

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 128 200

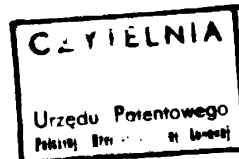
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 07 12 /P. 217084/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 03 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28



Int. Cl.³ C08L 39/04
G03G 5/07
C08J 3/20

Twórcy wynalazku: Bronisław Jachym, Zbigniew Dreger, Andrzej Kuczkowski
Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA POLIMERÓW FOTOPRZEWODZĄCYCH W OBSZARZE ŚWIATŁA WIDZIALNEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polimeru fotoprzewodzącego w obszarze światła widzialnego, z zastosowaniem zwłaszcza jako warstwa fotoprzewodząca w elektro-fotografii.

Dotychczasowe sposoby rozszerzenia czułości spektralnej fotoprzewodzących polimerów na zakres widzialny polegają na domieszkowaniu: barwnikami organicznymi w ilości kilkunastu procent /H. Mozer, W. Albrecht, U. Tschirwitz, Photochem. Photobiol., 16, 353, 1972; M. Ikeda, K. Norimoto, Y. Murakami, H. Sato, Japan I. Appl. Phys. 8, 759, 1969/ lub małowcząsteczkowymi związkami z przeniesieniem ładunku /H. Hoegel, I. Phys. Chem. - 69, 755, 1965; W.F. Borg, K. Hauffo /Bds/ Current Problems in Electrophotography W. do Omyter, Berlin 1972/ względnie niskocząsteczkowymi związkami o własnościach akceptorowych jak chlorowce /J₂, Br₂/ czterocyjanoetylen, trójnitrofluorenon i inne /S.B. Mainthia, P.L. Kronick, M.N. Labes, J. Chem. Phys. 41, 2206, 1964; J.W. Sumaers, M.H. Litt, J. Polym. Sci., A1, 11, 1379, 1973.

Poliwinylokarbazol, który posiada maksimum absorpcji światła poniżej 400 nm/ultrafiolet/ rozszerza swą czułość spektralną na zakres światła widzialnego, przez dodanie do niego akceptora w postaci trójnitrofluorenonu w ilości powyżej 100% /R. Schaffert, I BH, J. Ros. Dov. 15, 75, 1971; P.J. Nelz, I. Chem. Phys., 57, 1964, 1972/. Poliwinylkarbazol i trójnitrofluorenon rozpuszcza się w czterohydrofuranie, w temperaturze 313 - 333 K, a następnie otrzymany roztwór wylewa na płytę i odparowuje rozpuszczalnik. Tak otrzymany fotoprzewodzący polimer wykazuje przewodnictwo ciemne $\text{ca } 10^{-13} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, a fotoprzewodnictwo $\text{ca } 10^{-11} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ przy zawartości trójnitrofluorenonu w ilości co najmniej 100%.

Znane fotoprzewodzące struktury według opisu patentowego RFN nr 2316033 można otrzymać przez zmieszanie 100 części wagowych organicznego fotoprzewodnika, 0,1 ÷ 20 części wagowych uczulacza chemicznego jak kwas dwunitrosalicylowy, 0,02 ÷ 4 części wagowych uczulacza optycznego jak zieleń brylantynowa oraz 20 ÷ 50 części wagowych chlorowanej parafiny. Mieszanka rozpuszcza się w chlorobenzenie, toluenie i benzenie lub chlorku metylenu. Jako organizmy fotoprzewodnik stosuje się między innymi kompleks poliwinylkarbazol - czterochloro - p - benzochinon. Stosunek donora do akceptora wynosi 1 : 1,27. Otrzymane warstwy fotoczułe osiągają przewodnictwo ciemne, rzędu $10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$ przy fotoprzewodnictwie ca $10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$, jak to pokazuje rys. 1 i 2 opisu patentowego RFN nr 2316033.

W wyłożeniowym opisie patentowym RFN nr 2059540 opisana jest obszerna gama związków akceptorowych w strukturze chinoidowej posiadających powinowactwo elektronowe zawarte w granicach 0,5 ÷ 1,5 eV, przy czym stosunek molowy donora do akceptora wynosi 0,3 ÷ 1,3. W rozwiązaniu według opisu RFN nr 2059540 czułość widna ma selektywny charakter o maksimum ca 550 nm.

Niedogodnością wyżej wymienionych fotoprzewodzących polimerów jest to, że duża zawartość akceptora powoduje jego wydzielanie się z układu w postaci kryształów a tym samym związanych z tym przebieg elektrycznych w wysokich polarz rzędu $10^{+8} V/m$ i innych szkodliwych efektów elektrycznych.

Według wynalazku sposób otrzymywania polimeru fotoprzewodzącego w obszarze światła widzialnego, z kompleksu donor - akceptor, powstałego na bazie poliwinylkarbazolu jako donora elektronów i niskocząsteczkowego związku jak czterocyjanochinodwumetan wg wzoru na rysunku o własnościach akceptora elektronów, otrzymanego przez ich rozpuszczenie w rozpuszczalniku organicznym i termostatowaniu w temperaturze 313 - 333 K, po czym wytworzeniu warstwy kompleksu metodą wylewania roztworu na płytę lub techniką doctor - blade i odparowaniu rozpuszczalnika, charakteryzuje się tym, że czterocyjanochinodwumetan stosuje się w ilości 4 % wagowo w stosunku do donora, zaś poliwinylkarbazol i czterocyjanochinodwumetan rozpuszcza się w dioksanie lub w mieszaninie acetonitrylu i chloroformu w stosunku 1 : 4, tak otrzymany roztwór termstatuje się przez 1 godzinę, a z uformowanej warstwy kompleksu odparowuje rozpuszczalnik przez około 10 godzin w atmosferze rozpuszczalnika, po czym otrzymaną warstwę polimerową wygrzewa się w temperaturze 333 K przez 4 godziny, przy czym stosuje się ilość rozpuszczalnika potrzebną do uzyskania około 9 % roztworu powstałego kompleksu.

Po napyleniu półprzezroczystych elektrod aluminiowych, srebrnych lub złotych o transmisji 50 %, warstwy przedmiotowego polimeru o grubości 100 μm wykazują przewodnictwo ciemne rzędu $10^{-15} \Omega^{-1} m^{-1}$ i fotoprzewodnictwo o cztery do pięciu rzędów większe w zakresie długości fal 450 - 600 μm dla natężenia oświetlenia $10^{17} f/s \cdot m^2$.

W czasie badań okazało się, że otrzymany według naszego zgłoszenia fotoprzewodzący polimer posiada małe przewodnictwo ciemne ca $10^{-15} \Omega^{-1} m^{-1}$ co ilustruje wykres na fig. 1, przy równoczesnym dużym fotoprzewodnictwie ca $10^{-11} \Omega^{-1} m^{-1}$ uzyskanym przy stosowaniu niewielkiej zawartości akceptora, jak to pokazuje wykres na fig. 1, gdzie krzywa A charakteryzuje prąd ciemny, krzywa - B - fotoprąd dla $\lambda = 365 nm$ i $n = 6 \cdot 10^{18} f/s \cdot m^2$, krzywa C - fotoprąd dla $\lambda = 589 nm$ i $n = 4 \cdot 10^{18} f/s \cdot m^2$ przy zawartości czterocyjanochinodwumetanu

4 % wagowo oraz przy grubości materiału fotoprzewodzącego $d = 110 \text{ } \mu\text{m}$. Dzięki tym właściwościom uzyskany fotoprzewodzący polimer może być stosowany jako warstwa fotoprzewodząca w elektrofotografii w ogniwach fotowoltaicznych jako detektory promieniowania. Ponadto, dzięki zastosowaniu powyższych rozpuszczalników i przy użyciu małej ilości akceptora nie występuje wydzielanie się kryształitów akceptora z układu, co znacznie zwiększa wytrzymałość warstw na przebicie w wysokim polu elektrycznym. Osiąga się wytrzymałość na przebicie w wysokim polu elektrycznym równym $5 \cdot 10^8 \text{ V/m}$.

Sposób wytwarzania warstwy fotoprzewodzącego polimeru bliżej ilustrują przykłady wykonania.

P r z y k ł a d I. Do kolby /korzystnie kwarcowej/ wysypuje się: 2 g poliwinylkarbazolu, 80 mg czterocyjanochinodwumetanu oraz dodaje 20 cm^3 dioksanu jako rozpuszczalnika. Roztwór termostatuje się w temperaturze od 313 do 333 K przez jedną godzinę celem zainicjowania kompleksacji układu. Otrzymany ciemnozielony roztwór wylewa się na płytę metalową i wolno przeprowadza się odparowanie rozpuszczalnika w ciągu 10 godzin w atmosferze rozpuszczalnika. Otrzymaną warstwę polimerową wygrzewa się dalej w temperaturze 333 K przez cztery godziny.

P r z y k ł a d II. Do kwarcowej kolby wysypuje się: 2 g poliwinylkarbazolu, 80 mg czterocyjanochinodwumetanu oraz dodaje 20 cm^3 mieszaniny acetonitrylu z chloroformem o stosunku objętościowym 1 : 4 jako rozpuszczalnikiem. Tak przygotowany roztwór ogrzewa się w temperaturze 313 - 333 K przez jedną godzinę w celu zainicjowania reakcji kompleksacji układu. Otrzymany roztwór rozprowadza się na płycie szklanej metodą doctor - blade i odparowuje rozpuszczalnik w czasie około 10 godzin w atmosferze rozpuszczalnika. Otrzymaną warstwę polimerową wygrzewa się dalej w temperaturze 333 K przez cztery godziny.

P r z y k ł a d III. Kwarcową kolbę napełnia się: 2 g poliwinylkarbazolu, 80 mg czterocyjanochinodwumetanu oraz 20 cm^3 dioksanu jako rozpuszczalnika. Tak otrzymany roztwór podgrzewa się w temperaturze od 313 do 333 K przez jedną godzinę w celu kompleksacji układu. Otrzymany roztwór wylewa się na folię teflonową i odparowuje w ciągu około 10 godzin w atmosferze rozpuszczalnika. Polimerową warstwę wygrzewa się dalej w temperaturze 333 K przez cztery godziny.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania polimeru fotoprzewodzącego w obszarze światła widzialnego, z kompleksu donor - akceptor, powstałego na bazie poliwinylkarbazolu jako donora elektronów i niskocząsteczkowego związku takiego jak czterocyjanochinodwumetan o własnościach akceptora elektronów, otrzymanego przez rozpuszczenie ich w rozpuszczalniku organicznym i termostatowaniu w temperaturze 313 - 333 K, po czym wytworzeniu warstwy kompleksu metodą wylewania roztworu na płytę lub techniką doctor - blade, odparowaniu rozpuszczalnika, z n a m i e n n y t y m, że czterocyjanochinodwumetan stosuje się w ilości 4 % wagowo w stosunku do donora, zaś poliwinylkarbazol i czterocyjanochinodwumetan rozpuszcza się w dioksanie lub w mieszaninie acetonitryl : chloroform w stosunku 1 : 4, tak otrzymany roztwór termostatuje się przez jedną godzinę a z uformowanej warstwy kompleksu odparowuje się rozpuszczalnik przez około 10 godzin w atmosferze rozpuszczalnika, po czym

otrzymaną warstwę polimerową wygrzewa się w temperaturze 333 K przez cztery godziny, przy czym stosuje się ilość rozpuszczalnika potrzebną do uzyskania około 9 % roztworu powstałego kompleksu.

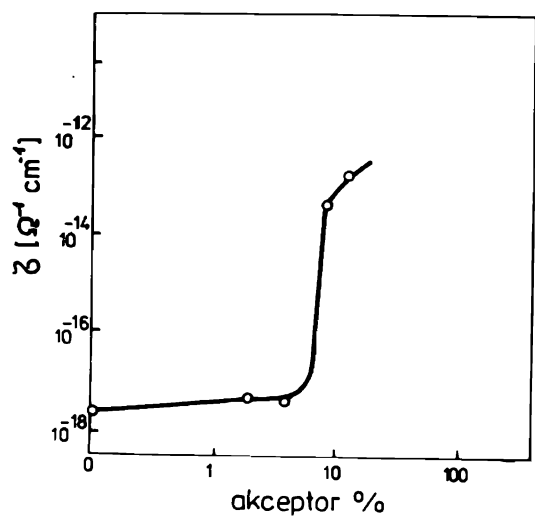


Fig.1

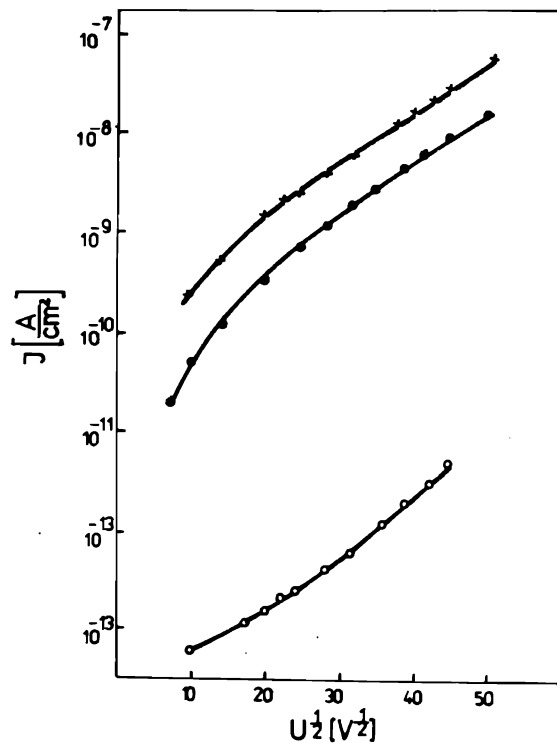


Fig.2

