



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00036**

(22) Data de depozit: **25/01/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2018 BOPI nr. **7/2018**

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAŞI,
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAŞI, IS, RO

(72) Inventatori:
• STAN CORNELIU-SERGIU, BD. TUTORĂ NR. 7C, BL. E3, SC. C, ET. 3, AP. 16, IAŞI, IS, RO;
• SECULA MARIUS-SEBASTIAN,
STR. MUŞATINI NR. 4, BL. M8, SC. A,
ET. 4, AP. 18, IAŞI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE PREPARARE CRIOGELURI POLIMERICE PE BAZĂ DE 2-HIDROXIETIL METACRILAT ȘI OXID DE GRAFEN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor criogeluri polimerice pe bază de 2-hidroxietil metacrilat și oxid de grafen, utilizate pentru purificarea apelor cu conținut ridicat de substanțe organice. Procedeul, conform inventiei, constă în fotopolimerizarea 2-hidroxietil-metacrilat în prezența de N, N'-metilen bis-acrilamidă ca reticulant și 1-hidroxiciclohexil-fenil cetonă cu rol dublu de fotoinițiator de polimerizare și ligand,

într-un mediu de polimerizare constând dintr-o soluție apoasă conținând oxid de grafen, la o temperatură sub limita de îngheț a amestecului și în prezența radiației UV, rezultând un compozit având caracteristici morfologice controlate.

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI

PROCEDEU DE PREPARARE CRIOGELURI POLIMERICE PE BAZĂ DE 2-HIDROXIELIT METACRILAT ȘI OXID DE GRAFEN

Invenția se referă la un criogel polimeric cu porozitate ridicată, pe bază de 2-hidroxietil metacrilat și oxid de grafen, și la un procedeu de preparare a acestuia. Criogelul este preparat prin introducerea oxidului de grafen dispersat în apă, în care are loc polimerizarea 2-hidroxietil-metacrilatului (HEMA), în prezența unor adasuri de N,N'-metilen bis-acrilamidă (MBAAM) ca reticulant și 1-Hidroxiciclohexil-fenil cetonă (HCFC) cu dublu rol, de fotoinițiator de polimerizare și ligand. Compozitul preparat poate fi utilizat în aplicații vizând purificarea fotocatalitică a apei și apelor uzate sau, după o etapă suplimentară de reducere termică a oxidului de grafen, în aplicații unde este necesară utilizarea de materiale poroase electroconductive.

Se cunosc criogeluri polimerice cu structură macroporoasă pe bază de HEMA și MBAAM realizate prin polimerizare radicalică inițiată de N,N,N',N'-tetrametilen diamină (TEMED) [1] destinate recunoașterii selective și purificării proteinelor. Într-o altă abordare, criogeluri pe bază de HEMA având ADN introdus în structură sunt utilizate pentru eliminarea anticorpilor anti-ADNdc din plasma sanguină [2]. Criogeluri obținute prin polimerizare radicalică (inițiatori de polimerizare TEMED și persulfat de amoniu) din HEMA, glicidil eter și MBAAM au fost studiate ca suport pentru medicamente cu eliberare controlată [3]. Structura poroasă a criogelurilor pe bază de HEMA a permis noi abordări pentru eliminarea colesterolului din arterele coronariene. Criogelurile studiate sunt obținute de asemenea prin polimerizare radicalică inițiată de TEMED [4]. O altă aplicație din domeniul medical, destinată tratării rănilor epidermice și transdermice, implică utilizarea unor componete polimerice preparate prin introducerea acidului politanic în matrice macroporoase de poli-HEMA reticulate cu poli(etilenglicol diacrilat) [5]. Alte aplicații din domeniul medical utilizează criogeluri pe bază de HEMA și esterul metilic al N-metacriloil-(L)-histidină obținute prin polimerizarea în masă. Criogelul obținut este complexat cu ioni de Fe(III) iar materialul rezultat este utilizat pentru absorbția unor enzime [6]. Într-o abordare similară este prezentată o metodă de obținere a unor criogeluri cu porozitate controlată pe bază de HEMA și MBAAM care, apoi, sunt încărcate cu oxizi de fier conducând la obținerea unor componete care prezintă interes potențial pentru purificarea apei și apelor uzate [7].

Principalele dezavantaje ale criogelurilor preparate pe bază de HEMA și MBAAM raportate până în prezent sunt:

- nu utilizează HCFC cu dublu rol de fotoinițiator de polimerizare și agent de complexare a unor cationi.
- nu conțin GO atașat la matricea polimerică de P-HEMA reticulată cu MBAAM.

Cele mai asemănătoare criogeluri preparate din HEMA și MBAAM care pot fi utilizate la purificarea apei și apelor uzate sunt realizate prin inițiere termică a procesului de polimerizare, criogelul fiind ulterior încărcat cu nanoparticule cu dimensiuni de cca. 20 nm de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau microparticule de carbune activat cu dimensiuni de cca. 250-500 μm [7].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui criogel pe bază de HEMA și MBAAM cu porozitate ridicată având introdus în structură GO, care, datorită grupelor funcționale, poate lega fizico-chimic diverse compuși organici sau cationi prezenti în apă, și HCFC cu dublu rol de fotoinițiator de polimerizare și complexant, iar prin expunerea termică ulterioară să conducă la reducerea GO la grafen și obținerea de criogeluri cu conductibilitate electrică ridicată.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea unor criogeluri cu porozitate ridicată pe bază de HEMA, utilizând MBAAM ca reticulant, HCPC în exces, cu rol dublu, de fotoinițiator și de agent de complexare, și o soluție apoasă de GO ca mediu de polimerizare a monomerilor utilizați.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- proces de polimerizare fotochimic care permite atât un control precis al caracteristicilor morfologice ale criogelului (porozitate, dimensiuni, formă) cât și eliminarea unor compuși chimici (inițiatori de tip TEMED, persulfat de amoniu) care, reținute în structura finală, pot interfera cu procesele specifice purificării apei.
- utilizarea HCFC permite atât fotoinițierea polimerizării și conducederea procesului la temperaturile scăzute necesare obținerii criogelurilor cât și complexarea unor cationi sau legarea chimică a unor compuși organici prezenti în apă datorită existenței grupelor hidroxi (OH) și carbonil (CO) din structura HCFC.
- utilizarea GO dispersat în apă ca mediu de polimerizare conduce la reținerea acestuia în structura finală a criogelului polimeric permitând astfel legarea chimică a unor compuși organici prezenti în apă datorită existenței diverselor grupe funcționale în structura GO.

- domeniu extins de utilizare datorită posibilității obținerii unui criogel polimeric electroconducțiv prin reducerea GO, reținut în structură, la grafen, realizat într-o etapă ulterioară, simplă, de expunere termică de scurtă durată (2-3 min., 110-130°C).

Conform invenției, obținerea criogelului implică într-o primă etapă prepararea unei soluții apoase conținând GO, HEMA și MBAAM. După dizolvarea sub agitare a MBAAM și omogenizarea amestecului se adaugă HCFC. Dizolvarea fotoinițiatorului (HCFC) decurge sub agitare energetică la o temperatură de cca. 35°C, masa de reacție căpătând un aspect omogen după cca. 120-180 min. Soluția apoasă conținând reactanții dizolvați este transferată într-un recipient transparent la radiația UV având forma și dimensiunile specifice aplicației vizate. Recipientul conținând amestecul de reactanți este plasat într-o baie de răcire la o temperatură de 260 K. Concomitent, se expune recipientul la radiație UV cu lungimea de undă de 310-330 nm. Procesul de polimerizare și de formare a criogelului durează 36-48 de ore, răcirea și expunerea la UV fiind asigurate în regim continuu. După finalizarea etapei de polimerizare, criogelul obținut este liofilizat pentru îndepărțarea solventului (apa) și obținerea criogelului în stare uscată. Criogelul astfel obținut are un aspect poros și omogen având o culoare galben-maronie datorită prezenței GO în structură. În cazul în care se urmărește obținerea unui criogel electroconducțiv, la metoda de obținere detaliată mai sus, se adaugă o etapă de reducere la grafen a GO reținut în structura polimerică. Aceasta se realizează fie prin expunerea timp de 2-3 min. la o sursă de aer cald cu temperatura de 110-130°C sau prin expunerea la o sursă de putere combinată UV-IR pentru o perioadă de 60-120 min. După expunerea termică sau UV-IR, criogelul căpătă un aspect gri-metalic.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii compozitelor fotoluminescente:

Într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială implică prepararea unei soluții apoase de GO cu concentrația de 5 mg/mL. Înainte de utilizare, soluția de GO este ultrasonată timp de 10 min. pentru asigurarea unei omogenități ridicate. În cea de a doua etapă, 1 mL HEMA și 0,2 g MBAAM sunt dizolvate în 8 mL soluție GO urmată de agitare energetică timp de cca. 60 min. După dizolvarea completă și obținerea unei soluții omogene se adaugă 0,05 g HCFC urmată de reluarea agitării energice timp de cca. 90 min. la o temperatură de 35°C. După adăugarea fotoinițiatorului (HCFC) agitarea decurge fară expunerea la lumină solară/surse de lumină artificiale pentru evitarea inițierii premature a procesului de polimerizare. Între timp se pornește baia de răcire și se așteaptă până la obținerea unei temperaturi de 260-261 K. Recipientul în care are loc procesul de formare a criogelului se

răcește în prealabil la temperatura de desfășurare a procesului (260-261K). În cea de a treia etapă, soluția conținând reactanții antementionați este transferată în recipientul scufundat în baia de răcire. Pentru inițierea procesului de fotopolimerizare se utilizează o sursă de radiație UV-B (310–330 nm) având dimensiuni care permit expunerea cât mai uniformă a soluției. Procesul se desfășoară în condiții de răcire (360-361 K) și expunere UV continuă, durata acestuia situându-se între 36 – 48 ore în funcție de cantitatea de criogel care trebuie preparată. După finalizarea procesului, criogelul se transferă imediat într-un liofilizator. În funcție de echipamentul utilizat, procesul de liofilizare durează 40-48 ore, în final obținându-se un criogel în stare uscată cu porozitate ridicată și culoare galben-maronie având forma și dimensiunile recipientului în care se desfășoară procesul de polimerizare. Criogelul astfel obținut poate fi utilizat pentru purificarea photocatalitică a apelor cu conținut ridicat de substanțe organice.

Pentru obținerea criogelului electroconductor, procesul de preparare decurge identic fiind necesară o etapa ulterioară de expunere termică sau UV/IR. Astfel, după liofilizare și obținerea criogelului uscat, acesta se expune pe toate suprafețele exterioare timp de 2-3 min. la un flux de aer cald cu temperatură de 110-130°C sau la o sursă de putere UV-IR pentru o perioadă de 60-120 min.

REVENDICĂRI

1. Criogel polimeric cu porozitate ridicată pe bază de 2-Hidroxietil metacrilat (HEMA), N,N'-metilen bis-acrilamidă (MBAAM), 1-Hidroxiciclohexil-fenil cetonă (HCFC), oxid de grafen (GO) cu o configurație fizico-chimică favorabilă atât utilizării în procese photocatalitice de purificare a apei cât și obținerii unor criogeluri electroconductoare, **caracterizat prin aceea că:** se obține prin fotopolimerizarea UV la temperaturi de 260-261 K, inițiată de HCPC, a unui amestec de monomeri HEMA și MBAAM într-un mediu apos în care este dispersat GO, urmată de obținerea criogelului uscat prin liofilizare și expunerea termică a acestuia pentru reducerea GO la grafen și obținerea unui criogel electroconductor.
2. Procedeu de preparare a unui criogel polimeric cu porozitate ridicată pe bază de 2-Hidroxietil metacrilat și oxid de grafen **caracterizat prin aceea că** implică prepararea unei soluții apoase de oxid de grafen (GO) în care se dizolvă 2-Hidroxietil metacrilat (HEMA), N,N'-metilen bis-acrilamida (MBAAM) și 1-Hidroxiciclohexil-fenil cetonă (HCFC) care este în continuare racită la 260-261 K și concomitent fotopolimerizată prin expunere la radiație UV, criogelul astfel preparat fiind uscat prin liofilizare și expus termic pentru reducerea oxidului de grafen la grafen pentru obținerea de proprietăți electroconductoare.