



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C08L 77/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009126335/05**, **08.07.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.07.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **08.07.2009**

(43) Дата публикации заявки: **20.01.2011** Бюл. № 2

(45) Опубликовано: **20.09.2011** Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **CN 101050304 A**, **10.10.2007**. Энциклопедия полимеров, т.2. - М.: Советская энциклопедия, 1974, с.989-1002.
Энциклопедия полимеров, т.3. - М.: Советская энциклопедия, 1977, с.956-957.

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Республиканская,
39/20, кв.16, Т.В. Ключевой

(72) Автор(ы):

**Рудый Александр Степанович (RU),
Мироненко Александр Александрович (RU),
Арзуманян Ашот Манукович (AM),
Беглоян Эдвард Арташесович (AM),
Геворкян Владимир Арамович (AM),
Григорян Степан Григорьевич (AM)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Ярославский государственный
университет имени П.Г. Демидова" (ЯрГУ)
(RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИНА [ПАНИ(НХ)-TiO₂]

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения проводящей пленки на основе гибридного полимернеорганического композита полианилина, наполненного наночастицами диоксида титана [ПАНИ(НХ)-TiO₂]. Композит из полианилина [ПАНИ(НХ)-TiO₂] получают следующим образом. Смешивают раствор полианилина (основания) в органическом растворителе, прекурсора геля диоксида титана в 2-метоксиэтаноле и раствор допанта в 2-метоксиэтаноле, диметилформамиде, димилацетамиде, формамиде или N-метилпирролидоне. Смешивают в объемных соотношениях,

соответствующих содержанию диоксида титана в композите в количестве от 5 до 70% от массы ПАНИ. Для получения композитной пленки на основе композита [ПАНИ(НХ)-TiO₂] композит формируют в виде пленки [ПАНИ(НХ)-TiO₂] спин-нанесением раствора полианилина и геля диоксида титана в 2-метоксиэтаноле на подложку или окунанием с последующей сушкой на воздухе. Изобретение позволяет получить композитную проводящую пленку [ПАНИ(НХ)-TiO₂] с контролируемой толщиной, равномерным распределением частиц диоксида титана в полимерной матрице. 1 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08L 77/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009126335/05, 08.07.2009**

(24) Effective date for property rights:
08.07.2009

Priority:

(22) Date of filing: **08.07.2009**

(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**

(45) Date of publication: **20.09.2011 Bull. 26**

Mail address:

**150000, g.Jaroslavl', ul. Respublikanskaja,
39/20, kv.16, T.V. Kljuevoj**

(72) Inventor(s):

**Rudyj Aleksandr Stepanovich (RU),
Mironenko Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Arzumanjan Ashot Manukovich (AM),
Beglojan Ehdvard Artashesovich (AM),
Gevorkjan Vladimir Aramovich (AM),
Grigorjan Stepan Grigor'evich (AM)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet imeni
P.G. Demidova" (JarGU) (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING POLYANILINE COMPOSITE [PANI(NX)-TiO₂]

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of a conducting film based on a hybrid polymer-inorganic composite of polyaniline filled with titanium oxide nanoparticles [PANI(NX)-TiO₂]. The polyaniline composite [PANI(NX)-TiO₂] is obtained as follows. A polyaniline solution (basic) solution in an organic solvent is mixed with titanium dioxide precursor gel in 2-methoxyethanol and a dopant solution in 2-methoxyethanol, dimethyl formamide, dimethyl acetamide, formamide or N-methyl pyrrolidone. Components are mixed in volume ratios corresponding to content of titanium

dioxide in the composite in amount of 5-70% of the weight of PANI. In order to obtain a composite film based on the [PANI(NX)-TiO₂] composite, the composite is prepared in form of a film [PANI(NX)-TiO₂] through spin-deposition of the polyamine solution and titanium dioxide gel in 2-methoxyethanol onto the substrate or through immersion followed by drying on air.

EFFECT: invention enables to obtain a composite conducting film with controlled thickness and uniform distribution of titanium dioxide particles in the polymer matrix.

2 cl, 3 ex

Изобретение относится к способу получения композитной проводящей пленки на основе гибридного полимернеорганического композита полианилина, наполненного наночастицами диоксида титана [ПАНИ(НХ)-TiO₂]. [ПАНИ(НХ)-TiO₂], где ПАНИ - полианилин, НХ - протонный допирующий агент, TiO₂ - наночастицы диоксида титана).

Проводящие полимеры находят все возрастающее применение в различных электронных устройствах, таких как химические сенсоры, светодиоды, электрохромные дисплеи и пр. Среди этих полимеров полианилин [ПАНИ] занимает особое место, благодаря: (1) доступности и легкости синтеза, (2) устойчивости к окислению на воздухе, (3) дешевизне, и, наконец, (4) ПАНИ проявляет ряд свойств, таких как многоцветный электрохромизм, химическая чувствительность и свойства, присущие металлам и полупроводникам. Для большинства электронных устройств главной задачей является получение достаточно высокого уровня проводимости ПАНИ, что достигается допированием ПАНИ и созданием композитов. Найдено, что эти композиты могут проявлять такие новые свойства, как положительный температурный коэффициент сопротивления и фоточувствительность. В этом плане особый интерес представляет получение композитов полианилина в виде проводящих пленок.

Известны композиты [ПАНИ(НХ)-TiO₂] в виде порошков и волокнистых материалов, описаны способы их получения.

В патенте («Hybridization material of Nano fiber of titanium oxide/polyaniline, and preparation method» Inventor: WANG BAOXIANG XUE [Китай]. Applicant: DALIAN TECH UNIV [Китай] МКИ: C08L 79/02; C08G 73/02; C08J 3/12; CN 101050304 A, 2007-10-10) описывается нановолокнистый композит ПАНИ/TiO₂, содержащий 20-70% одномерных наностержней TiO₂ и нановолокон ПАНИ, и способ его получения. Композит получают в водной среде комбинированием полимеризации и гидротермального метода из TiO₂, анилина, HCl в качестве допанта, персульфата аммония и поливинилпирролидона в качестве инициатора и поверхностно-активного вещества соответственно.

Известен композит, состоящий из наночастиц TiO₂, покрытых ПАНИ, и способ его получения («Polyaniline coated nano TiO₂ and poly aniline coated TiO₂ whisker and their preparing method» Inventor: Tao Jie Zhou [Китай]. Applicant: Nanjing Univ of Aeronautics [Китай]. МКИ: C09C 3/10; C09C 1/36; C09C 3/10; CN 1821315 A, 2006-08-23]. Композит получают окислительной полимеризацией хлоргидрата анилина на наночастицах TiO₂ в водной среде в присутствии окислителя. Композит поглощает свет в УФ и видимой областях, а также инфракрасные лучи.

В статье («Synthesis of conducting polyaniline/TiO₂ composite nanofibres by one-step in situ polymerization method» Chaoqing Bian, Yijun Yu, Gi Xue. J Appl Polym Sci 2007 Vol.104, 21-26) описан аналогичный проводящий композитный волокнистый материал, который был получен в водной среде по способу, близкому к вышеописанному.

В статье («High piezoresistivity and its origin in conducting polyaniline/TiO₂ composites», Prakash R Somani, R.Marimuthu, U.P.Mulik, S.R.Sainkar, D.P.Amalnerkar, Synthetic Metals 1999, 106:1:45-52) описан проводящий композит [ПАНИ(HCl)-TiO₂], обладающий высоким пьезосопротивлением и полученный полимеризацией анилина в водной среде на наночастицах TiO₂ размером 100 нм в форме анатаза.

В патенте («Electroconductive polyaniline complex and its production. Inventor: Kuramoto Noriyuki; Tagaya Hideyuki», applicant: Kagaku Gijutsu Shinko Jigyodan. МКИ C08K 3/00; C08G 73/00; C08K 3/22; (+11), JP10251510 (A), 1998-09-22) описан электропроводящий

композит [ПАНИ(НСI)-TiO₂], который может быть использован для создания анодного материала батареек. Композит с содержанием TiO₂ 10-80% от общего веса композита получен диспергированием наночастиц TiO₂ размером порядка 100 нм в водных или органических средах, содержащих ПАНИ.

Во всех вышеописанных патентах и литературных источниках композит [ПАНИ(НХ)-TiO₂] получают в виде нерастворимых порошков или частиц, но не в виде проводящих пленок, поскольку описанные выше методы не позволяют этого сделать. Во всех описанных методах в систему вводят готовые наночастицы TiO₂.

Композиты получают полимеризацией анилина на наночастицах TiO₂ в водных средах в присутствии хлористого водорода в качестве допанта ПАНИ, либо диспергированием наночастиц TiO₂ в суспензии ПАНИ. Из суспензий, содержащих допированный ПАНИ и TiO₂, получение гладких пленок невозможно, и так как во всех этих способах TiO₂ вводится в виде нанопорошка, поэтому распределение наночастиц TiO₂ в композите не может быть контролируемым и равномерным, что влияет на целевые свойства самого композита.

Наиболее близким по своему техническому решению (прототипом изобретения) является способ получения композита [ПАНИ(НХ)-TiO₂] в виде микропроволок в микроканалах матрицы («Preparation of polyaniline/TiO₂ hybrid microwires in the microchannels of a template» Shanxin Xiong, Qi Wang, Yinghong Chen, Materials Chemistry and Physics 103 (2007), 450-455). В статье описано получение [ПАНИ(НХ)-TiO₂] с использованием геля прекурсора TiO₂ (тетрабутоксид титана) в этаноле и полимеризацией анилина в присутствии водных растворов персульфата аммония и соляной кислоты в микроканалах матрицы - анодной окиси алюминия. Из реакционной среды в микроканалах матрицы осаждают [ПАНИ(НХ)-TiO₂], который промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе при 180°C в течение 2 ч.

В вышеописанном методе, в качестве прекурсора TiO₂ используют гель тетрабутоксид титана, что способствует равномерному распределению TiO₂ в композите, но образующаяся в процессе синтеза соль ПАНИ в виде хлоргидрата-ПАНИ(НСI) не растворима в органических средах, поэтому целевой композит [ПАНИ(НСI)-TiO₂] осаждают из реакционной среды. Такой способ получения композита не может привести к формированию пленок [ПАНИ(НСI)-TiO₂].

Задачей изобретения является получение композитной проводящей пленки [ПАНИ(НХ)-TiO₂].

Предлагаемое изобретение заключается в следующем.

Смешивают раствор полианилина (основания) в одном из ряда растворителей: диметилформамид, диметилацетамид, формамид, N-метилпирролидон с гелем диоксида титана, для получения которого используют тетраизопропоксид титана в 2-метоксиэтаноле, смешанный с раствором протонной кислоты НХ в дистиллированной воде, и раствором допанта в одном из ряда растворителей: 2-метоксиэтанол, диметилформамид, диметилацетамид, формамид или N-метилпирролидон в объемных соотношениях, соответствующих содержанию диоксида титана в композите в количестве от 5 до 70% от массы ПАНИ.

В качестве допанта используют протонные кислоты(НХ): азотную, соляную, додецилбензолсульфоновую или 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую.

Синтез полианилина-эмеральдина основания проводят аналогично синтезу, описанному в J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Lai, P.C. Wu, Chem. Mater. 2001, 13, 1131. Для этого 0.8 г свежеперегнанного анилина растворяют в 40 мл водного бидистиллята,

содержащего 2.6 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 0°C и при энергичном перемешивании добавляют 8 мл 1М водного раствора аммония надсернокислового-(NH₄)₂S₂O₈. Смесь перемешивают при 0°C - 30 мин, при комнатной температуре еще 60 мин. Образуется дисперсия ПАНИ, из которой при стоянии
 5 образуется осадок темно-зеленого цвета ПАНИ(HCl). Полученный ПАНИ(HCl) фильтруют с помощью стеклянного фильтра Шотта, тщательно промывают дистиллированной водой. Полимер переносят в колбу Эрленмейера емкостью 50 мл, и для перевода ПАНИ(HCl) в недопированный ПАНИ-основание, полимер
 10 обрабатывают в течение 48 ч 30 мл 15% водным раствором аммиака. Полученный недопированный ПАНИ (основание-эмеральдин) черного цвета снова переносят на стеклянный фильтр Шотта и тщательно промывают дистиллированной водой до полного исчезновения ионов хлора (проба на нитрат серебра). Затем полимер промывают на фильтре 50 мл ацетона, при этом происходит вымывание (растворение
 15 в ацетоне) низкомолекулярных фракций - олигомеров анилина. Полимер после промывки ацетоном сушат в термощкафу при 80°C до постоянного веса. Выход ПАНИ ~0.6 г (64% от теоретического). После этого 0.4 г полученного ПАНИ при перемешивании нагревают при 50-60°C в 10 мл, например, диметилформамида
 20 (ДМФА) или в 10 мл N-метилпирролидона.

Для приготовления геля диоксида титана к расчетному количеству 0.1-0.2М раствора тетраизопропоксида титана в 2-метоксиэтаноле при перемешивании добавляют расчетное количество гидролитического раствора, содержащего
 25 дистиллированную воду и протонную кислоту НХ (азотную, соляную, додецилбензолсульфоновую или 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту), в объемном соотношении ~10:1. Полученный раствор выдерживают для "созревания" в течение 24 ч при комнатной температуре. Растворы полианилина (основания) и геля диоксида титана в органических растворителях смешивают в объемных соотношениях,
 30 соответствующих содержанию TiO₂ в композите в количестве от 5 до 70% от массы ПАНИ. К этому раствору прибавляют расчетное количество раствора допанта НХ (азотную, соляную, додецилбензолсульфоновую или 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту) в 2-метоксиэтаноле, диметилформамиде, диметилацетамиде, формамиде или N-метилпирролидоне.

Композитную пленку [ПАНИ(НХ)-TiO₂] получают спин-нанесением полученного раствора на подложку при частоте вращения горизонтально расположенной
 35 подложки 25-100 сек⁻¹ в течение 3-5 мин или окунанием подложки в раствор с дальнейшей сушкой пленки на воздухе при 80-150°C в течение 10-60 мин. В качестве подложки используют стекло, сапфир, стекло с нанесенными проводящими слоями из
 40 оксида индия, олова, диоксида олова (SnO₂), оксида цинка (допированного окисью алюминия) или диоксида титана и т.п.

Пример 1. Для получения композитных пленок ПАНИ(НХ)-TiO₂ сначала 2 мл раствора ПАНИ в N-метилпирролидоне смешивают с 1.36 мл геля TiO₂
 45 (приготовленного из 0.2М раствора тетраизопропоксида титана в 2-метоксиэтаноле), которые соответствуют содержанию TiO₂ в композите ~40% от массы ПАНИ. При тщательном перемешивании прибавляют 0.6 мл раствора допанта - азотной кислоты в N-метилпирролидоне, полученного вышеописанным путем. Пипеткой отбирают 0.1
 50 мл полученного раствора, и спин-нанесением на стеклянную подложку (при частоте вращения горизонтально расположенной подложки 25-100 с⁻¹) и центрифугированием в течение 3 мин, получают пленку ПАНИ(HNO₃)-TiO₂, которую сушат при 100°C в течение 15 мин.

Поверхностное сопротивление пленки, измеренное четырехзондовым методом при 25°C, составляет ~100 кОм.

Пример 2. ПАНИ(ДБСК)-TiO₂ получают аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве растворителя ПАНИ используют ДМФА, а в качестве допанта используют 0,14 г додецилбензолсульфоновую кислоту. Поверхностное сопротивление пленки, измеренное четырехзондовым методом при 25°C составляет ~100 кОм.

Пример 3. ПАНИ(ОЭДФК)-TiO₂ получают аналогично примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве растворителя ПАНИ используют формамид, а в качестве допанта используют 0,15 г 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту. Поверхностное сопротивление пленки, измеренное четырехзондовым методом при 25°C составляет ~100 кОм.

Техническим результатом изобретения является получение композитной проводящей пленки [ПАНИ(НХ)-TiO₂].

Формула изобретения

1. Способ получения композита полианилина [ПАНИ(НХ)-TiO₂] с применением прекурсора геля диоксида титана и кислоты в качестве допанта ПАНИ, отличающийся тем, что смешивают раствор полианилина (основания) в одном из ряда растворителей: диметилформамид, диметилацетамид, формамид, N-метилпирролидоне с гелем диоксида титана, для получения которого используют тетраизопропоксид титана в 2- метоксиэтаноле, смешанный с раствором протонной кислоты НХ в дистиллированной воде, и раствором допанта в одном из ряда растворителей: 2-метоксиэтанол, диметилформамид, диметилацетамид, формамид или N-метилпирролидон в объемных соотношениях, соответствующих содержанию диоксида титана в композите в количестве от 5 до 70% от массы ПАНИ, далее формируют композитную пленку спин-нанесением полученного состава на горизонтально расположенную подложку при частоте вращения подложки 25-100 с⁻¹ в течение 3-5 мин или окунаем с последующей сушкой на воздухе при 80-150°C в течение 10-60 мин.

2. Способ получения по п.1, отличающийся тем, что в качестве допанта используют протонные кислоты (НХ): азотную, соляную, додецилбензолсульфоновую или 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую.