

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033857**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.12.02**

(51) Int. Cl. **C08G 73/02** (2006.01)  
**H01B 1/12** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201800086**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.01.23**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА**

(43) **2019.07.31**

(56) CN-A-102212244  
RU-C2-2581084  
RU-C2-2359349

(96) **2018000011 (RU) 2018.01.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "БАШКИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ" (RU)**

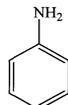
(72) Изобретатель:

**Мустафин Ахат Газизьянович,  
Шишкина Анастасия Николаевна,  
Абдрахманов Ильдус Бариевич,  
Шарафутдинов Вакиль  
Мулъкаманович, Галиахметов  
Раиль Нигматьянович, Биглова  
Юлия Николаевна, Зимин Юрий  
Степанович, Шигапова Алина  
Равиленва, Салихов Ринат  
Баязитович (RU)**

(74) Представитель:

**Шангараева Г.С. (RU)**

(57) Изобретение относится к электроактивным полимерным материалам на основе полианилина, применяющегося в качестве проводящего соединения с приемлемыми технологическими свойствами. Целью настоящего изобретения является уменьшение времени реакции получения электропроводящего полианилина с увеличением выхода. Поставленная в изобретении цель достигается путем окислительной полимеризации анилина (0,2 М) общей формулой



с добавлением фталоцианинов металлов в качестве катализаторов в количестве  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  моль катализатора на 1 моль мономера.

**033857 B1**

**033857 B1**

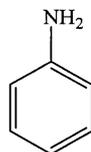
Изобретение относится к электроактивным полимерным материалам на основе полианилина, применяющегося в качестве проводящего соединения с приемлемыми технологическими свойствами.

Полимеры, обладающие проводящими свойствами, широко используются для создания новых технологий в области оптически активных систем, каталитических систем, оптоэлектронных устройств, химических сенсоров и т.д. Среди множества известных электропроводящих высокомолекулярных соединений наиболее востребован полианилин благодаря наличию широкого спектра свойств. Наиболее близким является способ получения полианилина (Y. Cao, A. Ndreata and A.J. Heeger, Polymer, vol. 30, 1989, p. 2305). Известный способ осуществляют в водном растворе протонной кислоты, такой как хлористоводородная кислота, к которому добавляют окислитель в количестве 1:1,2 моль на 1 моль мономера. Реакцию проводят в течение первых 3 ч при температуре 0-5°C, затем при комнатной температуре (20-25°C). Общее время синтеза составляет 24-48 ч. Полимер получают в виде порошка, который фильтруют, промывают вначале водой, а затем 2М кислотным раствором и, наконец, сушат.

Такое получение проводящего полианилина с высоким выходом требует больших временных затрат, что является одним из недостатков, для устранения которого необходимо разработать способ синтеза электропроводящего полианилина с меньшим временем реакции.

Целью настоящего изобретения является уменьшение времени реакции получения электропроводящего полианилина с увеличением выхода.

Поставленная в изобретении цель достигается путем окислительной полимеризации анилина (0,2 М) общей формулой



растворенного в 50 мл водного раствора соляной кислоты (0,2 М) с добавлением персульфата аммония (0,25 М), предварительно растворенного в 35 мл соляной кислоты (0,2 М), и добавлением фталоцианинов металлов в качестве катализаторов в количестве  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  моль катализатора на 1 моль мономера. Реакцию проводят в течение 1 ч при температуре 0-5°C получают электропроводящий полианилин с выходами 70-89%. Предпочтительное время реакции 1 ч для получения выхода 89%. В качестве катализаторов могут использоваться фталоцианины: Co, Mn, Ni, Zn, Cu, Fe (III), Fe (II).

Суть изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

К анилину (0,2 М), растворенному в 50 мл соляной кислоты (0,2М), приливают раствор персульфата аммония (0,25М), предварительно растворенного в 35 мл соляной кислоты (0,2 М), и добавляют 1 мл раствора фталоцианина кобальта с концентрацией  $10^{-3}$  моль катализатора на 1 моль мономера. Реакцию проводят при температуре 0-5°C в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Выпавший осадок промывают до нейтральной среды дистиллированной водой, затем последовательно промывают ацетоном и серным эфиром, сушат в вакууме при 60-70°C. Полимер черно-зеленого цвета, выход 89%.

Пример 2.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что концентрация фталоцианина кобальта составляет  $10^{-4}$  моль в расчете на 1 моль мономера. Полимер черно-зеленого цвета, выход 83%.

Пример 3.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что концентрация фталоцианина кобальта составляет  $10^{-6}$  моль в расчете на 1 моль мономера. Полимер черно-зеленого цвета, выход 76%.

Пример 4.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин марганца. Полимер черно-зеленого цвета, выход 81%.

Пример 5.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин марганца. Полимер черно-зеленого цвета, выход 77%.

Пример 6.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин марганца. Полимер черно-зеленого цвета, выход 73%.

Пример 7.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин никеля. Полимер черно-зеленого цвета, выход 84%.

Пример 8.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин никеля. Полимер черно-зеленого цвета, выход 80%.

Пример 9.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин никеля. Полимер черно-зеленого цвета, выход 75%.

Пример 10.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин меди. Полимер черно-зеленого цвета, выход 79%.

Пример 11.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин меди. Полимер черно-зеленого цвета, выход 74%.

Пример 12.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин меди. Полимер черно-зеленого цвета, выход 70%.

Пример 13.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин цинка. Полимер черно-зеленого цвета, выход 81%.

Пример 14.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин цинка. Полимер черно-зеленого цвета, выход 77%.

Пример 15.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин цинка. Полимер черно-зеленого цвета, выход 71%.

Пример 16.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (II). Полимер черно-зеленого цвета, выход 78%.

Пример 17.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (II). Полимер черно-зеленого цвета, выход 73%.

Пример 18.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (II). Полимер черно-зеленого цвета, выход 70%.

Пример 19.

Синтез осуществляют по методике получения примера 1, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (III). Полимер черно-зеленого цвета, выход 80%.

Пример 20.

Синтез осуществляют по методике получения примера 2, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (III). Полимер черно-зеленого цвета, выход 75 %.

Пример 21.

Синтез осуществляют по методике получения примера 3, но с тем отличием, что в качестве катализатора используют фталоцианин железа (III). Полимер черно-зеленого цвета, выход 72%.

Уменьшение концентрации катализатора ниже  $10^{-6}$  моль в расчете на 1 моль мономера не ускоряет процесс получения проводящего полианилина по сравнению с известным методом синтеза полимера. Увеличение количества катализатора выше  $10^{-3}$  моль в расчете на 1 моль мономера, используемого в реакции, является не рациональным, поскольку выход полимера увеличивается незначительно.

Основное преимущество данного способа заключается в том, что небольшие количества катализаторов, выбранных из группы фталоцианинов, значительно уменьшают время получения проводящего полианилина и увеличивают выход полимера.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения электропроводящего полианилина, включающий взаимодействие анилина, растворенного в соляной кислоте, с персульфатом аммония, также предварительно растворенного в соляной кислоте, отличающийся тем, что дополнительно в реакцию вводится фталоцианин металла, в качестве катализатора, в количестве  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  моль катализатора на 1 моль мономера, при этом реакцию проводят в течение 1 ч при температуре 0-5°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализаторов используются фталоцианины: Co, Mn, Ni, Zn, Cu, Fe (III), Fe (II).

