



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

273 072

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 F 34/00

(21) PV 5344-88.V
(22) Prihlášené 28 07 88

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 30 03 92

(75) Autor vynálezu OMASTOVÁ MÁRIA ing., BATIZOVCE,
ROMANOV ANDREJ ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Roztok pre elektrochemickú
polymerizáciu pyrolu

(57) Účelom riešenia prípravy polypyrolu elektrochemickou polymerizáciou z roztoku je zvýšenie výťažnosti reakcie. Uvedený účel sa dosiahne použitím 0,02 až 0,1 mol.l⁻¹ pyridíniových solí chromu v oxidačnom stupni VI, alebo pyridíniových solí halogénsubstituovaných zlúčením chromu v oxidačnom stupni VI, 0,1 až 0,5 mol.l⁻¹ chloristanu alkalického kovu a 0,1 až 0,5 mol.l⁻¹ pyrolového roztoku v alifatickom nitrile, s počtom uhlíkových atómov 2 až 4 alebo propylén karbonáte. Roztok pre elektrochemickú polymerizáciu má použitie v elektrotechnickom priemysle.

Vynález sa týka roztoku pre elektrochemickú polymerizáciu pyrolu.

Organické látky, ktoré obsahujú v konjugovanom kruhovom systéme heteroatómy, ako sú síra, dusík a kyslík sa v poslednom desaťročí využili na prípravu elektricky vodivých polymérov. Najväčšie uplatnenie našli polytiofén, polyanilín, polypyrol a poly(1,4-fenylen). Najvýznamnejším a najviac skúmaným sa stal polypyrol, ktorý dosahuje najvyššiu elektrickú vodivosť a jeho stabilita na vzduchu prevyšuje ostatné vodivé polyméry. Elektrochemická polymerizácia pyrolu bola prvýkrát popísaná ako polymerizácia z roztoku acetonitrilu, ktorý obsahoval tetraetylamónium tetrafluorborát. Polypyrol bol popísaný ako tmavý, z povrchu elektródy ťažko separovateľný film s hrúbkou vrstvy 0,8 μm [A.F. Diaz, K. Kanazawa, G.P. Gardini: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 635 (1979)]. Elektrochemicky pripravený polypyrol z vodných roztokov obsahujúcich dopujúce soli ako chlorid draselný, alebo tetraetylamónium paratoluénsulfonát dosahuje hrúbku 0,6 až 50 μm [M.J. van der Sluis, A.E. Underhil, B.N. Zaba: J. Phys. D.: Appl. Phys. 20, 1411 (1987)]. Polypyrol pripravený elektrochemickou polymerizáciou z roztoku propylén karbonátu obsahujúceho chloristan tetraetylamónia a vodu dosahuje po ukončení elektrochemickej oxidácie hrúbku vrstvy okolo 40 μm [S. Hasegawa, K. Kamiya, J. Tanaka, M. Tanaka: Synthetic Metals 14, 97 (1986)]. Nevýhodou elektrochemickej polymerizácie popísanej v spomínaných prácach je, že výťažnosť reakcie, ktorá sa dá iba odhadnúť, je len 5 až 10 % vzhľadom na obsah monoméru pyrolu v pôvodnom roztoku, na popísanú plochu elektród a na hrúbku vrstvy polypyrolu po ukončení elektrochemickej polymerizácie.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje roztok pre elektrochemickú polymerizáciu pyrolu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva z 0,02 až 0,1 mol.l^{-1} pyridíniových solí chrómu v oxidačnom stupni VI, alebo pyridíniových solí halogénsubstituovaných zlúčenín chrómu v oxidačnom stupni VI, 0,1 až 0,5 mol.l^{-1} chloristanu alkalického kovu a 0,1 až 0,5 mol.l^{-1} pyrolového roztoku v alifatickom nitrile, s počtom uhlíkových atómov 2 až 4 alebo propylén karbonáte.

Výhodou tohto spôsobu prípravy polypyrolu elektrochemickou polymerizáciou z roztoku je, že po úprave sa získajú polypyrolové vrstvy o hrúbke 4 až 5 mm, pričom spolymerizuje 70 až 80 hmot. % monoméru pyrolu prítomného v roztoku alifatického nitrilu. Ekonomickým prínosom je, že tento spôsob prípravy polypyrolu podstatne zníži hodnotu náboja potrebnú na získanie jedného gramu polypyrolu elektrochemickou polymerizáciou z roztoku.

Príklad 1

Pre elektrochemickú prípravu polypyrolu sa pripraví roztok, ktorý obsahuje 0,15 mol.l^{-1} pyrolu, 0,1 mol.l^{-1} chloristanu lítneho a 0,02 mol.l^{-1} chlorochromanu pyridínia v čistom predestilovanom acetonitrile. Roztok sa miešaním dokonale zhomogenizuje. Ako katóda a anóda sa použijú dve platínové elektródy o dĺžke 5 cm, šírke 3 cm a hrúbke 0,1 cm, umiestnia sa v reakčnej nádobe s pripraveným roztokom vo vzdialenosti 2 cm. Polypyrol sa syntetizuje z pripraveného roztoku počas 1,5 h pri prúdovej hustote 3,0 mA.cm^{-2} . Po ukončení elektrochemickej oxidácie sa polypyrol separuje z anódy, niekoľkokrát sa opláchnie acetonitrilom a suší sa v sušiarňi pri tlaku 5 kPa a pri teplote 30 °C počas 8 h. Takto získaný vysušený polypyrol má hrúbku vrstvy 5 mm. Výťažnosť popísanej elektrochemickej reakcie je 80 hmot. % vzhľadom na obsah monoméru pyrolu prítomného v roztoku pred započatím elektrochemickej polymerizácie.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije ochranná atmosféra dusíka. Výťažnosť reakcie je 75 hmot. %. Hrúbka vysušenej polypyrolovej vrstvy je 4,5 mm.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako rozpúšťadlo pre elektrochemickú polymerizáciu pyrolu sa použije propylén karbonát. Výťažnosť reakcie je 55 hmot. % pričom hrúbka vrstvy je 2,8 mm po úprave a vysušení vzorky elektrochemicky polymerizovaného polypyrolu.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije roztok acetonitrilu s obsahom $0,06 \text{ mol.l}^{-1}$ chlorochromanu pyridínia, $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ chloristanu lítneho a $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ pyrolu. Získa sa polypyrolová vrstva, ktorá po úprave a vysušení dosahuje hrúbku 4 mm, pričom výťažnosť reakcie je 70 hmot. %.

Príklad 5

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije roztok acetonitrilu, ktorý obsahuje $0,04 \text{ mol.l}^{-1}$ chlorochromanu pyridínia, $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ chloristanu lítneho a $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pyrolu. Výťažnosť reakcie je 65 hmot. %. Pripravená vrstva polypyrolu dosahuje po úprave hrúbku 3,8 mm.

Príklad 6

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do pôvodného roztoku sa pridá 1,0 až 1,5 objemového % destilovanej vody. Výťažnosť reakcie je 40 hmot. %. Získaný polypyrolový film má po úprave a vysušení hrúbku vrstvy 2,5 mm.

Príklad 7

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použije roztok acetonitrilu s obsahom $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$ dvojchromanu pyridínia, $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ chloristanu lítneho a $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ pyrolu. Výťažnosť reakcie je 70 hmot. %, pričom sa získa vrstva polypyrolu o hrúbke 4,5 mm.

Roztok pre elektrochemickú polymerizáciu pyrolu môže nájsť široké použitie v elektrotechnickom priemysle na prípravu elektricky vodivého polypyrolu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Roztok pre elektrochemickú polymerizáciu pyrolu vyznačujúci sa tým, že pozostáva z $0,02$ až $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pyridíniových solí chrómu v oxidačnom stupni VI, alebo pyridíniových solí halogénsusťstiovaných zlúčenín chrómu v oxidačnom stupni VI, $0,1$ až $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ chloristanu alkalického kovu, $0,1$ až $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pyrolového roztoku v alifatickom nitrile, s počtom uhlíkových atómov 2 až 4 alebo propylén karbonáte.