



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00868**

(22) Data de depozit: **25/10/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2023** BOPI nr. **1/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2019** BOPI nr. **4/2019**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **BANCIU CRISTINA ANTONELA,  
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,  
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CHIȚANU ELENA, STR. TRIVALE NR.27,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUNGULESCU EDUARD-MARIUS,  
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.285A,  
AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ION IOANA, STR.LILIACULUI NR.7B,  
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CRISTINA BANCIU Ș.A., "FILTERING  
MEMBRANES BASED ON ELECTROSPUN  
EXPANDED  
POLYSTYRENE/BETA-CYCLODEXTRIN  
FIBRES", 10<sup>th</sup> INTERNATIONAL  
SYMPOSIUM ON ADVANCED TOPICS IN  
ELECTRICAL ENGINEERING (ATEE),  
2017; KR 100746643**

(54) **MEMBRANĂ ELECTROFILATĂ DIN POLISTIREN EXPANDAT  
ADITIVAT CU CICLODEXTRINĂ, ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE A ACESTEIA**



1           Invenția se referă la o membrană electrofilată din polistiren expandat aditivat cu  
ciclodextrină, destinată proceselor de filtrare, și la procedeul de obținere a acesteia.

3           Se cunoaște faptul că, electrofilarea este un proces de obținere a membranelor  
nețesute constituite din fibre cu diametre de dimensiuni nanometrice și submicronice. Aceste  
5           membrane au porozitate ridicată cu pori interconectați, au suprafața specifică mare și pori  
de mici dimensiuni [Homaieghara S. Sh., Buhra K., Ebert K., *Polyethersulfone  
7           electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration*, *Journal of  
Membrane Science*, 2010, vol. 365, pp. 68-77], aceste caracteristici făcându-le adecvate  
9           pentru utilizarea în procesele de filtrare [Wertz J., Schneiders I., *Filtration media:  
Advantages of nanofibre coating technology*, *Filtration & Separation*, 2009, vol. 46, no.  
11           4, pp. 18-20].

13           Sunt cunoscuți o serie de polimeri care se utilizează în procesul de electrofilare,  
precum: poliacrilonitril, polistiren, polimetil metacrilat, policlorură de vinil, poliamidă, polietilen  
15           tereftalat, alcool polivinilic, polieter imidă, polietilen glicol, acetat de celuloză, polietilenă,  
polipropilenă etc. [Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S., *A review on  
17           polymer nanofibers by electrospinning and their applications în nanocomposites*,  
*Compos. Sci. Technol.*, 2003, vol. 63, pp. 2223-2253; Bara A., Marinescu V., Chitanu E.,  
Banciu O., Clicinschi F., *Influence of process parameters on the morphology of  
19           polyacrylonitrile electrospun fibers*, *Industria Textila*, 2015, vol. 66, nr. 4, pp. 232-239;  
Banciu C., Bara A., Chitanu E., Lungulescu M., Ion I., Leonat L., *Filtering membranes  
21           based on electrospun expanded polystyrene/ $\beta$ -cyclodextrin fibers*, Published in: 10th  
International Symposium on Advanced Topics în Electrical Engineering (ATEE), March  
23           23-25, 2017, Bucharest, România, IEEE, pp. 223-226, DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905084;  
Chitanu E., Bara A., Patroi D., Marinescu V., Codescu M.M., Banciu C., *PAN/ZnO  
25           composite electrospun fibers for UV shielding applications*, Published in: 10th  
International Symposium on Advanced Topics în Electrical Engineering (ATEE), March  
27           23-25, 2017, Bucharest, România, IEEE, pp. 227-230, DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905098].

29           Granulele de polistiren au fost studiate ca posibil element filtrant în tratarea apelor.  
În plus, o membrană superhidrofobă din nanofibre de polistiren a fost electrofilată, aceasta  
având o eficiență ridicată de separare a emulsiilor ulei-apă [Lee M. W., An S., et al.,  
31           *Electrospun Polystyrene Nanofiber Membrane with Superhydrophobicity and  
Superoleophilicity for Selective Separation of Water and Low Viscous Oil*, *ACS Appl.  
33           Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, no. 21, pp. 10597-10604].

35           Polistirenul expandat este utilizat de obicei pentru izolare și împachetare. Reciclarea  
deșeurilor de polistiren expandat într-o membrană electrofilată cu aplicații în filtrare poate fi  
utilă din punct de vedere economic [Shin C., Chase G.G., Reneker D.H., *Recycled  
37           expanded polystyrene nanofibers applied în filter media*, *Colloids and Surfaces A:  
Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, vol. 262, pp. 211-215], dar și din punct de vedere al  
39           protejării mediului înconjurător.

41           Ciclodextrina este o oligozaharidă ciclică care poate forma complecși cu moleculele  
organice, putând fi utilizată ca aditiv funcțional pentru îmbunătățirea eficienței de filtrare a  
membranelor electrofilate [T. Uyar, R. Havelund, Y. Nur, A. Bălan, J. Hacıoglu, L.  
43           Toppare, F. Besenbacher, P. Kingshott, *"Cyclodextrin functionalized poly(methyl  
methacrylate) (PMMA) electrospun nanofibers for organic vapors waste treatment"*,  
45           *J. Membr. Sci.*, vol. 365, pp. 409-417, 2010; T. Uyar, F. Besenbacher, *"Electrospinning  
of cyclodextrin functionalized polyethylene oxide (PEO) nanofibers"*, *Eur. Polym. J.*,  
47           vol. 45, pp. 1032-1037, 2009; T. Uyar, R. Havelund, Y. Nur, J. Hacıoglu, F.

Besenbacher, P. Kingshott, "*Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers*", J. Membr. Sci., vol. 332, pp. 129-137, 2009; D. Noreña-Caro, M. Alvarez-Láinez, "*Experimental design as a tool for the manufacturing of filtering media based on electrospun polyacrylonitrile/p-cyclodextrin fibers*", Int. J. Interact Des Manuf, vol. 10, issue 2, pp 153-164, 2016].

Brevetul **US 9708640 B2** prezintă o membrană nanofibroasă electrofilată ce utilizează ca matrice o soluție polimerică din alcool polivinilic, polietilen oxid, chitosan, poli-metil metacrilat, polivinil pirolidonă sau poliuretanic și ca adaos glucozoxidază și hexacianoferat de potasiu cu aplicație ca biosenzor pentru glucoză.

Brevetul **US 2014/0190730 A1** prezintă nanofibre polimerice conductive și metode de obținere a acestora. Invenția utilizează polimeri neconductivi, precum alcoolul polivinilic, polietilen oxid, acid poli-acrilic sau combinații ale acestora în proporție de 0,5-4%, și polimeri conductivi, precum poli(3,4-etilendioxitiofen) și polistirensulfonat.

Brevetul **US 2017/0028361 A1** prezintă o membrană poroasă din politetrafluoro-etilenă și acid perfluorosulfonic cu utilizare în filtrarea lichidelor sau gazelor corozive sau active chimic sau în filtrarea fluidelor cu conținut de metale.

Brevetul **US 20170037544 A1** prezintă metode de obținere a nanofibrelor electrofilate policationice, cât și metodele prin care acestea pot reduce inflamațiile, pot adsorbi diverși compuși precum heparina și acizii nucleici și inhibă creșterea microbilor și a biofilmului. Aceste nanofibre policationice pot fi incluse în dispozitive medicale, pansamente, bandaje sau ca parte a unei grefe.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei membrane din polistiren expandat recuperat cu umectabilitate îmbunătățită și rezistența mecanică specifică membranelor electrofilate.

Membrana electrofilată din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrina, conform invenției, este alcătuită din nanofibre electrofilate din soluții de polistiren expandat cu adaos de beta-ciclodextrină, membrană care se prezintă ca un neșesut, produsul final având, în funcție de parametrii de procesare, aria suprafeței specifice BET de 4...25 m<sup>2</sup>/g, un volum total de pori de 1,5...6,5\*10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g, rezistența la rupere prin tracțiune de 1...7 MPa, modulul de elasticitate de 0,01...0,15 GPa, un unghi de contact cu apa de 117...128° datorat caracterului hidrofob și diametrul fibrelor electrofilate de 500...2500 nm.

Procedeele de obținere a membranei electrofilate conform invenției, constă din faptul că se utilizează ca materii prime polistiren expandat rezultat ca deșeu din construcții, fără a fi purificat înainte de utilizare, beta-ciclodextrină și dimetilformamidă, membrana electrofilată se obține prin dizolvarea polistirenului expandat în dimetilformamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică la temperatura camerei de ~ 25°C și o turație de 420 rot/min până la dizolvare, adăugarea de beta-ciclodextrină în proporție de 1...5% în greutate prin agitare magnetică timp de 60 min la temperatura camerei și o turație de 420 rot/min, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de ~ 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 120...240 min și uscarea produsului final la temperatura camerei de ~ 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h.

Membrana electrofilată din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrină, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- membrana electrofilată este flexibilă și poate fi obținută în diverse forme și dimensiuni;

# RO 133254 B1

- 1 - membrana electrofilată are porozitate deschisă și o suprafață specifică mare;  
2 - membrana este obținută prin reciclarea unui deșeu, acest lucru având un impact  
3 pozitiv din punct de vedere economic și al protejării mediului;  
4 - adaosul de ciclodextrină conduce la o creștere a umectabilității și a rezistenței  
5 mecanice a membranei;  
6 - adaosul de ciclodextrină conduce la îmbunătățirea filtrării prin reținerea moleculelor  
7 de compuși organici din soluții.

8 În continuare se prezintă un exemplu de procedeu de obținere a unei membrane  
9 electrofilate din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrină, conform invenției, alcătuită din  
10 nanofibre electrofilate din soluții de polistiren expandat cu adaos de beta-ciclodextrină,  
11 membrană care se prezintă ca un neșesut, în legătura și cu fig. 1 și fig. 2 care reprezintă:

12 - fig. 1, imaginea SEM a membranei electrofilate din polistiren expandat aditivat cu  
13 beta-ciclodextrină;

14 - fig. 2, imaginea SEM a suprafeței nanofibrelor electrofilate din polistiren expandat  
15 aditivat cu beta-ciclodextrină.

16 Pentru obținerea membranei electrofilate din polistiren expandat aditivat cu  
17 ciclodextrină, conform invenției, se utilizează următoarele materii prime: polistiren expandat  
18 comercial rezultat ca deșeu din construcții, fără a fi purificat înainte de utilizare, beta-  
19 ciclodextrină (puritate 98%) și dimetilformamidă (densitate 0,94 g/cm<sup>3</sup>, puritate > 99,8%).

20 Procedeu de obținere a unei membrane electrofilate din polistiren expandat aditivat  
21 cu ciclodextrină cuprinde următoarele etape: prepararea soluției polimerice din polistiren  
22 expandat și ciclodextrină, electrofilarea soluției polimerice preparate și uscarea membranei  
23 electrofilate obținute.

24 Polistirenul expandat comercial este mărunțit, după care este dizolvat în dimetil-  
25 foramidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică la temperatura camerei  
26 de ~ 25°C și o turație de 420 rot/min. După dizolvarea polistirenului expandat se adaugă  
27 beta-ciclodextrină în proporție de 1...5% în greutate prin agitare magnetică timp de 60 min  
28 la temperatura camerei și o turație de 420 rot/min. Se obține o soluție vâscoasă albă. Imediat  
29 după omogenizarea soluției, aceasta este introdusă într-o seringă pentru a fi utilizată în  
30 procesul de electrofilare.

31 Electrofilarea soluției obținute prin dizolvarea polistirenului expandat și a beta-ciclo-  
32 dextrinei în dimetilformamidă este electrofilată într-o instalație de electrofilare în următoarele  
33 condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de ~ 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV,  
34 debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul  
35 de depunere a fibrelor electrofilate de 120...240 min.

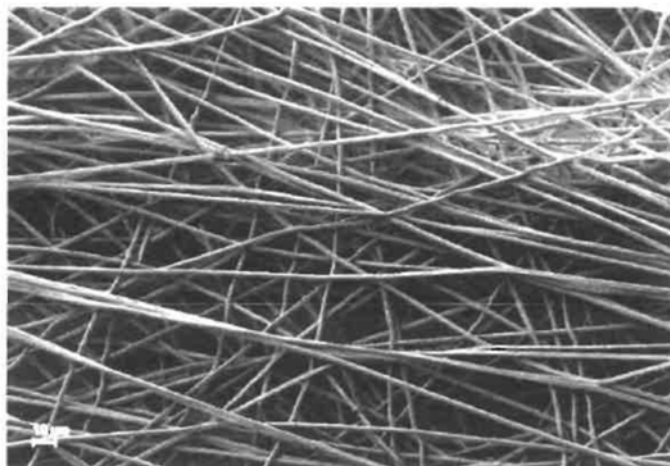
36 Uscarea membranei electrofilate din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrină,  
37 conform invenției, se face în interiorul instalației de electrofilare la temperatura camerei de  
38 ~ 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h.

39 După uscare se obține o membrană electrofilată din polistiren expandat aditivat cu  
40 ciclodextrina cu aria suprafeței specifice BET de 4...25 m<sup>2</sup>/g, un volum total de pori de  
41 1,5...6,5-10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g, rezistența la rupere prin tracțiune de 1...7 MPa, modulul de elasticitate  
42 de 0,01...0,15 GPa, un unghi de contact cu apa de 117...128° (ceea ce arată că prezintă un  
43 caracter hidrofob) și diametrul fibrelor electrofilate de 500...2500 nm.

# RO 133254 B1

## Revendicări

1. Membrană electrofilată din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrină, destinată proceselor de filtrare, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită din nanofibre electrofilate din soluții de polistiren expandat cu adaos de beta-ciclodextrină, membrană care se prezintă ca un neșesut, produsul final având, în funcție de parametrii de procesare, aria suprafeței specifice BET de 4...25 m<sup>2</sup>/g, un volum total de pori de 1,5...6,5\*10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>/g, rezistența la rupere prin tracțiune de 1...7 MPa, modulul de elasticitate de 0,01...0,15 GPa, un unghi de contact cu apa de 117...128° datorat caracterului hidrofob și diametrul fibrelor electrofilate de 500...2500 nm. 3 5 7 9
2. Procedeu de obținere a membranei electrofilate din polistiren expandat aditivat cu ciclodextrină, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se utilizează ca materii prime polistiren expandat rezultat ca deșeu din construcții, fără a fi purificat înainte de utilizare, beta-ciclodextrină și dimetilformamidă, membrana electrofilată se obține prin dizolvarea polistirenului expandat în dimetilformamidă în proporție de 15...20% în greutate prin agitare magnetică la temperatura camerei de ~ 25°C și o turație de 420 rot/min până la dizolvare, adăugarea de beta-ciclodextrină în proporție de 1...5% în greutate prin agitare magnetică timp de 60 min la temperatura camerei și o turație de 420 rot/min, soluția obținută se electrofilează imediat într-o instalație de electrofilare în următoarele condiții: temperatura în interiorul incintei de lucru de ~ 35°C, tensiunea aplicată de 18 kV, debitul de livrare al soluției de 1,5...2 ml/h, distanța față de placa colectoare de 20 cm, timpul de depunere a fibrelor electrofilate de 120...240 min și uscarea produsului final la temperatura camerei de ~ 25°C, sub ventilație, timp de 4...6 h. 11 13 15 17 19 21 23



**Fig. 1**



**Fig. 2**