



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00529**

(22) Data de depozit: **07/09/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. **3/2023**

(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. AUREL BOTEA,
NR. 9, BL. B5, SC.1, AP. 15, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIALE ELECTRODICE POLIMERICE COMPOZITE
MICROSTRUCTURATE PE BAZĂ DE POLIPIROL**

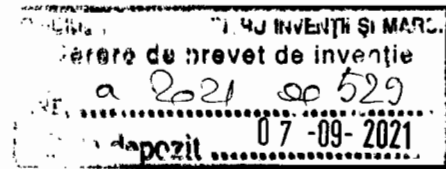
(57) Rezumat:

Invenția se referă la filme polimerice electroconductive, la un procedeu de realizare a acestora și la un compozit textil funcționalizat cu filme polimerice care este destinat realizării electrozilor textili, aplicațiilor tehnice pentru electronică sau pentru realizarea textilelor inteligente. Filmele polimerice conform invenției sunt obținute dintr-o pastă electroconductivă cu următorul conținut exprimat în procente masice: 7...10% matrice polimerică PVA, 81...87% apă distilată și 6...9% polipirol. Procedeu de realizare conform invenției constă în obținerea filmului polimeric prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 10...20 minute a următoarelor componente: polipirol, soluție de alcool polivinilic și apă distilată obținută prin amestecare magnetică timp de 40...50 min la o temperatură cuprinsă între 82...85°C. Compozitul textil conform invenției este

funcționalizat în două etape prin fierbere alcalină/albire a țesăturii realizată 100% din bumbac și clătiri succesive, urmată de depunerea pe suprafața țesăturii a dispersiei polimerice pe bază de polipirol cu proprietăți electroconductive, prin procedeul peliculizării, imprimării directe sau raclării pe suprafața țesăturii, urmată de uscare liberă la o temperatură cuprinsă între 20...22°C timp de 24 ore și de reticulare la temperatura de 140...160°C timp de 3...5 minute, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, compozitul textil funcționalizat dobândind proprietăți electroconductive cu rezistența electrică de suprafață cuprinsă între $10^5...10^8 \Omega$.

Revendicări: 3
Figuri: 1





DESCRIERE

Materiale electrodice polimerice compozite microstructurate pe bază de polipirol

Invenția se referă la materiale textile electrodice compozite cu proprietăți electroconductive, procedeul de realizare a materialelor textile electrodice compozite utilizând filme polimerice pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol sau dispersie pe bază de polipirol, compoziția chimică a filmului polimeric. Materialele textile electrodice compozite sunt destinate realizării de electrozi textili pentru senzori, aplicațiilor tehnice pentru electronică sau textile inteligente. Materialele compozite sunt obținute într-o singură etapă:

1. Depunerea unui film polimeric B1 (pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol) sau a unei dispersii B2 pe bază de polipirol pe țesătura A din bumbac 100% prin procedeul peliculizării, imprimării directe sau raclării rezultând suprafața A1 sau A2 funcționalizată.

Astfel, pe țesătura A se depune un film polimeric (B1) conținând matricea polimerică PVA și polipirol prin peliculizare, imprimare directă sau raclare, sau dispersia (B2) pe bază de polipirol, urmată de uscare liberă la 20...22°C timp de 24h și de reticulare la 140-160° C, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire și clătiri successive, și rezultând țesătura funcționalizată A1 sau A2.

Cercetările științifice privind realizarea compozitelor electrodice micro și nanostructurate utilizând polimerii conductivi cum ar fi polipirolul prezintă interes crescut pentru specialiștii din domeniu. În general, se observă utilizarea polipirolului, oxidului de grafen și SnCl₂, depuse pe țesături din poliester și având ca scop realizarea capacitorilor pentru stocarea energiei [1, 2, 3, 4, 5].

De asemenea, electrozii textili din bumbac cu acoperiri pe bază de polipirol și nanotuburi de carbon cu mai multe straturi (MWCNT) au fost fabricați prin metoda "dip and dry", urmată de electrodepunere [6, 7, 8, 9]. Polipirolul este utilizat pentru realizarea electrozilor în combinație cu oxidul de grafen, nanotuburile de carbon sau oxid de cupru (CuO) [10].

La nivel mondial există brevetele **US4803096A**, **CN104328473A**, **US20030143453A1**, **US7468332B2**, **US7531203B2** și **US4975317A** care prezintă invenții de materiale compozite conductive pe bază de polipirol depus pe materiale textile (țesute, nețesute sau tricouri) prin electrodepunere, layer-by layer sau procese de depunere epitaxiale [11, 12, 13, 14, 15, 16].

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 285...295



fire/10 cm, iar în bătătură 90...100 fire/10 cm, cu legatura pânză. Masa pe unitatea de suprafață a țesăturii A este cuprinsă între 475 și 480 g/m².

Procedeul de realizare a materialelor electrodice compozite, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut A constând în curățare alcalină și albire, operația de depunere a filmului polimeric (B1) sau a dispersiei (B2) pe țesătura A prin procedeul peliculizării, imprimării directe sau raclării urmată de uscare liberă la 20...22°C timp de 24h și de reticulare la 140...160° C timp de 3...5 minute.

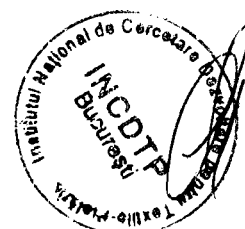
Operația de pregătire a țesăturii A prin procedeul de epuizare, se realizează la un raport de flotă de 1:5...1:10, constând în curățare alcalină cu o soluție care conține 8...10 g/L hidroxid de sodiu 50%, 2...4 g/L carbonat de sodiu, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, la temperatura 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 curățată în profunzime și hidrofilă, la care filmul polimeric B1, pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol, sau dispersia B2 pe bază de 5 wt % de polipirol, să adere. Filmul polimeric B1 sau dispersia B2, pe bază de polipirol, sunt depuse pe țesătura A, în strat continuu și uniform și asigură un nivel al rezistenței electrice de suprafață cuprinse între 10⁵...10⁸ Ω pe suprafața țesăturii A.

Operația de realizare a materialelor electrodice compozite constă în:

-obținerea țesăturii A1 sau A2 funcționalizată prin depunerea filmului polimeric B1, pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol (PPy), sau a dispersiei B2 pe bază de PPy, urmată de uscare liberă la 20...22°C timp de 24h și reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 140...160 °C, timp de 3...5 minute;

Obținerea suprafeței A1 electroconductive după depunerea filmului B1 electroconductor, pe bază de matrice polimerică PVA și PPy (figura 1) sau a suprafeței electroconductive A2 după depunerea dispersiei pe bază de PPy B2, se realizează prin reticulare la



temperaturi de 140-160 ° C, timp de 3...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 peliculizare, imprimare directă, sau raclare se pot obține materiale textile electrodice compozite pentru realizarea de electrozilor textili pentru senzori, aplicații tehnice pentru electronică sau textile inteligente;
- datorită uscării libere timp de 24 de ore și reticulării termice, filmul electroconductive B1 și dispersia B2 se fixează pe țesătura A și permite obținerea de materiale electrodice compozite cu proprietăți electroconductive pentru realizarea de electrozi textili având valori ale rezistenței de suprafață cuprinse între $10^5 \dots 10^8 \Omega$.
- datorită filmului polimeric B1 pe bază de matrice polimerică alcool polivinilic (PVA) și polipirol (PPy), suprafața textilă devine conductivă sau semiconductivă după reticularea la temperatura de 140...160 ° C timp de 3...5 minute. Valorile pentru rezistența de suprafață sunt între 10^7 - $10^8 \Omega$ pentru filmul polimeric B1, pe bază de PVA și PPy, depus pe țesătura A, respectiv de $10^5 \Omega$ pentru pelicula polimerică obținută prin depunerea dispersiei B2 pe bază PPy pe țesătura A.
- datorită conținutului de polimer conductiv PPy, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi textili sau textile inteligente.
- datorită filmului polimeric B1 pe bază de matrice polimerică PVA și PPy, sau peliculei polimerice B2 pe bază de dispersie PPy, depuse prin peliculizare, imprimare directă, raclare și reticulate pe suprafața țesăturii A, se obține un compozit cu rezistența electrică de suprafață între $10^5 - 10^8 \Omega$.

Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, filmul polimeric B1 sau dispersia B2, sunt aderente la suprafața țesăturii A și reticulează la 140-160° C, după 3...5 minute, prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață reduse ($10^5 \dots 10^8 \Omega$), caracteristice materialelor electroconductive cu potențial de utilizare pentru electrozii textili.

De asemenea, caracterul de noutate constă și în utilizarea pentru realizarea materialului compozit a filmului polimeric electro conductive B1 sau a dispersiei polimerice B2 pe bază de polipirol, depuse prin peliculizare, imprimare directă sau raclare pe suprafața țesăturii A.



Bibliografie

1. Li, X., Liu, R., Xu, C., Bai, Y., Zhou, X., Wang, Y., & Yuan, G. (2018). High-performance polypyrrole/graphene/SnCl₂ modified polyester textile electrodes and yarn electrodes for wearable energy storage. *Advanced Functional Materials*, 28(22), 1800064.
2. Xu, J., Wang, D., Yuan, Y., Wei, W., Duan, L., Wang, L., ... & Xu, W. (2015). Polypyrrole/reduced graphene oxide coated fabric electrodes for supercapacitor application. *Organic Electronics*, 24, 153-159.
3. Yan, J., Ma, Y., Zhang, C., Li, X., Liu, W., Yao, X., ... & Luo, S. (2018). Polypyrrole-MXene coated textile-based flexible energy storage device. *RSC advances*, 8(69), 39742-39748.
4. Wang, L., Zhang, C., Jiao, X., & Yuan, Z. (2019). Polypyrrole-based hybrid nanostructures grown on textile for wearable supercapacitors. *Nano Res*, 12(5), 1129-1137.
5. Barakzahi, M., Montazer, M., Sharif, F., Norby, T., & Chatzidakis, A. (2019). A textile-based wearable supercapacitor using reduced graphene oxide/polypyrrole composite. *Electrochimica Acta*, 305, 187-196.
6. Liu, C., Cai, Z., Zhao, Y., Zhao, H., & Ge, F. (2016). Potentiostatically synthesized flexible polypyrrole/multi-wall carbon nanotube/cotton fabric electrodes for supercapacitors. *Cellulose*, 23(1), 637-648.
7. Bober, P., Stejskal, J., Šeděnková, I., Trchová, M., Martinková, L., & Marek, J. (2015). The deposition of globular polypyrrole and polypyrrole nanotubes on cotton textile. *Applied Surface Science*, 356, 737-741.
8. Lima, R. M., Alcaraz-Espinoza, J. J., da Silva Jr, F. A., & de Oliveira, H. P. (2018). Multifunctional wearable electronic textiles using cotton fibers with polypyrrole and carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*, 10(16), 13783-13795.
9. Luo, X., Liang, Y., Weng, W., Hu, Z., Zhang, Y., Yang, J., ... & Zhu, M. (2020). Polypyrrole-coated carbon nanotube/cotton hybrid fabric with high areal capacitance for flexible quasi-solid-state supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 33, 11-17.
10. Xu, J., Wang, D., Yuan, Y., Wei, W., Gu, S., Liu, R., ... & Xu, W. (2015). Polypyrrole-coated cotton fabrics for flexible supercapacitor electrodes prepared using CuO nanoparticles as template. *Cellulose*, 22(2), 1355-1363.
11. Kimbrell Jr, W. C., & Kuhn, H. H. (1989). Electrically conductive textile materials and method for making same. Google Patents, US4803096A.
12. Method for preparation of polypyrrole surface modified polymer conductive material by electrochemical deposition technology, CN104328473A.
13. Ren, Z., Wen, J., Chen, J., Huang, Z., & Wang, D. (2008). U.S. Patent No. 7,442,284. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
14. Avloni, J. (2008). U.S. Patent No. 7,468,332. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
15. Tao, X., Leung, S. M. Y., Yuen, M. C. W., Kwok, W. Y., & Ho, H. L. (2009). U.S. Patent No. 7,531,203. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Kuhn, H. H., & Kimbrell Jr, W. C. (1990). U.S. Patent No. 4,975,317. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.



REVENDICĂRI

1. Compoziția filmului polimeric B1 **se caracterizează prin aceea că** este obținut dintr-o pastă electroconductivă cu conținut: 7...10% PVA, 87...81% apă distilată și 6...9% polipirol.
2. Procedul de obținere a filmului polimeric electroconductiv B1 pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol **conform revendicării 1**, constă în aceea că filmul polimeric B1 este obținut prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp la 10...20 minute a următoarelor componente: polipirol, soluție de alcool polivinilic și apă distilată obținută prin amestecare magnetică timp de 40...50 minute la temperatura de 82...85° C.
3. Compozitul textil funcționalizat prin depunerea dispersiei B2 pe bază de polipirol sau a filmului polimeric B1 cu proprietăți electroconductive **se caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea dispersiei B2 sau a filmului polimeric electroconductiv B1 pe suprafața țesăturii A, având compoziția **conform revendicării 1** și fiind obținut **conform revendicării 2**, prin procedeul peliculizării, imprimării directe sau raclării pe suprafața țesăturii A urmată de uscare liberă la 20...22°C timp de 24h, de reticulare la temperatura de 140...160 ° C timp de 3...5 minute, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire, clătiri successive. Procedeele de funcționalizare conduc la obținerea unor compozite electroconductive cu proprietăți electroconductive având rezistența electrică de suprafață $10^5 \dots 10^8 \Omega$, fiind destinate realizării electrozilor textili, aplicațiilor tehnice pentru electronică sau pentru textile inteligente.



FIGURI

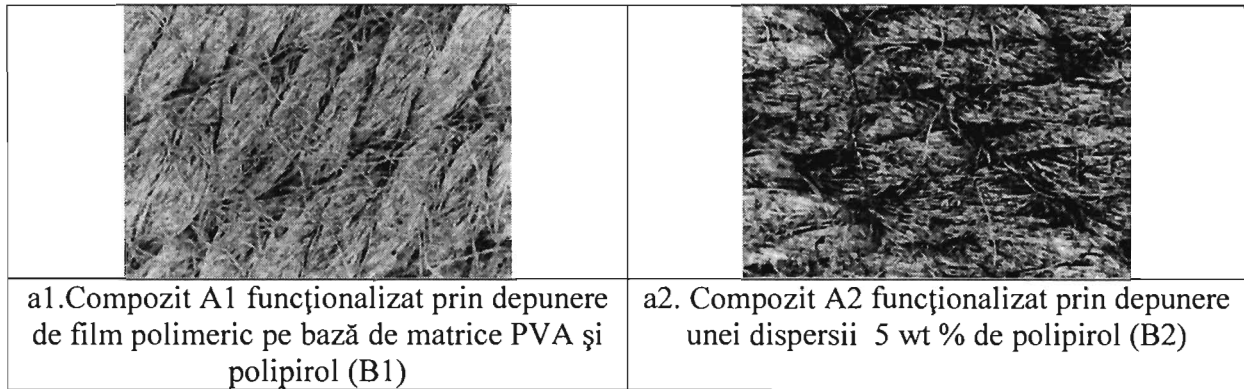


Figura 1. Compozit funcționizat prin depunere filmului polimeric (B1), pe bază de matrice polimerică PVA și polipirol, respectiv a dispersiei pe bază de polipirol (B2) pe suportul textil
A. Analiza suprafeței prin microscopiei digitală