



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00571

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

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

(71) Solicitant:

- 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

(54) FILME POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOLUEN, DEPUSE PE SUPORT DE TiO<sub>2</sub>, ȘI PROCEDU PENTRU OBȚINEREA ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la filme polimerice impregnate molecular cu trinitrotoluen, și la un procedeu pentru obținerea acestora, utilizate în domeniul senzorilor electrochimici de detecție a explozivilor. Filmele polimerice, conform invenției, sunt atașate direct pe un suport de TiO<sub>2</sub> și prezintă un factor de impregnare F de 2,4...4. Procedeu conform invenției constă în depunerea pe

suport a unor filme lichide, preparate din soluții de copolimeri binari ai acrilonitrilului cu acid metacrilic, acid itaconic sau acid acrilic, precum și trinitrotoluen, transformarea în filme polimerice prin inversie de fază umedă, și extragerea în etanol a trinitrotoluenului.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



92

## FILME POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOLUEN DEPUSE PE SUPORT DE $TiO_2$ SI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA

Prezenta invenție se referă la filme polimerice imprentate molecular cu trinitrotoluen depuse pe suport de  $TiO_2$ , cu aplicații în domeniul senzorilor electrochimici de detecție a explozivilor și la un procedeu pentru obținerea acestor filme.

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

Astfel, Chenggen Xie , Zhongping Zhang , Dapeng Wang , Guijian Guan , Daming Gao , and Jinhui Liu, Surface Molecular Self-Assembly Strategy for TNT Imprinting of Polymer Nanowire/Nanotube Arrays, Anal. Chem., 2006, 78 (24), pp 8339–8346 DOI: 10.1021/ac0615044 descriu prepararea unei membrane de alumina în porii căreia are loc autoasamblarea TNT cu 3 aminopropil trietoxisilan, apoi are loc o polimerizare reticulantă a acrilamidei cu etilenglicoldimetacrilat și ulterior distrugerea rețelei de alumina pentru a se forma nanofire/nanotuburi imprentate molecular cu trinitrotoluen (TNT). Dezavantajul acestei metode este că este foarte complicată și produce materiale rigide, care se atașează greu pe suprafețele senzorilor.

US 20070059211 A1, 2007 Paul Edmiston, descrie prepararea unui film impreatat 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, mult mai greu de realizat și de utilizat decât senzorii electrochimici.

O metoda de preparare a unui senzor de recunoaștere moleculara prin electrodepunere este descrisă în US 8840768 B2, 2014 Xiaoya LIU et al. Metoda constă din formarea de micelii de polimer impreatat molecular prin autoasamblarea unor copolimeri ionici fotosensibili, formând un film pe suprafața unui electrod, care ulterior este reticulat prin iradiere UV. Metoda prezintă dezavantajul că este foarte complexă, utilizează monomeri scumpi și necesită aparatură complicată.

Referinta Tasselli, F.; Donato, L.; Drioli, E. Evaluation of molecularly imprinted membranes based on different acrylic copolymers. J. Membrane Sci. 2008, 320, 167–172 descrie prepararea unor membrane din copolimeri de acrilonitril (AN) cu acid acrilic (AA), acid itaconic (AI) și acrilamida (AAM), impreatate molecular cu naringină. Dezavantajul acestei metode este că membranele nu sunt destinate senzorilor si nefiind realizate pe suport, pot fi greu atașate de



*[Handwritten signature]*



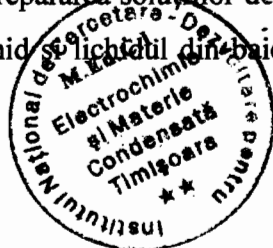
0 4 - 0 8 - 2 0 1 5

substratul senzorialului și în plus fiind impregnate cu naringină nu prezintă recunoaștere moleculară pentru TNT.

Referința Ana-Mihaela Florea, Andrei Sârbu, Tanța-Verona Iordache, Anamaria Zaharia, Anita-Laura Radu, Steluța Apostol, Stela Iancu, Monica Duldner, Gheorghe Hubca, TNT-Molecularly Imprinted Membranes Via Phase Inversion Method, proceedings la "Greener And Safer Energetic And Ballistic Systems GSEBS 2015, Military Technical Academy - Bucharest, Romania, May 22 - 23, 2015 descrie prepararea unei membrane pe bază de copolimer al acrilonitrilului cu 15-20% acid acrilic, impregnată molecular cu TNT. Dezavantajul acestei metode este că membranele, nefiind preparate pe suport, pot fi foarte greu lipite pe suportul senzorialului, lucru îngreunat și de cantitatea prea mare de AA.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în prepararea unor filme polimerice impregnate molecular prin depunerea pe suport de  $TiO_2$  a unor filme de soluții în dimetilsulfoxid (DMSO) sau dimetilformamidă (DMF) ale copolimerilor binari ai acrilonitrilului cu acid metacrilic, acid itaconic, sau acid acrilic, cu concentrații convenabile de comonomeri, în care soluții se adaugă cantități adecvate de TNT, urmată de introducerea suportului acoperit cu film într-o baie de soluție apoasă, pentru inversia de fază și apoi într-o baie de alcool etilic, pentru extragerea templatului TNT, obținându-se astfel filme depuse direct pe suport de  $TiO_2$ , corespunzătoare domeniului de utilizare.

Filmele și procedeul conform invenției înlătură dezavantajele materialelor și procedeele menționate anterior 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 (0,3% în DMF la 25 °C), prin dizolvarea cantităților corespunzătoare de copolimer binar în DMSO sau DMF, timp de 1,5-2,5 ore, 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 minute, după care din soluția finală astfel preparată și răcită prin lăsare la temperatura camerei (25 °C), timp de 1- 1,5 ore, 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  $\mu m$ , apoi suportul de  $TiO_2$  cu filmul de lichid se introduce într-o baie de inversie de fază, formată din minim 80% apă demineralizată și 0-20% solvent (același cu cel utilizat la prepararea soluțiilor de copolimer binar), raportul de floa între suportul de  $TiO_2$  și filmul de lichid, lăsatul din baie fiind de 1:10- 1:30, se lasă în această



*[Handwritten signature]*



baie, la temperatura camerei, timp de 1-3 ore pentru coagulare și definitivarea structurii, după care suportul de  $\text{TiO}_2$  cu filmul de polimer se clărește 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 ore, pentru extracția TNT iar filmul polimeric imprimat molecular cu TNT, depus pe suportul de  $\text{TiO}_2$ , 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:

1. Procedul dezvoltat permite obținerea de filme polimerice imprimat molecular depuse direct pe suportul de  $\text{TiO}_2$ , evitându-se astfel operația de atașare a membranei pe suport.
2. Utilizează polimeri obținuți din comonomeri de mare și mediu tonaj și solvenți uzuali.
3. Atât comonomerii cât și solvenții sunt ieftini.
4. Se evită procedeele și aparatura complicate.
5. Filmele polimerice sunt flexibile, ceea ce asigură o bună fiabilitate în cazul utilizării lor pentru senzori.
6. Filmele polimerice pot fi folosite pentru senzori electrochimici, mult mai ușor de produs și de folosit decât alte tipuri de senzori.
7. Filmele polimerice fiind imprimat cu TNT, prezintă recunoaștere moleculară pentru TNT.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției

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 având 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 ore. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 oră, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de  $\text{TiO}_2$ , cu suprafața de 1  $\text{cm}^2$  și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 300  $\mu\text{m}$ , lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de  $\text{TiO}_2$ . Suportul cu filmul de lichid făcând



Handwritten signature.



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 baie de inversie timp de 3 ore pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se clătește 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 oră pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO<sub>2</sub> care are un factor de imprimare F de 3,55 și este puternic atașat de suport. Factorul de imprimare F se calculează cu relația:  $F = Q_{MIP} / Q_{NIP}$  în care Q<sub>MIP</sub> (g de TNT/ g de film imprimat) și Q<sub>NIP</sub> (g de TNT/ g de film neimprimat) sunt capacitățile de absorbție-cea a filmului imprimat cu TNT și respectiv cea a unui film similar preparat în aceleași condiții ca filmul imprimat dar fără adăugare de TNT- atunci când filmele sunt lăsate să absoarbă la echilibru dintr-o soluție 0,02g/L TNT în alcool etilic p.a.

2. 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 23% acid metacrilic și având 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 oră. 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 5 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baie ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 ore, pentru răcire și deaerare. Se ia o cantitate de circa 0,05 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO<sub>2</sub>, cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup> și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 100 μm, lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de TiO<sub>2</sub>. 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 baie de inversie timp de 1 oră pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 10 mL apă demineralizată, unde se clătește 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 ore pentru extracția TNT din filmul



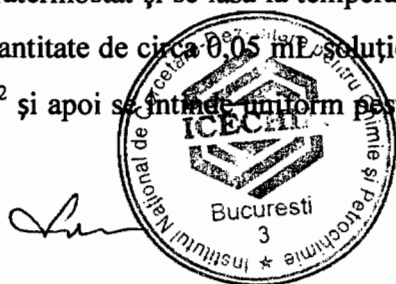
*[Handwritten signature]*



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 de suport.

3. 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 având 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 ore. Peste soluția de copolimer se adaugă 3,5g (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 10 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 oră, 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<sup>2</sup> și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 300 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 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 3 ore 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 clătește 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 oră 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.

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 având 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 oră. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 ore, 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<sup>2</sup> și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 100 μm, lăsând ca

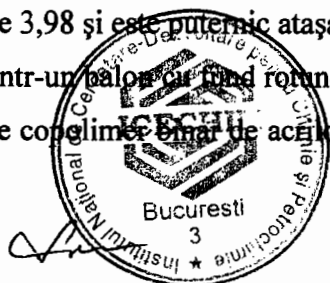




excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de  $TiO_2$ . Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 50 mL, conținând 10 mL baie de inversie formată din 100 % apă demineralizată, aflată la temperatura camerei (25 °C). Se lasă în baie de inversie timp de 1 oră 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 clătește 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 ore 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.

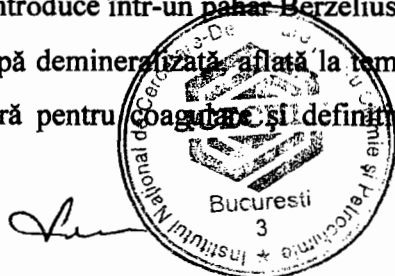
5. Într-un balon cu fund rotund, cu capacitatea de 150 mL se introduc 92 g (83,6 mL) DMF și 8 g de copolimer binar de acrilonitril având 18 % acid metacrilic și având viscozitatea relativă de 1,69 (determinată în soluție 0,3% în DMF la 25 °C). Balonul se introduce într-o baie ultratermostată, având temperatura de 80 °C, unde se lasă sub agitare energetică timp de 2 ore. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baie ultratermostată și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 ore, 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  $cm^2$  și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 200  $\mu m$ , 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 baie de inversie timp de 2 ore 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 clătește 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 ore 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.

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 metacrilic și având 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 ore. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 oră, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup> 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 TiO<sub>2</sub>. 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 ore pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se clătește 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 ore pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de TiO<sub>2</sub> care are un factor de imprimare F de 2,42 și este puternic atașat de suport.

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 având 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 oră. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1,5 ore, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,08 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup> 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<sub>2</sub>. Suportul cu filmul de lichid (având circa 1 g) se introduce într-un pahar Berzelius de 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 oră pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de TiO<sub>2</sub> și filmul de

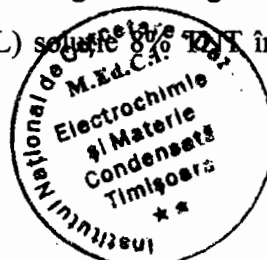
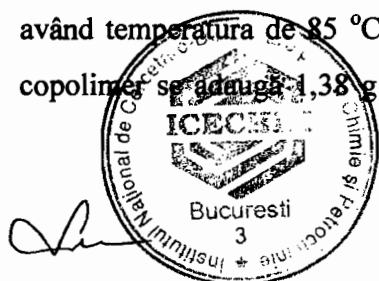




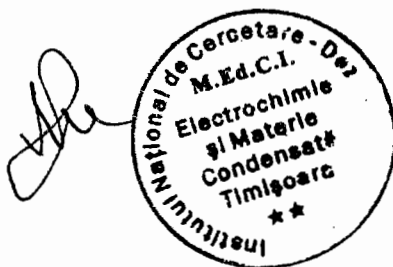
polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 15 mL apă demineralizată, unde se clătește prin balansarea paharului, după care se introduce într-un alt pahar Berzelius cu capacitatea de 50 mL, conținând 15 mL alcool etilic p.a. Paharul cu filmul pe suport se introduce într-o baie de ultrasonare unde se lasă 1,5 ore pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de  $\text{TiO}_2$  care are un factor de imprimare F de 2,72 și este puternic atașat de suport.

8. Într-un 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 având 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 ore. Peste soluția de copolimer se adaugă 3,5g (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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 oră, pentru răcire și dezaerare. Se ia o cantitate de circa 0,1 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de  $\text{TiO}_2$ , cu suprafața de 1  $\text{cm}^2$  și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de 300  $\mu\text{m}$ , lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de  $\text{TiO}_2$ . 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 ore pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de  $\text{TiO}_2$  și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 100 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se clătește 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 ore pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de  $\text{TiO}_2$  care are un factor de imprimare F de 3,03 și este puternic atașat de suport.

9. Într-un 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 având 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 agitare energetică timp de 1 oră. 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 minute, pentru omogenizare. Apoi balonul se scoate din baia ultratermostat și se lasă la temperatura camerei, timp de 1 oră, pentru răcire și deaerare. Se ia o cantitate de circa 0,05 mL soluție și se pune peste placa cu suportul de  $\text{TiO}_2$ , cu suprafața de  $1 \text{ cm}^2$  și apoi se întinde uniform peste placă cu un cutit de tragere cu fanta de  $100 \mu\text{m}$ , lăsând ca excesul de soluție să se scurgă în afara suprafeței suportului de  $\text{TiO}_2$ . 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 ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Se lasă în baia de inversie timp de 1,5 ore pentru coagulare și definitivarea structurii. Apoi placa cu suportul de  $\text{TiO}_2$  și filmul de polimer se introduce într-un alt pahar Berzelius de 50 mL, conținând 30 mL apă demineralizată, unde se clatește 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 oră pentru extracția TNT din filmul polimeric. Se obține un film polimeric depus pe suport de  $\text{TiO}_2$  care are un factor de imprimare F de 2,90 și este puternic atașat de suport.



## FILME POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR CU TRINITROTOLUEN DEPUSE PE SUPORT DE $TiO_2$ SI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA

### REVENDICARI

1. Film polimeric impreatat molecular cu TNT, caracterizat prin aceea că este depus pe suport de  $TiO_2$ , are factori de impreatare între 2,4- 4,0, este puternic atașat de suport și este mentinut în etanol p.a. la temperatura camerei, până la utilizare.
2. Procedu de obținere de filme polimerice impreatate molecular cu TNT, depuse pe suport, caracterizat prin aceea că se prepara 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 (0,3% in DMF la 25 °C), prin dizolvarea cantităților corespunzatoare de copolimer binar in DMSO sau DMF, timp de 1,5-2,5 ore, 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 doua soluții se amestecă pentru omogenizare timp de 5-10 minute, după care din soluția finală astfel preparată și răcită prin lăsare la temperatura camerei (25 °C), timp de 1- 1,5 ore, 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  $\mu m$ , apoi suportul de  $TiO_2$  cu filmul de lichid se introduce într-o baie de inversie de fază formată din minim 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 ore pentru coagulare și definitivarea structurii, după care suportul de  $TiO_2$  cu filmul de polimer se clătește 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 flota solid-lichid de 1:10- 1:20, baia de extracție fiind introdusă într-o baie de ultrasonare, unde se mentine fără încălzire timp de 1-2 ore, pentru extracția TNT.

