urma expunerii la atmosfera saturata de vapori de dioxid de sulf in prezenta umiditatii si, de asemenea, la ceata salina (Tabelele 3 si 4).



Tabel 3. Rezistenta pietrelor monumentale calcaroase (Laspra, Repedea) tratate cu produsele comerciale (Lotexan – N, Silres BS 290 si Tegosivin HL 100) si cu polimerul hibrid nanocompozit (TMSPMA) derivat de silsesquioxan avand unitati de metacrilat la actiunea cetii saline (imbatranire artificiala accelerata conform standardului european UNE – EN 14147 (2004)).

Tip de piatra	Laspra				Repedea			
	Lotexan -N	Silres® BS 290	Tegosivin HL 100	TMSPMA	Lotexan- N	Silres® BS 290	Tegosivin HL 100	TMSPMA
Observare macroscopica	---	--	---	++	---	--	---	++
Unghi de contact	---	---	---	++	-	++	--	+
Permeabilitate la vapori de apa	---	---	---	++	--	--	---	-
Masuratori de greutate	--	--	+	++	-	--	---	--
Masuratori colorimetrice	---	---	---	++	-	-	---	-
	-	-	-	+	-	+	-	+

Tabel 4. Rezistenta pietrelor calcaroase (Laspra, Repedea) tratate cu produsele comerciale (Lotexan – N, Silres BS 290 si Tegosivin HL 100) si cu polimerul hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati de metacrilat (TMSPMA) la expunerea in atmosfera saturata de dioxid de sulf in prezenta umiditatii (standard european UNE – EN 13919 (2003)).

Tip de piatra	Laspra				Repedea			
	Lotexan-N	Silres® BS 290	Tegosivin HL 100	TMSPMA	Lotexan-N	Silres® BS 290	Tegosivin HL 100	TMSPMA
Observare macroscopica	---	--	--	-	---	--	---	-
Unghi de contact	---	---	--	--	---	-	---	-
Permeabilitate la vapori de apa	---	---	--	-	--	---	---	-
Masuratori de greutate	---	--	-	-	---	-	---	--
Masuratori colorimetrice	--	---	--	-	-	---	-	--
	-	-	+	+	-	+	-	+

Rezultatele cele mai bune au fost obtinute in cazul expunerii pietrei Laspra la ceata salina, polimerul nanocompozit oferind o mult mai buna durabilitate a pietrelor monumentale calcaroase in comparatie cu produsele comerciale.

## REVENDICARE

Polimer hibrid nanocompozit derivat de silsesquioxan ce contine unitati metacrilat, caracterizat prin aceea ca, in scopul acoperirii omogene si impermeabile la apa a pietrelor monumentale, a patrunderii cat mai adanci in substrat si a durabilitatii cat mai indelungate, este sintetizat in urma a doua reactii ce se desfasoara simultan, reactia de polimerizare radicalica si reactia de tip sol – gel in prezenta unui initiator radicalic 2'-azobis(2-metilpropionitril) in cantitate de 2 ‰ raportat la precursor si a unui agent tensioactiv cu grupe aminice primare (dodecilamina), in concentratie mai mica decat concentratia critica micelara, in mediu acid la pH = 5.5, intr-o solutie de apa/HCl, la un raport molar al componentilor precursor/apa/alcool etilic/HCl/dodecilamina = 1/2/11/0.004/0.003, sub agitare, cu incalzire la 60 °C timp de 90 minute si 24 ore la temperatura camerei, rezultand un compus pelicologen ce formeaza filme transparente cu stabilitate termica pana la 380 °C in film, cu proprietati functionale corespunzatoare aplicarii de tip hidrofobizant si de conservare.