



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00737**

(22) Data de depozit: **27/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DINCĂ VALENTINA, STR.MĂRĂȘEȘTI,
NR.22, BL.B4, AP.22, MĂGURELE, IF, RO;**
• **DINESCU MARIA, STR. BÂRCA NR.17,
BL.M8, SC.A, ET.2, AP.17, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SCĂRIȘOREANU NICU,
STR. VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **ANDREI ANDREEA, STR. PANSELELOR,
NR.1, BL. B 8, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;**

• **VALENTIN ION, STR. FIZICIENILOR,
NR.19, BL.M2, SC..A, ET.1, AP.5,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **RUSEN LAURENȚIU, STR. MĂRĂȘEȘTI,
NR.22, BL.B4, AP.22, MĂGURELE, IF, RO;**
• **BONCIU ANCA, STR. TINERETULUI,
BL. D3, SC.A, AP.10, ET.2, DRĂGĂȘANI,
VL, RO;**
• **BRAJNICOV SIMONA, I.L. CARAGIALE,
NR.2, ISARCEA, TL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 105862393 (A); CN 103173882 (A);
LIANG HUANG, CHUN LI, WENJING YUAN
AND GAOQUAN SHI, "STRONG
COMPOSITE FILMS WITH LAYERED
STRUCTURES PREPARED BY CASTING
SILK FIBROIN-GRAPHENE OXIDE
HYDROGELS", JOURNAL NANOSCALE,
2013**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL COMPOZIT
PE BAZĂ DE GRAFENE ȘI SERICINĂ MEDIATE
PRIN POLIDOPAMINĂ PE SUPORTURI PLANE**



RO 133145 B1

1 Invenția se referă la obținerea unui nou material compozit pe bază de grafene și
sericină cu o aderență îmbunătățită pe suporturi plane folosind un strat intermediar de polido-
3 pamină, obținut prin tehnica laser MAPLE. Aplicațiile includ funcționalizarea de implanturi
dentare, ortopedice, obținerea de materiale active pentru biosenzori etc.

5 Este cunoscută din brevetul **CN 103173882 (B)** o metodă de preparare a fibrei
compozite grafen/mătase și cuprinde etapele de: oxidarea pulberii de grafit prin utilizarea
7 acidului și realizarea dispersării și stripării ultrasonice pentru a obține soluție de grafen;
amestecarea soluției de grafen obținute cu fibroina de mătase degumată și acid formic
9 pentru a obține soluția de filare; și efectuarea electrofilării pe soluția de filare cu ajutorul unui
dispozitiv de filare electrostatică pentru a obține fibra compozită grafen/mătase.

11 De asemenea este cunoscută din cererea de brevet **CN 105862393 (A)** o metodă
de obținere a unui film de mătase/grafen conținând sericină antibacterian, prin adăugarea
13 de hidroxid de sodiu și acid pirinebutiric într-o suspensie de oxid de grafen, cufundarea
mătăsii conținând sericină în soluția obținută în etapa anterioară, uscarea pânzei de mătase
15 cufundată și repetarea imersării și uscării de trei ori; punând pânza de mătase uscată într-o
soluție de hidrat de hidrazină, uscarea pânzei de matase spalata în vid, obținerea unei
17 pelicule de mătase/grafen conținând sericină.

19 Sunt cunoscute din articolul **"Strong composite films with layered structures
prepared by casting silk fibroin-graphene oxide hydrogels"- Liang Huang, Chun Li,
Wenjing Yuan and Gaoquan Shi, 2013, journal Nanoscale** filmele compuse de foi de
21 oxid de grafen (GO) și fibroină de matase (SF) cu structuri stratificate au fost preparate prin
turnarea cu soluție de hidrogeluri SF-GO, filmul compozit prezintă o rezistență mare la
23 tracțiune de 221 ± 16 MPa.

25 Este cunoscut faptul că în domeniul ingineriei tisulare se folosesc materiale precum:
diamantul ca carbon (DLC) și carbonul tetraedric (ta-C) [**Handbook of Nanostructured Thin
Films and Coatings, Sam Zang, Ed., CRC Press (2010)**]. **H O Pierson, Handbook of
27 Carbon, Graphite, diamond and Fullerenes, Noyes (1993); Handbook of Hard Coatings,
Rointan F Bunshah, Ed., William Andrew (2001)**], nitrura de titan (TiN), carbură de titan
29 (TiC), dioxid de titan (TiO₂) [**Handbook of Hard Coatings, Rointan F. Bunshah, Ed.,
William Andrew (2001)**]. Alte materiale evaluate sunt nitrura de titan niobiu (TiNbN), nitrură
31 de crom (CrN), nitrură de carbon de titan (TiCN), nitrură de titaniu (TiAlN), carbură de siliciu
(SiC) și zirconiu (ZrN) [**R Fellenberg, Society of Vacuum Coaters 50th Annual Technical
33 Conference Proceedings (2007) 107**]. Folosirea acestor materiale pentru acoperiri prezintă
următoarele dezavantaje: reacția imunoalergică la material, modificări reacționale la material,
35 biocompatibilitate redusă, rezorbția produsilor degradați din implant, crearea zonelor de stres
la interfața dintre implant și os, apariția fenomenelor de separare de fază la începutul pro-
37 liferării celulare și inhibarea activității factorilor de creștere.

39 Grafenele au excelente proprietăți mecanice (elasticitate ridicată, rezistență, flexibi-
litate) și capacitatea de a se adapta la diverse funcționalități pe suprafețe plane. Prin urmare,
pot fi utilizate ca material de întărire în, filme biodegradabile și schelete de inginerie tisulară.

41 Versatilitatea suprafețelor de grafene și oxid de grafene oferă posibilități multiple
pentru legarea covalentă chimică a diverselor biomolecule. Astfel, acoperirea cu grafene a
43 fost îmbunătățită cu ajutorul sericinei.

45 Studiile privind biocompatibilitatea și potențialul antioxidant, atât *in vitro*, cât și *in vivo*,
au demonstrat că sericina este inertă din punct de vedere imunologic și a demonstrat
47 siguranța și deschiderea unei largi posibilități de aplicare a sericinei în biomedicină și indică
utilizarea în ingineria tisulară și ca vehicul pentru eliberarea de medicamente. Multe studii
oferă dovezi ale proprietăților de vindecare ale sericinei, deoarece aceasta stimulează
49 migrația, proliferarea și producția de colagen.

RO 133145 B1

Pentru prepararea filmelor subțiri de grafene se utilizează procedee precum sintezele top-down (exfoliere mecanică, chimică) și sintezele bottom-up (piroliza etoxidului de sodiu).	1
Se cunoaște un procedeu de obținere a straturilor de grafene, prin depunerea chimică de vapori (CVD) [Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process, Zhen-Yu Juang, 2010]. Aceasta este o tehnică de „creștere” a grafenelor pe substrat dintr-un amestec de gaze precursorare (acetilenă sau metan și hidrogen). Depunerea are loc la temperaturi înalte în condiții controlate. Parametrii și condițiile de lucru, precum și substratul metalic (catalizator) pe care are loc formarea grafenei sunt cruciale în determinarea calității grafenei rezultate.	3 5 7 9
De asemenea este cunoscută din cererea de brevet US 20120003438 se referă la metode de obținere ale grafenei și nu tratează funcționalizarea unei suprafețe cu filme omogene pe bază de grafene și alți compuși, cum ar fi proteinele. Dezavantajele metodei constau în consumul mare energetic, necesitatea utilizării metodei repetitiv pentru depunerea unui film de sericină peste stratul de grafene, imposibilitatea sintetizării dintr-un amestec gazos precursor a unui biocompozit.	11 13 15
Tehnicile laser au fost folosite cu succes în funcționalizarea de suprafețe cu diverși compuși organici și anorganici. Recent, Rusen et al. (2017 - Surface Coating and technology) a demonstrat obținerea de compuși compoziți prin includerea într-un strat copolimeric (PEG-PCL-Me) de proteine (Lactoferina) și nanoparticule ceramice (HA) pentru îmbunătățirea răspunsului osteoblastelor în studii <i>in vitro</i> .	17 19
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material compozit pe baza de grafene și sericină cu o aderență îmbunătățită pe suporturi plane, cu adezivitate crescută și inducând formarea de țesut osos nou util pentru implanturile ortopedice.	21 23
Distribuția de grafene în compozit va fi controlată prin parametrii de depunere MAPLE (compoziția țintei, concentrație, fluență și număr de pulsuri), iar aderența față de un substrat plan cu rugozitate foarte mică va fi realizată prin folosirea unui strat intermediar de dopamină.	25 27
Biomaterialul compozit, conform invenției, prezintă următoarele avantaje în viitoare aplicații biomedicale:	29
- compoziția chimică asigură o biocompatibilitate corespunzătoare și o rezistență mecanică superioară structurii osoase;	31
- manifestă adezivitate crescută față de o gamă de tipuri de celule din cadrul ingineriei tisulare;	33
- induce formarea de țesut osos nou, datorită acțiunii biostimulatoare și regeneratoare a sericinei;	35
- nu prezintă citotoxicitate;	
- nu constituie mediu de dezvoltare a microorganismelor;	37
- constituie un compozit biologic activ de fixare și sutură osoasă util pentru implanturile ortopedice;	39
- utilizarea biocompozitului, conform invenției, înlătură necesitatea reintervențiilor în practica chirurgiei ortopedice.	41
Biomaterialele oferă proprietăți fizico-chimice și biologice interesante pentru aplicațiile medicale datorită dimensiunii lor mici, suprafeței mari și capacității de a interfața/interacționa cu celulele/țesuturile. Tendințele de cercetare din ultima perioadă arată că proprietățile lor excepționale pot fi exploatate în special pentru aplicațiile biomedicale în livrarea de medicamente și ingineria tisulară.	43 45
Procedeu conform invenției, propune obținerea de noi materiale compozite bazate pe grafene și sericină sub formă de filme subțiri a căror aderență pe substrat a fost îmbunătățită prin folosirea de polidopamină și parametrii caracteristici de MAPLE. Prin	47 49

RO 133145 B1

1 alegerea și optimizarea fluenței laser, a numărului de pulsuri laser, a distanței țintă-substrat
și a compoziției țintei înghețate, caracteristicile straturilor depuse pot fi ajustate corespun-
3 zător, în vederea obținerii unor acoperiri omogene, aderențe și cu topografie controlată. În
5 schița-schema 2 este prezentată schema set-up-ului Maple. Grafena aflată în amestec cu
sericina (în proporție de 0,1...1%) a fost dizolvată în apă (matrice). Alegerea solventului este
7 foarte importantă: materialul de depus/transferat (grafene) trebuie să se poată "suspenda"
în mod uniform în matrice și în același timp solventul trebuie să fie capabil să absoarbă
9 energia laserului la lungimea de undă folosită. Amestecul obținut a fost înghețat într-un
suport de țintă (în aceste experimente s-a utilizat un "vas" de cupru), folosindu-se azot lichid.
Suportul țintei a fost răcit continuu în timpul depunerii, pentru a menține ținta înghețată,
11 folosindu-se azot lichid. În urma iradierii cu fasciculul laser, focalizat pe țintă, materialul este
evaporat; matricea este cea care absoarbe energia de la fasciculul laser, materialul dizolvat
13 neinteracționând cu radiația. Vaporii matricei antrenează moleculele de grafenă către
substratul aflat paralel, la câțiva centimetri de țintă. Moleculele de grafenă se depun pe
15 substrat, în timp ce moleculele volatile ale solventului sunt evacuate din incinta de depunere
prin sistemul de pompaj.

17 Substratul (1) (plachetă de siliciu, sticlă etc), conform invenției, a fost curățat cu
alcool etilic și apoi uscat prin suflare cu gaz N_2 . Acesta a fost funcționalizat, etalând un strat
19 de polidopamină (2) prin drop-cast. Peste placheta astfel configurată se depune un film
subțire de grafene-sericină (3) prin intermediul tehnicii MAPLE.

21 Filmele compozite de grafene-sericină obținute conform invenției sunt compacte,
omogene, cu o distribuție uniformă a grafenelor. Această observație este confirmată și de
23 imaginile SEM ale probelor obținute. Fig. 3 prezintă imagini SEM ale acoperirilor cu grafene-
sericină obținute prin MAPLE (266 nm, 600 mJ/cm²) Caracterizarea interfețelor între substrat
și acoperirile de grafene a fost realizată prin spectroelipsometrie (SE). Examinarea micro-
25 structurală a acoperirilor a urmărit observarea compactității și omogenității acoperirilor, a
morfologiei și distribuției grafenelor pe suport. Micrografiile SEM ale acoperirilor de grafene
27 sunt prezentate în fig. 3. Analiza imaginilor obținute indică faptul că prin MAPLE, în funcție
de caracteristicile de depunere, acoperirile pot fi compacte (fig. 3) sau caracterizate prin
29 existența unor conglomerate de dimensiuni submicronice și micronice.

31 Pentru a determina caracteristicile interfeței acoperirilor de grafene cu substratul, au
fost folosite măsurători optice cu un sistem Woollam VASE (Variable Angle Spectroscopie
33 Ellipsometer-Spectro-Elipsometru cu Unghi Variabil), echipat cu lampa Xe, care generează
radiație în intervalul spectral 250...1700 nm.

35 Măsurătorile au fost făcute în domeniul vizibil și UV-apropiat, la energii între 0,7 și
2,5 eV cu un pas de 0,01 eV, la unghi de incidență fix de 70°.

37 Pentru un film subțire de grafene depus pe substrat de Si, sistemul optic se consideră
a fi format din 4 straturi: suportul de siliciu, stratul nativ de SiO_2 (~ 3 nm), stratul de grafene
39 și stratul rugos. Stratul rugos a fost aproximat ca fiind compus din 50% aer și 50% grafene
în aproximația Bruggeman. Indicii de refracție (n) și coeficienții de extincție (k) rezultați din
41 fitarea gaussiană (fig. 4) demonstrează o interfață foarte bună, trecerea de la stratul de SiO_2
nativ la grafene făcându-se brusc.

43 Grosimea stratului de grafene obținută din procesul de fitare este de aproximativ 412
nm, iar a stratului rugos de 27 nm, o medie pe suprafața măsurată (-10 mm²) (fig. 5 -
45 fitarea gaussiană pentru acoperirile de grafene pe suport de siliciu.

Utilizarea sericinei, conform invenției, duce nu numai la o scădere a rugozității
47 superficiale cu aproximativ 10%, dar și la o îmbunătățire a omogenității filmelor. Compozitul
grafene-sericină cuprinde foi de grafene „prinse” în filmul de sericină cu o rezistență

RO 133145 B1

mecanică îmbunătățită. Procentele de masă și cele atomice ale elementelor prezente în film au fost determinate folosind Spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (EDAX, EDS sau EDX) cuplată la microscopul electronic de baleiaj (SEM). Conform analizei EDAX raportul atomic C/O pentru proba de grafene analizată a fost de 1,62, în timp ce datorită prezenței sericinei, valoarea a crescut la 2,68. Testarea aderenței acoperirilor depuse pe substrat (scratch test, test cu bandă adezivă). Filmele subțiri au fost depuse atât pe substraturi de sticlă cât și pe substraturi de aliaj și s-au efectuat teste simple de verificare a aderenței acoperirilor prin zgârieturi efectuate cu vârful unui ac, precum și prin aplicarea de bandă adezivă pe suprafața depusă și ulterior zgâriată. (Fig. 7 - reprezentarea schematică a testații aderenței filmelor depuse prin MAPLE (600 mJ/cm ² , 40 kpulsuri) pe substrat de sticlă (a), imagini AFM înainte și după aplicarea de bandă adezivă pe suprafața filmelor de grafene (b) și grafene-sericină (c) și histograma cu modificările de grosime măsurate înainte și după aplicarea de bandă adezivă).	1 3 5 7 9 11 13
Datorită rugozității mari a aliajului, a fost dificil de observat efectul zgârieturilor și a aplicării de bandă adezivă pe filmele depuse pe aliaj. Pentru a evidenția modificările cauzate de bandă adezivă și de zgâriere, observațiile au fost făcute în continuare pe filme depuse pe sticlă.	15 17
Se poate observa faptul că deși ambele tipuri de filme pot fi zgâriate când se folosește un ac sau o lamă, filmele de grafene cu sericina prezintă o stabilitate mai bună decât cea a filmelor de grafene simple, grosimea modificându-se cu 6 procente comparativ cu cele 16 procente la filmele de grafene.	19 21

RO 133145 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui material compozit pe bază de grafene și sericină, **caracterizat prin aceea că**, se depune un amestec de grafene și sericină peste un strat intermediar de polidopamină depus pe o plachetă de siliciu prin tehnica laser, rezultând

5

un material compozit cu o acoperire compactă și omogenă cu o topologie controlată.

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01);

C01B 32/182 (2017.01);

B01J 19/12 (2006.01)

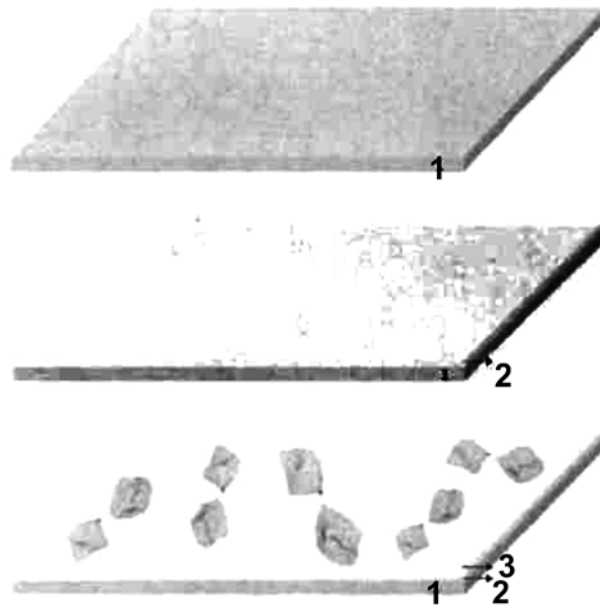


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01),

C01B 32/182 (2017.01),

B01J 19/12 (2006.01)

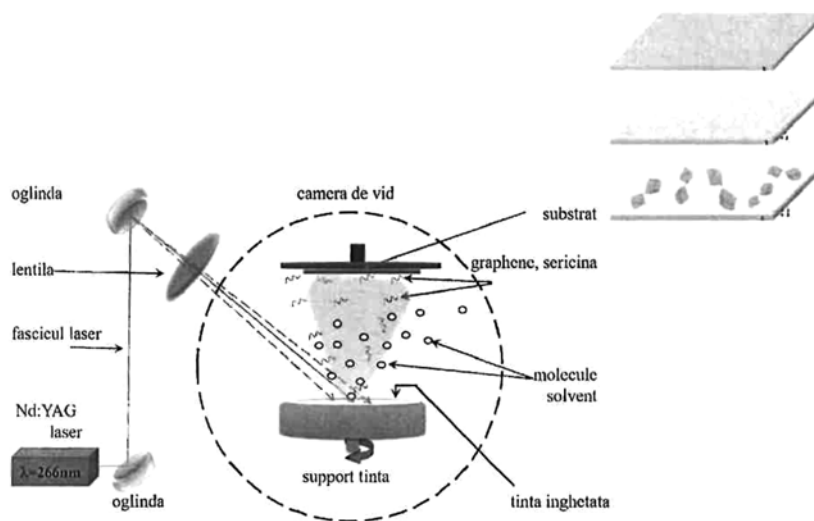


Fig. 2

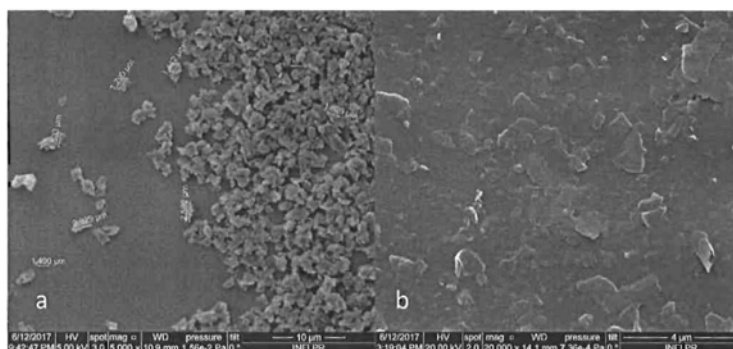


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01);

C01B 32/182 (2017.01);

B01J 19/12 (2006.01)

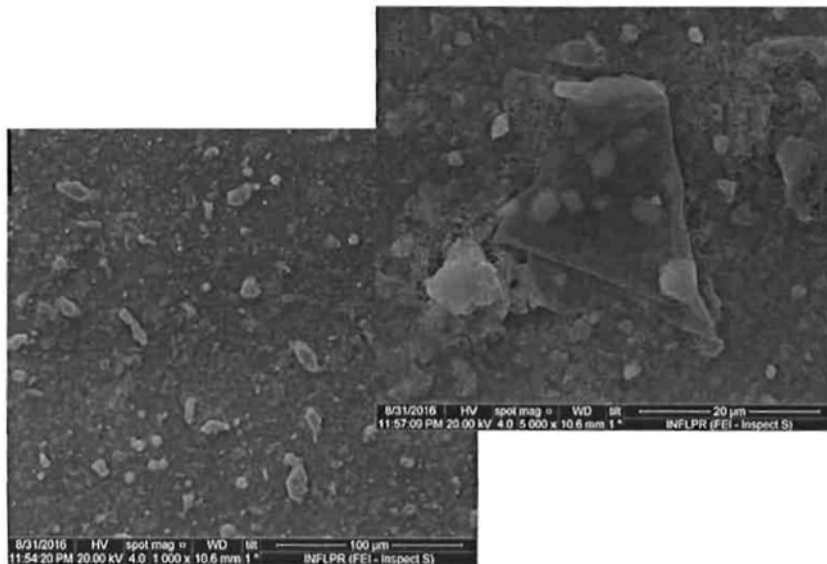


Fig. 4

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01);

C01B 32/182 (2017.01);

B01J 19/12 (2006.01)

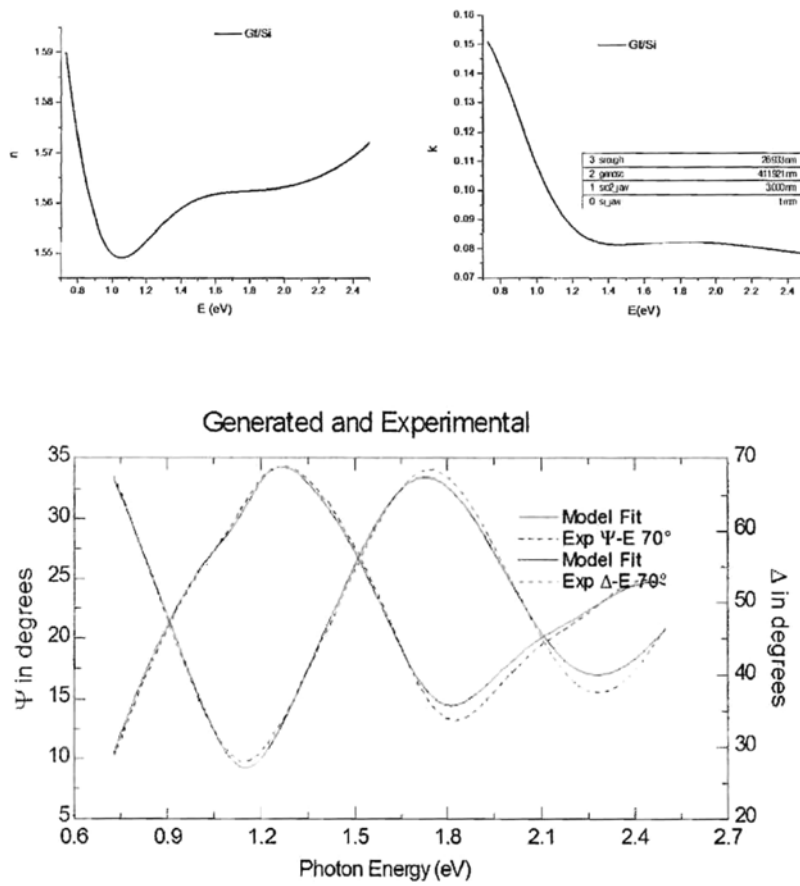


Fig. 5

(51) Int.Cl.

C23C 16/26 (2006.01);

C01B 32/182 (2017.01);

B01J 19/12 (2006.01)

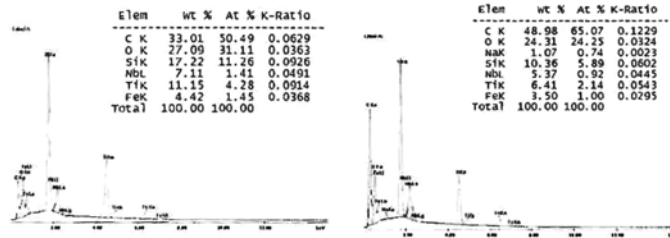


Fig. 6

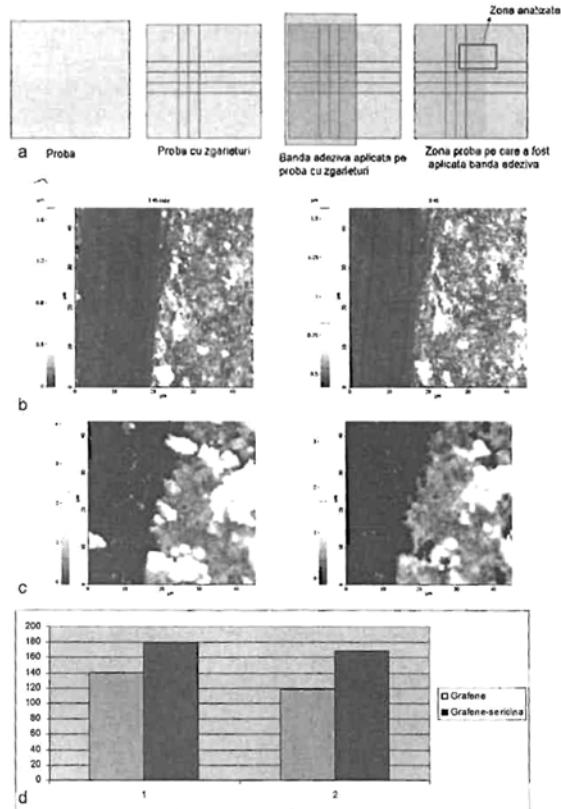


Fig. 7



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 534/2022