



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00815

(22) Data de depozit: 08/12/2020

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - BUCUREȘTI,
STR.LUCREȚIU PĂTRĂȘCANU NR.16,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• AILENI RALUCA MARIA,
PIAȚA VOIEVOZILOR NR.25, BL.A12, ET.4,
AP.18, IAȘI, IS, RO;
• CHIRIAC LAURA, ȘOS. PANTELIMON
NR.291, BL.9, SC.A, ET.9, AP.35,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• TOMA DOINA, STR.LT.AUREL BOTEA
NR.9, BI.B5, SC.1, AP.15, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MEMECICĂ OANA MARIA,
STR.LIVIU REBREANU, NR.46-58,
TRONSON BL.III, SC.E, ET.7, AP.71,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂDUCU LILIANA, ȘOS.ALEXANDRIA,
NR.11, BL.C11, SC.D, ET.3, AP.59,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• SOARE VASILE, STR.BACIULUI NR.14,
BL.9, SC.3, ET.4, AP.60, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIT PE BAZĂ DE FILM CONDUCTIV DEPUȘ
PE SUPTOR TEXTIL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit cu proprietăți electroconductive pe bază de microparticule de Ni destinat realizării de electrozi nanoporoși pentru actuatori. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de pregătire a unui suport textil prin curățare alcalină și albire, funcționalizare a suportului textil prin depunerea unui film polimeric electroconductiv pe bază de matrice polimerică de tip fluorură de poliviniliden și microparticule metalice de nichel cu dimensiuni mai mici de 15 μm prin

metoda raclării sau peliculizării pe fața țesăturii, rețicularea controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice la o temperatură de 170...185°C, timp de 2...5 min, rezultând un material compozit cu rezistența electrică de suprafață de 10²...10³ Ω, caracteristice conductorilor electrice.

Revendicări: 5
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. *a 2020 0815*
Data depozit *08-12-2020*

RO 135835 A2

24

DESCRIERE

Compozit pe bază de film conductiv depus pe suport textil

Invenția se referă la un procedeu de realizare și compoziția chimică a unui film polimeric cu proprietăți electroconductive pe bază de microparticule de Ni destinate realizării de electrozi nanoporoși pentru actuatori, aplicații tehnice pentru electronică, domeniul medical sau pentru textile inteligente interactive. Materialul compozit este obținut pe baza unui film polimeric B (pe bază de microparticule de Ni) care este depus pe fața țesăturii A din bumbac 100% prin procedeu de raclărie sau peliculizării. Astfel, pe fața țesăturii A se depune prin raclare sau peliculizare un film polimeric B conținând matricea polimerică fluorură de poliviniliden (PVDF) și microparticule de nichel cu dimensiuni mai mici de 150 μm, urmată de reticulare la temperatura de 170...185° C, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire și clătiri successive.

Cercetările științifice în domeniul realizării componentelor electronice pentru actuatori prezintă un interes crescut pentru utilizarea fluorurii de poliviniliden (PDVF) pentru realizarea actuatorilor [1, 2, 3] pe bază de compozite realizate din polimeri ionici și metale (IPMC). De asemenea, este abordată utilizarea membranelor pe bază de fluorură de poliviniliden (PVDF)/polivinilpirolidonă (PVP)/acidul sulfonic al polistirenului (PSSA) [4], realizarea mușchilor artificiali pe bază de nanopeleți de grafen, acetat de celuloză și PVDF [5, 6], dezvoltarea straturilor subțiri PVDF/CNT pentru realizarea senzorilor sau actuatorilor [6, 7] sau microactuatorilor pe bază de polipirol și PVDF [8]. De asemenea, filmele polimerice pe bază de polianilină și PVDF au fost utilizate cu succes pentru realizarea compozitelor nanoporoase pentru senzorii de gaz [9].

La nivel mondial există brevetele US8480917, US4879698, US5268082A, US5389222A și CN103647018A care prezintă invenții de materiale compozite pe bază de straturi electrolitice polimerice [10], actuatori piezoelectrice pe bază de PVDF [11, 12, 13, 14]. În cadrul cererilor de brevet US5440194, US4868447, US8390594, US4879698, US5762583 și US4330730 se prezintă utilizarea membranelor pe bază de PVDF pentru realizarea actuatorilor piezoelectrice [15, 16, 17, 18, 19].

Suportul textil A se realizează prin țesere pe mașini de țesut convenționale și are în urzeală fire cu densitatea de lungime 50x2 tex din 100% fibre de bumbac și în bătătură fire cu densitatea de lungime 50x3 tex, din 100% fibre de bumbac, cu desimea în urzeală 280...290

fire/10 cm, iar în batatură 80...90 fire/10 cm, cu legătura pânză. Masa pe unitatea de suprafață a țesăturii A este cuprinsă între 410 și 415g/m².

Procedeele de realizare a materialului compozit, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut A constând în curățare alcalină și albire, operația de depunere a filmului polimeric electroconductiv B prin procedeul raclării sau peliculizării pe țesătura A și operația de reticulare la temperatură de 170...185° C.

Operația de pregătire a țesăturii A prin procedeul de epuizare, se realizează la un raport de flotă de 1:5...1:10, constând în curățare alcalină cu o soluție care conține 8...10 g/L hidroxid de sodiu 50%, 2...4 g/L carbonat de sodiu, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, la temperatura de 95...98° C, timp de 60...90 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, albire cu 10...20 mL/L apă oxigenată 30% p.a., 2...4 g/l hidroxid de sodiu 50%, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, 0,5...1 g/l agent de stabilizare a apei oxigenate, la temperatura de 95...98° C, timp de 60 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, neutralizare cu 0,5...1 ml/l acid acetic 60%, uscare prin convecție sau prin activare termică controlată timp de 30...60 secunde în câmp de microunde generat de un generator de înaltă tensiune la frecvența de 2,4 GHz și puterea de 700W.

Operațiile de pregătire a suportului țesut A constând în curățare alcalină și albire au ca scop stabilizarea dimensională, îndepărtarea însoțitorilor naturali și tehnologici ai fibrelor și țesăturii, îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice, astfel încât suportul textil A să devină o suprafață de contact stabilă și curățată în profunzime, la care filmul conductiv (B) pe bază de matrice polimerică (de exemplu: fluorură de poliviniliden) și microparticule de nichel să adere mai bine, în strat continuu și uniform la suprafața țesăturii și care să asigure un nivel al rezistenței de suprafață cuprinse între 10²...10³ Ω pe fața țesăturii A la depunerea filmului conductiv B.

Operația de realizare a materialului compozit constă în:

-depunerea filmului polimeric electroconductiv B pe bază de matrice polimerică PVDF și microparticule metalice de nichel, cu dimensiuni mai mici de 150 μm prin procedeul raclării sau peliculizării pe fața țesăturii A, urmată de reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 170...185 °C, timp de 2...5 minute.

Obținerea filmului electroconductiv B pe bază de matrice polimerică PVDF cu conținut de microparticule de nichel (figura 1), se realizează prin reticulare la temperaturi de 170...185° C, timp de 2...5 minute, prin convecție, de preferință utilizând un sistem de încălzire cu aer cald pe bază de rezistențe electrice.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- prin procedeele de raclare sau peliculizare se pot obține electrozi nanoporoși flexibili de suprafață pentru actuatori textili flexibili sau textile inteligente interactive;
- datorită reticulării termice, filmul electroconductiv B realizat se fixează pe țesătura A și permite obținerea de electrozi nanoporoși textili cu rezistența de suprafață având valori cuprinse între $10^2 \dots 10^3 \Omega$.
- datorită filmului polimeric B pe bază de matrice polimerică fluorură de poliviniliden (PVDF) cu conținut de microparticule de nichel (Ni), suprafața textilă devine electroconductivă după reticularea la temperatura de $170 \dots 185^\circ \text{C}$ timp de 2..5 minute.
- datorită dopării cu microparticule de nichel cu dimensiuni $< 150 \mu\text{m}$, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi nanoporoși pentru actuatori flexibili sau textile inteligente interactive.
- datorită filmului polimeric B, pe bază de matrice polimerică PVDF și microparticule de Ni, depus prin raclare sau peliculizare pe fața țesăturii A, se obține un compozit cu rezistența electrică de suprafață între $10^2 - 10^3 \Omega$.

Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, filmul polimeric B obținut pe bază de matrice polimerică PVDF și microparticule de Ni este uniform, hidrofob, rezistent la transpirații artificiale, aderent la suprafața țesăturii A și reticulează la $170-185^\circ \text{C}$ după 2...5 minute, prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață reduse ($10^2 \dots 10^3 \Omega$), caracteristice conductorilor electrici.

De asemenea, caracterul de noutate constă și în utilizarea pentru realizarea materialului compozit a filmului polimeric conductiv B pe bază de matrice polimerică PVDF și microparticule de Ni, depus prin raclare sau peliculizare pe suprafața țesăturii A1.

Bibliografie

1. Bae, J.H. and Chang, S.H., 2019. PVDF-based ferroelectric polymers and dielectric elastomers for sensor and actuator applications: a review. *Functional Composites and Structures*, 1(1), p.012003.
2. Morozov, O.S., Shachneva, S.S., Bulgakov, B.A., Babkin, A.V. and Kepman, A.V., 2020. Effect of Different Pore-Forming Additives on the Formation of PVDF Microporous Membranes for Bucky-Gel Actuator. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 22(2), pp.107-115.
3. Khaldi, A., Maziz, A., Alici, G., Spinks, G.M. and Jager, E.W., 2016. Bottom-up microfabrication process for individually controlled conjugated polymer actuators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230, pp.818-824.
4. Panwar, V., Cha, K., Park, J.O. and Park, S., 2012. High actuation response of PVDF/PVP/PSSA based ionic polymer metal composites actuator. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), pp.460-470.
5. Nan, M., Bang, D., Zheng, S., Go, G., Darmawan, B.A., Kim, S., Li, H., Kim, C.S., Hong, A., Wang, F. and Park, J.O., 2020. High-performance biocompatible nanobiocomposite artificial muscles based on ammonia-functionalized graphene nanoplatelets–cellulose acetate combined with PVDF. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 323, p.128709.
6. Zhang, G., Yan, L., Ji, L., Liu, C., Zhang, L., Zhang, W., Nie, Y., Xiao, P. and Chen, T., 2020. Interfacial Fabrication of CNTs/PVDF Bilayer Actuator with Fast Responses to the Light and Organic Solvent Vapor Stimuli. *Macromolecular Materials and Engineering*, p.2000502.
7. Sharafkhani, S. and Kokabi, M., 2020. Ultrathin-shell PVDF/CNT nanocomposite aligned hollow fibers as a sensor/actuator single element. *Composites Science and Technology*, 200, p.108425.
8. Gaihre, B., Alici, G., Spinks, G.M. and Cairney, J.M., 2011. Effect of electrolyte storage layer on performance of PPy-PVDF-PPy microactuators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(2), pp.810-816.
9. Chen, W., Yang, P., Shen, W., Zhu, C., Lv, D., Tan, R. and Song, W., 2020. Flexible room temperature ammonia gas sensor based on in situ polymerized PANI/PVDF porous composite film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp.1-8.
10. Kwon, J.O., Choi, S.T., Lee, Y.K., Koo, J.C. and Park, S.J., Samsung Electronics Co Ltd and Sungkyunkwan University Foundation for Corporate Collaboration, 2013. Solid electrolyte polymer, polymer actuator using cross-linked polyvinylidene fluoride-based polymer, and method of manufacturing the polymer actuator. U.S. Patent 8,480,917.
11. Langberg, E., Sensor Electronics Inc, 1989. Piezopolymer actuators. U.S. Patent 4,879,698.
12. Oguro, K., Takenaka, H. and Kawami, Y., Agency of Industrial Science, Japan International Trade and Industry Ministry of, 1993. Actuator element. U.S. Patent 5,268,082.
13. Shahinpoor, M., US Department of Energy, 1995. Spring-loaded polymeric gel actuators. U.S. Patent 5,389,222.

14. WO2015174651A1/2015, Stack type actuator or sensor using piezoelectric polymer and electrode and manufacturing method thereof
15. Beurrier, H.R., Beurrier and Henry R., 1995. Piezoelectric actuators. U.S. Patent 5,440,194.
16. Lee, C.K. and Moon, F.C., Cornell Research Foundation Inc, 1989. Piezoelectric polymer laminates for torsional and bending modal control. U.S. Patent 4,868,447.
17. Modarres, A., Cruz-Hernandez, J.M., Grant, D.A. and Ramstein, C., Immersion Corp, 2013. Haptic feedback using composite piezoelectric actuator. U.S. Patent 8,390,594.
18. Kurz, W.W. and Lee, J.K., Eastman Kodak Co, 1982. Wound piezoelectric polymer flexure devices. U.S. Patent 4,330,730.
19. Adams, T.P., Brillhart, B.A., Bushek, D.J. and Kroll, K., St Croix Medical Inc, 1998. Piezoelectric film transducer. U.S. Patent 5,762,583.

REVENDICĂRI

1. Compoziția filmului polimeric B **se caracterizează prin aceea că** este obținut dintr-o soluție cu conținut de fluorură de poliviniliden 7...9%, apă distilată 40...42%, dimetilformamidă 45...39% și microparticule de Ni 8...10%.
2. Procedul de obținere a filmului electroconductiv B pe bază de matrice polimerică PVDF cu conținut de microparticule metalice (nichel) **conform revendicării 1**, constă în aceea că filmul polimeric B este obținut prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 2...7 minute a următoarelor componente: microparticule de Ni, apă distilată și soluție de fluorură de poliviniliden, obținută în prealabil pe bază de fluorura de poliviniliden (PVDF) și dimetilformamidă amestecate magnetic timp de 10...20 minute la temperatura de 55...65° C.
3. Compozitul textil funcționalizat prin depunerea filmului polimeric B cu proprietăți conductive **se caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea filmului polimeric conductiv B pe față țesăturii A, având compoziția **conform revendicării 1** și fiind obținut **conform revendicării 2**, prin procedeul raclării sau peliculizării pe față țesăturii A și reticulare controlată, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la temperatura de 170...185° C, timp de 2...5 minute, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire, clătiri succesive.
4. Compozitul textil funcționalizat prin depunerea filmului polimeric B cu proprietăți electroconductive **se caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea pe față țesăturii A a filmului polimeric B **conform revendicării 4**.
5. Compozitul textil funcționalizat **conform revendicărilor 3 și 4**, prin depunerea filmului polimeric B cu proprietăți electroconductive, **conform revendicărilor 1 și 2**, **se caracterizează prin aceea că** procedeele de funcționalizare conduc la obținerea unei suprafețe cu proprietăți electroconductive având rezistența electrică de suprafață $10^2 \dots 10^3 \Omega$, fiind destinat realizării electrozilor nanoporoși pentru actuatori flexibili, aplicațiilor tehnice pentru electronică, domeniului medical sau pentru textile inteligente interactive.

FIGURI

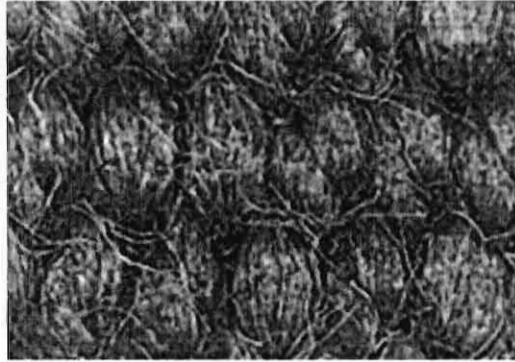


Figura 1. Compozit funcționalizat prin depunere de film polimeric B, pe bază de matrice polimerică PVDF și microparticule de Ni, pe suportul textil A. Analiza suprafeței prin microscopiei digitală