



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 238 A1**

4(51) C 08 F 6/00
 B 29 C 71/02
 B 29 C 71/04
 H 01 B 1/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 250 756 6 (22) 10.05.83 (44) 13.08.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22–23, DD

(72) Wuckel, Lothar, Prof. Dr. sc. nat.; Bartl, Anton, Dr. rer. nat.; Döge, Hans-Georg, Dr. rer. nat.; Pietraß, Bernhard, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von dotierbaren Polyenen aus Vinylpolymeren

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete Polymerenchemie, Elektrotechnik und Elektronik. Das Ziel der Erfindung besteht darin, Polyene in Form von Pulvern, Folien, Filmen oder Fäden, die nach der Dotierung Leitfähigkeiten $> 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen, herzustellen. Die Aufgabe der Erfindung ein Verfahren anzugeben, das es ermöglicht, aus Vinylpolymeren, vorzugsweise aus PVC, ein Polyen mit einer Kohlenstoffkette, die eine Anzahl von konjugierten Doppelbindungen > 20 aufweist, herzustellen, ist gelöst, wenn das Vinylpolymer in Form von Pulver, Folien, Filmen oder Fäden mit einer energiereichen Strahlung bestrahlt und danach oder gleichzeitig eine thermische Behandlung erfolgt. Die Strahlendosis ist so bemessen, daß noch keine Zerstörung des Materials eintritt und die thermische Behandlung bei der Temperatur der Dehydrochlorierung erfolgt. Objekte, bei denen die Anwendung der Erfindung zweckmäßig ist, sind Ausgangsprodukte zur Herstellung von elektrischen Leitern und Halbleitern.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von dotierbaren Polyenen aus Vinylpolymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese in Form von Pulver, Filmen oder Folien oder Fäden mit einer energiereichen Strahlung mit einer Strahlendosis, bei der noch keine Zerstörung des Materials eintritt unter Ausschluß von Sauerstoff bestrahlt und gleichzeitig, oder danach einer thermischen Behandlung bei Temperaturen, bei denen eine Dehydrochlorierung stattfindet, unterzogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 80°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Polymerchemie, der Elektrotechnik und der Elektronik. Objekte, bei denen die Erfindung zweckmäßigerweise anwendbar ist, sind Ausgangsprodukte zur Herstellung von elektrischen Leitern und Halbleitern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Möglichkeit, durch Dehydrochlorierung infolge von Wärme und/oder Strahleneinwirkung in bestimmten Polymerwerkstoffen polyenartige Strukturen als Voraussetzung der Dotierbarkeit derselben zu erzeugen.

Für Vinylpolymere, insbesondere für PVC herrscht in der Literatur (u. a. auch bei G. Vancsó u. a.

Makromol. Chem. Rapid. Commun. 3 [1982]) die Ansicht vor, daß es prinzipiell nicht möglich ist, Polyensequenzen mit einer Anzahl von konjugierten Doppelbindungen $> 15-20$ durch Abspaltung von Gasen zu erzeugen. Erfahrungsgemäß werden für eine metallische Leitfähigkeit Polyene mit konjugierten Doppelbindungen $> 30-40$ vorausgesetzt. Erhärtet wird das allgemeine Vorurteil der Fachwelt durch W. Deits, P. Cukor, M. Rubner und H. Japson, J. Elektron. Mat. 10 (1981) S. 683, die von Versuchen berichten, mittels einer thermischen Behandlung bei 50–60°C durch Dehydrochlorierung von PVC-Pulver eine Polyacetylen-ähnliche Struktur herzustellen und diese durch Dotierung metallisch leitend zu machen. Die erreichte Leitfähigkeit betrug $< 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Als Ursache der geringen Leitfähigkeit wird angenommen, daß bei der Dehydrochlorierung von PVC eine bestimmte Länge der erforderlichen Polyensequenzen nicht überschritten werden kann. Neben der zu geringen Leitfähigkeit besteht der Nachteil des Verfahrens der o. g. Autoren darin, daß das pulverförmige Endprodukt sich nicht mehr, oder nur sehr schwer in andere Formen, wie Filme, Folien oder Fäden verarbeiten läßt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Polyene in Form von Pulver, Folien, Filmen oder Fäden, die nach der Dotierung Leitfähigkeiten $> 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen, herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, das es ermöglicht, aus Vinylpolymeren, vorzugsweise aus PVC, ein Polyen mit einer Kohlenstoffkette, die eine Anzahl von konjugierten Doppelbindungen > 20 aufweist, unabhängig von der äußeren Form des Verfahrensproduktes herzustellen.

Erfindungsgemäß ist die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Vinylpolymer in Form von Pulver, Folien oder Filmen oder Fäden mit einer energiereichen Strahlung — γ —, Elektronen-, oder UV-Strahlungen — mit einer Strahlendosis, bei der noch keine Zerstörung des Materials eintritt unter Ausschluß von Sauerstoff bestrahlt und gleichzeitig oder danach einer thermischen Behandlung bei Temperaturen, bei denen eine Dehydrochlorierung stattfindet, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb 80°C unter Ausschluß von Sauerstoff unterzogen wird.

Diese Kombination von strahlenchemischer und thermischer Behandlung unter Ausschluß von Sauerstoff zeigt die Wirkung, daß durch die Bestrahlung im Vinylpolymer-Molekül aktive Zentren, sog. „Schwachstellen“ eingebaut werden, die die bei der thermischen Behandlung ablaufende Dehydrochlorierung begünstigen. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß der Polymerwerkstoff unabhängig von seiner äußeren Form behandelt werden kann und nach der Dotierung mit Jod, AsF_5 oder einem anderen Elektronenakzeptor oder -donator als metallischer Leiter in seiner erwünschten Endform vorliegt. Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

PVC-Folie einer Dicke von 0,1 mm wurde mit Elektronenstrahlung mit einer Strahlendosis von 200 KGy im Vakuum bestrahlt und anschließend 4 h bei 90°C im Vakuum temperaturbehandelt. Die Anzahl der erreichten konjugierten Doppelbindungen lag > 30 . Nach der Dotierung von Jod wurde eine Leitfähigkeit von $0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen.