



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00737

(22) Data de depozit: 16/11/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE, IF, RO;
- UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN CLUJ-NAPOCA, STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ACADEMIA DE POLIȚIE "ALEXANDRU IOAN CUZA" BUCUREȘTI, ALEEA PRIVIGHETORILOR NR.1A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- BAIBARAC MIHAELA, ALEEA BARAJUL DUNĂRII, NR.1, BL.M35, SC.5, ET.10, AP.217, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- STROE MALVINA, STR. STĂNJENEILOR, NR.1, BL.54, SC.A, AP.21, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

- PARASCHIV MIRELA, STR. MĂRĂȘEȘTI NR.8, BL.B2, SC.1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;
- BAI A GHEORGHE LUCIAN, STR. LIVIU REBREANU NR. 17A, AP. 10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- COTEȚ LIVIU COSMIN, BD. REPUBLICII NR. 11/25, BAI MARE, MM, RO;
- MUREȘAN-POP MARIETA, STR.CETĂȚII, NR.331D, SC.1, AP.13, FLOREȘTI, CJ, RO;
- CADAR CĂLIN, STR.ALEXANDRU ODOBESCU, BL.5, AP.18, BAI MARE, MM, RO;
- MIHIȘ ALIN-GRIG, STR.VLAD ȚEPEȘ, NR.1, SC.B, ET.2, AP.15, BAI MARE, MM, RO;
- BAI MONICA MARIA, STR.LIVIU REBREANU, NR.17A, AP.10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ANGHEL ION, STR.MIZIL, NR.2A, SC.2, ET.3, AP.15, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- ȘOFRAN IOANA-EMILIA, ALEEA MIRCEȘTI, NR.4, BL.13, AP.2, SATU MARE, SM, RO

(54) **METODĂ DE OBTINERE A COMPOZITELOR BAZATE PE POLISTIREN ȘI OXID DE GRAFENĂ FUNCȚIONALIZAT CU COMPUȘI CARE CONȚIN ATOMI DE AZOT ȘI FOSFOR AVÂND ROLUL DE A ÎMBUNĂȚĂȚI PERFORMANȚA LA ACȚIUNEA FOCULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere de obținere a unor compozite bazate pe polistiren (PS) expandat și oxid de grafenă (GO) funcționalizată cu hexaclorociclofosfazenă (HCCP) și hidroxietilacrilat (HEA) care prezintă performanțe la acțiunea focului. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: dizolvare a PS expandat în toluen, dizolvare a GO-HCCP-HEA în N,N'-dimetilformamidă (DMF), amestecare a celor două soluții prin ultrasonare timp de 5 min., cu omogenizare sub agitare magnetică timp de 15 min., adăugare de etanol cu precipitarea particulelor de PS expandat

acoperite cu straturi de GO-HCCP-HEA, filtrare a precipitatului și uscare a particulelor la temperatura de 50°C, rezultând compozite de PS +1, 2, 3, 4, 5% GO-HCCP-HEA care au fost supuse analizei comportamentale, funcționalizarea de 5% prezentând stabilitate îmbunătățită la temperatura de 320...400°C, o inflamabilitate scăzută la acțiunea căldurii, respectiv, un grad ridicat de protecție la acțiunea focului.

Revendicări: 1

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00734
Data depozit	16-11-2022

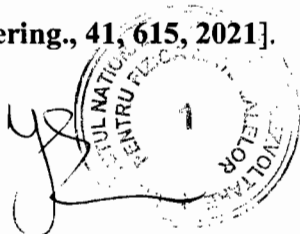
51

**METODĂ DE OBTINERE A COMPOZITELOR BAZATE PE POLISTIREN
EXPANDAT ȘI OXID DE GRAFENĂ FUNCȚIONALIZAT CU COMPUȘI CARE
CONȚIN ATOMI DE AZOT ȘI FOSFOR AVÂND ROLUL DE A ÎMBUNĂȚĂȚI
PERFORMANȚA LA ACȚIUNEA FOCULUI**

Invenția se referă la o metodă de sinteză a unor compozite bazate pe polistiren (PS) și oxid de grafenă (GO) funcționalizată cu compuși conținând atomi de azot și fosfor, de tipul hexaclorociclofosfazenă (HCCP) și hidroxiethylacrilat (HEA), care prezintă performanțe îmbunătățite la acțiunea focului.

Principalii agenți ignifugi bazați pe GO, raportați până în prezent, au implicat:

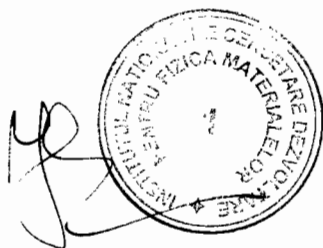
- i) grefarea GO cu poli(etilen imina) în prezența 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oxid (DOPO) [**Patent Nr. CN108299653-A**, Functionalized graphene of phosphorous-nitrogen type flame retardant has strong graphene oxide surface with polarity, greatly enhances interaction of PLA segment, and improves dispersibility in the matrix is represented by chemical formula, Fang Fran, S. Fang, Zguo Z],
- ii) funcționalizarea GO cu hexaclorociclotrifosfazenă (HCCP) și 2-hidroxiethyl acrilat (HEA) dispersate în tetrahidrofuran (THF) la temperatura de 15 – 20 °C pentru 12 ore [C. Bao, Y. Guo, B. Yuan, Y. Hu, L. Song, Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers: a combination of condensed phase flame retardant strategies, **J. Mater. Chem. 22, 23057, 2012**];
- iii) funcționalizarea GO cu derivat acrilat de tip 3-(metacriloil-oxi)-propiltrimetoxisilan (γ -MPTS), amestecul de reacție constând dintr-o soluție de γ -MPTS în etanol care a fost adăugată la o suspensie de GO, temperatura de reacție fiind de 50 °C, timp de 24 de ore, sub agitare magnetică în prezența unei atmosfere de azot. Straturile de GO funcționalizate au fost separate prin centrifugare, etapă urmată de 3 spălări cu apă bidistilată, centrifugare, uscarea prin sublimare a GO funcționalizat, pasta rezultată fiind păstrată la temperatura de -80 °C, la presiunea atmosferică, timp de 30 min. și ulterior în liofilizator la presiunea de 0,01 mbari, timp de 48 de ore [I. Anghel, G. Lisa, I.E. Sofran, F.C. Mitroi-Symeonidis, M.M. Rusu, M. Baia, L. Baia, K. Magyari, V. Danciu, L.C. Cotet, M. Stroe, M. Baibarac, Pyrolysis and combustion of polystyrene composites based on functionalized graphene oxide with derived acrylate γ -MPTS, **Journal of Polymer Engineering., 41, 615, 2021**].



Obținerea materialelor compozite bazate pe compuși macromoleculari și nanostructuri de carbon implică: i) utilizarea diferitelor strategii de polimerizare chimică a monomerilor în prezența nanostructurilor de carbon, când adesea sunt invocate generarea a noi legături chimice între compusul macromolecular și nanoparticulele de carbon; și ii) interacția directă a celor doi constituenți, adică compusul macromolecular și nanostructurile de carbon, în prezența diferiților solvenți sau în faza de topitură, când are loc generarea de noi legături fizice între cei doi constituenți.

Principalele metode de sinteză ale materialelor compozite bazate pe PS și agenți ignifugi bazați pe GO au implicat:

- i) prepararea GO, prin metoda Hummers, care a interacționat succesiv cu o soluție de silani în etanol și a fost adăugată ulterior la soluția de polimerizare a stirenului în prezența peroxidului de dibenzoil și pentan [Patent Nr. CN103819597-B, Preparation of graphene-containing polystyrene polymer by using Hummers method to prepare oxidized graphite, reacting mixture of silane coupling agent of graphite oxide and dibenzoyl peroxide containing mixture, cooling, washing and drying, Huang Y, Zhao S, Li J, Li N, Wang Y, Hu Z, Li Z, Yi G];
- ii) amestecarea compușilor, polistiren, grafenă, plastifiant, antioxidant, rășină bazată pe polistiren, agent ignifug, agent de spumare și agent de dispersare, în faza de topitură la temperatura de 150-180 °C; topitura este supusa unui proces de extrudare, firele rezultate fiind răcite în prezența apei. Granulele obținute prin tăierea firelor și separarea granulelor funcție de dimensiunea acestora a fost efectuată cu ajutorul unei site vibrante [Patent Nr. CN109021414-A, Graphene-modified flame-retardant polystyrene pellet comprises polystyrene, graphene, plasticizer, antioxidants, polystyrene resin, flame retardant, foaming agent and dispersing agent, Guo X, Xu P];
- iii) amestecarea grafenului ignifug (0.5 - 1.5%) și a particulelor de PS (98.5 - 99.5%) în condiții normale de temperatură și presiune; ulterior PS și grafenul ignifug au fost adăugați într-o mașină de spumare prin extrudare când este injectat 3 - 6 % agent de spumare, amestecul fiind presat în scopul obținerii unor plăci cu grosimea de 10 - 80 mm [Patent Nr. CN113462094-A, Flame-retardant graphene extruded foaming plate comprises graphene composite flame retardant and polystyrene particles, LIU L];

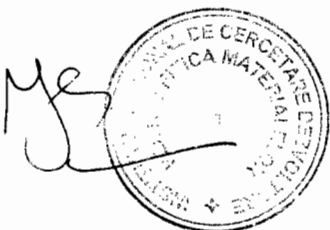


A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Maic".

iv) interacția PS expandat regenerat cu nanomateriale conținând mineralul argilos Attapulgit pe care este adsorbită grafena printr-un tratament cu plasmă timp de 1—5 min. la o tensiune de 4800-6000V și un tratament cu abur de limonen, timp de 10 - 30 min. Particulele de PS regenerate au fost obținute printr-un pretratament de sulfonare a PS, raportul masic al particulelor de PS sulfonate și monomer, adică stiren, a fost de 100 : 5-10. Mineralul argilos modificat cu grafenă a fost obținut utilizând o soluție apoasă de CaCl_2 având concentrația de 30 – 40 % și o soluție apoasă de Attapulgit modificată cu grafenă având concentrația de 5 – 10 %. [Patent Nr. CN107286555-ACN107286555-B, Nanomaterial modified flame retardant toughening regeneration polystyrene composite material comprises regenerated polystyrene particle comprising waste polystyrene foamed material and nanomaterial comprising attapulgit adsorption graphene, CHEN D];

v) adăugarea ca agent ignifug a unui amestec de borat de zinc și polifosfat de amoniu în raport de 2:3 - 1:1 și a unui antioxidant de tip tri(2,4-di-terț-butilfenil)fosfit la un amestec conținând 108 % PS expandat, 3 % agent de spumare, 7 % agent ignifug, 4 % surfactant, 14 % lignină, 17 % talc, 8 % nanoparticule de $\text{Al}(\text{OH})_3$, 3 % grafenă, 4 % grafit expandat, 2 % stabilizator spumă, 3 % antioxidant și 3% acid ricinoleic [Patent Nr. CN11117091-A, Material has expandable polystyrene, acrylonitrile butadiene styrene, foaming agent, flame retardant, surfactant, lignin, talc powder, nano-aluminum hydroxide, graphene, expanded graphite, foam stabilizer, antioxidant and ricinoleic acid, Tang C];

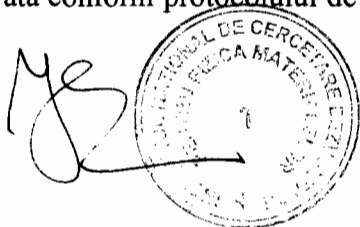
vi) polimerizarea stirenului în prezența grafenei, utilizând un inițiator la temperatură joasă și respectiv un inițiator la temperatură ridicată. Procesul de polimerizare implică realizarea unei suspensii apoase conținând stiren, grafenă, dispersant și inițiator la temperatură joasă. Dispersarea grafenei în apă a fost realizată utilizând un dispersant care conține fosfat de calciu, dodecilbenzensulfonat de sodiu, alcool polivinilic și/sau hidroxietilceluloză, procesul de dispersare fiind efectuat la 1000 rpm, timp de o oră. Inițiatorul de temperatură ridicată /joasă a fost peroxid de dibenzoil și/sau persulfat de potasiu. Procesul de polimerizare a avut loc timp de 5-8 ore, la temperatura de 105 - 130 °C, când a fost adăugat ca agent de spumare butanul, pentanul sau eter petrolul [Patent Nr. CN107337863-A, Graphene-containing conductive electrostatic polystyrene foam material is obtained by polymerizing styrene monomer and graphene, Liu L, Tian Z, Chen K, Tang R, Qu Y, Hua X];



vii) interacția particulelor de PS expandat cu compuși anorganici, agenții ignifugi, grafenă, agentul dispersant și agentul de cuplare. Aceasta interacție a presupus o amestecare a compușilor de mai sus la 80 °C, timp de 2 ore, iar după adăugarea modificatorului în etanol, amestecul a fost lăsat să reacționeze sub agitare continuă, timp de 5 ore, când a fost obținut un compozit bazat pe PS și grafenă conținând atomi de azot și fosfor. Agentul ignifug utilizat în interacția de mai sus a fost preparat prin amestecarea H₃PO₄, trietilaminei, dietanolaminei, CCl₄, THF, la care s-a adăugat clorura de p-toluensulfonil și KOH. Compușul intermediar rezultat a interacționat cu trifenilfosfina și acetonitrilul și ulterior cu o soluție apoasă de sodiului montmorillonit. Unul din următorii compuși anorganici au fost utilizați în acest proces: MgO, Al₂O₃, CaO, SiO₂, [(NH₄)₂SO₄], silicat de sodiu, fosfat de sodiu, grafit, kaolin și perlit. Protocolul a implicat utilizarea unuia din următorii agenți de cuplare titanatul de di(dioctil pirofosfat) etilenă, titanatul de izopropil tri izostearoil și 3-aminopropil trietoxisilan. [Patent Nr. CN113416365-A, Preparation of composite thermal insulation material involves adding fire-resistant and flame-retardant inorganic material and flame-retardant component containing carbon tetrachloride, phosphorous acid and triethylamine to binder, adding graphene, mixing expandable polystyrene particles and molding, Fan W];

viii) amestecarea mărgelilor de PS expandat (20 – 30 %) cu polieter polioliol (10-20 %), poli izocianat (3 – 8 %), catalizator de tipul dimetil amino metil fenol și o sare cuaternară de amoniu în raportul masic de 1 : 2 (1.2 – 3.6 %), agent de spumare de tipul săpunului de colofoniu, dodecil sulfatului de sodiu, poli oxietilen eter (0.1 - 2.4 %), agent ignifug de tip Mg(OH)₂ și Al(OH)₃ în raportul masic de 1 : 2 (0.2 - 0.8 %), agent de cuplare conținând silan, Cr sau Ti (0.3 - 0.8 %), grafenă (0.8 – 3.2 %), cărbune activ (0.2 - 0.8 %) și TiO₂ (0.2 - 0.8 %) [Patent Nr. CN109553871-A, Heat-insulating material useful for refrigerators, comprises e.g. expanded polystyrene beads, polyether polyol, polyisocyanate, catalyst, foaming agent, foam stabilizer, flame retardant, coupling agent and nano titanium dioxide, Wang X, Du J, Xia H];

ix) amestecarea grafitului și a agentului de intercalare conținând acid sulfuric, azotat de sodiu și permanganat de potasiu, având raportul masic 1:1 - 5:0.1 – 0.5:0.1 – 0.5, în prezența oxigenului. Această reacție conduce la un grafit intercalat care printr-un proces de ultrasonare permite obținerea unor structuri de tipul a 3-5 straturi de grafenă. Reacția de polimerizare în suspensie implică realizarea unui amestec de reacție conținând 30 – 35 % stiren, 0.25 - 0.65 % grafenă preparată conform protocolului de mai sus, 0.05 - 0.2 % inițiator de tip peroxidului de dibenzoil,



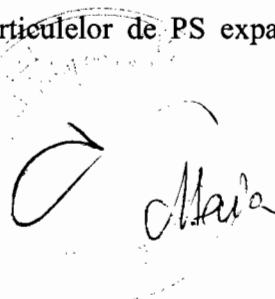
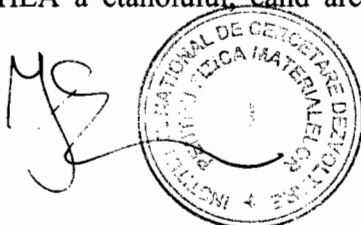
benzoat de terț-butilperoxid și/sau acetat de terț-butil peroxid, 0.4 – 1 % dispersant, 0.05 - 0.1% aditivi, 2.5 - 4% pentan și 59.05 - 66.75% apa. Temperatura la care este inițiată reacția de polimerizare este de 88 - 91 °C, polimerizarea având loc timp de 6 - 8 ore. După adăugarea pentanului temperatura amestecului de reacție este menținută la 125 °C, timp de 3.5 - 6 ore. Oprirea reacției de polimerizare și spălarea produsului de reacție a fost efectuată în prezența alcoolilor de tip metanol, etanol, n-butanol și/sau n-propanol [Patent Nr. CN108084306-A, Preparation of expanded polystyrene-modified graphene molded product used in e.g. electrical applications, involves intercalation of graphite, peeling graphene layer, washing using alcohol, modifying and polymerizing using e.g. styrene, HOU S, SHEN H];

x) dispersarea GO funcționalizat cu HCCP și HEA (GO-HCCP-HEA) în stiren și apoi adăugarea peroxidului de benzoil (1%); reacția de polimerizare radicalică a avut loc la temperatura de 80 °C, timp de 24 de ore. Compozitele bazate pe PS și GO-HCCP-HEA au fost caracterizate printr-o concentrație de GO-HCCP-HEA de 1, 2 și 3% [C. Bao, Y. Guo, B. Yuan, Y. Hu, L. Song, Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers: a combination of condensed phase flame retardant strategies, **J. Mater. Chem.** **22**, 23057, 2012];

xi) polimerizarea chimică a stirenului în prezența GO funcționalizat cu γ -MPTS, în prezența peroxidului de benzoil la temperatura de 90 °C [I. Anghel, G. Lisa, I.E. Sofran, F.C. Mitroiu-Symeonidis, M.M. Rusu, M. Baia, L. Baia, K. Magyari, V. Danciu, L.C. Cotet, M. Stroe, M. Baibarac, Pyrolysis and combustion of polystyrene composites based on functionalized graphene oxide with derived acrylate γ -MPTS, **Journal of Polymer Engineering.**, **41**, 615, 2021].

Dezavantajele acestor metode de preparare a compozitelor bazate pe PS expandat și GO funcționalizat cu compuși conținând atomi de azot și fosfor constau în: i) numărul mare de reactanți; și ii) timpul mare de sinteză a compozitului.

Conform invenției, metoda de sinteză a compozitelor bazate pe PS expandat și GO-HCCP-HEA înlătură aceste dezavantaje prin numărul redus de reactanți utilizați și timpul de sinteză mic, de maxim 10 ore, ca rezultat al faptului că metoda implică: i) dizolvarea PS expandat în toluen și a GO-HCCP-HEA în N, N'-dimetilformamidă (DMF) și apoi amestecarea celor două soluții și omogenizarea lor sub agitare magnetică; ii) adăugarea la soluția rezultată de PS expandat și GO-HCCP-HEA a etanolului, când are loc precipitarea particulelor de PS expandat acoperite cu



straturile de GO-HCCP-HEA; și iii) filtrarea precipitatului și uscarea particulelor de PS expandat acoperite cu straturi de GO-HCCP-HEA la temperatura de 50°C până la masă constantă.

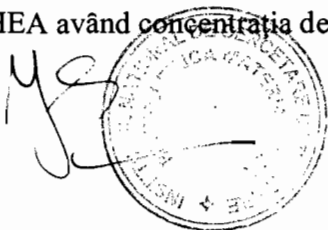
În plus, precursorul de GO implicat a fost obținut folosind și o metodă mai eficientă, mai sigură și industrializabilă [Patent OSIM, Nr. RO131216 (B1)/2018-02-28, Procedeu de obținere, prin exfoliere chimică, a unor materiale pe bază de grafen, de suprafețe foarte mari].

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. În vederea obținerii compozitelor de PS/GO-HCCP-HEA, având concentrația de GO-HCCP-HEA egală cu 1, 2, 3, 4 și 5 %, au fost parcurse următoarele etape:

- a) dizolvarea PS expandat, preparat conform protocolului publicat anterior [M. Stroe, M. Cristea, E. Matei, A. Galateanu, L.C. Cotet, L.C. Pop, M. Baia, V. Danciu, I. Anghel, L. Baia, M.A. Baibarac, Optical properties of composites based on graphene oxide and polystyrene, **Molecules** 25, 2419, 2020] în toluen și a GO-HCCP-HEA, preparat conform rețetei publicate de C. Bao et al. [C. Bao, Y. Guo, B. Yuan, Y. Hu, L. Song, Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers: a combination of condensed phase flame retardant strategies, **J. Mater. Chem.** 22, 23057, 2012], în toluen urmată de amestecarea cu soluția de GO-HCCP-HEA în DMF în vederea preparării a cinci amestecuri de reacție, având raport masic al celor doi constituenți, în domeniul 99-95 mg și respectiv 1-5 mg, raportul volumetric toluen:DMF fiind egal cu 20 ml:5 ml. Amestecarea soluțiilor de PS și GO-HCCP-HEA a avut loc prin ultrasonarea, timp de 5 min., o omogenizare a acestor soluții fiind efectuată sub agitare magnetică la 200 rpm, timp de 15 min.;
- b) interacția celor cinci soluții de PS și GO-HCCP-HEA cu câte 100 ml etanol a condus la precipitarea particulelor de PS pe suprafața cărora au fost adsorbite straturile de GO-HCCP-HEA;
- c) filtrarea și spălarea cu etanol a particulelor de PS expandat pe suprafața cărora au fost adsorbite straturile de GO-HCCP-HEA; și
- d) uscarea compozitelor de PS/GO-HCCP-HEA până la masă constantă.

Rezultatul final a constat în obținerea a cinci compozite de PS/GO-HCCP-HEA având concentrația de GO-HCCP-HEA egală cu 1, 2, 3, 4 și 5%.

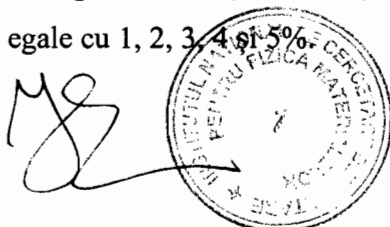
Figura 1 prezintă spectrele IR ale particulelor de PS expandat și ale compozitelor de PS/GO-HCCP-HEA având concentrația de GO-HCCP-HEA egală cu 1, 2, 3, 4 și 5%. Spectrele IR au fost



înregistrate cu un spectrofotometru FTIR, model Vertex 80, de la Bruker. Conform Figurii 1, spectrul IR al PS expandat este caracterizat prin benzi având maximele la cca. 540-698-758, 904 - 1028, 1068, 1271, 1452, 1492, 1601, 1718, 2920 și 3026 cm^{-1} aparținând următoarelor moduri vibraționale: de îndoire a legăturii C-H în afara planului inelului benzenic monosubstituit, fazei amorfe a PS, de îndoire a legăturii C-H în afara planului inelului benzenic, de deformare în afara planului inelului benzenic, de îndoire a legăturii C-C-H în planul inelului benzenic, de întindere a legăturii C-C aparținând catenei lanțului macromolecular, a legăturii C-H în gruparea viniliden, a grupării esterice în structura PS, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}$, de întindere asimetrică a legăturii C-H în gruparea CH_2 și respectiv în gruparea CH [Y. Han, Y. Wu, M. Shen, X.Huang, J. Zhu, X. Zhang, Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants. **J. Mater. Sci.** 48, 4214–4222, 2013; H.D.Wu, S.C.Wu, I.D.Wu, F.C. Chang, Novel determination of the crystallinity of syndiotactic polystyrene using FTIR spectrum, **Polymer** 42, 4719–4725, 2001]. Benzile IR având maximele la cca. 842, 1647-1680 și 3441 cm^{-1} au următoarea atribuire: prima bandă este asociată modului vibrațional al legăturii P-N din HCCP, cea de a doua modului vibrațional de întindere a legăturii C=O în grupările funcționale COOH sau CHO ale GO și cea de a treia bandă modului vibrațional de întindere a legăturii OH în moleculele de H_2O adsorbite fizic pe straturile de GO [M. Stroe, M. Cristea, E. Matei, A. Galatanu, L.C. Cotet, L.C. Pop, M. Baia, V. Danciu, I. Anghel, L. Baia, M.A. Baibarac, Optical properties of composites based on graphene oxide and polystyrene, **Molecules** 25, 2419, 2021; W. Jin, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, Multifunctional cyclotriphosphazene/hexagonal boron nitride hybrids and their flame retarding bismaleimide resins with high thermal conductivity and thermal stability, **ACS Appl. Mater. Interfaces.** 6, 14931–14944, 2014].

Rolul GO-HCCP-HEA asupra matricei polimerice de PS este evidențiat prin analizele termice simultane DTA/TG. Curbele DTA/TG au fost înregistrate simultan cu un analizor DTG-60H, model Shimadzu (Japonia), prin încălzirea probelor cu viteză constantă de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de la temperatura ambiantă până la 800°C , într-o atmosferă de aer (20% O_2 + 80% N_2 , 70mL/min).

În Figura 2 sunt prezentate comparativ curbele termice diferențiale (DTA) și curbele termogravimetrice (TG), obținute pe probe din polistiren nefuncționalizat (PS), oxid de grafenă funcționalizat cu hexaclorociclofosfazenă și 2-hidroxiethylacrilat (GO-HCCP-HEA) și pe polistiren cu oxid de grafenă funcționalizat (PS/GO-HCCP-HEA), la valori ale concentrației de GO-HCCP-HEA egale cu 1, 2, 3, 4 și 5%.



Din compararea curbelor DTA/TG obținute pentru probele de polistiren expandat și polistiren funcționalizat, se observă că procesul de acoperire a polistirenului cu straturile de oxid de grafenă funcționalizat, a influențat evenimentele termice care apar în materialul compozit PS/GO-HCCP-HEA, în timpul încălzirii cu analizorul termic.

Din analiza curbelor DTA/TG ale polistirenului, se observă că între 30 și 240°C se identifică un semnal endotermic cu maximum de temperatură la ~106°C, eveniment asociat topirii materialului. Polistirenul începe să se descompună între 240 și 413°C, iar între 510 și 590 °C are loc combustia carbonului. Aceste fenomene au fost atribuite semnalelor exotermice cu maximum de temperatură la ~ 411°C, respectiv la ~540°C, care înregistrează în curba TG o pierdere de masă totală de 99.6 %. Între 600 și 800°C masa reziduală a PS este aproape nulă, ceea ce arată că materialul va arde complet dacă încălzirea continuă peste 800°C.

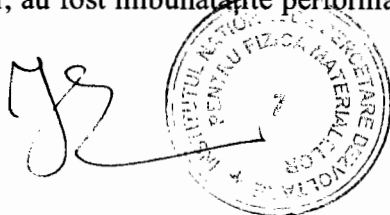
Analizând comportamentul probelor de compozit PS/GO-HCCP-HEA în timpul încălzirii lor cu viteză constantă cu analizorul termic, se constată că probele de polistiren funcționalizate cu GO-HCCP-HEA prezintă o stabilitate termică îmbunătățită comparativ cu PS nefuncționalizat, dar în același timp și concentrația cu care a fost funcționalizat polistirenul, influențează valorile temperaturilor la care apar evenimentele termice.

Astfel, la o concentrație de doar 1%, nu se observă diferențe foarte mari, evenimentele termice în PS/GO-HCCP-HEA-1% apar la valori similare cu cele ale PS.

Pe măsură ce probele de PS sunt funcționalizate cu o concentrație mai mare de GO-HCCP-HEA (de 2%, 3%, 4% și 5%), topirea materialului are loc la o temperatură mai ridicată, dar pierderea de masă scade odată cu creșterea concentrației de GO-HCCP-HEA. În Tabelul 1 sunt prezentate valorile pierderii de masă totale din probele analizate, temperatura maximă la care au loc evenimentele termice și masa rămasă după încălzirea probelor de la 30 la 800°C.

Din comparația datelor analizate se poate observa că adăugarea de GO-HCCP-HEA, în diferite concentrații (1; 2; 3; 4 și 5 %), la PS, are ca efect modificarea mărimilor specifice analizei DTA/TG. Degradarea nanocompozitelor PS/GO-HCCP-HEA este atribuită în principal descompunerii lanțurilor macromoleculare, cea mai mare pierdere de masă fiind înregistrată, între 320 și 400°C. Din punct de vedere termic, proba GO/HCCP-HEA-5% este cea mai stabilă

Datorită funcționalizării oxidului de grafenă (GO) cu grupări care conțin siliciu și/sau fosfor, au fost îmbunătățite performanțele compozitelor PS/GO-HCCP-HEA la acțiunea căldurii.



Cea mai mare valoare a masei remanente s-a obținut pentru proba funcționalizată cu 5%, ceea ce demonstrează că proba va arde mai încet la acțiunea focului și nu în totalitate.

Cu ajutorul calorimetrului de combustie la microscală (MCC) dezvoltat după standardul ASTM D7309 de către FTT (U.K.) au fost mășurați parametrii importanți privind influența GO-HCCP-HEA asupra matricei polimerice de PS în ceea ce privește îmbunătățirea performanța la acțiunea focului pentru materialele compozite. Testele au fost efectuate în condiții controlate care presupun ca temperatura în combustor să fie de 900°C și constantă pe totată durata testului și creșterea gradată a temperaturii cu o rată de 1° C/s până la 750°C, în pirolizator. Probele au fost cântărite folosind o balanță micro-analitică Kern, model ABP 100-5DM, având o precizie la cântărire de 0,01 mg și intervalul de cântărire de la 1 la 52 mg.

Rezultatele obținute în urma analizelor MCC pentru probele de PS nefuncționalizat și polistiren funcționalizat cu GO-HCCP-HEA sunt centralizate în tabelul 2 iar în figura 3 sunt prezentate curbele HRR în funcție de temperatură ale acestora.

Analizând rezultatele din tabelul 2 se observă că, în cazul tuturor probelor, maximul fluxului de eliberare a căldurii (PHRR) atinge valoarea maximă într-un interval de timp restrâns, 156 – 169 secunde, adică după aproximativ 2,7 minute de la începerea procesului.

Valorile joase ale capacității de eliberare de căldură (HRC), dar și valorile ridicate ale raportului procentual masic (Char Yield) dintre masa reziduală și masa probei, indică o inflamabilitate scăzută în testul MCC și un pericol de incendiu scăzut la scară reală. Se evidențiază, astfel, proba de PS care are 5% GO-HCCP-HEA în compoziție, al cărei HRC de 560,88 J/(g*K) este cu 30,04% mai mic decât al probei martor, 802,91 J/(g*K).

În urma testelor, s-a constatat că proba martor arde în totalitate, iar probele compozite lasă reziduuri în proporții variabile, mai ales sub formă de peliculă depusă la baza creuzetului sau reziduuri impregnate în suprafața poroasă a acestuia. Proba cu 5% GO-HCCP-HEA în compoziție generează în urma arderii o masă de reziduu de 0,47 mg ceea ce înseamnă un Char Yield de 9.36%, fiind cea mai ridicată valoare determinată la probele analizate.

Toate probele compozite au un THR (cantitatea totală de căldură eliberată) mai scăzut (proporțional cu creșterea concentrației de GO-HCCP-HEA) decât cel al probei martor, cea mai

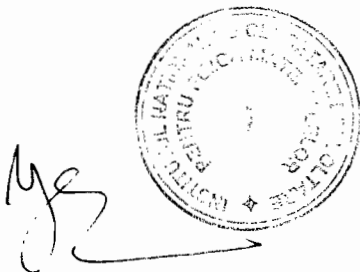


A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Măria'.

**METODĂ DE OBTINERE A COMPOZITELOR BAZATE PE POLISTIREN
EXPANDAT ȘI OXID DE GRAFENĂ FUNCȚIONALIZAT CU COMPUȘI CARE
CONȚIN ATOMI DE AZOT ȘI FOSFOR AVÂND ROLUL DE A ÎMBUNĂȚĂȚI
PERFORMANȚA LA ACȚIUNEA FOCULUI**

RE V E N D I C A R E

1. Invenția se referă la metoda de obținere a unor compozite bazate pe polistiren expandat (PS) și oxid de grafenă funcționalizat cu hexaclorociclofosfazenă și 2-hidroxiethylacrilat (GO-HCCP-HEA), caracterizate prin aceea că: a) concentrația GO-HCCP-HEA în masa compozitului PS/GO-HCCP-HEA este egală cu 1, 2, 3, 4 și 5%, b) spectrul FTIR prezintă benzi IR la cca. b₁) 540-698-758, 904, 1028, 1068, 1271, 1452, 1492, 1601, 1718, 2920 și 3026 cm⁻¹ care aparțin PS expandat, b₂) 1647-1680 cm⁻¹ care au fost atribuite straturilor de GO și b₃) 842 și 3441 cm⁻¹ care provin de la HCCP, c) funcție de concentrația GO-HCCP-HEA în masa compozitului PS/GO-HCCP-HEA care variază de la 1 % la 2, 3, 4 și 5% este raportat un maxim endotermic la cca. 112 °C, 109 °C, 113 °C, 103 °C și respectiv 107 °C, metoda de obținere a compozitului PS/GO-HCCP-HEA implicând: a) interacția PS cu GO-HCCP-HEA în prezența solvenților toluen și N, N'-dimetilformamida, b) precipitarea în prezența etanolului și c) filtrarea și uscarea materialului compozit până la masă constantă.



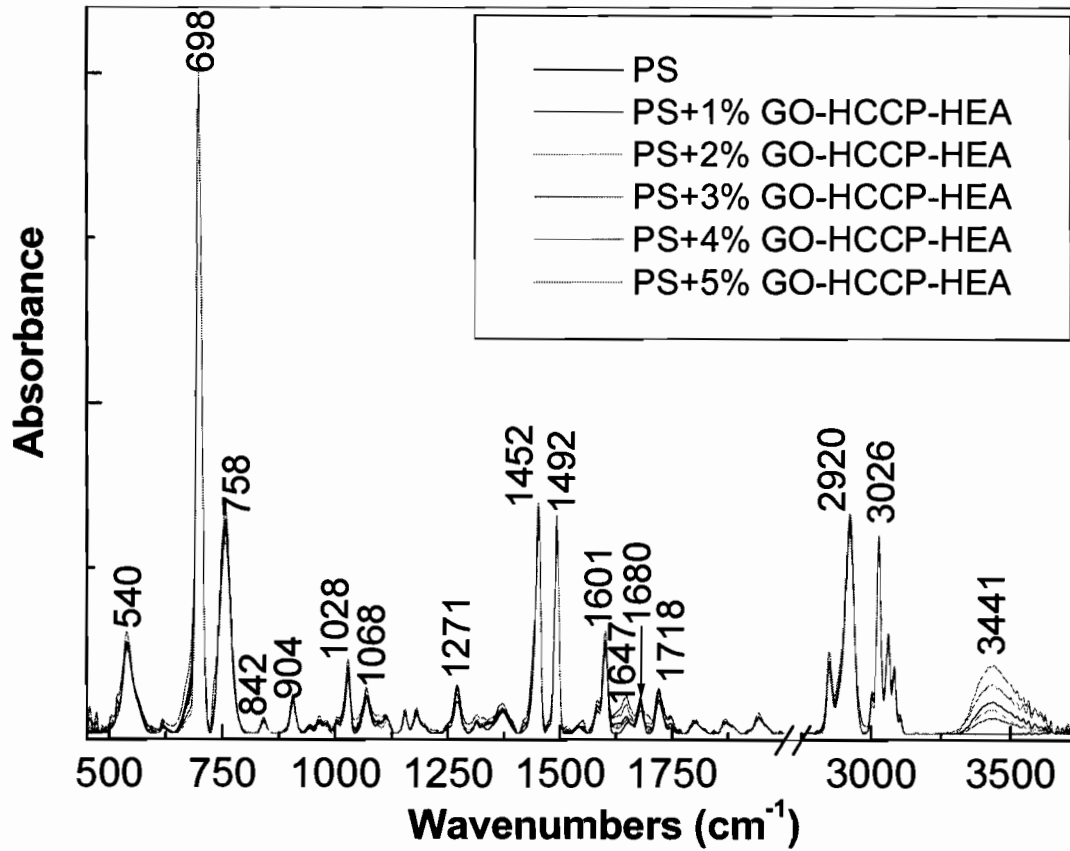


Figura 1. Spectrele IR ale PS (curba neagră) și compozitelor sale cu GO-HCCP-HEA, când concentrația GO-HCCP-HEA în masa compozitului PS*GO-HCCP-HEA este egală cu 1, 2, 3, 4 și 5%



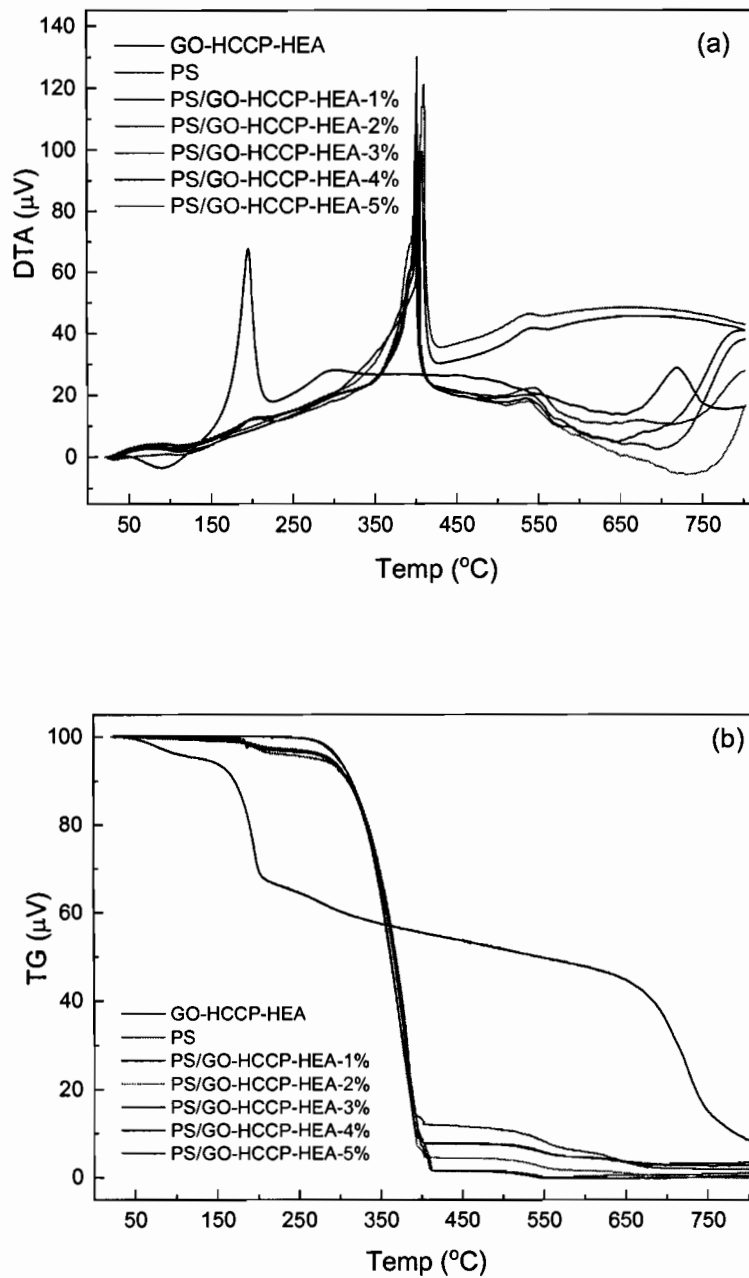


Figura 2. Curbele analizelor DTA (a) și TG (b) obținute pentru polistiren nefuncționalizat (PS), oxid de grafenă funcționalizat cu hexaclorociclofosfazenă și 2-hidroxiethylacrilat (GO-HCCP-HEA) și polistiren cu oxid de grafenă funcționalizat (PS/GO-HCCP-HEA), la valori ale concentrației de GO-HCCP-HEA egale cu 1, 2, 3, 4 și 5%.



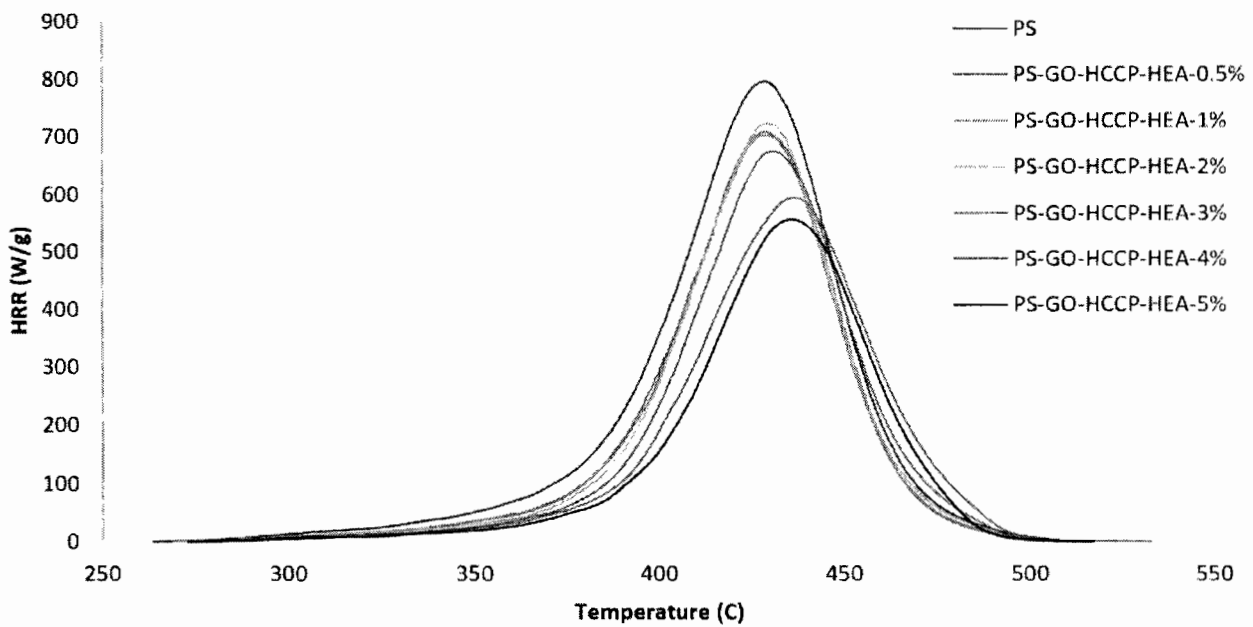
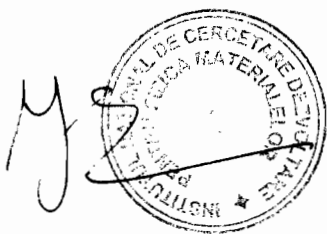
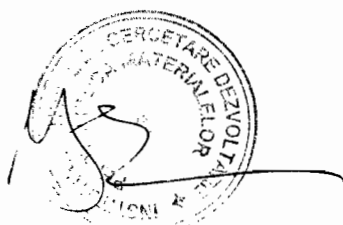


Figura. 3. Curbele HRR analizelor MCC obținute pentru probele de PS nefuncționalizat PS și polistiren funcționalizat cu GO-HCCP-HEA



Tabelul 1. Datele analizelor termice simultane DTA / TGA obținute pentru probele de polistiren nefuncționalizat (PS), oxid de grafenă funcționalizat cu hexaclorociclofosfazenă și 2-hidroxietilacrilat (GO-HCCP-HEA) și polistiren cu oxid de grafenă funcționalizat (PS/GO-HCCP-HEA), la valori ale concentrației de GO-HCCP-HEA egale cu 1, 2, 3, 4 și 5%.

Proba	Δm total	T _{endo}	T _{exo}	Masa reziduală
PS	~ 99.6%	106°C	411°C 540°C	0.4%
GO-HCCP-HEA	~ 91.3%	89°C	196°C 303°C 487°C 719°C	8.7%
PS/GO-HCCP-HEA-1%	~ 99.6%	112°C	409°C	0.4%
PS/GO-HCCP-HEA-2%	~ 99.5%	111°C	195°C 403°C 538°C	0.5%
PS/GO-HCCP-HEA-3%	~ 97.2%	110°C	200°C 400°C 534°C	2.8%
PS/GO-HCCP-HEA-4%	~ 97.1%	110°C	200°C 402°C 534°C	2.9%
PS/GO-HCCP-HEA-5%	~ 96.8%	110°C	204°C 402.5°C 545°C	3.2%



Tabelul 2. Date obținute în urma analizei MCC obținute pentru probele de PS nefuncționalizat PS și polistiren funcționalizat cu GO-HCCP-HEA

Proba	Masa (mg)	Reziduu (mg)	Char Yield (wt%)	Decomposition rate (%)	THR (kJ/g)	PHRR (W/g)	T _{PHRR} (°C)	HRC (J/(g*K))	Timp (min)
PS	5.05	0.00	0.00	100.00	46.47	793.84	428.17	802.91	2.82
PS-GO-HCCP-HEA-0,5%	5.17	0.00	0.00	100.00	39.42	706.30	429.11	712.78	2.65
PS-GO-HCCP-HEA-1%	5.02	0.01	0.20	99.80	38.72	700.70	428.25	710.47	2.73
PS-GO-HCCP-HEA-2%	5.00	0.04	0.80	99.20	38.49	721.01	429.63	729.78	2.73
PS-GO-HCCP-HEA-3%	5.00	0.12	2.40	97.60	36.94	672.83	430.90	675.98	2.61
PS-GO-HCCP-HEA-4%	5.00	0.26	5.20	94.80	35.29	592.90	436.27	601.36	2.74
PS-GO-HCCP-HEA-5%	5.02	0.47	9.36	90.64	31.76	555.38	435.66	560.88	2.77

