

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00405**

(22) Data de depozit: **15/07/2020**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. **11/2020**

(71) Solicitant:

• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• BATALU NICOLAE-DAN,
ALEEA POLITEHNICII NR. 4, BL. 4, SC. B,
ET. 4, AP. 30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• BUNESCU ANAMARIA, STR.PRIMĂVERII,
NR.40, LEHLIU GARĂ (BUZOENI), CL, RO;
• BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MATERIAL COMPOZIT FUNCȚIONAL CU MATRICE
DIN POLIMER ȘI ADAOS DE PULBERE MgB₂**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit funcțional cu matrice din polimer și adaos de pulbere de MgB₂ cu proprietăți distincte antibacteriene și supraconductoare, care poate fi utilizat pentru aplicații biomedicale, eco-industriale sau pentru realizarea unor dispozitive supraconductoare cu efect electromagnetic, materialul compozit putând fi realizat sub formă de filament pentru printare 3D, corp turnat și foto/auto - polimerizat din rășină înamestec cu MgB₂, corp masiv compozit obținut prin turnare, injecție sau alte procedee asemenea, sau sub formă de folii sau straturi de acoperire pe suprafața unor obiecte. Materialul compozit conform invenției este format dintr-un amestec de polimer cu 0,1...99,5% procente în greutate de pulbere MgB₂ cu dimensiunea particulelor micronice > 1 μm sau nanometrice < 1 μm și restul aditivi, polimerul selectat putând fi de tip termoplastic/termorigid sau rășină foto/auto - polimerizabilă cum sunt polymethacrylic acid, Nylon, High impact polystyrene, Polyvinylpyrrolidone, sau altele asemenea, iar pulberea de MgB₂ poate fi pură sau dopată cu diverse adaosuri care să-i îmbunătățească proprietățile

antibacteriene sau supraconductoare cum sunt compuși organometalici pe bază de Ge, In, Ga sau alți compuși/elemente.

Revendicări: 7

Figuri: 7

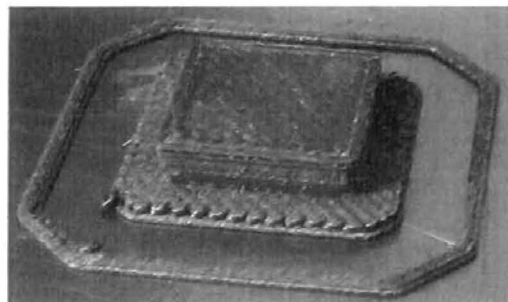


Fig. 5



Descrierea brevetului de invenție

8

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2020 00405</i>
Data depozit <i>15-07-2020</i>

Material compozit funcțional cu matrice din polimer și adaos de pulbere de MgB_2

elaborat de

Dan **BATALU**, Anamaria **BUNESCU**, Petre **BĂDICĂ**

1. Stadiul tehnicii

Invenția se referă la obținerea unui **material compozit funcțional compus dintr-un polimer cu rol de matrice (de exemplu, acrylonitrile butadiene styrene - ABS, polylactic acid - PLA, poly(lactic-co-glycolic acid) - PLGA, polyvinyl alcohol - PVA, polypropylene - PP, nylon, foto/auto-polimeri) și pulbere de MgB_2 (diborură de magneziu, cu rol de adaos funcțional)**. MgB_2 prezintă proprietăți supraconductoare [Nature 410 (2001) 63] și antibacteriene [Materials Science and Engineering: C 42 (2014) 350]. **Materialul compozit** poate fi extrudat în fire/filamente/sârme/bare cu grosimi adecvate pentru printare 3D, poate fi turnat în forme solide, depus sub formă de filme sau foto/auto-polimerizat în diverse forme sau pe suprafața unor obiecte.

Numeroși polimeri termoplastici sunt folosiți pentru printarea 3D. Dintre aceștia, ABS-ul și PLA-ul sunt cele mai des folosite materiale pentru printarea 3D, fiind ieftine și printabile fără condiții speciale. ABS-ul are numeroase aplicații pentru produse casnice și jucării, fiind studiat și pentru aplicații medicale, cum ar fi catetere sau instrumente chirurgicale, pentru obținerea unor matrițe [Australasian Physical & Engineering Sciences in Medicine 38 (2015) 399] sau pentru printarea unor instrumente chirurgicale [Aviation, Space, and Environmental Medicine 85 (2014) 763]. PLA și PLGA [Journal of Materials Science 53 (2018) 4745], PVA [Molecular Pharmaceutics 12 (2015) 4077, International Journal of Pharmaceutics 496 (2015) 414] sunt de asemenea polimeri acceptați în industria farmaceutică sau medicală pentru înglobarea medicamentelor sau fabricarea de instrumente chirurgicale, fiind deja introduși în industria printării 3D. PP este acceptată în aplicații medicale și a fost studiată pentru printarea 3D [Materials and Design 83 (2015) 768]. Rășinile foto/auto-polimerizabile sunt utilizate cu succes în aplicațiile stomatologice. Orice material termoplastic sau foto/auto-polimerizabil poate fi utilizat ca matrice pentru compozite printabile 3D. Rășinile fotopolimerizabile cu MgB_2 se pot printa prin tehnologiile SLA (Stereolitography), DLP (Digital Light Processing) sau similare, care folosesc lumină ultravioletă.

În prezent există diverse tipuri de materiale compozite funcționale, cu caracter estetic (polimer + bronz/Al/Cu/rumeguș de bambus [brevet nr. **KR20150042659A**]), cu proprietăți mecanice ridicate prin ranforsare cu fibră de carbon continuă [Composites: Part A 88 (2016) 88 198, Rapid Prototyping Journal 23 (2017) 209] sau proprietăți mecanice ridicate combinate cu durabilitate mare a materialului [brevet nr. **KR101752788B1**], biodegradabile sau bioresorbabile [brevet nr. **US6730252B1**, Biomaterials 27 (2006) 1573], cu proprietăți antibacteriene [brevet nr. **US20170295795A1**, Journal of Materials Science 53 (2018) 4759, brevet nr. **CA2885334C**, brevet nr. **KR101701498B1**], cu umplutură ceramică [brevet nr. **KR20190017734A**, brevet nr. **WO2019231179A1**].

În brevetul **KR20150042659A** se prezintă obținerea unui material compozit din PLA și adaos de pulbere de aluminiu sau bronz pentru fabricarea de filamente dedicate printării 3D. Rezultatul este obținerea unor piese cu aspect metalic.

(20) **US20170295795A1**, Journal of Materials Science 53 4759, brevet nr. **CA2885334C**, brevet nr. **KR101701498B1**] se bazează, de exemplu, pe



efectul antibacterian indus de ionii de Ag sau de diverși agenți antibacterieni anorganici sau organici, sintetici sau naturali. Alte tipuri de materiale compozite avansate pentru printare 3D se referă la cele cu efect de memorie a formei [The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 84 (2016) 2079], cu proprietăți dielectrice [Scientific Reports, 6 (2016) 22714], conductoare [brevet nr. **KR101866646B1**, brevet nr. **DE102017200448A1**], cu proprietăți actuatoriale [3D PRINTING AND ADDITIVE MANUFACTURING 2 (2015) 106, Materials and Design 96 (2016) 106] etc.

În brevetul **DE102017200448A1** este prezentat un material compozit format din polimer termoplastic și adaos de carbon (nanotuburi de carbon), siliciu sau compuși carbo-silicați acoperiți metalic pentru a obține filamente conductoare electrice.

Toți polimerii, inclusiv compozitele indicate au proprietatea că pot fi modelați în diferite forme și cu dimensiuni dorite prin tehnici de fabricare aditivă (printare 3D) sau tehnologii clasice precum turnarea, injecția etc.

Față de invențiile existente, invenția de față are avantajul că propune un material compozit nou, cu funcție duală, care lărgeste zona de aplicabilitate atât în domeniul electric, cât și în domeniul medical, prin introducerea pulberii de MgB_2 într-o matrice din polimer. Un alt avantaj este faptul că materialul compozit **polimer + MgB_2** obținut poate fi prelucrat clasic (turnare, injecție, extrudare etc), dar mai ales poate fi tras sub formă de filamente de diverse grosimi, care pot fi folosite în tehnologia de fabricare aditivă, respectiv în printarea 3D. De asemenea, tot pentru printarea 3D pulberea de MgB_2 se poate amesteca cu rășini fotopolimerizabile prin expunere la lumină ultravioletă.

2. Problema tehnică rezolvată de invenție

Invenția constă în realizarea unui material compozit **nou**, de tip polimer (termoplastic) sau rășină foto/auto-polimerizabilă cu adaos de **pulbere de MgB_2** , destinat **printării 3D, injecției sau turnării în matrice**, obținerea de **folii compozite** etc, și care să aibă funcționalitate supraconductoare sau antibacteriană, în funcție de domeniul de aplicație ales. În domeniul aplicațiilor medicale materialul își relevă proprietatea antibacteriană, iar în domeniul supraconductivității aplicate materialul își relevă caracterul supraconductor la temperaturi joase.

Materialul compozit propus cu funcționalitatea indicată se poate fabrica cu diferite forme geometrice, de dimensiuni dorite, necesare în realizarea unor piese sau ansambluri pentru diferite dispozitive.

3. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii decurg din faptul că:

- sunt obținute materiale compozite noi cu matrice din polimer ce înglobează pulbere de MgB_2 pentru aplicații supraconductoare sau antibacteriene;
- noul material compozit prezintă formabilitate prin tehnici de tip printare 3D, turnare, injecție, pulverizare etc;
- pulberea de MgB_2 nu dăunează mediului și este biodegradabilă.

4. Prezentarea figurilor

1. Pulbere de MgB_2 dispersată în polimerul dizolvat în solvent sau în stare topită.
- Figura 2. Compozit masiv de MgB_2 în matricea din polimer (fără solvent, solidificată).

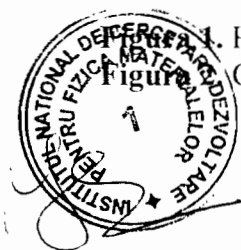


Figura 3. Compozit MgB_2 +polimer, mărunțit în fragmente de dimensiuni milimetrice, utilizat pentru extrudare de filamente.

Figura 4. Filament obținut prin extrudarea fragmentelor de compozit.

Figura 5. Obiect printat 3D din filamentul compozit de polimer+ MgB_2 .

Figura 6. Curba de magnetizare cu temperatura, $m(T)$, care demonstrează supraconductibilitatea materialului compozit la 5 K.

Figura 7. Plăcuță ortopedică de fixare (a) înainte de acoperire și (b) după acoperire cu polimer+ MgB_2 .

5. Prezentarea în detaliu a cel puțin unui mod de realizare a invenției cu referire la figuri

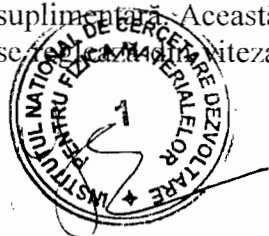
Materialul **polimer + MgB_2** este un compozit nou, remarcabil prin rolul (multi)funcțional dat de pulberea de MgB_2 introdusă în matricea din polimer. Datorită supraconductibilității MgB_2 , noul compozit poate fi folosit pentru fabricarea de diverse dispozitive electronice/electrice, pasive sau active, cum ar fi senzori sensibili la câmpul electromagnetic, bobine etc. De asemenea, degradabilitatea MgB_2 în contactul cu apa îl face un candidat ideal în compozite pentru aplicații unde procesul de degradare este important, cum ar aplicații ecologice sau medicale (implanturi biodegradabile, suprafețe antibacteriene etc). Materialul compozit se poate prelucra prin metode clasice (turnare, injecție, mecanic etc), dar posibilitatea de a fi tras în filamente de diverse grosimi îl recomandă și pentru printarea 3D (tehnologie de fabricare aditivă). În continuare se prezintă un exemplu de obținere a unui filament compozit **ABS + MgB_2** , printarea unui obiect din acest compozit și acoperirea unei piese cu un strat de **ABS + MgB_2** .

Pentru obținerea filamentului compozit cu matrice din polimer ABS și adaos de MgB_2 , de o anumită grosime (de exemplu, fir cu diametrul de 1,75 mm sau strat cu dimensiuni micronice) necesar printării 3D sunt propuse două metode:

(1) Pulberea de MgB_2 se amestecă cu ABS dizolvat în acetonă (dar soluția poate și PLA dizolvat în cloroform, PVA dizolvat în apă, PP dizolvată în decahidronaftalină etc) și se amestecă mecanic (prin ultrasonare, agitare mecanică, frământare etc) până se obține un amestec omogen (Figura 1). Amestecul coloidal se 'întinde' ca un strat subțire (acoperire) de 1-3 mm, după care solventul este evaporat (într-o etuvă vidată, încălzită, în aer etc). Amestecul trebuie să fie uscat bine (fără urme de solvent) pentru a evita evaporarea acestuia în timpul tragerii filamentelor, în caz contrar filamentul va fi poros (porozitatea fiind utilă totuși pentru aplicații în care obiectul trebuie să prezinte un anumit grad de porozitate, pentru înglobarea altor substanțe în porii deschiși). Materialul solid obținut (Figura 2) este fragmentat în granule de dimensiuni milimetrice (1-3 mm, Figura 3).

Granulele respective (peletele) se introduc într-un extruder de filamente la care, în funcție de matricea în care se va îngloba pulberea de MgB_2 se vor stabili (i) viteza de antrenare a șneului (de exemplu, 15 rot/min), (ii) temperatura de topire (de exemplu, 200 °C pentru ABS), (iii) diametrul duzei de extrudare (de exemplu, 3 mm), răcirea filamentului (de exemplu, în aer sau în apă, cu sau fără răcire), (iv) viteza de tragere a filamentului topit (care poate regla și diametrul final al filamentului). În final, filamentul se va înfășura manual sau automat pe o rolă. Parametrii menționați mai sus sunt ajustați corespunzător pentru a obține un diametru constant al filamentului, în funcție de tipul de polimer folosit pentru matrice.

(2) Pulberea de MgB_2 se amestecă cu granulele din polimer fie prin adăugarea în polimerul topit, fie la rece într-o moară de măcinare. După mărunțire, noile granule compozite **polimer + MgB_2** se toarnă într-un extruder cu șnec simplu sau dublu, cu design adecvat pentru amestecare suplimentară. Această metodă nu necesită dizolvarea polimerului în solvent. Diametrul filamentului se reglează prin viteza de tragere a firului topit din extruder, ținând cont de viteza de extrudare, de



temperatura de lucru și de diametrul duzei. Filamentul se poate mărunți și extruda de mai multe ori pentru omogenizarea amestecului, dacă este cazul.

Filamentul obținut (**Figura 4**), cu diametrul relativ constant ($\pm 0,05$ mm), poate fi extrudat pe orice imprimantă 3D cu tehnologie de topire a filamentului (denumită fie Fused Filament Fabrication - FFF, fie Fused Deposition Modeling - FDM). Filamentul compozit **polimer + MgB₂** va fi depus în diferite forme (**Figura 5**), cu condiția asigurării temperaturii de încălzire de ~ 200 °C (sau între 150 – 500 °C, temperatură care se va alege în funcție de polimerul utilizat pentru înglobarea MgB₂).

În oricare din metodele utilizate mai sus se poate obține un filament cu un conținut ridicat de MgB₂, chiar și până la 99,5 %, procentul ridicat depinzând de polimerul utilizat sau de combinația între doi sau mai mulți polimeri sau de alți aditivi utilizați.

Filamentul obținut poate fi utilizat pentru fabricarea aditivă (printare 3D) a diverse obiecte, prototipuri funcționale, cum ar fi cele cu efect antibacterian pentru aplicații în domeniul medical sau alimentar sau pentru senzori de temperatură și/sau de câmp magnetic, la temperaturi sub 39 K (**Figura 6**, câmpul magnetic de excitare aplicat este $\mu_0 H \neq 0$), când se activează proprietățile supraconductoare.

Pentru acoperire (**Figura 7**) piesa printată dintr-un polimer oarecare se imersează în coloidul format din polimerul dizolvat în solvent și pulberea de MgB₂. După extragere, pe suprafața piesei aderă o peliculă coloidală (soluție + MgB₂), iar după evaporarea solventului va rămâne un strat compozit format din **polimer + MgB₂**, cu proprietăți, de exemplu, antibacteriene.

Avantajele metodelor prezentate sunt fabricarea în serie mică sau medie (cu o fermă de imprimante), printr-un proces tehnologic simplu și cu costuri reduse, printarea 3D permițând obținerea de forme complicate și funcționale.



Revendicările invenției

1. Material compozit caracterizat prin aceea că este format dintr-un amestec de polimer cu pulbere de MgB_2 în proporție de 0,1-99,5 % (procente de greutate), formabil prin tehnologii aditive (printare 3D) sau clasice (turnare, injecție etc), compus dintr-un polimer termoplastic/termorigid/rășină foto/auto-polimerizabilă și pulbere de MgB_2 cu proprietăți antibacteriene și supraconductoare utilizabil în domeniile eco-bio-medicale și supraconductivității aplicate.

2. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că polimerul selectat poate fi de tip termoplastic/termorigid sau rășină foto/auto-polimerizabilă, printabil 3D prin tehnologia FFF/FDM, deformat plastic, turnat în forme/filme etc. Astfel de polimeri pot fi PLA, PMA – polymethacrylic acid, ABS, Nylon, HIPS - High impact polystyrene, PLGA, PVA, PVP - Polyvinylpyrrolidone ș.a.

3. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că pulberea de MgB_2 poate fi de dimensiuni micronice ($>1 \mu m$) sau nanometrice ($< 1 \mu m$). Pulberea de MgB_2 poate fi pură sau dopată cu diverse adaosuri care să-i îmbunătățească proprietățile antibacteriene sau supraconductoare, cum ar fi compuși organometalici pe bază de Ge, In, Ga sau alți compuși/elemente. Particulele de MgB_2 pot fi acoperite cu straturi funcționale pentru o mai bună compatibilitate a interfeței cu matricea din polimer.

4. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că amestecul de pulbere de MgB_2 cu polimerul selectat se face în proporție de 0,1-99,5 % greutate MgB_2 , restul polimerul de bază și alți aditivi. Proporția de MgB_2 se alege în funcție de gradul bactericid dorit sau de domeniul de valori al proprietăților supraconductoare (puterea semnalului magnetic), printarea sau formarea putându-se face cu o singură concentrație a filamentului sau cu un gradient de concentrație, folosind filamente/amestecuri cu o singură concentrație sau cu concentrații diferite.

5. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că procedeele de obținere sunt fie (1) fizice, prin amestecarea la rece (în moară cu bile etc) sau la cald (în polimer topit) a polimerului cu pulberea de MgB_2 , fie (2) chimice prin dispersarea pulberii de MgB_2 într-o soluție cu polimer dizolvat, urmat de uscare, fie (3) prin procesare fizico-chimică, combinând procedeele (1) și (2).

6. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se pot obține filamente compozite cu MgB_2 de grosimi cuprinse între 1-3 mm, cu o toleranță de $\pm 0,05$ mm pentru asigurarea unei printări 3D de calitate (grosimea acestora poate varia în funcție de tipul de imprimantă utilizată), printabil la temperaturi cuprinse între 150-500 °C, în funcție de polimerul utilizat.

7. Material compozit, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se pot obține filme sau acoperiri compozite cu MgB_2 prin (1) dispersarea pulberii de MgB_2 în polimerul dizolvat și prin imersarea/scoaterea obiectelor de acoperit în/din soluția respectivă, (2) prin pulverizarea soluției cu MgB_2 dispersat sau (3) prin turnarea soluției respective pe suprafața obiectului de acoperit. În funcție de grosimea stratului de acoperire metodele (1)-(3) se repetă de mai multe ori. Un strat de acoperire mai gros se poate obține și prin printare 3D.



Figuri:

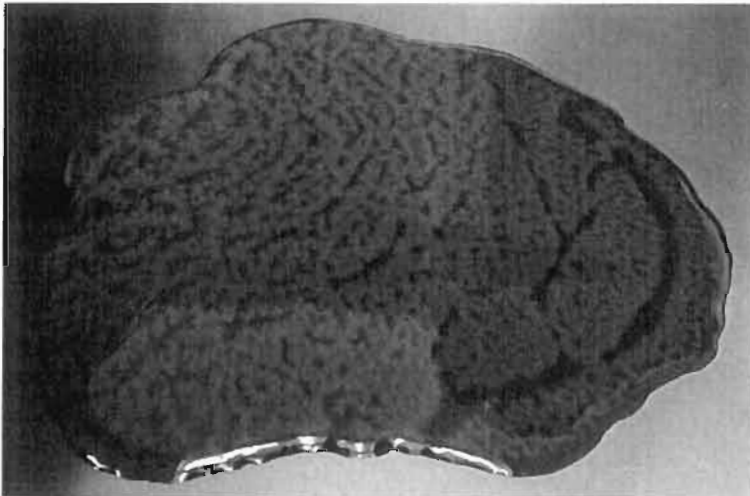


Figura 1

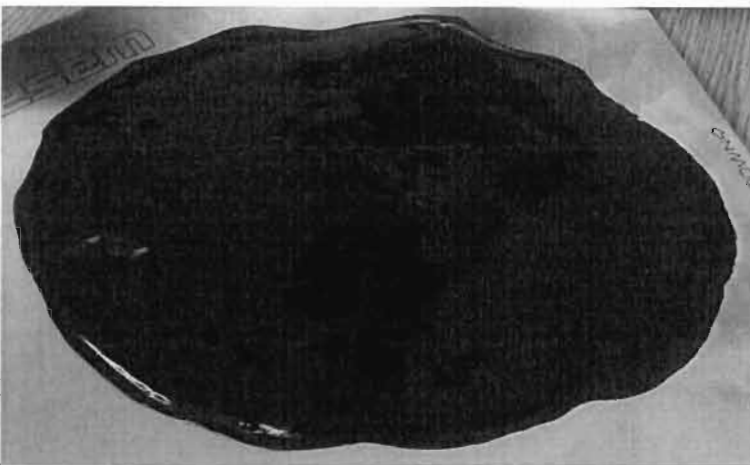


Figura 2



Figura 3



Figura 4



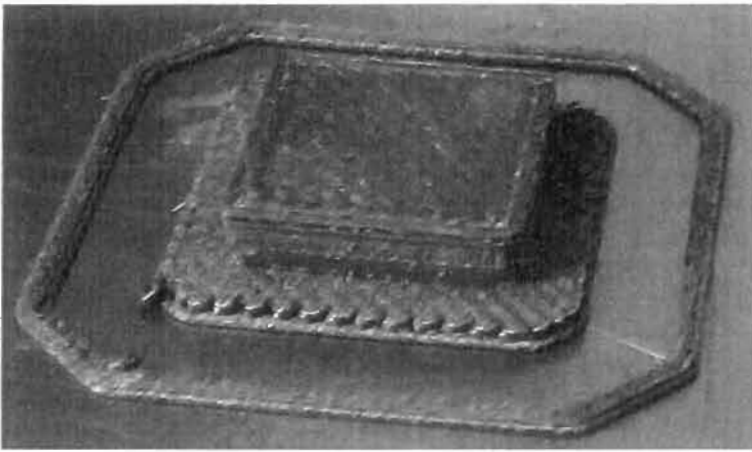


Figura 5

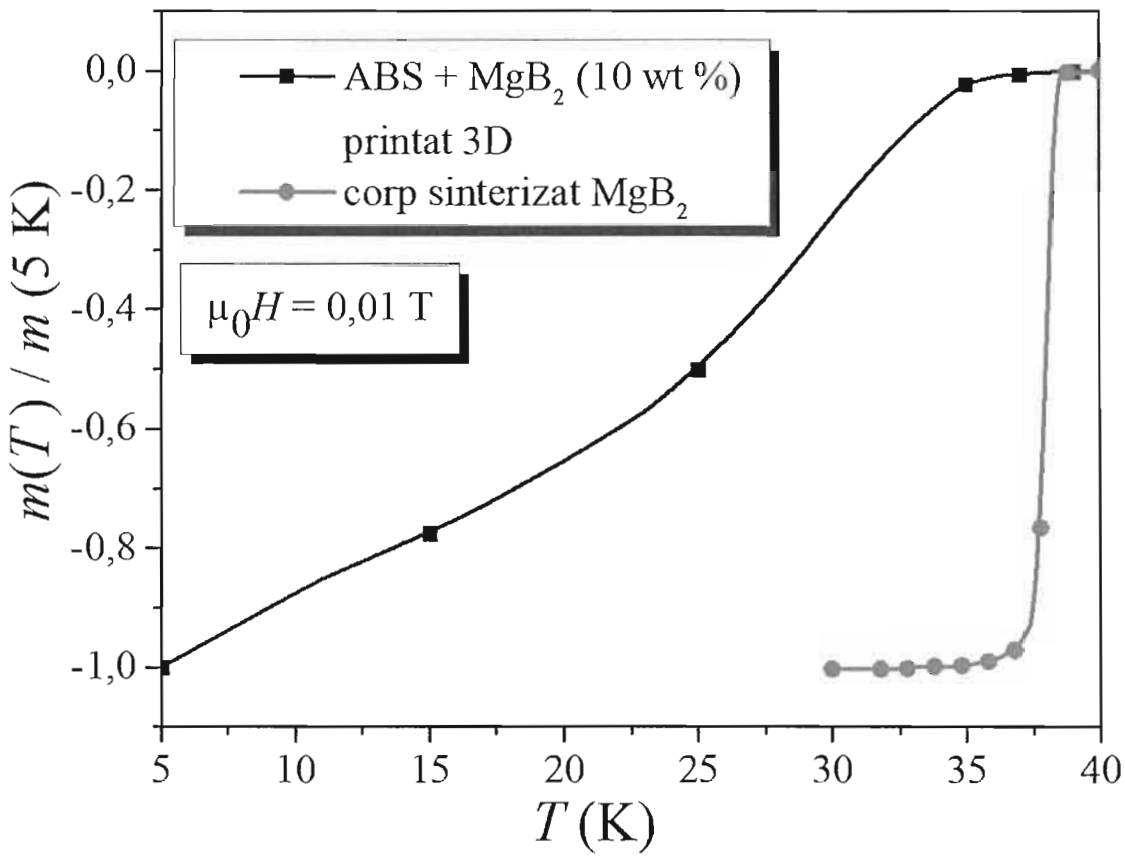


Figura 6

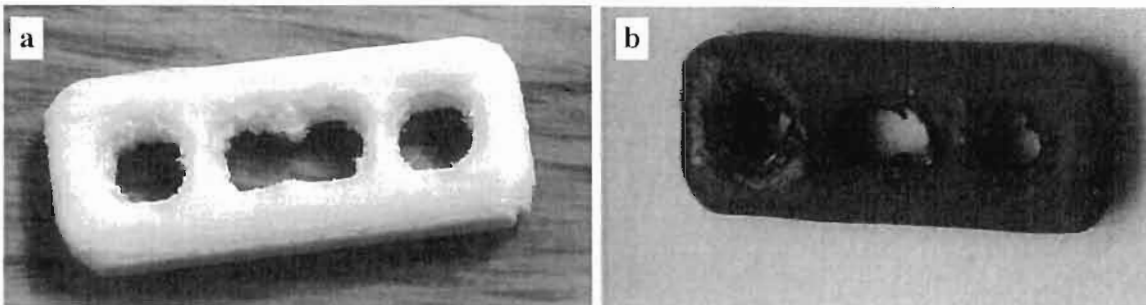


Figura 7

