



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00805**

(22) Data de depozit: **28/11/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(71) Solicitant:

• **ACADEMIA TEHNICĂ MILITARĂ  
FERDINAND I, BD.G.COȘBUC, NR.39-49,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **ROTARIU TRAIAN,  
STR.INV.SÂRBU CONSTANTIN, NR.5A,  
SAT DUDU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;**  
• **MOLDOVAN ELENA ANDREEA,  
STR.GAROAFEI, NR.6, SC.D, AP.49,  
BISTRIȚA, BN, RO;**

• **TOADER GABRIELA, ALEEA LEREȘTI,  
NR.6, BL.D2, SC.B, ET.1, AP.13,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IORDACHE TANȚA VERONA,  
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,  
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GAVRILĂ ANA MIHAELA,  
BD. ALEXANDRU OBREGIA, NR.50,  
BL.R11, SC.B, AP.69, ET.6, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ZAHARIA ANAMARIA,  
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,  
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI  
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **LIANȚI POLIMERICI CU SOLUBILITATE SELECTIVĂ  
PENTRU MATERIALE COMPOZITE ENERGICE VERZI  
ȘI PROCEDU PENTRU OBTINEREA ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor lianți polimerici cu solubilitate selectivă pentru materiale compozite energetice verzi care permit recuperarea materialului energetic din amestecul compozit. Procedeu, conform invenției constă în etapele de: sinteza unor lianți polimerici dintr-un amestec de acrilat de etil sau acrilat de butil sau acrilat de 2-etilhexil și acid acrilic, în raport volumetric acrilat: acid acrilic de 1:0,14...1,35, cu inițiator AIBN în concentrație de 0,9...1,2% față de amestecul de monomeri și solventul acetat de etil, concentrația amestecului de monomeri în solvent fiind de 20...30%, la temperatura de 50...60°C, sub agitare, timp de 20...28 h, separarea prin precipitare a copolimerului și uscarea la vid, urmează dizolvarea lianților obținuți în dimetilformamidă la un raport

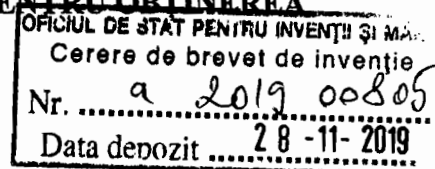
masă: volum de 1: 14...16, timp de 30...60 min, până la solubilizarea completă, urmează introducerea unui exploziv cristalin insolubil în apă și anume 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazoctan (HMX) în raport de 8...10:1 față de liant, urmează uscarea la temperatura de 40...50°C, timp de 2...4 h și sortarea granulometrică, fiind colectate fracțiile de dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm, urmează presarea amestecului compozit sub formă cilindrică, introducerea calupurilor obținute într-o soluție de NaOH de pH 10...12, la 25°C timp de 40...54 h și filtrarea soluției, din care este recuperat materialul energetic care-și menține intacte proprietățile chimice și fizice.

Revendicări: 4

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).



LIANȚI POLIMERICI CU SOLUBILITATE SELECTIVĂ PENTRU MATERIALE  
COMPOZITE ENERGETICE „VERZI” ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA  
ACESTORA



Prezenta invenție se referă la obținerea unor lianți polimerici cu solubilitate selectivă pentru materiale compozite energetice "verzi", cu aplicații în domeniul materialelor energetice și la un procedeu pentru obținerea acestora.

În ultimii ani, oamenii au început să devină mai conștienți de impactul acțiunilor lor asupra mediului înconjurător. În acest context, dezvoltarea de materiale mai sigure și mai „prietenoase” cu mediul reprezintă o prioritate. Pe de altă parte, necesitatea de a dezvolta muniție mai sigură și metode eficiente pentru demilitarizarea acesteia s-au dovedit a fi noi provocări pentru cercetători.

Demilitarizarea este un proces complex, periculos și costisitor iar înlăturarea materialelor energetice din componența muniției reprezintă unul dintre cei mai dificili pași din această operațiune. (STANAG 4518, Safe Disposal of Munitions, Design Principles and Requirements, and Safety Assessment, Edition 1, 2001). În sensul larg al conceptului, delaborarea munițiilor reprezintă totalitatea operațiunilor efectuate în vederea scoaterii din funcțiune a munițiilor care și-au îndeplinit durata de viață sau care au devenit improprie utilizării și/sau depozitării.

În prezent, există două abordări principale în recuperarea materialelor energetice: prima implică procesarea, separarea și recuperarea materialelor energetice în scopul reutilizării lor pentru fabricarea unor noi produse explozive; cea de-a doua metodă constă în transformarea materialului energetic recuperat în produse noi, dar cu modificarea proprietăților chimice (care implică eliminarea caracterului exploziv).

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode convenționale de demilitarizare a muniției care se bazează pe: arderea, detonația, dizolvarea/diluarea într-un solvent sau distrugerea chimică a materialului energetic. În anumite cazuri tehnicile enumerate se folosesc și combinat. Toate aceste metode sunt laborioase și implică creșterea cheltuielilor pe întreaga durată a ciclului de viață al munițiilor (fabricare, depozitare, manipulare, utilizare), până la etapa finală: scoatere din uz și demilitarizare.

Utilizarea tehnicii de demilitarizare prin tratament termic include: **arderea** (Krause, H.H. "Advanced disposal and recycling technologies of energetic materials", NATO Advances Research



Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems, Moscow, Russia, proceedings published by Kluwer Academic Publishers, Disarmament Technologies – vol. 14, 1994, p. 91-97) sau **detonația** (Follin, J.F., “Transportable cryofracture technology for the destruction of obsolete munitions”, International Chemical Weapons Demilitarization Conference, Interlaken, Switzerland, May 19-22, 2008), executate fie în aer liber, fie în spațiu închis. Un dezavantaj major al utilizării tratamentului termic ca metodă de demilitarizare îl constituie impactul asupra mediului: emisia de poluanți în aer, sol și apă; emisia de reziduuri solide; zgomotul și vibrațiile; producerea și consumul de energie.

O altă metodă de demilitarizare utilizată în prezent este reprezentată de îndepărtarea explozivilor din corpul muniției folosind jetul de apă sub presiune (Giltner, S.G., Meschberger, J. and Worsey, P.N., “Overview of the demilitarization program for Class 1.1 warheads and rocket motors using high pressure waterjets at the University of Missouri-Rolla”, 24th International annual conference of ICT: Energetic materials - insensitivity and environmental awareness, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, proceedings published by Fraunhofer - Institut für Chemische Technologie, 1993, p. 34-1 – 34-6). Materialul energetic astfel extras poate fi neutralizat sau poate fi reciclat pentru a fi reutilizat. Una dintre provocările acestei metode constă în păstrarea intactă a proprietăților fizice și chimice ale explozivului. Această metodă prezintă la rândul ei dezavantajul că sunt generate cantități semnificative de apă reziduală, care necesită să fie ulterior decontaminată, generând deșeuri și costuri suplimentare.

O altă variantă de demilitarizare, utilizată în cazul amestecurilor explozive în care explozivii cristalini sunt acoperiți cu un liant/adeziv polimeric, presupune folosirea de solvenți organici pentru extragerea materialului energetic (Wulfman, D.S., Sitton, O., Worsey, G., Beistel, D.W., Podzimek, M., Worsey, G. Nixon, F.T. and Burch, D., “Management of recovered polymer bonded explosives by means of reformulation”, 24th International annual conference of ICT: Energetic materials - insensitivity and environmental awareness, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, proceedings published by Fraunhofer - Institut für Chemische Technologie, 1993, p. 40-1 – 40-17). Dacă se utilizează un solvent organic pentru recuperarea materialului energetic, morfologia cristalelor explozivului se va modifica, acest lucru constituind un prim dezavantaj al acestei metode. Cel de-al doilea dezavantaj îl constituie toxicitatea cunoscută a solvenților organici, care provoacă probleme de sănătate și de mediu recunoscute: lucrările de extragere a materialelor energetice care utilizează solvenți organici pentru solubilizarea și separarea explozivului de sistemul de liant generează deșeuri organice periculoase care trebuie ulterior tratate sau distruse.



Această metodă este costisitoare și poate afecta atât sănătatea operatorilor cât și mediul înconjurător.

O alternativă ar putea fi folosirea apei ca solvent, însă această metodă se poate aplica în foarte puține cazuri. Chiar și această metodă prezintă dezavantaje deoarece generează cantități mari de apă reziduală contaminată. (Andreea Elena Voicu, Traian Rotariu, Mircea Teodorescu, Teodora Zecheru, Tudor Viorel Tigănescu, Octavian Orban- pH Sensitive Polymeric Binders for Energetic Materials, Materiale Plastice, 54 (1), 2017)

În cadrul compozițiilor explozive moderne substanțe explozive solide cristaline sunt înglobate într-o matrice polimerică (liant). În sinteza adezivilor, cei mai utilizați polimeri sunt derivații acidului acrilic și ai acidului metacrilic (Hutanu, I., Sandu, I., Simionescu, A.-E., Vasilache, V., Budu, A.M., Sandu, I.C.A., Rev. Chim. (Bucharest), 66, no. 9, 2015, p. 1480). Avantajele utilizării compozițiilor explozive cu liant polimeric sunt: obținerea unor încărcături cu proprietăți mecanice foarte bune; obținerea unor încărcături cu geometrie complexă; protejarea explozivului față de factorii agresivi din mediu (aciditate, umiditate, bioxid de carbon, solvenți etc.); scăderea sensibilității explozivului la stimuli externi (lovire, descărcări electrostatice, undă de șoc, impact, înțepare etc.), permițând condiționarea, depozitarea și manipularea în relativă siguranță. Acest proces poartă numele de flegmatizare. Unul dintre dezavantajele compozițiilor explozive moderne este tocmai solubilitatea redusă a lianților uzuali, motiv pentru care recuperarea explozivilor la încheierea ciclului de viață al munițiilor este un proces costisitor și periculos. De asemenea, în timpul proceselor de recuperare a explozivilor se modifică și puritatea și morfologia acestora.

În concluzie, rezultă ca unul dintre principalele dezavantaje ale tehnologiilor de demilitarizare este legat de impactul asupra mediului al operațiilor de distrugere prin incinerare și recuperare cu solvenți, care implică emisii de gaze poluante, ape contaminate și resturi solide cu potențial toxic.

În acest context, obiectivul acestei invenții a fost acela de a dezvolta o nouă generație de lianți „prietenosi” cu mediul înconjurător, care să permită recuperarea ușoară a încărcăturii explozive, fără a fi necesară utilizarea de solvenți organici toxici, menținând în același timp intacte proprietățile chimice și fizice ale explozivului recuperat din muniție.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în sintetizarea unei noi generații de lianți „verzi”, pe bază de polimeri acrilici cu solubilitate ridicată în soluții apoase slab bazice, special destinați materialelor energetice.



În acest scop, această invenție constă în implementarea unei soluții tehnice noi, care presupune sinteza unor lianți polimerici „inteligenti”, care posedă proprietăți adezive excepționale, sunt insolubili în apă în condiții normale de temperatură și pH însă solubilitatea lor în apă crește variind acești doi parametri. Acești noi lianți sunt ideali pentru a fi utilizați în amestecurile explozive deoarece ei devin solubili în apă la pH bazic (pH = 10-11) iar astfel materialul energetic poate fi recuperat cu ușurință, pe când un pH acid ar fi afectat stabilitatea nitro-derivaților. În acest scop, copolimerii acidului acrilic cu alchil-acriilați reprezintă potențiali candidați pentru această nouă clasă de lianți.

Această invenție prezintă următoarele avantaje:

1. Copolimerii obținuți sunt versatili, fiind insolubili în apă în condiții normale de temperatură și pH, dar își modifică solubilitatea când acești doi parametri sunt schimbați.
2. Acești lianți, fiind solubili în soluțiile apoase slab bazice, permit recuperarea materialelor energetice în cele mai bune condiții;
3. Polimerii obținuți au proprietăți adezive excepționale, prezentând o compatibilitate foarte bună cu materialele energetice, datorată structurii lor chimice;
4. Acești noi copolimeri sunt ușor și ieftin de sintetizat, folosind proceduri simple de sinteză, reactanți și solvenți accesibili ca preț;
5. Acoperirea cristalelor de exploziv cu acești lianți se realizează prin simpla dispersare a acestora într-o soluție obținută prin solubilizarea acestor copolimeri într-un solvent adecvat, urmată de îndepărtarea solventului prin evaporare.

Toate valorile exprimate procentual în prezenta invenție reprezintă procente de masă.

Lianții polimerici cu solubilitate selectivă pentru materiale compozite energetice "verzi" și procedeul de obtinere al acestora înlătură dezavantajele procedeelor menționate anterior prin aceea că lianții sunt constituiți din acrilat de etil, sau acrilat de butil sau acrilat de 2-etilhexil și acid acrilic, în raport volumetric acrilat: acid acrilic de 1: 0,14...1,35 și care sunt ușor solubili (la 25...50 °C, 40...54 ore) în soluții apoase slab alcaline (pH 10...12), procedeul de producere al lianților constând din aceea că într-un vas de reacție se introduc acrilat de etil, acrilat de butil sau acrilat de 2- etilhexil și acid acrilic, apoi se introduce inițiatorul: AIBN, în concentrație de 0,9...1,2% fata de amestecul de monomeri și solventul: acetat de etil, concentrația amestecului de monomeri în solvent fiind de 20...30%, se purjează vasul de reacție cu azot, timp de 15...30 minute





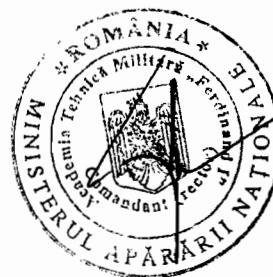
și apoi se pornește încălzirea vasului la temperatura de 50...65 °C, și amestecul de reacție este menținut sub agitare la această temperatură timp de 20...28 ore, după care produsul de reacție este separat prin precipitare în eter de petrol, la un raport între soluția de polimer și eter de petrol de 1: 3...5, suspensia obținută este filtrată pe o pânză Buchner iar turta obținută este uscată într-o etuvă de vid, la o temperatură de 30...50 °C și o presiune remanentă de 1-3 tori, timp de 20...30 ore, procedeul de producere a materialelor compozite constă în aceea că liantul se dizolvă la temperatura de 20...30 °C în dimetilformamidă la un raport masă: volum de 1: 14...16, timp de 40...60 minute, după care în soluția obținută se introduce un exploziv cristalin insolubil în apă, și anume 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan, cunoscut ca HMX, în raport de 8...10: 1 față de liant, se amestecă totul intens și apoi acest amestec se lasă la zvântat, în etuvă, la temperatura de 40...50 °C, timp de 2...4 ore și ulterior, produsul solid este granulat folosind o sită de 2 mm, materialul compozit granular astfel obținut fiind uscat complet într-o etuvă la 45...55°C, după care produsul este sortat granulometric, fiind colectate fracțiile cu dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm, o porție de 2 grame din această fracție fiind ulterior folosită pentru a fi presată în formă cilindrică utilizând o matriță din oțel inoxidabil acționată de o presă hidraulică, iar procedeul de recuperare a explozivului din materialele compozite obținute conform celor de mai sus, constă în aceea că materialul compozit presat în forma cilindrică, este introdus într-o soluție de NaOH de pH 10...12, la un raport masă: volum de 1:75...125 unde se menține la 25...35 °C, timp de 40...54 ore, explozivul fiind recuperat prin simpla filtrare a soluției și spălarea turtei cu apă distilată până la pH neutru.

Noii polimeri obținuți în vederea utilizării lor ca lianți în cadrul acestei invenții, au fost sintetizați în conformitate cu următoarele exemple:

1. Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 3,2 ml acrilat de etil, 0,8 ml acid acrilic, 0,038 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 65°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
2. Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 2,5 ml acrilat de etil, 1,5 ml acid acrilic, 0,039 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 60°C, unde este menținut, sub agitare, timp de



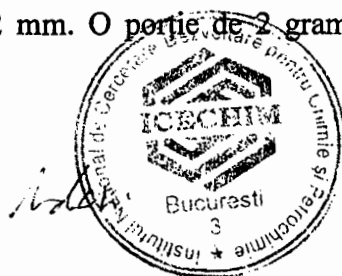
- 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
- Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 1,7 ml acrilat de etil, 2,3 ml acid acrilic, 0,04 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 50°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
  - Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 3,3 ml acrilat de butil, 0,7 ml acid acrilic, 0,036 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 65°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
  - Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 2,7 ml acrilat de butil, 1,3 ml acid acrilic, 0,04 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 60°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
  - Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 1,9 ml acrilat de butil, 2,1 ml acid acrilic, 0,048 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 50°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
  - Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 3,5 ml acrilat de 2-etilhexil, 0,5 ml acid acrilic, 0,044 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 65°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.



8. Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 3 ml acrilat de 2-etilhexil, 1 ml acid acrilic, 0,036 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 60°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.
9. Într-un balon cu fund rotund de 25 ml se introduc 2,25 ml acrilat de 2-etilhexil, 1,75 ml acid acrilic, 0,04 g inițiator (AIBN) și 16 ml solvent (acetat de etil). Balonul se etanșează folosind un septum de cauciuc și parafilm. În amestecul de reacție se barbotează azot timp de 15 min, apoi balonul se introduce într-o baie termostată la 50°C, unde este menținut, sub agitare, timp de 24 ore. După finalizarea reacției, copolimerii sintetizați pot fi precipitați în eter de petrol apoi se usucă la vid.

În continuare, este ilustrat un exemplu prin care cristalele unui exploziv pot fi înglobate într-un astfel de liant prezentat în cadrul acestei invenții:

- 1 g din copolimerul sintetizat conform uneia dintre rețetele prezentate mai sus, se dizolvă în 16 ml DMF, timp de 60 minute. După solubilizarea completă a polimerului, cristalele de exploziv insolubil în apă (9g HMX - cunoscut ca 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan) sunt amestecate cu această soluție. Acest amestec se lasă la zvântat, în etuvă, la temperatura de 50°C, timp de 40 minute. Ulterior, produsul solid este granulat folosind o sită de 2mm. Materialul compozit granular astfel obținut este uscat complet într-o etuvă la 45°C. După înlăturarea completă a solventului, amestecul este sortat granulometric, fiind colectate fracțiile cu dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm. O porție de 2 grame din această fracție este folosită pentru a fi presată în formă cilindrică utilizând o matriță din oțel inoxidabil, acționată de o presă hidraulică.
2. 1 g din copolimerul sintetizat conform uneia dintre rețetele prezentate mai sus, se dizolvă în 15 ml DMF, timp de 50 minute. După solubilizarea completă a polimerului, cristalele de exploziv insolubil în apă (9g HMX - cunoscut ca 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan) sunt amestecate cu această soluție. Acest amestec se lasă la zvântat, în etuvă, la temperatura de 45°C, timp de 50 minute. Ulterior, produsul solid este granulat folosind o sită de 2mm. Materialul compozit granular astfel obținut este uscat complet într-o etuvă la 50°C. După înlăturarea completă a solventului, amestecul este sortat granulometric, fiind colectate fracțiile cu dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm. O porție de 2 grame din această fracție este folosită pentru a fi





presată în formă cilindrică utilizând o matriță din oțel inoxidabil, acționată de o presă hidraulică.

- 1 g din copolimerul sintetizat conform uneia dintre rețetele prezentate mai sus, se dizolvă în 14 ml DMF, timp de 60 minute. După solubilizarea completă a polimerului, cristalele de exploziv insolubil în apă (9g HMX - cunoscut ca 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan) sunt amestecate cu această soluție. Acest amestec se lasă la zvântat, în etuvă, la temperatura de 40°C, timp de 60 minute. Ulterior, produsul solid este granulat folosind o sită de 2mm. Materialul compozit granular astfel obținut este uscat complet într-o etuvă la 55°C. După înlăturarea completă a solventului, amestecul este sortat granulometric, fiind colectate fracțiile cu dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm. O porție de 2 grame din această fracție este folosită pentru a fi presată în formă cilindrică utilizând o matriță din oțel inoxidabil, acționată de o presă hidraulică.

Pentru recuperarea explozivului, materialul compozit obținut conform procedurii descrise mai sus va fi prelucrat astfel:

1. Se prepară o soluție de NaOH de pH = 10. 2g din materialul compozit, obținut conform procedurii descrise mai sus, va fi introdus în 250 ml soluție de pH 10, și va fi menținut la 35 °C timp de 40 ore. Astfel, polimerul se va dizolva în soluția alcalină iar explozivul va putea fi recuperat prin simpla filtrare a soluției și spălare cu apă distilată până la pH neutru.
2. Se prepară o soluție de NaOH de pH = 11. 2g din materialul compozit, obținut conform procedurii descrise mai sus, va fi introdus în 200 ml soluție de pH 11, și va fi menținut la 30 °C timp de 48 ore. Astfel, polimerul se va dizolva în soluția alcalină iar explozivul va putea fi recuperat prin simpla filtrare a soluției și spălare cu apă distilată până la pH neutru.
3. Se prepară o soluție de NaOH de pH = 12. 2g din materialul compozit, obținut conform procedurii descrise mai sus, va fi introdus în 150 ml soluție de pH 12, și va fi menținut la 25 °C timp de 54 ore. Astfel, polimerul se va dizolva în soluția alcalină iar explozivul va putea fi recuperat prin simpla filtrare a soluției și spălare cu apă distilată până la pH neutru.



## LIANȚI POLIMERICI CU SOLUBILITATE SELECTIVĂ PENTRU MATERIALE ENERGETICE „VERZI” ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTORA

### REVENDICĂRI

1. Lianți polimerici cu solubilitate selectivă, pentru materiale energetice „verzi”, caracterizat prin aceea că sunt constituiți din acrilat de etil, sau acrilat de butil sau acrilat de 2-etilhexil și acid acrilic, în raport volumetric acrilat: acid acrilic de 1: 0,14...1,35 și care sunt ușor solubili (la 25...50 °C, 40...54 ore) în soluții apoase slab alcaline (pH 10...12).
2. Procedeu de obținere a lianților polimerici cu solubilitate selectivă pentru materiale energetice verzi, caracterizat prin aceea că într-un vas de reacție se introduc acrilat de etil, acrilat de butil sau acrilat de 2- etilhexil și acid acrilic, apoi se introduce inițiatorul: AIBN, în concentrație de 0,9...1,2 % față de amestecul de monomeri și solventul: acetat de etil, concentrația amestecului de monomeri în solvent fiind de 20...30 %, se purjează vasul de reacție cu azot, timp de 15...30 minute și apoi se pornește încălzirea vasului la temperatura de 50...65°C și amestecul de reacție este menținut sub agitare la această temperatură timp de 20...28 ore, după care produsul de reacție este separat prin precipitare în eter de petrol, la un raport între soluția de polimer și eter de petrol de 1: 3...5, suspensia obținută este filtrată pe o până Buchner iar turta obținută este uscată într-o etuvă de vid, la o temperatură de 30...50°C și o presiune remanentă de 1-3 tori, timp de 20...30 ore.
3. Procedeu de obținere a unor materiale compozite formate din liant polimeric cu solubilitate selectivă conform cu revendicarea 1, caracterizat prin aceea că liantul se dizolvă la temperatura de 20...30 °C în dimetilformamidă la un raport masă: volum de 1: 14...16, timp de 30...60 minute, după care în soluția obținută se introduce un exploziv cristalin insolubil în apă și anume 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctan, cunoscut ca HMX , în raport de 8...10: 1 față de liant, se amestecă totul intens și apoi acest amestec se lasă la zvântat, în etuvă, la temperatura de 40...50 °C, timp de 2...4 ore și ulterior, produsul solid este granulat folosind o sită de 2 mm, materialul compozit granular astfel obținut fiind uscat complet într-o etuvă la 45...55°C, după care produsul este sortat granulometric, fiind colectate fracțiile cu dimensiuni cuprinse între 0,2...2 mm, o porție de 2 grame din această fracție fiind ulterior folosită pentru a fi presată în formă cilindrică utilizând o matriță din oțel inoxidabil acționată de o presă hidraulică.
4. Procedeu de recuperare al explozivului din materialele compozite obținute conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizat prin aceea că materialul compozit presat în forma cilindrică, este introdus într-o soluție de NaOH de pH 10...12, la un raport masă: volum de 1:75...125 unde se menține la 25...35 °C, timp de 40...54 ore, explozivul fiind recuperat prin simpla filtrare a soluției și spălarea turtei cu apă distilată până la pH neutru.

