



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00341

(22) Data de depozit: 17/06/2021

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• BELE ADRIAN, STR.PROF.ION INCULEȚ
NR.9, BL.678, SC.A, ET.3, AP.13, IAȘI, IS,
RO;

• RACLEȘ CARMENUȘ, STR.MOLIDULUI
NR.15B, SAT REDIU, COMUNA REDIU, IS,
RO;
• DASCĂLU MIHAELA, ȘOS.PĂCURARI,
NR.32, BL.555, SC.B, AP.20, IAȘI, IS, RO;
• ȘTIUBIANU GEORGE THEODOR,
BD.SOCOLA NR.2, BL.F, SC.E, ET.1, AP.1,
IAȘI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CAUCIUC SILICONIC
BICOMPONENT

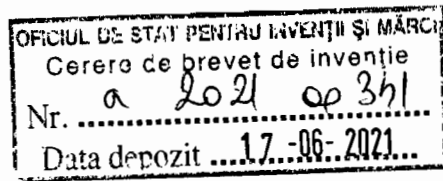
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent cu aplicații în generațiile polimerice de curent continuu utilizate în convertirea energiei mecanice a valurilor direct în energie electrică. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: obținere a componentului A care conține un copolimer siloxanic cu capete hidroxil, un reticulant silan funcțional și un catalizator, obținerea componentului B care conține un copolimer siloxanic cu grupe vinil la capete, un oligomer cu grupe mercaptopropil ca

reticulant și un catalizator, omogenizarea componentelor A și B în rapoarte masice y și z cu catalizatori și reticularea amestecului prin iradiere UV, rezultând cauciucuri siliconice bicomponente AyBz, cu alungiri la rupere de 300...750%, modul de elasticitate de 0,4...1 MPa și o energie elastică absorbită de 11...63 kJ/mc

Revendicări: 5
Figuri: 4





Procedeu de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent

În prezenta invenție se descrie un procedeu de obținere a unui cauciuc siliconic cu reticulare (vulcanizare) prin iradiere UV la temperatura camerei, bicomponent (A+B), din două rețele polimerice cu reticulanți diferiți, cu aplicații în generatoarele polimerice de curent continuu utilizate în convertirea energiei mecanice a valurilor direct în energie electrică.

Un generator polimeric de curent continuu, ca în descrierea din brevetul RO132642 [1], este alcătuit din niște straturi exterioare protectoare, niște electrozi flexibili complianți și un cauciuc siliconic aflat între electrozi. Eficiența de convertire a generatoarelor polimerice de curent continuu este direct proporțională cu caracteristicile mecanice (alungire la rupere, modul de elasticitate) și electrice (permitivitate dielectrică și intensitatea câmpului electric de străpungere) ale cauciucului siliconic.

Cauciucurile siliconice comerciale prezintă dezavantajul unei alungiri la rupere mici, cuprinsă între 150...300 % și al unui modul de elasticitate mare cuprins între 1...1,5 MPa.

Un alt dezavantaj al cauciucurilor siliconice comerciale îl reprezintă permitivitatea dielectrică scăzută, cuprinsă între 2...2,5 la frecvențe cuprinse între 10^{-1} ... 10^6 Hz.

Astfel, cauciucurile siliconice comerciale prezintă dezavantajul unei eficiențe mici de conversie a energiei mecanice în energie electrică (1,5 % pentru o tensiune inițială de 100 volți și o alungire de 200 % [2]) datorită unei mici energii elastice absorbite la alungire (UTT, 40...43 kJ/m³).

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea că elimină dezavantajele prezentate anterior oferind posibilitatea obținerii cauciucurilor siliconice cu alungiri la rupere mari (300...750 %), cu permitivitate dielectrică îmbunătățită (2,9...4,5 la o frecvență de 10^{-1} ... 10^6 Hz) și o energie elastică absorbită superioară (63 kJ/m^3), obținuți cu ajutorul unui procedeu simplu, prietenos cu mediul (fără utilizarea solvenților organici în cantități mari), cu reticulare la temperatura camerei, fără catalizatori scumpi pe bază pe platină, oferind o eficiență de conversie mărită a cauciucurilor siliconice.

Procedeul de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent (A+B), conform invenției, cuprinde amestecarea riguroasă a polimerilor siloxanici, a reticulanților și a catalizatorilor până la omogenizarea acestora, turnarea amestecului bicomponent pe un suport din teflon prevăzut cu rame, tot amestecul fiind reticulat cu ajutorul unei lămpi UV și a umidității atmosferice.

Procedeul de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent (A+B) prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea cauciucurilor siliconice cu proprietăți mecanice superioare celor comerciale
- Obținerea cauciucurilor siliconice cu proprietăți dielectrice îmbunătățite
- Se utilizează catalizatori ieftini
- Nu se utilizează solvenți organici
- Se utilizează o reticulare prin iradiere UV, rapidă la temperatura camerei
- Se pot folosi materiale comerciale sau sintetizate în laborator
- Nu necesită personal calificat
- Se poate aplica industrial

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției cu referire la figurile 1 – 4 și tabelul 1, care reprezintă:

- **fig. 1**, structurile chimice care reprezintă amestecul componentului A (I, II, III)
- **fig. 2**, structurile chimice care reprezintă amestecul componentului B (IV, V, VI)
- **fig. 3**, principalele etape aparținând procedeuului de obținere a cauciucurilor siliconice bicomponente
- **fig. 4**, schema reprezentativă de obținere a cauciucului siliconic bicomponent

- **tab. 1**, date mecanice și dielectrice reprezentative pentru cauciucurile siliconice mono și bicomponente

Amestecul bicomponent inițial, care duce la formarea cauciucurilor siliconice, este alcătuit din componentul **A** și componentul **B**, care după reticulare formează două rețele polimerice separate care se întrepătrund.

Componentul **A** este alcătuit dintr-un copolimer **I** siloxanic, cu grupe hidroxil pe capete, care este reticulat cu un silan **II** trifuncțional, cu ajutorul catalizatorului **III**. Copolimerul **I** siloxanic este alcătuit din două unități **n1** și **m1** structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 20 000...250 000 g/mol. Unitatea **m1** structurală are o grupă **R1** funcțională care poate fi $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{CN}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{NH}_2$ ($x=1\dots 10$). Silanul **II** trifuncțional are o grupă **R2** funcțională care poate fi $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{CN}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{NH}_2$ ($x=1\dots 10$).

Componentul **B** este alcătuit dintr-un copolimer **IV** siloxanic, cu grupe vinil pe capete, care este reticulat cu un oligomer **V** cu **m3** funcționalități, cu ajutorul catalizatorului **VI**. Copolimerul **IV** siloxanic este alcătuit din două unități **n2** și **m2** structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 10 000...350 000 g/mol. Unitatea **m2** structurală are o grupă **R3** funcțională care poate fi $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{CN}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{NH}_2$ ($x=1\dots 10$). Oligomerul **V** este alcătuit din două unități **n3** și **m3** structurale care se pot repeta în diferite rapoarte până la mase moleculare cuprinse între 3 600...70 000 g/mol.

Procedeul descris permite alegerea raportului **y:z** masic dintre componenți **A** și **B**, astfel încât se pot obține diferite alungiri la rupere (320...750 %), cu diferite module de elasticitate (0,45...1 MPa) și rezistențe la rupere (0,6...1 MPa). Tabelul 1 prezintă date practice obținute pe un set de cauciucuri siliconice bicomponente, **AyBz** (unde **y** și **z** reprezintă raportul masic **y:z** dintre **A** și **B**; exemplu: în cazul cauciucului silionic bicomponent **A1B1** s-au folosit părți egale din componenți) care prezintă proprietăți îmbunătățite, în comparație cu un cauciuc comercial.

În **prima etapă** a procedurii, omogenizarea componentelor fără catalizatori, se introduc într-un recipient 100 de grame de copolimer **I** siloxanic și 25 grame de silan **II** trifuncțional, folosit ca reticulant. Se amestecă mecanic timp de 1 minut la 3500 rot/min cu ajutorul unui omogenizator SpeedMixer Dac150. Se adaugă 100 de grame de copolimer **IV** siloxanic și 8,5 grame de reticulant

oligomeric **V**. Se amestecă mecanic timp de 1 minut la 3500 rot/min cu ajutorul unui omogenizator SpeedMixer Dac150. În **etapa a doua**, omogenizarea componentelor cu catalizatori, se adaugă catalizatorii **III** (0,4 grame la 100 grame copolimer **I** siloxanic) și **VI** (2 grame la 100 grame de oligomer **V** siloxanic) și se amestecă 2 minute la 3500 rot/min. În **a treia etapă**, amestecul final se toarnă pe un suport din Teflon prevăzut cu rame pentru a evita scurgerea. În **etapa a patra** amestecul este reticulat prin iradiere UV cu ajutorul unei lămpi (cu o lungime de undă de 365 nm și o putere de 4 W), la o lungime de undă de 365 nanometri, timp de 5 minute la temperatura camerei, asigurându-se reticularea componentului **B** al amestecului. Reticularea componentului **A** al amestecului are loc în **etapa a cincea** a procedurii, sub influența umidității atmosferice din mediul înconjurător, timp de 24 de ore la temperatura camerei.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

[1] A. Bele, M. Cazacu, M. Neagu, M. Popescu, C. Racleş, G. E. Ioanid, *Instalație modulară și Procedeu pentru obținerea generatoarelor polimerice stratificate*, RO132642, 2018.

[2] A. Bele, C. Țugui, L. Săcărescu, M. Iacob, G. Știubianu, M. Dascalu, C. Racleş, M. Cazacu, *Ceramic nanotubes-based elastomer composites for applications in electromechanical transducers*, *Materials and Design* 141 (2018) 120–131.



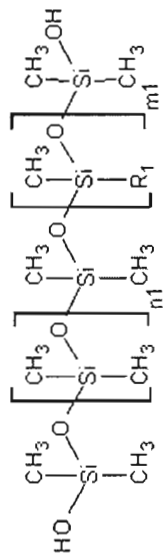
[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

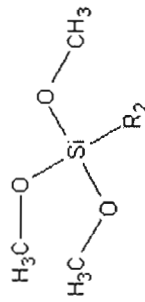
REVENDICĂRI

1. Procedul de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent, alcătuit din două componente (A și B), **caracterizat prin aceea că** în scopul îmbunătățirii proprietăților mecanice și dielectrice ale cauciucurilor siliconice, se utilizează un copolimer (I) siloxanic cu capete hidroxil care se reticulează cu un silan (II) trifuncțional, cu ajutorul unui catalizator (III) **formând componentul A** și un copolimer (IV) siloxanic cu grupe vinil pe capete, care se reticulează cu un oligomer (V), cu ajutorul unui catalizator (VI) **formând componentul B**.
2. Componentul A ca în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** pentru a obține alungiri la rupere mari, se folosește un copolimer (I) siloxanic cu capete hidroxil și un număr mare de unități structurale (n1, m1) rezultând mase moleculare de 20 000 – 250 000 g/mol.
3. Componentul B ca în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** pentru a obține rezistențe la rupere medii menținând alungiri la rupere mari, se folosește un copolimer (IV) siloxanic cu capete vinil și un număr mic de unități structurale (n2, m2) rezultând mase moleculare de 10 000 – 350 000 g/mol.
4. Componentul B ca în revendicările 1 și 3 **caracterizat prin aceea că** pentru a obține rezistențe la rupere medii menținând alungiri la rupere mari, se folosește pentru reticulare un oligomer (V) alcătuit din niște unități (n3 și m3) structurale care se repetă în diferite rapoarte obținându-se mase moleculare cuprinse între 3 600 – 70 000 g/mol.
5. Procedul de obținere a unui cauciuc siliconic bicomponent ca în revendicările 1, 2, 3 și 4 **caracterizat prin aceea că** pentru a putea varia proprietățile mecanice, se aleg raporturi masice diferite între componenții A și B, putând fi obținute alungiri la rupere cuprinse 300 – 750 %, module de elasticitate cu valori între 0,4 – 1 MPa și o energie elastică absorbită de 11 – 63 kJ/m³.



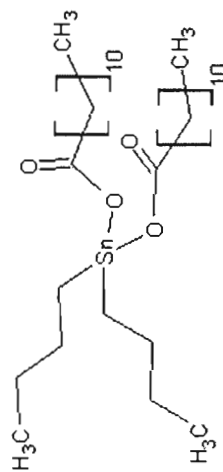
(I) Polimer siloxanic cu capete hidroxil (-OH)

R1: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{CN}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{NH}_2$ ($x=1\dots10$)
 $n1=0\dots99,9\%$, $m1=0\dots99,9\%$



(II) Reticulant trifuncțional

R2: $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{Cl}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{CN}$, $-\text{C}_x\text{H}_{2x}\text{NH}_2$ ($x=1\dots10$)



(III) Catalizator: Dibutilstaniudilaurat

Fig. 1 Structurile chimice care reprezintă amestecul componentului A (I, II, III)

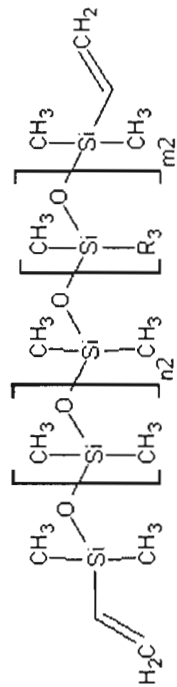


V. Harabuz

[Signature]

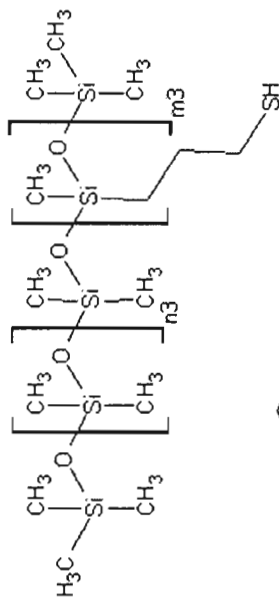
Das rein

like by



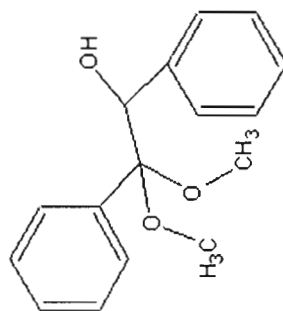
(IV) Polimer siloxanic cu capete vinil (-OH)

R3: $-CH_3$, $-C_xH_{2x}Cl$, $-C_xH_{2x}CN$, $-C_xH_{2x}NH_2$ ($x=1...10$)
 $n_2=0...99,9\%$; $m_2=0...99,9\%$



(V) Reticulant cu m3 funcționalități

$n_3=88...97\%$; $m_3=3...12\%$



(VI) Catalizator: 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă

Fig. 2 Structurile chimice care reprezintă amestecul componentului B (IV, V, VI)



18
W. Hatab
Chiriac

CS. Stănescu
Reactor

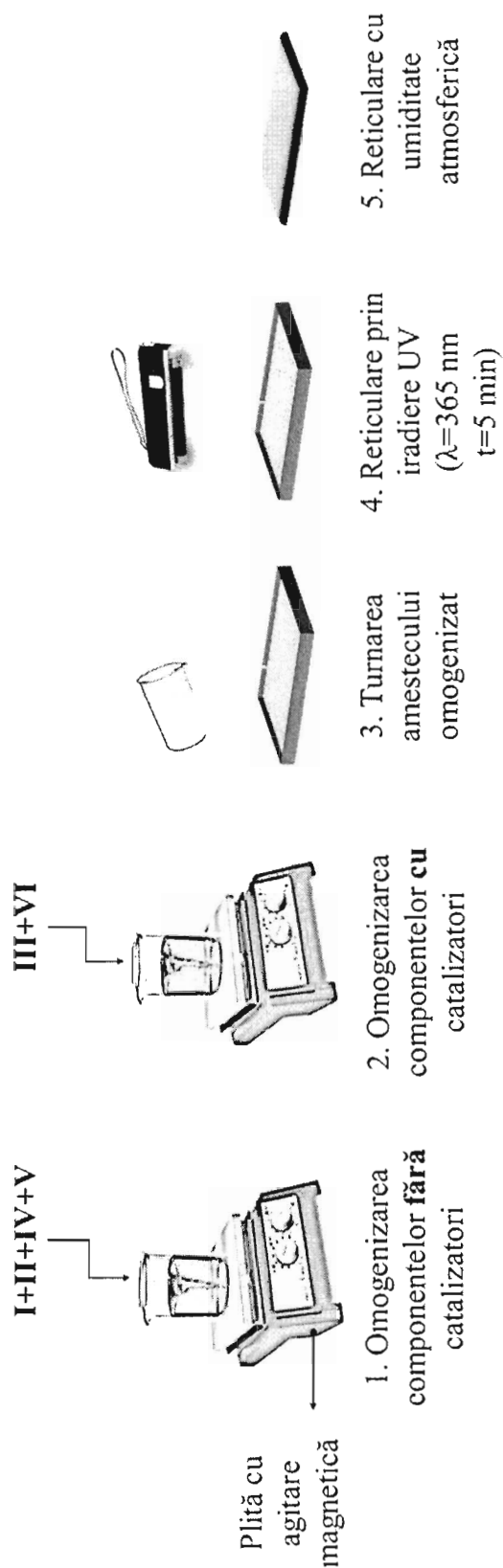


Fig. 3 Principalele etape aparținând procedurii de obținere a cauciucurilor siliconice bicomponente



CS. Stănescu

Descrierea invenției

N. H. H. H. H. H.

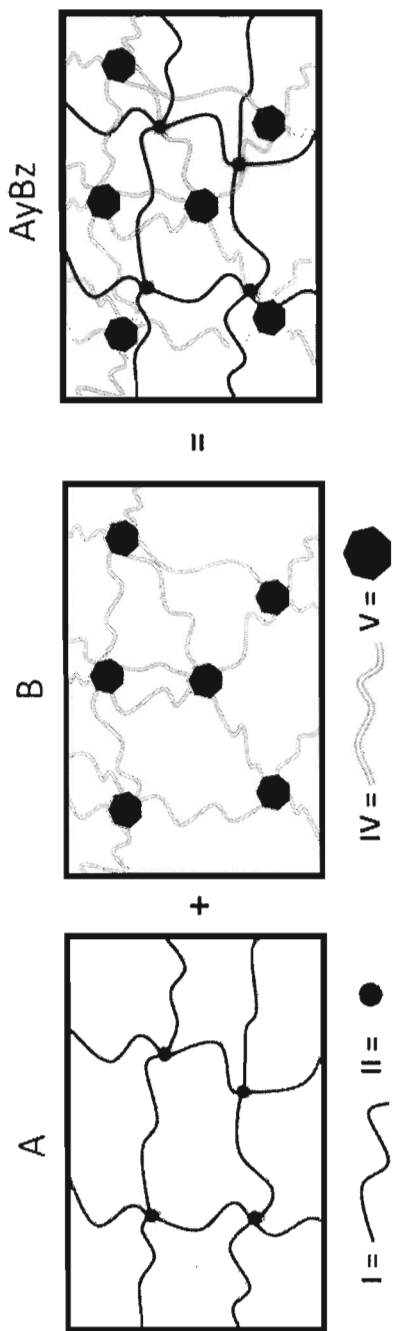


Fig 4. Schema reprezentativă de obținere a cauciucului siliconic bicomponent



[Signature]

Ștefan Ștefan

[Signature]

Tabel 1. Date mecanice și dielectrice reprezentative pentru cauciucuri siliconice mono* și bicomponente**

Probă	Alungire la rupere [%]	Rezistență la rupere [MPa]	Modul de elasticitate [MPa]	UTT [kJ/m ³]	Permitivitate dielectrică (valori la 10 ³ Hz)	Pierderi dielectrice (valori la 10 ³ Hz)
A*	256	0.31	0.42	4	2.9	0.005
B*	100	0.15	0.41	1	3.1	0.003
A1B1**	520	1.00	0.60	30	3.6	0.003
A2B1**	720	1.50	1.00	63	3.8	0.041
A1B2**	320	0.60	0.45	11	3.9	0.005
Cauciuc Comercial* (Elastosil)	300	3.10	1.25	43	2.6	0.002

Observații:

Masa moleculară a copolimerului I este de 70 000 g/mol, R1 este -CH₃, n1=50 % și m1=50 %

Grupa funcțională R2 din silanul II este -O-CH₃

Masa moleculară a componentului IV este de 9600 g/mol, R3 este -CH₃, n2=50 % și m2=50 %

Masa moleculară a componentului V este de 3647 g/mol, n3= 94,6% și m3=5,4% SH,



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]