



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00253

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

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

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

• 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

(72) Inventatori:

(54) **PROCEDEU DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A ADERENȚEI FILMELOR
DE POLIPIROL PRIN ANCORE DE POLIMERI BIO-INSPIRAȚI
DE TIP POLIDOPAMINĂ**

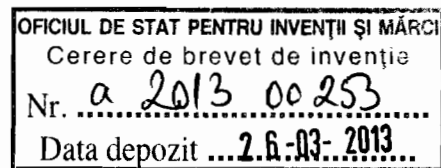
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor de polipirol cu aderență crescută, cu aplicabilitate la senzori, diode, dispozitive electrocromice. Procedeu conform invenției constă în crearea ancorelor de polidopamină pe suprafața stratului de Ti, prin auto-polimerizarea chimică a dopaminei din soluție apoasă, și depunerea stratului de polipirol prin polimerizare

electrochimică și ancorarea simultană a filmului pe ancorele de polidopamină formate, din care rezultă filme de polipirol cu o valoare a aderenței de 8,39 MPa.

Revendicări: 1
Figuri: 2





Descrierea celor doua etape de depunere a filmelor

a) Prima etapa: depunerea polidopaminei

Depunerea polidopaminei (crearea ancorelor de polidopamina) pe substratul de titan s-a realizat la temperatura camerei, pornind de la 3-hidroxitiramine hidrociloride (dopamine HCl) disponibila in forma comerciala. Pentru obtinerea ancorelor de polidopamina, substratul de titan a fost imersat in solutie de dopamina: 0.15M dopamina in 10mM Tris, la pH = 8.5. Probele de Ti au fost mentinute diferite perioade de timp in solutia de polimerizare: 24h, 72h si 96h. Dupa aceste perioade de timp, au fost spalate cu apa ultrapura si apoi uscate.

b) A doua etapa: depunerea filmului de pirol

Inainte de utilizare, pirolul (Sigma – Aldrich) a fost supus distilarii, pentru purificare. Filmele de polipirol au fost depuse electrochimic dintr-o solutie de electrolit care contine acid oxalic 0.2M si monomer de Py 0.2M. Procesul electrochimic s-a desfasurat intr-o celula cu trei electrozi: un contraelectrod de platina, un electrod de referinta Ag/AgCl si electrodul de lucru, constand in proba de Ti pe care se realizeaza depunerea. Experimentele electrochimice au fost realizate cu un echipament Autolab PGStat 302N iar datele inregistrate cu softul specializat NOVA 1.7. Electrodepunerea a fost realizata prin 5 cicluri de voltametrie ciclica pe substratul de Ti neacoperit si pe probele de Ti pe care s-au realizat ancorele de polidopamina.

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

Dupa electrodepunere, probele au fost spalate cu apa ultrapura si apoi uscate.

Depunerea se realizeaza pe o suprafata destul de mare cat sa fie suficienta pentru aplicarea in practica a testului de aderenta.

Aderenta filmelor de polipirol depuse pe titan, pe care s-a depus mai intai polidopamina, a fost masurata cu un echipament PosiTest Adhesion Tester (DeFelsko Corporation). Aceasta este o metoda prin tragere (pull test) prin care se aplica o forta necesara pentru a desprinde filmul de pe o anumita suprafata, folosind presiunea hidraulica.

Se prezintă în continuare **4 exemple** de obținere a filmelor polimerice pe baza de pirol. S-au elaborat patru probe:

- proba 1 – proba martor – titan acoperit cu film de polipirol
- proba 2,3,4 - titan acoperit cu polidopamina, la timpi diferiti de imersie in solutia de dopamina: 24h, 72h si 96h, apoi depunere film polipirol.

Exemplul 1

Pentru realizarea unei probe martor/control (Proba 1) s-a pregatit o proba de titan cu suprafata pregatita conform descrierii de mai sus. Pe aceasta s-a efectuat doar cea de-a doua etapa, respectiv s-a depus electrochimic filmul de pirol respectand procedura descrisa anterior, la cea de-a doua etapa.

Testul de aderenta:

Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de PPy se desprinde de pe suprafata titanului este de **1.89MPa**.

Exemplul 2

A doua proba (Proba 2) a constat intr-un substrat de titan care a urmat parcursul celor doua etape de depunere a polidopaminei si a polipirolului.

Proba de titan a carui suprafata a fost pregatita conform descrierii de pregatire a suprafetei, a fost imersata timp de **24 de ore** in solutia de dopamina (prima etapa), pentru a se crea „site-urile” de polidopamina, necesare ancorarii ulterioare a filmului de pirol. Depunerea pirolului s-a realizat conform descrierii de la etapa a doua.

Testul de aderenta

Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de PPy se desprinde de pe suprafata titanului este de **3.46 MPa**.

In imaginile SEM de mai jos, sunt prezentate morfologiile de suprafata pentru proba 2, dupa realizarea primei etape – depunerea polidopaminei (Fig.1a) si dupa realizarea si a celei de-a doua etape: depunerea pirolului (Fig. 1b).

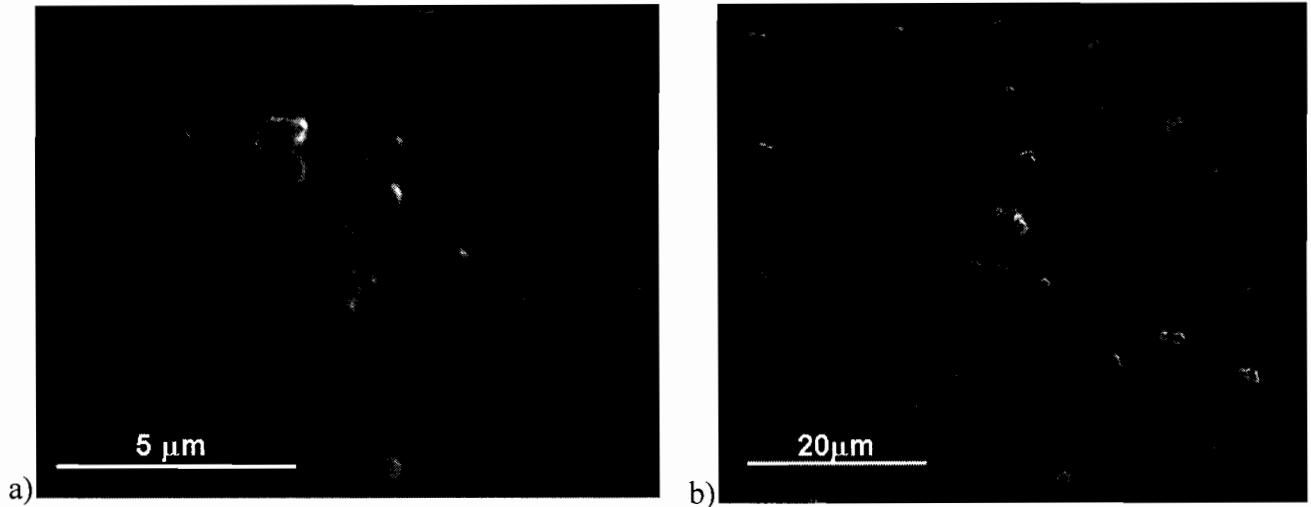


Figura 1. Imagini SEM pentru a) filmul de polidopamina depus pe titan prin imersia substratului in solutia de dopamina timp de 24 ore; b) filmul de polipirol crescut electrochimica peste grauntii de polidopamina

Exemplul 3

A treia proba a constat intr-un substrat de titan care a urmat parcursul celor doua etape de depunere a polidopaminei si a polipirolului.

Proba de titan a carui suprafata a fost pregatita conform descrierii de pregatire a suprafetei, a fost imersata timp de **72 de ore** in solutia de dopamina (prima etapa), pentru depunerea polidopaminei, necesare ancorarii ulterioare a filmului de pirol. Timpul a fost ales special mai indelung ca la proba 2, pentru a verifica apoi prin testul de aderenta cum este influentata taria legaturii dintre substratul metalic si filmul de pirol. Depunerea pirolului s-a realizat conform descrierii de la etapa a doua.

Testul de aderenta

Pentru acest film, valoarea presiunii la care filmul de PPy se desprinde de pe suprafata titanului este de **8,39 MPa**.

In imaginile SEM de mai jos, sunt prezentate morfologiile de suprafata pentru proba 3, dupa realizarea primei etape – depunerea polidopaminei (Fig.2a) si dupa realizarea si a celei de-a doua etape: depunerea pirolului (Fig. 2b).

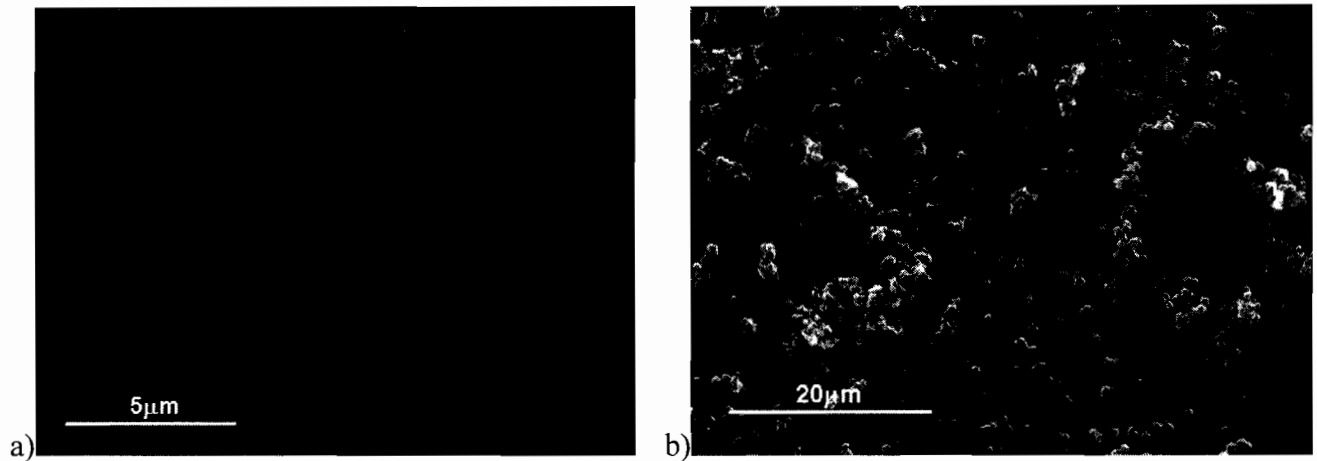


Figura 2. Imagini SEM pentru a) filmul de polidopamina depus pe titan prin imersia substratului in solutia de dopamina timp de 72 ore; b) filmul de polipirol crescut electrochimica peste grauntii de polidopamina

Exemplul 4

A patra proba a constat intr-un substrat de titan care a urmat mai intai parcursul primei etape de depunere a polidopaminei.

O proba de titan a carui suprafata a fost pregatita conform descrierii de pregatire a suprafetei, a fost imersata timp de **96 de ore** in solutia de dopamina (prima etapa), pentru depunerea polidopaminei, necesare ancorarii ulterioare a filmului de pirol. S-a incercat si realizarea celei de-a doua etape, depunerea pirolului, insa s-a constatat ca acesta nu s-a mai depus ca in cazul probelor 1-3 deoarece suprafata titanului a fost complet acoperita cu polidopamina, care este un polimer neconductor, fapt ce a dus la **blocarea electrodului**.

Aceste rezultate au demonstrat eficacitatea polidopaminei in imbunatatirea aderenței filmului de pirol la suprafete metalice oxidabile, fapt ce a determinat dorinta de a breveta aceasta inventie.

Bibliografie

1. J.I. Martins, M. Bazzouai, T.C. Reis, E.A. Bazzouai, L. Martins, Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure, *Synthetic Met.*, 129 (2002) 221-228.
2. C.A. Ferreira, S. Aeiayach, J.J.Aaron, P.C. Lacaze Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1801-1809(1809).
3. M. Rizzi, M. Trueba, S.P. Trasatti, Polypyrrole films on Al alloys: The role of structural changes on protection performance, *Synthetic Met.*, 161 (2011) 23-31.

REVENDICĂRI**PROCEDEU DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A ADERENȚEI FILMELOR DE POLIPIROL
PRIN ANCORE DE POLIMERI BIO-INSPIRAȚI DE TIP POLIDOPAMINA**

1. Procedeu de îmbunătățire a aderenței filmelor polimerice pe substrat de titan, caracterizate prin aceea că se obțin într-o primă etapă prin autopolimerizarea chimică a dopaminei din soluție 0.15M dopamina în 10mM Tris, la $\text{pH} = 8.5$, după care într-o a doua etapă se depune filmul de polipirol prin polimerizare electrochimică potențiodinamică a polipirolului în domeniul (0 – 1V vs. Ag/AgCl), dintr-o soluție de electrolit care conține acid oxalic 0.2M și monomer de pirol 0.2M din care rezultă filme cu următoarele caracteristici: aderente la substratul de titan, uniforme, stabile electrochimic.