



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00253**

(22) Data de depozit: **26/03/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2015** BOPI nr. **12/2015**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA BUCUREȘTI,**  
**STR. SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313,**  
**SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **PÎRVU CRISTIAN, STR. CĂRĂBUȘULUI**  
**NR. 28, BL. 145, AP. 107, SECTOR 6,**  
**BUCUREȘTI, B, RO;**

• **POPESCU SIMONA ANDREIA,**  
**STR. PORUMBACU NR.9, BL.31, SC.2,**  
**AP.61, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CA 1321164; KR 20120129211 A**

(54) **PROCEDEU DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A ADERENȚEI FILMELOR  
POLIMERICE PE SUBSTRAT DE TITAN**



# RO 130771 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de îmbunătățire a aderenței filmelor  
polimerice pe substrat de titan. Îmbunătățirea aderenței filmelor de polipirol depuse pe substrat  
3 metalic se realizează prin crearea unor ancore la suprafața metalului prin folosirea unor  
polimeri bio-inspirați, de tipul polidopaminei, astfel încât filmele de polipirol să fie mai bine  
5 legate de substratul metalic. Prin polimeri bio-inspirați se înțeleg acei polimeri sintetici a căror  
structură, proprietăți sau funcție este asemănătoare materialelor naturale. Prezenta invenție  
7 se referă numai la depunerea filmelor pe substratul de titan.

Această invenție se poate aplica în diverse domenii, în care polipirolul este folosit sub  
9 formă de film depus: senzori, diode, dispozitive electrocromice, protecție împotriva coroziunii,  
acoperiri biocompatibile, celule solare, tranzistori.

11 Deși aderența filmelor polimerice la substratul metalic este una din cele mai importante  
proprietăți necesare în cele mai multe aplicații, problema aderenței filmelor de polipirol la  
13 substrat este încă insuficient abordată în literatură. În cazul metalelor inerte (Pt, Au),  
electrodepunerea se realizează în condiții bune, cu aderență bună a filmului la substrat, însă  
15 pentru metalele care au proprietatea de a se autooxida (Ti, Al), depunerea este influențată de  
prezența stratului de oxid care inhibă electropolimerizarea.

17 Până în prezent, în literatura de specialitate s-au semnalat următoarele soluții de  
îmbunătățire a aderenței filmelor de polipirol pe metale și aliaje. Martins et al. [**J. I. Martins,**  
19 **M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins, *Electrosynthesis of homogeneous***  
***and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new***  
21 ***electrochemical procedure, Synthetic Met., 129 (2002) 221-228***] a realizat  
electropolimerizarea pirolului pe fier și oțel în medii apoase în prezență de malat ( $C_4H_4O_5^{2-}$ ). În  
23 alt studiu, Ferreira et al. [**C. A. Ferreira, S. Aeiayach, J. J. Aaron, P. C. Lacaze,**  
***Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in***  
25 ***aqueous media, Electrochim. Acta, 41 (1996) 1801+1809(1809)***] a obținut filme de polipirol  
foarte aderente pe fier și oțel care au fost în prealabil pretratate cu soluție de acid azotic 10%,  
27 în mediu apos care conținea  $Na_2SO_4$ ,  $K_2C_2O_4$  și  $KNO_3$ . Rizzi et al. [**M. Rizzi, M. Trueba, S. P.**  
***Trasatti, Polypyrrole films on Al alloys: The role of structural changes on protection***  
29 ***performance, Synthetic Met., 161 (2011) 23-31***] a sintetizat pe cale electrochimică filme de  
polipirol pe trei tipuri de aliaje de Al printr-o procedură galvanostatică în două etape: activare  
31 în acid azotic și depunere în acid oxalic. În ceea ce privește titanul, au fost raportate diferite  
tratamente ale substratului înainte de electrodepunerea pirolului. Astfel, unul dintre tratamente  
33 constă în oxidarea titanului într-o soluție adusă la punctul de fierbere care conține  $NH_3$  și  $H_2O_2$   
[**K. Idla, O. Ingana, M. Strandberg, *Good adhesion between chemically oxidised titanium***  
35 ***and electrochemically deposited polypyrrole, Electrochim. Acta, 45 (2000) 2121-2130***].  
Altă metodă implică un tratament al suprafeței în soluție alcalină peroxidică [**S. T. Earley, D.**  
37 **P. Dowling, J. P. Lowry, C. B. Breslin, *Formation of adherent polypyrrole coatings on***  
***Ti and Ti-6Al-4V alloy, Synthetic Met., 148 (2005) 111-118***]. Filme aderente de polipirol au  
39 fost de asemenea sintetizate cu succes pe titan în soluții neutre și alcaline de sulfocianat bis  
(2 etilhexil) de sodiu [**D. O. Flamini, S. B. Saidman, *Characterization of polypyrrole films***  
41 ***electrosynthesized onto titanium in the presence of sodium bis(2-ethylhexyl)***  
***sulfosuccinate (AOT), Electrochim. Acta, 55 (2010) 3727-3733***].

43 Cu toate că aceste metode au fost eficiente, există un semn de întrebare referitor la  
influența acestor substanțe folosite pentru pretratarea suprafeței asupra biocompatibilității  
45 titanului pentru aplicațiile biomedicale.

În acest sens, invenția propune o metodă bio-inspirată pentru îmbunătățirea aderenței  
47 polipirolului la substratul de titan, prin folosirea unui compus care să fie compatibil cu celulele  
vii. Astfel, soluția originală propusă de acest brevet constă în utilizarea dopaminei (3,4-  
49 dihidroxifenilalanina), o moleculă mică, care este asemănătoare cu componentul adeziv, L-  
dopamina, ce se găsește în scoicile marine. În condiții alcaline, are proprietatea de a se

# RO 130771 B1

autopolimeriza pe materiale de orice natură sau formă. În cazul modificării suprafeței titanului anterior depunerii polipirolului, dopamina este folosită pentru a crea ancore biomimetice aderențe pe suprafața titanului, rezultate în urma procesului de autopolimerizare a dopaminei.

Messersmith și colaboratorii săi au folosit dopamina ca adeziv alternativ în modificarea suprafețelor [J. L. Dalsin, B. -H. Hu, B. P. Lee, P. B. Messersmith, *Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymers for the Preparation of Nonfouling Surfaces*, J. Am. Chem. Soc, 125 (2003) 4253-4258; X. Fan, L. Lin, J. L. Dalsin, P. B. Messersmith, *Biomimetic Anchor for Surface-Initiated Polymerization from Metal Substrates*, J. Am. Chem. Soc, 127 (2005) 15843-15847; H. Lee, N. F. Scherer, P. B. Messersmith, *Single-molecule mechanics of mussel adhesion*, PNAS, 103(2006) 12999-13003; H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings*, Science, 318 (2007) 426-430]. Proteinele adezive secretate de scoici au reprezentat o sursă de inspirație pentru o gamă largă de materiale anorganice și organice dedicate unei game largi de aplicații [S. H. Ku, J. Ryu, S. K. Hong, H. Lee, C. B. Park, *General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces*, Biomaterials, 31 (2010), 2535-2541; W. B. Tsai, C. Y. Chien, H. Thissen, J. Y. Lai, *Dopamine-assisted immobilization of poly(ethyleneimine) based polymers for control of cell-surface interactions*, Acta Biomater., 7 (2011) 2518-2525; A. S. Goldmann, C. Schodel, A. Walther, J. Yuan, K. Loos, A. H. E. Muller, *Biomimetic Mussel Adhesive Inspired Clickable Anchors Applied to the Functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles*, Macromol. Rapid Commun, 31 (2010), 1608-1615; Q. Wei, B. Li, N. Yi, B. Su, Z. Yin, F. Zhang, J. Li, C. Zhao, *Improving the blood compatibility of material surfaces via biomolecule-immobilized mussel-inspired coatings*, WILEY PERIODICALS, INC., (2010) 38-45].

Această invenție se poate aplica în domenii diverse, în care polipirolul este folosit sub formă de film depus: senzori [S. Rajagopalan, M. Sawan, E. Ghafar-Zadeh, O. Savadogo, V. P. Chodavarapu, *A Polypyrrole-based Strain Sensor Dedicated to Measure Bladder Volume in Patients with Urinary Dysfunction*, Sensors, 8(2008), 5081-5095], diode [G. Wang, H. Chen, H. Zhang, C. Yuan, Z. Lu, G. Wang, W. Yang, *TiO<sub>2</sub>/polypyrrole diodes prepared by electrochemical deposition of polypyrrole on microporous TiO<sub>2</sub> film*, Appl. Surf. Sci., 135 (1998) 97-100], dispozitive electrocromice [M. Shibata, K. -I. Kawashita, R. Yosomiya, Z. Gongzheng, *Electrochromic properties of polypyrrole composite films in solid polymer electrolyte*, Eur. Polym. J., 37 (2001) 915-919], protecție împotriva coroziunii [M. I. Khan, A. U. Chaudhry, S. Hashim, M. K. Zahoor, M. Z. Iqbal, *Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection*, Chem. Eng. Res. Bull., 14 (2010) 73-86], acoperiri biocompatibile [W. Khan, M. Kapoor, N. Kumar, *Covalent attachment of proteins to functionalized polypyrrole-coated metallic surfaces for improved biocompatibility*, Acta Biomater., 3 (2007) 541-549], celule solare [K. Keothongkham, S. Pimanpang, W. Maiaugree, S. Saekow, W. Jarernboon, V. Amornkitbamrung, *Electrochemically Deposited Polypyrrole for Dye-Sensitized Solar Cell Counter Electrodes*, Int. J. Photoenergy, 2012 (2012) 1-7], tranzistori [C. C. Bof Bufon, T. Heinzl, *Polypyrrole thin-film field-effect transistor*, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 012104].

Și în literatura de brevete este menționat acest subiect al îmbunătățirii aderenței filmelor de polipirol pe metale. Astfel, în documentul CA1321164 se prezintă obținerea unei protecții metalice, formată din două straturi de polimer, un strat de polipirol și un strat intermediar de policarbazol, iar în documentul KR 20120129211 se prezintă obținerea unei acoperiri pe bază de polidopamină, filmul astfel obținut având o grosime predeterminată.

# RO 130771 B1

1 Așa cum s-a evidențiat deja, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei mai bune aderențe a filmului de polipirol pe suprafața substratului de titan.

3 Procedeele de îmbunătățire a aderenței filmelor polimerice pe substrat de titan, conform invenției, constă din depunerea pe un substrat de titan a unui prim strat de polidopamină, prin  
5 imersare într-o soluție de 0,15 M dopamină în 10 mM Tris, la un pH de 8,5, timp de 72 h, la o temperatură ambiantă, urmată de depunerea unui strat de polipirol prin polimerizarea  
7 electrochimică potențiodinamică a monomerului de pirol în domeniul de potențial de până la 1,1 V, într-o soluție de electrolit care conține 0,2 M acid oxalic și 0,2 M monomer de pirol, prin  
9 polarizare ciclică cu un număr de 5 cicluri, din care rezultă filme de polipirol uniforme, stabile electrochimic și cu o valoare a aderenței de 8,39 MPa.

11 Invenția prezintă următoarele avantaje:

13 - se poate aplica în domenii diverse, în care polipirolul este folosit sub formă de film  
depus: senzori, diode, dispozitive electrocromice, protecție împotriva coroziunii, acoperiri biocompatibile, celule solare, tranzistori;

15 - este simplu de pus în practică și necesită un minimum de materiale;

17 - nu este costisitoare din punct de vedere al prețului.

17 Modificarea suprafeței titanului cu dopamina depusă ca strat intermediar în scopul legării filmului de polipirol depus pe titan nu a mai fost raportată până acum.

19 Prezenta invenție presupune obținerea filmelor de polipirol cu aderență crescută, prin polimerizare, în două etape:

21 1. Prima etapă: crearea ancorelor de polidopamină pe suprafața substratului de Ti prin autopolimerizarea chimică a dopaminei din soluție apoasă.

23 2. A doua etapă: depunerea filmului de polipirol prin polimerizare electrochimică și ancorarea simultană a acestuia pe ancorele de polidopamină formate în etapa 1.

25 Se vor prezenta, în cele ce urmează, etapele pregătitoare ale suprafeței titanului și procedurile de depunere a filmului de pirol.

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

29 Probele de titan de puritate 99,6% provenind de la Goodfellow Cambridge Ltd., UK, au constat în discuri de 20 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 min, apoi în alcool adus la fierbere, timp de 10 min.

## 33 *Descrierea celor două etape de depunere a filmelor*

35 a) Prima etapă: depunerea polidopaminei.

37 Depunerea polidopaminei (crearea ancorelor de polidopamină) pe substratul de titan s-a realizat la temperatura camerei, pornind de la clorhidrat de 3-hidroxitiramină disponibilă în formă comercială. Pentru obținerea ancorelor de polidopamină, substratul de titan a fost imersat în soluție de dopamină: 0,15 M dopamină în 10 mM Tris, la pH = 8,5. Probele de Ti au fost menținute diferite perioade de timp în soluția de polimerizare: 24 h, 72 h și 96 h. După aceste perioade de timp, au fost spălate cu apă ultrapură și apoi uscate.

41 b) A doua etapă: depunerea filmului de pirol.

43 Înainte de utilizare, pirolul (Sigma - Aldrich) a fost supus distilării, pentru purificare. Filmele de polipirol au fost depuse electrochimic dintr-o soluție de electrolit care conține acid oxalic 0,2 M și monomer de pirol 0,2 M. Procesul electrochimic s-a desfășurat într-o celulă cu trei electrozi: un contraelectrod de platină, un electrod de referință Ag/AgCl și electrodul de lucru, constând în proba de Ti pe care se realizează depunerea. Experimentele electrochimice au fost realizate cu un echipament Autolab PGStat 302 N, iar datele înregistrate cu softul specializat NOVA 1.7. Electrodepunerea a fost realizată prin 5 cicluri de voltametrie ciclică pe substratul de Ti neacoperit și pe probele de Ti pe care s-au realizat ancorele de polidopamină.

# RO 130771 B1

Parametrii utilizați pentru polimerizarea electrochimică au fost:	1
- domeniul de potențial: 0...1,1 V;	
- număr de cicluri de polarizare: 5;	3
- viteza de scanare: 0,05 V;	
- pasul de scanare: 0,00244 V.	5
După electrodepunere, probele au fost spălate cu apă ultrapură și apoi uscate.	
Depunerea se realizează pe o suprafață destul de mare încât să fie suficientă pentru aplicarea în practică a testului de aderență.	7
Aderența filmelor de polipirol depuse pe titan, pe care s-a depus mai întâi polidopamina, a fost măsurată cu un echipament PosiTest Adhesion Tester (DeFelsko Corporation). Aceasta este o metodă prin tragere (pull test), prin care se aplică o forță necesară pentru a desprinde filmul de pe o anumită suprafață, folosind presiunea hidraulică.	9
Se prezintă, în continuare, 4 exemple de obținere a filmelor polimerice pe bază de pirol, în legătură și cu fig. 1 și 2, care reprezintă:	11
- fig. 1, imagini SEM pentru: a) filmul de polidopamină depus pe titan prin imersia substratului în soluția de dopamină timp de 24 h; b) filmul de polipirol crescut electrochimic peste grăunții de polidopamină;	13
- fig. 2, imagini SEM pentru: a) filmul de polidopamină depus pe titan prin imersia substratului în soluția de dopamină timp de 72 h; b) filmul de polipirol crescut electrochimic peste grăunții de polidopamină.	15
În cadrul exemplelor de realizare, s-au elaborat patru probe:	17
- proba 1 - proba martor - titan acoperit cu film de polipirol;	
- proba 2, 3, 4 - titan acoperit cu polidopamină, la timpi diferiți de imersie în soluția de dopamină: 24 h, 72 h și 96 h, apoi depunere film polipirol.	19
<b>Exemplul 1</b>	21
Pentru realizarea unei probe martor/control (proba 1), s-a pregătit o probă de titan cu suprafața pregătită conform descrierii de mai sus. Pe aceasta s-a efectuat doar cea de-a doua etapă, respectiv s-a depus electrochimic filmul de pirol respectând procedura descrisă anterior.	23
Testul de aderență:	25
Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de polipirol se desprinde de pe suprafața titanului este de 1,89 MPa.	27
<b>Exemplul 2</b>	29
A doua probă (proba 2) a constat într-un substrat de titan care a urmat parcursul celor două etape de depunere a polidopaminei și a polipirolului.	31
Proba de titan a cărui suprafață a fost pregătită conform descrierii de pregătire a suprafeței, a fost imersată timp de 24 h în soluția de dopamină (prima etapă), pentru a se crea „site-urile” de polidopamină necesare ancorării ulterioare a filmului de pirol. Depunerea pirolului s-a realizat conform descrierii de la etapa a doua.	33
<i>Testul de aderență</i>	35
Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de polipirol se desprinde de pe suprafața titanului este de 3,46 MPa.	37
În imaginile SEM sunt prezentate morfologiile de suprafață pentru proba 2, după realizarea primei etape - depunerea polidopaminei (fig. 1a), și a celei de-a doua etape: depunerea pirolului (fig. 1b).	39
<b>Exemplul 3</b>	41
A treia probă a constat într-un substrat de titan care a urmat parcursul celor două etape de depunere a polidopaminei și a polipirolului.	43

# RO 130771 B1

1 Proba de titan, a cărei suprafață a fost pregătită conform descrierii de pregătire a  
suprafeței, a fost imersată timp de 72 h în soluția de dopamină (prima etapă), pentru  
3 depunerea polidopaminei necesare ancorării ulterioare a filmului de pirol. Timpul a fost ales  
special mai îndelung ca la proba 2, pentru a verifica apoi, prin testul de aderență, cum este  
5 influențată tăria legăturii dintre substratul metalic și filmul de pirol. Depunerea pirolului s-a  
realizat conform descrierii de la etapa a doua.

## 7 *Testul de aderență*

Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de polipirol se desprinde de pe  
9 suprafața titanului este de 8,39 MPa.

În imaginile SEM sunt prezentate morfologiile de suprafață pentru proba 3, după  
11 realizarea primei etape - depunerea polidopaminei (fig. 2a), și a celei de-a doua etape:  
depunerea pirolului (fig. 2b).

## 13 **Exemplul 4**

A patra probă a constat într-un substrat de titan care a urmat mai întâi parcursul primei  
15 etape de depunere a polidopaminei.

O probă de titan, a cărei suprafață a fost pregătită conform descrierii de pregătire a  
17 suprafeței, a fost imersată timp de 96 h în soluția de dopamină (prima etapă), pentru  
depunerea polidopaminei necesare ancorării ulterioare a filmului de pirol. S-a încercat și  
19 realizarea celei de-a doua etape, depunerea pirolului, însă s-a constatat că acesta nu s-a mai  
depus ca în cazul probelor 1...3, deoarece suprafața titanului a fost complet acoperită cu  
21 polidopamina, care este un polimer neconductor, ceea ce a dus la blocarea electrodului.

Aceste rezultate au demonstrat eficacitatea polidopaminei în îmbunătățirea aderenței  
23 filmului de pirol la suprafețe metalice oxidabile, fapt ce a determinat dorința de a breveta  
această invenție.

# RO 130771 B1

## Revendicare

1

Procedeu de îmbunătățire a aderenței filmelor polimerice pe substrat de titan, **caracterizat prin aceea că**, pe un substrat de titan, se depune un prim strat de polidopamină prin imersare într-o soluție de 0,15 M dopamină în 10 mM Tris, la un pH de 8,5, timp de 72 h, la o temperatură ambiantă, urmată de depunerea unui strat de polipirol prin polimerizarea electrochimică potențiodinamică a monomerului de pirol în domeniul de potențial de până la 1,1 V, într-o soluție de electrolit care conține 0,2 M acid oxalic și 0,2 M monomer de pirol, prin polarizare ciclică cu un număr de 5 cicluri, din care rezultă filme de polipirol uniforme, stabile electrochimic și cu o valoare a aderenței de 8,39 Mpa.

3

5

7

9

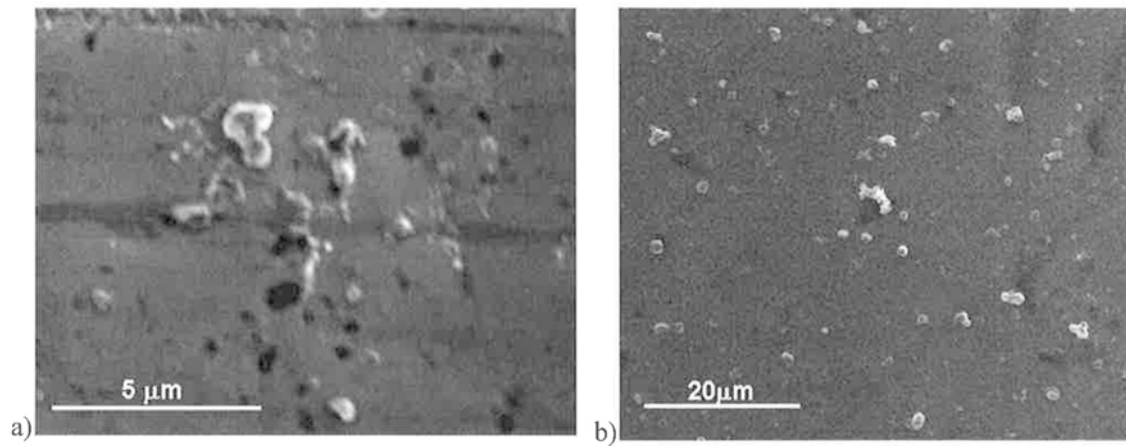


Fig. 1

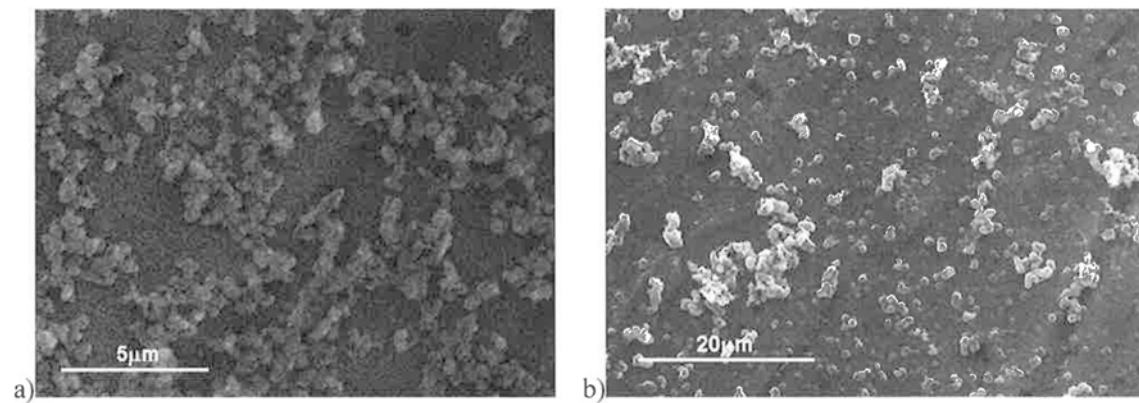


Fig. 2