



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102723** (13) **C2**  
(51) МПК (2013.01)  
**C09K 19/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	<b>а 2011 10444</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Лисецький Лонгін Миколайович (UA), Міненко Сергій Сергійович (UA), Лебовка Микола Іванович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>29.08.2011</b>	(73) Власник(и):	<b>ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>12.08.2013</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	JP 201016388 A, 29.07.2010 US 2010/0315568 A1, 16.12.2010 Liu Hsuan-Hung, Lee Wei Ionic properties of liquid crystals dispersed with carbon nanotubes and montmorillonite nanoplatelets // Appl. Phys. Lett. - 2010. - 97, N 17. - P. 173501/1-173501/3 Долгов Л. и др. Проявление эффекта оптической «памяти» в гетеросистемах: наночастицы монтмориллонита – жидкий кристалл // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. пр. – 2005. – Т.3, вип. 4. – С.893-900 Minenko S.C. et al. Optical transmittance and electric conductivity in nematic dispersions containing carbon nanotubes and organomodified montmorillonite // Funct. Mat. – 2009. – 16, No.3. – P.319-323 Лебовка М. та ін. Міжфазові взаємодії та електрична провідність в композитах вуглецеві нанотрубки/рідкий кристал // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. пр. — 2009. — 7, вип. 3. — С. 701-715
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>10.02.2012, Бюл.№ 3</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>12.08.2013, Бюл.№ 15</b>		

## (54) РІДКОКРИСТАЛІЧНИЙ КОМПОЗИТ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

### (57) Реферат:

Винахід належить до галузі нанотехнологій і може бути використаний для одержання дисперсій нанотрубок в рідких кристалах. Рідкокристалічний композит, що містить нематичний рідкокристалічний компонент як матрицю та вуглецеві нанотрубки як допанти при концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси рідкокристалічного компонента та додатково містить монтморилоніт в кількості 10-30 мас. % від маси вуглецевих нанотрубок. Спосіб одержання рідкокристалічного композита, що включає диспергування вуглецевих нанотрубок в рідкокристалічному компоненті при концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси рідкокристалічного компонента з використанням ультразвуку. В рідкокристалічний компонент попередньо вводять монтморилоніт при концентрації 0,0001-0,03 мас. % від маси рідкокристалічного компонента та обробляють

UA 102723 C2

ультразвуком. Використання винаходу дозволяє одержувати композити зі стабільністю структури від 2 тижнів.

Винахід належить до галузі нанотехнологій та може бути використаний для отримання дисперсій нанотрубок в рідких кристалах.

Відомі рідкокристалічні (РК) композити, що є дисперсіями вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в РК матрицях. Вони використовуються в РК електрооптичних пристроях, де наявність ВНТ в малих концентраціях покращує електрооптичні та експлуатаційні характеристики (час спрацювання, робочий ресурс тощо). Іншим застосуванням таких композитів є їх використання для нанесення орієнтованих шарів ВНТ на підложки при виготовленні елементів електроніки, а також для реалізації електро- і магнітооптичних ефектів, пов'язаних з переорієнтацією ВНТ у відповідних полях. Для таких застосувань потрібні ВНТ з довжиною більше 1 мкм.

Відомий рідкокристалічний композит [заявка US № 2008/0011983, C09K 19/52], що містить РК компонент як матрицю та ВНТ як допant в концентрації менше 0,1 мас. % від маси РК компонента.

Спосіб одержання рідкокристалічного композиту включає попереднє вкорочення ВНТ (із застосуванням шарового млина) та наступне їх диспергування в РК матриці з використанням ультразвуку.

ВНТ при механічній обробці схильні до надмірної фрагментації та ушкодженню структури стінок трубок, що призводить до зміни їх властивостей (електропровідність, міцність); механічна обробка також ускладнює технологію отримання дисперсії, збільшуючи тим самим її вартість. Окрім цього, такий композит, хоча і забезпечує часову стабільність для застосувань в електрооптичних пристроях, не може бути використаний для інших застосувань, де необхідна орієнтація самих ВНТ на підложках або в сильних електромагнітних полях; для цього потрібні, як уже було сказано вище, не вкорочені, а більш довгі (більше 1 мкм) ВНТ. Для РК дисперсій, що містять такі більш довгі ВНТ, характерним є швидка агрегація ВНТ в композиті протягом кількох хвилин або годин після приготування дисперсії, що перешкоджає орієнтації ВНТ і робить неможливим використання таких композитів.

Для запобігання агрегації ВНТ в РК дисперсіях використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР).

Відомий рідкокристалічний композит [заявка US № 2010/0315568, C09K 19/58], що містить нематичний РК компонент як матрицю та ВНТ як допant в концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси РК компонента, які попередньо оброблені ПАР, концентрація яких складає 10-15 % від маси ВНТ (довжина ВНТ 0,5-5 мкм, діаметр 5 нм).

Спосіб одержання такого рідкокристалічного композита включає попередню обробку ВНТ поверхнево-активною речовиною (додецилбензолсульфонова кислота) та наступне їх диспергування в нематичний РК із застосуванням ультразвуку.

При використанні таких модифікованих ВНТ до складу композиту вводиться додаткова органічна домішка (ПАР), яка змінює як хімічний склад дисперсії, так і її властивості. Внесення ПАР, хоча і перешкоджає до деякої міри агрегації ВНТ, але призводить до фазового розділення композита з поступовим виокремленням ПАР у вигляді дрібнодисперсних включень окремої фази. Таким чином, тривала стабільність композита не забезпечується.

Відомий рідкокристалічний композит [Martin Kühnast, Carsten Tschierske and Jan Lagerwall, Tailor-designed polyphilic promoters for stabilizing dispersions of carbon nanotubes in liquid crystals. - Chem. Commun.-2010.-46. – P.6989-6991], що містить нематичний РК одержання як матрицю та ВНТ як допant при концентрації 0,01 мас. % від маси РК компонента, які попередньо оброблені складною речовиною, концентрація якої складає 0,0001 мас. % від маси РК компонента.

Спосіб одержання такого рідкокристалічного композита включає попередню обробку ВНТ довжиною 2-5 мкм спеціальною речовиною (на основі ціанобіфенілу, пірену та тетраетиленоксиду) та наступне їх диспергування в нематичному РК із застосуванням ультразвуку.

На відміну від вищеописаного використання ПАР, тут використовуються складні хімічні сполуки, молекулярна структура яких включає, з одного боку, групи, подібні за будовою до РК, а з іншого - до ВНТ. Це забезпечує добру змішуваність цих речовин з РК компонентом без фазового розділення композита, а також перешкоджає взаємодії ВНТ між собою і цим перешкоджає їх агрегації. Цей спосіб, на відміну від попереднього аналога, забезпечує часову стабільність протягом 1 тижня для композитів, що містять ВНТ з довжиною до декількох мкм. Проте, використання вказаних речовин складної структури вимагає складного хімічного синтезу, який є багатостадійним, потребує високовартісних реагентів та обладнання. Це унеможливує широке застосування таких композитів.

В основу цього винаходу поставлено задачу розробки більш простого способу одержання рідкокристалічного композиту, стабільність якого зберігається протягом не менше 2 тижнів при використанні досить довгих ВНТ (1-10 мкм), що необхідне для нанесення орієнтованих шарів

ВНТ на підкладки при виготовленні елементів електроніки, а також для реалізації електро- і магнітооптичних ефектів, пов'язаних з переорієнтацією ВНТ у відповідних полях.

Як найбільш близький, нами вибрано останній з наведених аналогів.

Вирішення задачі забезпечується тим, що рідкокристалічний композит, що містить  
5 нематичний РК компонент як матрицю та ВНТ як допанти при концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси РК компонента, згідно з винаходом, додатково містить монтморилоніт в кількості 10-30 мас. % від маси ВНТ.

Вирішення задачі забезпечується також і тим, що в способі одержання рідкокристалічного композита, що включає диспергування ВНТ в РК компоненті у кількості 0,001-0,1 мас. % від  
10 маси РК компонента з використанням ультразвуку, в РК компонент попередньо вводять монтморилоніт (ММТ) при концентрації 0,0001-0,03 мас. % від маси РК компонента та обробляють ультразвуком.

Як показали експерименти, попереднє введення ММТ в РК компонент у вказаній концентрації та обробка ультразвуком дозволяє, при наступному введенні ВНТ та їх диспергуванні, отримати гомогенну дисперсію ВНТ у РК компоненті та запобігти агрегації ВНТ. Це забезпечує високу часову стабільність композита, характеристики якого зберігаються протягом більш ніж двох тижнів. Цей ефект забезпечується тим, що частинки ММТ, внесені на першій стадії диспергування, перешкоджають агрегації ВНТ. При цьому ММТ, введений у вказаних малих кількостях, практично не впливає на властивості композиту.

20 При концентрації ММТ вище 30 мас. % від маси ВНТ спостерігається зниження стабільності композита внаслідок фазового розділення дисперсії.

При концентрації ВНТ вище 0,1 мас. % від маси РК компонента відбувається неконтрольована агрегація і седиментація ВНТ, що також призводить до фазового розділення дисперсії.

25 При концентрації ММТ менше 10 мас. % від маси ВНТ позитивний ефект ММТ відсутній.

При концентрації ВНТ менше 0,001 мас. % від маси РК компонента, хоча процеси агрегації не спостерігаються, і дисперсія зберігає стабільність протягом довгого часу (не менше двох тижнів), але такі композити, із замалим вмістом ВНТ, не придатні для їх вказаних вище застосувань, пов'язаних з орієнтацією ВНТ.

30 Спосіб відзначається простотою, не потребує складних хімічних речовин та складного обладнання, обидві стадії диспергування проводять на тому ж самому обладнанні (вітчизняний ультразвуковий диспергатор УЗДН-2Т) з використанням вітчизняних легко доступних висхідних компонентів (ММТ - природний мінерал із вітчизняних родовищ, ВНТ - виробництва підприємства "ТМ Спецмаш", Київ, РК - виробництва ДП "ХЗХР", м. Харків).

35 На фіг. 1 наведено мікросвітлинку композита, що відповідає прикладу 1 таблиці.

На фіг. 2 наведено мікросвітлинку композита, що відповідає прикладу 1 таблиці через 24 години після одержання.

На фіг. 3 наведено мікросвітлинку композита, що відповідає прикладу 4 таблиці.

40 На фіг. 4 наведено мікросвітлинку композита, що відповідає прикладу 4 таблиці через 2 тижні після одержання.

На всіх мікросвітлинах діаметр поля зору в мікроскопі відповідає 1 мм.

В таблиці наведені характеристики отриманого рідкокристалічного композита в порівнянні з прототипом.

45 Для оцінки часової стабільності композиту, що заявляється, було отримано композити, що не містять ММТ (приклад 1).

Характеристикою стабільності композита була зміна величини стрибка оптичного пропускання в часі, визначувана за відомою методикою.

Пропонований рідкокристалічний композит отримують таким чином.

50 Попередньо в 10 г нематичного РК компонента (Д-205) вводять 0,0002 г ММТ (0,002 мас. % від маси РК компонента) та обробляють ультразвуком на диспергаторі УЗДН-2Т. При цьому відбувається диспергування частинок ММТ в РК компоненті. До отриманої суміші додають ВНТ (довжиною 5-10 мкм та діаметром 10-20 нм) в кількості 0,001 г. (0,01 мас. % від маси РК компонента) і обробляють ультразвуком за аналогічних умов.

Режими УЗ обробки залежать від конкретного диспергатора.

55 В результаті отримують рідкокристалічний композит, який має довготривалу стабільність протягом не менше двох тижнів, в якому ВНТ зберігають всі притаманні їм властивості і первинну довжину, причому спрощений спосіб отримання такого композита виключає стадії попередньої хімічної та/або механічної обробки ВНТ. Такий композит в подальшому може бути використаний як висхідний матеріал для отримання струмопровідних покриттів, орієнтованих

плівок ВНТ, а також для виготовлення електрооптичних комірок, використовуваних у виробництві дисплейних пристроїв.

Як впливає з таблиці, вирішення задачі забезпечується тільки у межах параметрів, що заявляються (приклади 3-5).

- 5 При порівнянні фіг. 1 та фіг. 2 видно, що через 24 години після приготування композита відбулась агрегація ВНТ. Такий композит непридатний для подальшого використання. При порівнянні фіг. 3 та фіг. 4 видно, що навіть після двох тижнів помітних процесів агрегації не спостерігається. Як видно з фіг. 4, додаткове введення ММТ в дисперсію спричиняє довготривалий стабілізуючий ефект, який не спостерігається за аналогічних умов, але без ММТ.

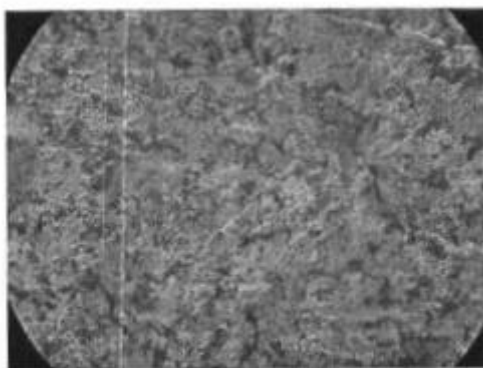
10

Таблиця

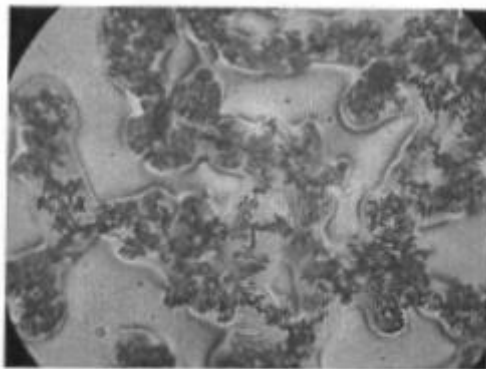
№	Вміст ВНТ, мас. %	Вміст ММТ, мас. %		Стрибок оптичного пропускання через 1 годину після приготування, %	Стрибок оптичного пропускання через 2 тижні після приготування, %	Стабільність композита в часі
		від маси ВНТ	від маси ЖК			
1	0,01	0	0	17	10	2 години
2	0,001	5	0,00005	10	7	1 тиждень
3	0,005	10	0,0005	13	13	2 тижні
4	0,01	20	0,002	20	20	>2 тижнів
5	0,05	30	0,015	22	22	2 тижні
6	0,1	35	0,035	30	20	1 тиждень
прототип	0,01	0	0	-	-	1 тиждень

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

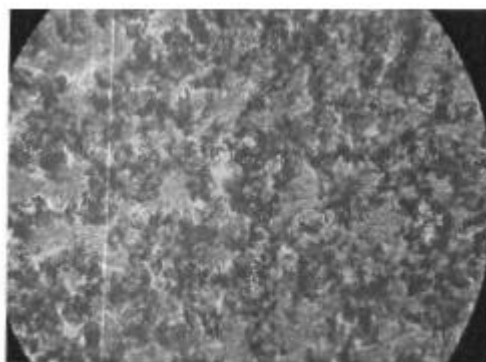
- 15 1. Рідкокристалічний композит, що містить нематичний рідкокристалічний компонент як матрицю та вуглецеві нанотрубки як допant при концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси рідкокристалічного компонента, який **відрізняється** тим, що він додатково містить монтморилоніт в кількості 10-30 мас. % від маси вуглецевих нанотрубок.
- 20 2. Спосіб одержання рідкокристалічного композита, що включає диспергування вуглецевих нанотрубок в рідкокристалічному компоненті при концентрації 0,001-0,1 мас. % від маси рідкокристалічного компонента з використанням ультразвуку, який **відрізняється** тим, що в рідкокристалічний компонент попередньо вводять монтморилоніт при концентрації 0,0001-0,03 мас. % від маси рідкокристалічного компонента та обробляють ультразвуком.



Фіг. 1



**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601