



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00571**

(22) Data de depozit: **04/08/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2017 BOPI nr. **2/2017**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA, STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **ACADEMIA TEHNICĂ MILITARĂ, BD. GEORGE COȘBUC NR. 39-49, SECTOR 5, 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;**
- **IORDACHE TANȚA-VERONA, ALEEA CETĂȚUIA NR. 4, BL. M22, SC. 7, AP. 391, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **FLOREA ANA-MIHAELA, STR. GRIVIȚEI NR. 4, BL. 2, AP. 1, SC. A, PARTER, BĂILE GOVORA, VL, RO;**

- **APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI NR.10, BL.P 60, SC.4, AP.92, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SANDU TEODOR, STR. PARÂNGULUI NR. 43A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **LĂZĂU CARMEN, STR. AEROPORT NR. 1, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **ROTARIU TRAIAN, STR. POLITEHNICII NR. 4, BL. 1, SC. 7, ET. 4, AP. 79, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NIȚĂ GABRIELA, STR. PLESEȘTI GANE NR. 53C, FĂLTICENI, SV, RO;**
- **RADU ANITA LAURA, INTRAREA CUCURUZULUI NR. 20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- US 2007059211 (A1); US 8840768 (B2); ANA-MIHAELA FLOREA, ANDREI SÂRBU, TANȚA VERONA IORDACHE, ANAMARIA ZAHARIA, ANITA LAURA RADU, STELUȚA APOSTOL, STELA IANCU, MONICA DULDNER, GHEORGHE HUBCA, "TNT-MOLECULARY IMPRINTED MEMBRANES VIA PHASE INVERSION METHOD", CONFERENCE GREENER AND SAFER ENERGETIC AND BALLISTIC SYSTEMS, AT MILITARY TECHNICAL ACADEMY BUCHAREST, ROMÂNIA, 2015**

(54) **FILME POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR
CU TRINITROTOLUEN, DEPUSE PE SUPORT DE TiO₂,
ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA**



RO 131692 B1

1 Prezentă invenție se referă la filme polimerice imprintate molecular cu trinitrotoluen,
depusă pe suport de TiO_2 , cu aplicații în domeniul senzorilor electrochimici de detecție a
3 explozivilor, și la un procedeu pentru obținerea acestor filme.

În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe materiale imprintate molecular
5 cu trinitrotoluen (TNT) cu aplicații în domeniul senzorilor.

Este cunoscut, din articolul "**Surface Molecular Self-Assembly Strategy for TNT
7 Imprinting of Polymer Nanowire/Nanotube Arrays**" - Chenggen Xie, Zhongping Zhang,
Dapeng Vang, Gujian Guan, Daming Gao and Jinhui Liu., *Anal. Chem.*, 2006, vol 78
9 (24), pp. 8339-8346, faptul că la prepararea unei membrane de alumina în pori are loc
autoasamblarea TNT cu 3 aminopropil trietoxisilan, apoi are loc o polimerizare reticulantă
11 a acrilamidei cu etilenglicoldimetacrilat și ulterior distrugerea rețelei de alumina pentru a se
forma nanofire/nanotuburi imprintate molecular cu trinitrotoluen (TNT). Dezavantajul acestei
13 metode este că este foarte complicată și produce materiale rigide, care se atașează greu pe
suprafețele senzorilor.

De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **US 20070059211 (A1)**, un proce-
15 deu de preparare a unui film imprintat molecular prin sol gel. Dezavantajul acestei metode
este că filmul nu este elastic și că se pretează pentru aplicarea în senzori cu ghid de undă,
17 mult mai greu de realizat și de utilizat decât senzorii electrochimici.

O metodă de preparare a unui senzor de recunoaștere moleculară prin electro-
19 depunere este descrisă și în brevetul **US 8840768 (B2)**, și constă din formarea de miceli de
polimer imprintat molecular prin autoasamblarea unor copolimeri ionici fotosensibili, formând
21 un film pe suprafața unui electrod, care ulterior este reticulat prin iradiere UV. Metoda pre-
zintă dezavantajele că este foarte complexă, utilizează monomeri scumpi și necesită
23 aparatură complicată.

Din articolul Tasselli, F.; Donato, L.; Drioli, E. **Evaluation of molecularly imprinted
25 membranes based on different acrylic copolymers. J. Membrane Sci. 2008, 320, 167-
172** se cunoaște un procedeu de preparare a unor membrane din copolimeri de acrilonitril
(AN) cu acid acrilic (AA), acid itaconic (AI) și acrilamidă (AAM), imprintate molecular cu
27 naringină. Dezavantajul acestei metode este că membranele nu sunt destinate senzorilor și,
nefiind realizate pe suport, pot fi greu atașate de substratul senzorului, iar în plus, fiind
29 imprintate cu naringină, nu prezintă recunoaștere moleculară pentru TNT.

De asemenea, din articolul Ana-Mihaela Florea, Andrei Sârbu Tanța-Verona
33 Iordache, Anamaria Zaharia, Anita-Laura Radu, Steluța Apostol, Stela Iancu, Monica
Duldner, Gheorghe Hubca, **TNT-Molecularly Imprinted Membranes Via Phase Inversion
35 Method, proceedings la "Greener And Safer Energetic And Ballistic Systems GSEBS
2015, Military Technical Academy - Bucharest, România, May 22-23, 2015**, se cunoaște
37 o metodă de preparare a unei membrane pe bază de copolimer al acrilonitrilului cu 15...20%
acid acrilic, imprintată molecular cu TNT. Dezavantajul acestei metode este că membranele,
39 nefiind preparate pe suport, pot fi foarte greu lipite pe suportul senzorului, lucru îngreunat și
de cantitatea prea mare de AA.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor filme polimerice
41 imprintate molecular cu trinitrotoluen prin depunere directă pe suport de TiO_2 , evitându-se
operația de atașare a membranei pe suport cu aplicații în domeniul senzorilor electrochimici
43 de detecție a explozivilor.

Filmele și procedeul conform invenției înlătură dezavantajele materialelor și proce-
45 deelor menționate anterior prin aceea că se prepară o soluție cu concentrația de 7...11%
copolimer binar al acrilonitrilului având 8...23% acid metacrilic, 8...14% acid acrilic sau
47 8...20% acid itaconic și viscozitatea relativă de 1,40...2,20 (0,3% în DMF la 25°C), prin
dizolvarea cantităților corespunzătoare de copolimer binar în DMSO sau DMF, timp de
49

RO 131692 B1

1,5...2,5 h, la temperatura de 70...85°C, peste care se adaugă o altă soluție cu concentrația de 8...10% TNT, în același solvent cu cel utilizat la dizolvarea copolimerului, astfel încât concentrația de TNT față de copolimer să fie de 1...5%; cele două soluții se amestecă pentru omogenizare timp de 5...10 min, după care, din soluția finală astfel preparată și răcită prin lăsare la temperatura camerei (25°C) timp de 1...1,5 h, se ia o cantitate care se întinde uniform peste un suport de TiO₂, astfel încât grosimea filmului de soluție peste suport să fie de 100...300 μm, apoi suportul de TiO₂ cu filmul de lichid se introduce într-o baie de inversie de fază, formată din minimum 80% apă demineralizată și 0...20% solvent (același cu cel utilizat la prepararea soluțiilor de copolimer binar), raportul de flotă între suportul de TiO₂ cu filmul de lichid și lichidul din baie fiind de 1:10...1:30, se lasă în această baie, la temperatura camerei, timp de 1...3 h, pentru coagulare și definitivarea structurii, după care suportul de TiO₂, cu filmul de polimer se spală cu apă demineralizată, la un raport de flotă de 1:10...1:30, la temperatura camerei, și se introduce într-o baie de extracție, formată din alcool etilic p.a., la un raport de flotă solid-lichid de 1:10...1:20, baia de extracție fiind introdusă într-o baie de ultrasonare, unde se menține fără încălzire timp de 1...2 h, pentru extracția TNT, iar filmul polimeric imprimat molecular cu TNT, depus pe suportul de TiO₂, obținut conform procedurii, are factori de imprimare între 2,4...4,0, este puternic atașat de suport și este menținut în etanol p.a. la temperatura camerei, până la utilizare. Toate procentele din prezenta invenție sunt procente de masă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul dezvoltat permite obținerea de filme polimerice imprimate molecular, depuse direct pe suportul de TiO₂, evitându-se astfel operația de atașare a membranei pe suport;

- utilizează polimeri obținuți din comonomeri de mare și mediu tonaj, și solvenți uzuali;

- atât comonomerii, cât și solvenții sunt ieftini;

- se evită procedeele și aparatura complicate;

- filmele polimerice sunt flexibile, ceea ce asigură o bună fiabilitate în cazul utilizării lor pentru senzori;

- filmele polimerice pot fi folosite pentru senzori electrochimici, mult mai ușor de produs și de folosit decât alte tipuri de senzori.

- filmele polimerice, fiind imprimate cu TNT, prezintă recunoaștere moleculară pentru TNT.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 93 g (97,9 mL) DMSO și 7 g de copolimer binar de acrilonitril, având 8% acid metacrilic și viscozitatea relativă de 2,20 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 70°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 3 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 3,5 g (circa 3,5 mL) soluție 10% TNT în DMSO (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 5%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 10 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO₂, cu suprafața de 1 cm², și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței TiO₂. Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL baie de inversie formată din 80% apă demineralizată și 20% DMSO, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 3 h, pentru coagulare și definitivarea structurii.

RO 131692 B1

1 Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius
de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului,
3 după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 20 mL
alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare unde se
5 lasă 1 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport
de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 3,55 și este puternic atașat de suport. Facto-
7 rul de imprimare F se calculează cu relația: $F = Q_{\text{MIP}}/Q_{\text{NIP}}$, în care Q_{MIP} (g de TNT/g de film
imprentat) și Q_{NIP} (g de TNT/g de film neimprentat) sunt capacitățile de absorbție - cea a
9 filmului imprentat cu TNT și, respectiv, cea a unui film similar, preparat în aceleași condiții
ca filmul imprentat, dar fără adaos de TNT - atunci când filmele sunt lăsate să absoarbă la
11 echilibru dintr-o soluție 0,02 g/L TNT în alcool etilic p.a.

Exemplul 2

13 Într-un balon cu rund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 89 g (93,7 mL)
DMSO și 11 g de copolimer binar de acrilonitril având 23% acid metacrilic și viscozitatea
15 relativă de 1,40 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o
baie ultratermostată, având temperatura de 85°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de
17 1 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 1,38 g (circa 1,45 mL) soluție 8% TNT în DMSO
(concentrația de TNT față de copolimer fiind de 1%). Se continuă agitarea energetică la
19 aceeași temperatură timp de 5 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia
ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 h, pentru răcire și dezaerare.
21 Se ia o cantitate de circa 0,05 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 , cu
suprafața de 1 cm^2 , și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de
23 100 μm , lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 .
Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 50 mL,
25 conținând 10 mL baie de inversie formată din 100% apă demineralizată, aflată la temperatura
camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 1 h, pentru coagulare și definitivarea
27 structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar
Berzelius de 50 mL, conținând 10 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea
29 paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL,
conținând 10 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultra-
31 sonare, unde se lasă 2 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric
depus pe suport de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 2,83 și este puternic atașat
33 de suport.

Exemplul 3

35 Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 93 g (85,5 mL)
DMF și 7 g de copolimer binar de acrilonitril având 8% acid metacrilic și viscozitatea relativă
37 de 2,20 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie
ultratermostată, având temperatura de 70°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 3 h.
39 Peste soluția de copolimer se adaugă 3,5 g (circa 3 mL) soluție 10% TNT în DMF (concen-
trația de TNT față de copolimer fiind de 5%). Se continuă agitarea energetică la aceeași tem-
41 peratură timp de 10 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostat
și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate
43 de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 cu suprafața de 1 cm^2 , și
apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 μm , lăsând ca
45 excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 . Suportul cu filmul de
lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL baie
47 de inversie formată din 80% apă demineralizată și 20% DMF, aflată la temperatura camerei
(25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 3 h, pentru coagulare și definitivarea structurii.

RO 131692 B1

Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius, cu capacitatea de 50 mL, conținând 20 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 3,23 și este puternic atașat de suport.

Exemplul 4

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 89 g (80,9 mL) DMF și 11 g de copolimer binar de acrilonitril având 23% acid metacrilic și viscozitatea relativă de 1,40 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 85°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 1 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 1,38 g (circa 1,15 mL) soluție 8% TNT în DMF (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 1%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 5 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,05 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 , cu suprafața de 1 cm², și apoi se întinde peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 100 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 . Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 50 mL, conținând 10 mL baie de inversie formată din 100% apă demineralizată, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 1 h, pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 10 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 10 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 2 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 2,98 și este puternic atașat de suport.

Exemplul 5

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 92 g (83,6 mL) DMF și 8 g de copolimer binar de acrilonitril având 18% acid metacrilic și viscozitatea relativă de 1,69 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 80°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 2 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 2,67 g (circa 2,35 mL) soluție 9% TNT în DMF (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 3%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 10 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,08 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 , cu suprafața de 1 cm², și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 200 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 . Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 50 mL, conținând 20 mL baie de inversie formată din 100% apă demineralizată, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 2 h, pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 20 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 15 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1,5 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 3,98 și este puternic atașat de suport.

RO 131692 B1

1 Exemplul 6

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 93 g (97,9 mL) DMSO și 7 g de copolimer binar de acrilonitril având 8% acid itaconic și viscozitatea relativă de 2,07 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 70°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 3 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 3,5g (circa 3,5 mL) soluție 10% TNT în DMSO (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 5%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 10 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO₂, cu suprafața de 1 cm², și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 300 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO₂. Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 100 mL, conținând 25 mL baie de inversie formată din 90% apă demineralizată și 10% DMSO, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 2 h, pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO₂ și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius, cu capacitatea de 50 mL, conținând 20 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1,5 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO₂, care are un factor de imprimare F de 2,42 și este puternic atașat de suport.

23 Exemplul 7

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 89 g (80,9 mL) DMF și 11 g de copolimer binar de acrilonitril având 20% acid itaconic și viscozitatea relativă de 1,52 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 85°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 1 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 1,38 g (circa 1,15 mL) soluție 8% TNT în DMF (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 1%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 10 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,08 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO₂ cu suprafața de 1 cm², și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de 200 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO₂. Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius 50 mL, conținând 15 mL baie de inversie formată din 100% apă demineralizată, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 1 h pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO₂ și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 15 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 15 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1,5 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO₂, care are un factor de imprimare F de 2,72 și este puternic atașat de suport.

45 Exemplul 8

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 93 g (85,5 mL) DMF și 7 g de copolimer binar de acrilonitril având 8% acid acrilic și viscozitatea relativă de 1,98 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 75°C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 2,5 h. Peste

RO 131692 B1

soluția de copolimer se adaugă 3,5 g (circa 3 mL) soluție 10% TNT în DMF (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 5%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 8 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 , cu suprafața de 1 cm^2 , și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de $300 \mu\text{m}$, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 . Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL baie de inversie formată din 80% apă demineralizată și 20% DMF, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 2 h, pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius, cu capacitatea de 50 mL, conținând 20 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1,5 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO_2 care are un factor de imprimare F de 3,03 și este puternic atașat de suport.

Exemplul 9

Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL, se introduc 89 g (93,7 mL) DMSO și 11 g de copolimer binar de acrilonitril având 14% acid acrilic și viscozitatea relativă de 1,57 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25°C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 85°C , unde se lasă sub agitarea energetică timp de 1 h. Peste soluția de copolimer se adaugă 1,38 g (circa 1,45 mL) soluție 8% TNT în DMSO (concentrația de TNT față de copolimer fiind de 1%). Se continuă agitarea energetică la aceeași temperatură timp de 8 min, pentru omogenizare, apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 h, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,05 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO_2 , cu suprafața de 1 cm^2 , și apoi se întinde uniform peste placă cu un cuțit de tragere cu fanta de $100 \mu\text{m}$, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO_2 . Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 50 mL, conținând 20 mL baie de inversie formată din 100% apă demineralizată, aflată la temperatura camerei (25°C). Se lasă în baia de inversie timp de 1,5 h, pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi, placa cu suportul de TiO_2 și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se spală prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 18 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare, unde se lasă 1 h pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO_2 , care are un factor de imprimare F de 2,90 și este puternic atașat de suport.

1. Filme polimerice pe bază de soluții în dimetilsulfoxid sau dimetilformamidă ale copolimerilor binari ai acrilonitrilului cu acid metacrilic, acid itaconic, sau acid acrilic impregnate molecular cu trinitrotoluen, **caracterizate prin aceea că** se depun pe suport de TiO_2 , au factori de impregnare între 2,4...4,0, sunt puternic atașate de suport și sunt menținute în etanol la temperatura camerei, până la utilizare.

2. Procedeu de obținere de filme polimerice impregnate molecular cu trinitrotoluen, depuse pe suport, **caracterizat prin aceea că** se prepară o soluție cu concentrația de 7...11% copolimer binar al acrilonitrilului având 8...23% acid metacrilic sau 8...14% acid acrilic sau 8...20% acid itaconic și viscozitatea relativă de 1,40...2,20, prin dizolvarea cantităților corespunzătoare de copolimer binar în dimetilsulfoxid sau dimetilformamidă, timp de 1,5...2,5 h, la temperatura de 70...85°C, peste care se adaugă o altă soluție cu concentrația de 8...10% trinitrotoluen, în același solvent cu cel utilizat la dizolvarea copolimerului, astfel încât concentrația de trinitrotoluen față de copolimer să fie de 1... 5%, cele două soluții se amestecă pentru omogenizare timp de 5...10 min, după care, din soluția finală astfel preparată și răcită prin lăsare la temperatura camerei (25°C), timp de 1...1,5 h, se ia o cantitate care se întinde uniform peste un suport de TiO_2 , astfel încât grosimea filmului de soluție peste suport să fie de 100...300 μm , apoi suportul de TiO_2 cu filmul de lichid se introduce într-o baie de inversie de fază, formată din minimum 80% apă demineralizată și 0...20% solvent (același cu cel utilizat la prepararea soluțiilor de copolimer binar), raportul de flotă între suportul de TiO_2 cu filmul de lichid și lichidul din baie fiind de 1:10...1:30, se lasă în această baie, la temperatura camerei, timp de 1...3 h, pentru coagulare și definitivarea structurii, după care suportul de TiO_2 cu filmul de polimer se spală cu apă demineralizată, la un raport de flotă de 1:10...1:30, la temperatura camerei, și se introduce într-o baie de extracție, formată din alcool etilic p.a., la un raport de flotă solid-lichid de 1:10...1:20, baia de extracție fiind introdusă într-o baie de ultrasonare, unde se menține fără încălzire timp de 1...2 h, pentru extracția trinitrotoluenului.

