



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00618

(22) Data de depozit: 15.07.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR. 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• DEMETRESCU IOANA,  
STR. CONSTANTIN DISSESCU NR. 35BIS,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• PÎRVU CRISTIAN, STR. CĂRĂBUȘULUI  
NR. 28, BL. 145, AP. 107, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• POPESCU SIMONA, STR. PORUMBACU  
NR. 9, BL. 31, SC. 2, AP. 61, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MINDROIU MIHAELA, BD. IULIU MANIU  
NR. 184, BL. G, SC. 2, AP. 141, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• MANOLE CLAUDIU CONSTANTIN,  
STR. IERBEI NR. 2, AP. 27, BL. 158,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE MODIFICARE A SUPRAFEȚEI TITANULUI CU  
FILME POLIMERICE CU UMECTABILITATE CONTROLATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de modificare a suprafeței titanului cu filme biopolimerice cu umectabilitate ridicată, cu utilizare în medicină, industria de automobile, acoperiri cu proprietăți fotocatalitice și de autocurățare. Procedeul conform invenției constă din tratarea unei suprafețe de titan, după pregătirea mecanică a acesteia, cu un amestec volumetric 1 : 1 soluție 0,1 M apă oxigenată și soluție 0,1 M hidroxid de sodiu, după care se depun filme polimerice, prin

polimerizare potențiodinamică în soluție de pirol 0,2 M, în acid oxalic 0,2 M, și în prezența a 0,5...5% poli-etilenglicol cu masa moleculară 400, din care rezultă filme uniforme, aderente pe suprafața titanului și cu umectabilitate care variază de la hidrofîl, cu un unghi de contact de  $32,31 \pm 2,11^\circ$ , până la super-hidrofîl, cu un unghi de contact de  $3,15 \pm 0,82^\circ$ .

Revendicări: 2



## DESCRIEREA INVENȚIEI

### PROCEDEU DE MODIFICARE A SUPRAFEȚEI TITANULUI CU FILME POLIMERICE CU UMECTABILITATE CONTROLATĂ

Aceasta invenție se referă la modificarea suprafeței titanului cu filme polimerice hibride pe bază de polipirol și polietilen glicol cu umectabilitate controlată variind între hidrofîl și super-hidrofîl, printr-un procedeu original de depunere.

Până în prezent se cunosc procedee de modificare a suprafeței titanului în vederea îmbunătățirii umectabilității așa cum reiese dintr-o serie de patente și publicații [1-6].

Toate aceste procedee folosesc foto-activarea cu UV pentru obținerea efectului de super hidrofilitate iar acesta trece reversibil de la superhidrofîl la hidrofîl odată cu încetarea fotoactivării.

Aceasta invenție presupune modificarea suprafeței titanului cu filme polimerice hibride pe bază de polipirol și polietilen glicol cu umectabilitate controlată variind între hidrofîl și super-hidrofîl fără să utilizeze fotoactivarea. Suprafețele rămân super-hidrofîle în timp fără a fi influențate de lumină.

Procedeul de obținere a acestor filme biopolimerice constă într-o pregătire specifică a suprafeței de titan ce cuprinde etape de polizare, curățare și un tratament cu un amestec volumetric de 1:1 soluție de apă oxigenată ( $H_2O_2$ ) 0,1M și hidroxid de sodiu (NaOH) 0,1M.

Depunerea filmelor de compozit s-a făcut prin polimerizare electrochimică, în condiții potențiodinamice, în soluție de pirol 0,2M în acid oxalic 0,2M în prezența unor cantități diferite de PEG: 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% până la 5% PEG.

Filmele polimerice obținute sunt uniforme, aderente la suprafața titanului și prezintă umectabilitate controlată, variind de la hidrofîl (unghi de contact  $32,31 \pm 2,11$  grade pentru un conținut de 0% PEG) la super-hidrofîl (unghi de contact  $3,15 \pm 0,82$  grade pentru un conținut de 5% PEG).

Se prezintă în continuare 7 exemple de obținere a filmelor polimerice:

#### Exemplul 1

##### **Pregătirea suprafeței titanului înainte de depunerea filmelor.**

Probele de titan de puritate 99,6% provenind de la Goodfellow Cambridge Ltd., UK, au constat în discuri de 10 mm în diametru și 1 mm grosime. Acestea au fost mai întâi

polizate cu hârtie abrazivă SiC, de diferite granulozități, începând cu hârtie tip 320, 800, 1200, 2400 și terminând cu cea de 4000. Odată polizat, substratul a fost curățat prin ultrasonicare într-o baie de acetonă, timp de 10 minute, apoi în alcool adus la fierbere, timp de 10 minute.

### **Tratament de suprafață a substratului de titan**

Ulterior etapelor de pregătire prin polizare și curățare, s-a realizat un tratament al suprafeței, într-un amestec volumetric de 1:1 soluție de apă oxigenată ( $H_2O_2$ ) 0,1M și hidroxid de sodiu (NaOH) 0,1M. Aceste probe au fost păstrate sub agitare magnetică în soluția sus menționată timp de 30 minute.

### **Soluția de electropolimerizare**

Soluția de polimerizare a constă din soluție de acid oxalic 0,2M în care s-a adăugat pirol într-o concentrație de 0,2M. Pentru a obține filmele compozite PPy-PEG, în soluția de electrolit a fost adăugat polietilen glicol (PEG) cu masa moleculară 400, în următoarele concentrații: 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% și 5%. Pirolul, ca monomer, provine de la Merck (puritate >98%) și a fost păstrat la rece. Soluțiile au fost preparate cu apă deionizată Milli-Q.

### **Procedeu de depunere**

Depunerea filmelor de compozit s-a făcut prin polimerizare potențiodinamică. S-a utilizat un potențiostat Autolab PGSTAT 302N și o celulă cu trei electrozi: electrodul de referință Ag/AgCl, KCl, un electrod de auxiliar de platină și electrodul de lucru constând în proba de titan pregătită conform metodei descrisă mai sus.

Parametrii utilizați pentru polimerizarea electrochimică au fost:

- domeniul de potențial: 0 – 1,1V
- număr de cicluri de polarizare: 5
- viteza de scanare: 0,05V
- pasul de scanare: 0,00244V

## Măsurarea unghiului de contact

Pentru filmele compozite nou obținute s-au efectuat măsurători ale unghiului de contact al unei picături de apă depusă pe suprafața filmului. Echipamentul folosit este CAM 100, cuplat la calculator prevăzut cu soft specific de înregistrare a datelor. S-au efectuat câte trei măsurători pentru fiecare probă.

În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost polizat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1M, în raport volumetric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platină) și electrodul de referință (Ag/AgCl). Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care în acest prim caz constă în pirol adăugat într-o concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M. Astfel, se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în timpul cărora are loc polimerizarea și depunerea filmului de polipirol pe suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de **32,31±2,11** grade.

### Exemplul 2:

În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost polizat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1M, în raport volumetric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platina) și electrodul de referință (Ag/AgCl). **Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care conține pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și în care se adaugă polietilen glicol cu masa moleculară 400, în proporție de 0.5%.** Se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în timpul cărora are loc polimerizarea și depunerea filmului compozit polipirol- polietilen glicol pe suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de **31,45±1,73** grade, deci mult asemănător valorii unghiului de contact pentru filmul precedent.

### Exemplul 3

În celula electrochimică se fixează proba de titan (electrodul de lucru) care a fost polizat, curățat și tratat apoi în amestecul de soluții NaOH 0,1M și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1M, în raport volumetric de 1:1. Alături de acest electrod de lucru mai sunt necesari electrodul auxiliar (platina) și electrodul de referință (Ag/AgCl). **Se adaugă 25 ml soluție de electrolit care conține pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și în care se adaugă polietilen glicol**

**cu masa moleculară 400, în proporție de 1%.** Se realizează 5 cicluri de voltametrie ciclică, în timpul cărora are loc polimerizarea și depunerea filmului compozit polipirol- polietilen glicol pe suprafața titanului. Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  $25,03 \pm 1,64$  grade, o valoare care este în descreștere față de filmul anterior, cu un conținut mai mic de PEG.

#### **Exemplul 4**

Se procedează la fel ca la exemplele 2 și 3, doar că se adaugă în cei 25 ml soluție de electrolit, **pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și polietilen glicol cu masa moleculară 400, în proporție de 2%.** Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  $22,86 \pm 1,71$  grade.

#### **Exemplul 5**

Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar că se adaugă în cei 25 ml soluție de electrolit, **pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și polietilen glicol cu masa moleculară 400, în proporție de 3%.** Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  $19,56 \pm 1,58$  grade.

#### **Exemplul 6**

Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar că se adaugă în cei 25 ml soluție de electrolit, **pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și polietilen glicol cu masa moleculară 400, în proporție de 4%.** Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  $13,29 \pm 0,78$  grade.

#### **Exemplul 7**

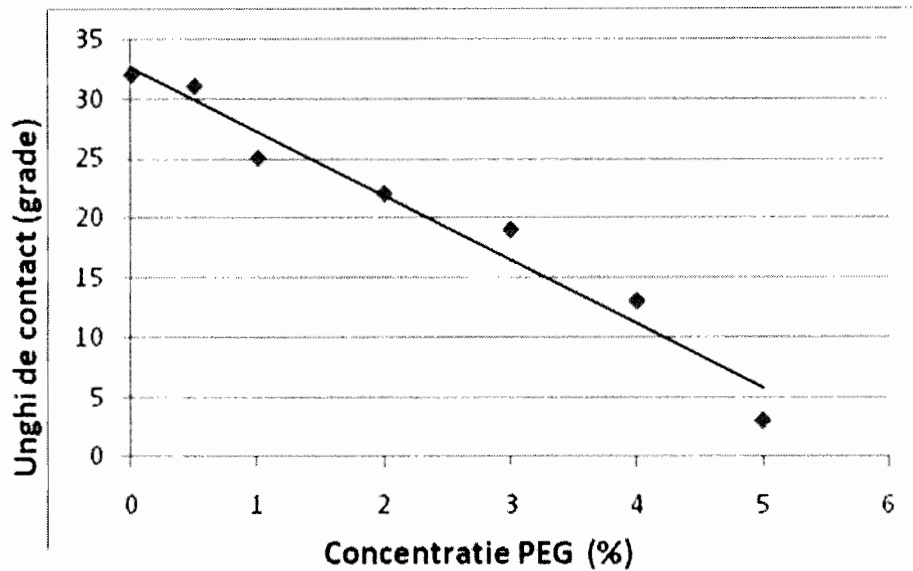
Se procedează la fel ca la exemplele 2, 3 și 4, doar ca se adaugă în cei 25 ml soluție de electrolit, **pirol în concentrație de 0,2M în soluție acid oxalic 0,2M și polietilen glicol cu masa moleculară 400, în proporție de 5%.** Unghiul de contact al unei picături de apă depuse pe acest film este de  $3,15 \pm 0,82$  grade, picătura s-a etalat aproape total pe suprafața filmului.

S-a observat că unghiul de contact descrește de la 61 grade în cazul suprafeței titanului neacoperite cu film, la 32 grade pentru filmul depus pe titan care conține doar polipirol și valoarea continuă să descrească cu creșterea concentrației PEG, până se ajunge la o etalare aproape totală a picăturii de apă (hidrofilicitate), în ultimul caz, care corespunde unei valori de 5% a concentrației PEG adăugat în compoziția filmului de polimer.

Din măsurătorile de unghi de contact s-a putut deduce o dependenta liniara intre valoarea unghiului de contact și concentrația PEG-ului.

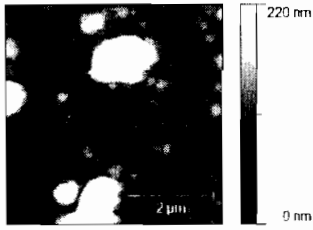
$$Y = -5,46x + 32,95 \quad R = 0,9589$$

Unde y – unghi de contact, x – concentrația PEG

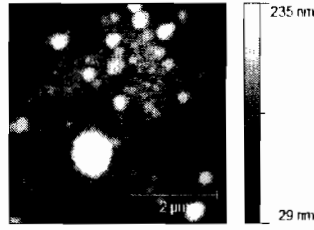


În graficul de mai sus este prezentată variația unghiului de contact în funcție de concentrația polietilen glicolului adăugat în soluția de polimerizare.

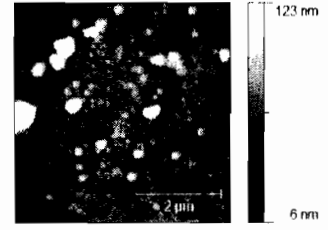
Proba	Ti	Ti_PPy	Ti_PPy+PEG					
			Concentrația PEG					
			0,5	1	2	3	4	5
Unghi contact	61,02±	32,31±	31,45	25,03±	22,86±	19,56±	13,29±	3,15±
	3,12	2,11	±1,73	1,64	1,71	1,58	0,78	0,82



a) 0 % PEG



b) 1 % PEG



c) 5 % PEG

*Imagini AFM bidimensionale ale suprafeței de titan modificate cu filme de Polipirol/PEG: a) 0% PEG; b) 1% PEG; c) 4% PEG.*

## REVEDICĂRI

Titlul invenției: **PROCEDEU DE MODIFICARE A SUPRAFETEI TITANULUI CU FILME POLIMERICE CU UMECTABILITATE CONTROLATĂ**

1. Filme polimerice hibride pe bază de polipirol și polietilen glicol cu umectabilitate controlată, aderente la suprafața titanului.
2. Procedeu de modificare a suprafeței titanului cu filme polimerice hibride pe bază de polipirol și polietilen glicol cu umectabilitate controlată, independentă de foto-activare cu UV, variind între hidrofil și super-hidrofil.