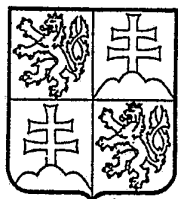


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 603

(11)

(13) B 2

(51) Int. Cl.⁵

C 08 J 5/18

C 09 D 5/24

C 09 K 3/16

(21) PV 10656-84.T

(22) Přihlášeno 29 12 84

(30) Právo přednosti 30 12 83 PL (P-245450)
15 11 84 PL (P-250436)

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 13 03 92

(72) Autor vynálezu

KRYSZEWSKI MARIAN prof. dr., LODŽ
PECHERZ JANUSZ dr., KALISZ (PL)

(73) Majitel patentu

POLSKA AKADEMIA NAUK - CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH
LODŽ (PL)

(54)

Způsob výroby vysokomolekulárního
elektricky vodivého materiálu

(57)

Vyrábí se vysokomolekulární elektricky vodivý materiál dopováním rozpuštěného polymeru přísadou organických látek, rozprostřením získaného roztoku na substrát a odpařením rozpouštědla. Dopování se provádí tak, že se k roztoku polymeru přidá 0,1 až 5 % hmot., vztaženo na hmotnost polymeru, přísady vysokomolekulární sloučeniny, která obsahuje 5 až 50 opakujičích se monomerních jednotek obecného vzorce I, kde znamená R_1 methyl, R_2 nezávisle skupinu obecného vzorce II, skupinu obecného vzorce III nebo skupinu obecného vzorce $(-CH_2-)_x$, kde x je číslo od 3 do 10, A znamená nezávisle atom síry, dusíku, fosforu nebo arsenu, m je 0, jestliže A znamená atom síry, nebo m je 1, jestliže A znamená atom dusíku, fosforu nebo arsenu, nebo jestliže A znamená heteroatom v aromatickém kruhu obecného vzorce IV, R_2^2 pak znamená nezávisle skupinu obecného vzorce $(-CH_2-)_x$, kde x má shora uvedený význam, skupinu vzorce $-CH=CH-$ nebo skupinu vzorce $-CH_2-CH_2-$, X^- znamená aniontový radikál 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, dibromtetrakyanochinodimethanu, tetrafluortetrakyanochinodimetha-

nu, dichlortetrakyanochinodimethanu, tetrakyanonaftalochinodimethanu, o-chloranilu, p-benzochinonu, a X^0 znamená neutrální molekulu od X^- , a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je $0 \leq [X^0]/[X^-] \leq 1$. Vyrobený materiál je využitelný zejména jako materiál stínící elektromagnetické záření, jako materiál sbírající a odvádějící elektrický náboj, jako materiál pro vodivé spoje a jako materiál pro odporové spoje u potenciometrů.

Vynález se týká způsobu výroby vysokomolekulárního elektricky vodivého materiálu, kterého je možno zejména použít jako materiálu stínicího elektromagnetické záření, dále jako materiálu, který sbírá a odvádí elektrický náboj, materiálu pro vodivé spoje a materiálu pro odporové spoje v potenciometrech.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky jsou známy metody výroby vysokomolekulárních materiálů, které mají malý specifický odpor, při kterých se dopují polymery velkým množstvím minerální látky, jako jsou například saze nebo kovové prášky. Tyto metody vyžadují použití komplexní technologie a kromě toho nezbytná přítomnost přísad způsobuje zhoršení mechanických a optických vlastností základního polymeru.

Výše uvedené metody jsou popsány v publikaci *Conductive Rubbers and Plastics*, autora R.H. Normana, Elsevier Publishing Co., 1970, dále v patentu Velké Británie č. 828 233 a v monografii *Carbon Black Composites*, autorů E.K. Sichea a M. Dekkera (*Physics of Electrically Conducting Composites*, Ins. New York, 1982).

Rovněž jsou známy metody výroby polymerních směsí s přísadou organických látek, které jsou schopné vytvořit komplexy s přechodovým nábojem, přičemž tyto komplexy jsou charakteristické molekulární difuzí přísad do polymeru, dále tím, že způsobují fotoelektrické vlastnosti materiálu a tím, že mají velký měrný odpor v tmavém prostředí (polský patent č. 92 245).

Dále jsou známy způsoby výroby polymerů s organickými přísadami v množství více než 20 % hmotnostních, přičemž se získají komplexy s přechodovým nábojem.

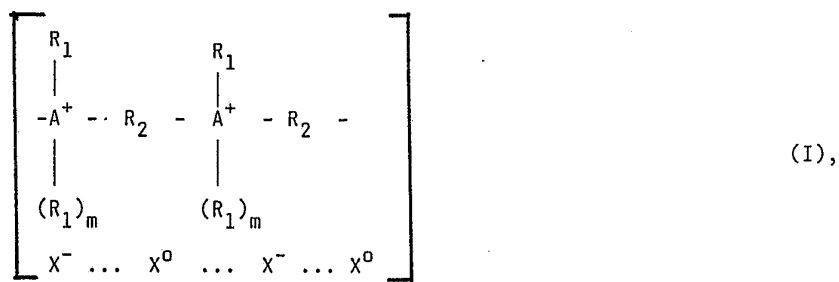
Rovněž jsou známy postupy výroby vodivých polymerů s přísadami nízkomolekulárních komplexů tetrakyanochinodimetanu v množství v rozmezí od 20 do 40 % hmotnostních a ještě více. Tyto postupy jsou popsány v následujících publikacích: Mirogushi, *Nippon Kagaku Kaishi*, 7, 1029 (1977); S. Ikono, K. Matsumoto, M. Yokoyama, H. Mikawa, *Polymer J*, 9, 261 (1977); J. Kishimoto, T. Hayashi, M. Hashimoto, T. Ohshima, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2721 (1977) a 24, 465 (1979) a rovněž v patentu Spojených států amerických č. 3 632 526.

Dopování polymerů těmito uvedenými velkými množstvími přísad umožňuje vyrobit materiál o malém specifickém odporu, ale na druhé straně způsobuje podstatné zhoršení mechanických, tepelných a optických vlastností.

V polském patentu č. 116 850 se uvádí metoda výroby vysokomolekulárního elektricky vodivého materiálu, jejíž princip spočívá v tom, že se dopuje rozpuštěný polymer přísadou organické látky o malé molekulové hmotnosti, která je schopna vytvářet komplex s přechodovým nábojem, přičemž tyto látky se nazývají organické kovy. Materiály, které se získají tímto shora uvedeným postupem, jsou charakteristické svým malým měrným odporem, ovšem na druhé straně použité přísady organických kovů jsou velmi drahé, dokonce často dražší než zlato. Toto se týká zejména takových donorů jako jsou tetrathiotetracen, tetrathiofulvalen, tetraselenofulvalen a tetraselenotetracen.

Kromě toho je nutno uvést, že rozpouštědla, která se používají při výrobě těchto uvedených materiálů, jako například chlorbenzen nebo o-dichlorbenzen, jsou kapalinami o vysoké teplotě varu. Vysoké teploty způsobují určité problémy, které jsou spojeny s odstraňováním rozpouštědla z vodivého materiálu, jehož přítomnost by mohla ovlivňovat stabilitu těchto systémů.

Předmětem vynálezu je způsob výroby vysokomolekulárního elektricky vodivého materiálu dopováním rozpuštěného polymeru přísadou organických látek, rozprostřením získaného roztoku na substrát a odpařením rozpouštědla, u něhož jsou odstraněny popsané nevýhody známého stavu techniky. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k roztoku polymeru přidá 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru, přísady vysokomolekulární sloučeniny, která obsahuje 5 až 50 opakujících se monomerních jednotek obecného vzorce I



ve kterém znamená R_1 methylovou skupinu, substituenty R_2 znamenají nezávisle skupinu obecného vzorce II



skupinu vzorce III



nebo skupinu obecného vzorce $(-CH_2-)_x$, ve kterém x znamená číslo od 3 do 10,

A znamenají nezávisle atom síry, dusíku, fosforu nebo arsenu, m je nula, jestliže A znamená atom síry, nebo m je 1, jestliže A znamená atom dusíku, fosforu nebo arsenu, nebo jestliže A znamená heteroatom v aromatickém kruhu obecného vzorce IV



R_2 pak znamená nezávisle skupinu obecného vzorce $(-CH_2-)_x$, kde x má shora uvedený význam, skupinu vzorce $-CH=CH-$ nebo skupinu vzorce $-CH_2CH_2-$,

X^- znamená aniontový radikál 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, dibromtetrakyanochinodimethanu, tetrafluortetrakyanochinodimethanu, dichlortetrakyanochinodimethanu, tetrakyanonaftalochinodimethanu, o-chloranilu, p-benzochinonu, a

X^0 znamená neutrální molekulu od X^- , a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je $0 \leq [X^0]/[X^-] \leq 1$.

Takto získaný roztok se potom rozprostře na substrát a použité rozpouštědlo se odpaří, přičemž teplota tohoto substrátu se volí tak, aby po úplném odpaření rozpouštědla byl získán materiál s vykrystalovanou přísadou vodivé komplexní soli.

Podle dalšího významu vynálezu $[X^0]$ je 0 a přidá se 0,1 až 3 % hmotnostní, vztaženo

na hmotnost polymeru, vysokomolekulární sloučeniny.

Alternativní provedení postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se polymer rozpustí v rozpouštědle a potom se přidá 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru, přísady vysokomolekulární sloučeniny, která obsahuje opakující se monomerní jednotky uvedeného obecného vzorce I, přičemž uvedené substituenty mají stejný význam, jako je uvedeno shora, a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je 0, přičemž potom se přidá 0,1 až 3 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru, neutrálních molekul ze skupiny akceptorů schopných vytvářet vysoce vodivé komplexy s přechodovým nábojem, zahrnující 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethan, jeho deriváty jako jsou například dibromtetrakyanochinodimethan, tetrafluortetrakyanochinodimethan a dichlortetrakyanochinodimethan, dále tetrakyanofthalochinodimethan, o-chloranil a p-benzochinon.

Takto získaný roztok se potom rozprostře na substrát, přičemž použité rozpouštědlo se ponechá odpařit a teplota tohoto substrátu se volí tak, aby po úplném odpaření rozpouštědla byl získán materiál s vodivou komplexní solí jako přísadou, která náleží ke skupině akceptorů schopných vytvářet vysoce vodivé komplexy s přechodovým nábojem zahrnující 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethan, jeho deriváty jako jsou dibromtetrakyanochinodimethan, tetrafluortetrakyanochinodimethan a dichlortetrakyanochinodimethan, dále tetrakyanonafthalochinodimethan, o-chloranil, p-benzochinon, přičemž tento komplex se nevytváří před získáním uvedeného materiálu.

Rozpouštědla, která se používají v postupu podle uvedeného vynálezu, se zvolí tak, aby v těchto rozpouštědlech byly rozpustné použité přísady a aby nevytvářely komplexy ani s rozpouštědlem ani s polymerem. Vysokomolekulárními přísadami, použitými v postupu podle uvedeného vynálezu, jsou oligomery a vysokomolekulární sloučeniny obsahující 5 až 50 nebo i více opakujících se monomerních jednotek výše uvedeného obecného vzorce I.

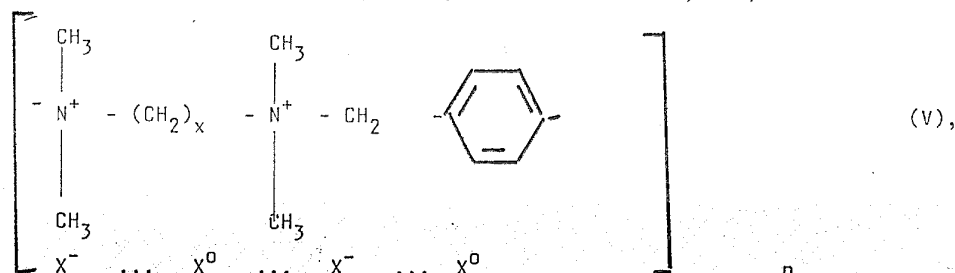
Podle uvedeného vynálezu mohou být uvedenými přísadami vysokomolekulární vodivé komplexní soli, které krystalizují během tvorby uvedeného materiálu, a které sestávají z jednotek obecného vzorce I, přičemž hodnota molárního poměru je dána nerovností:

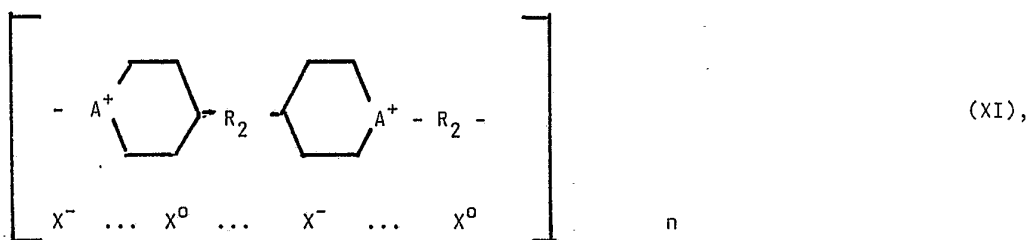
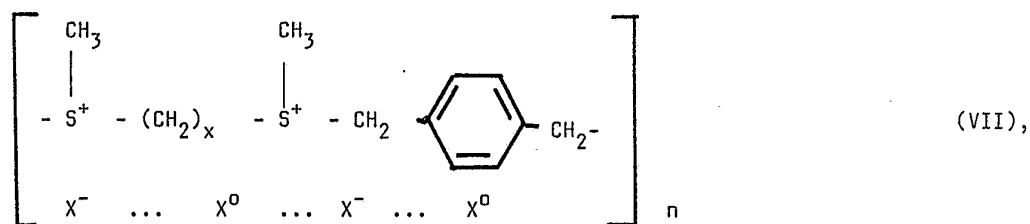
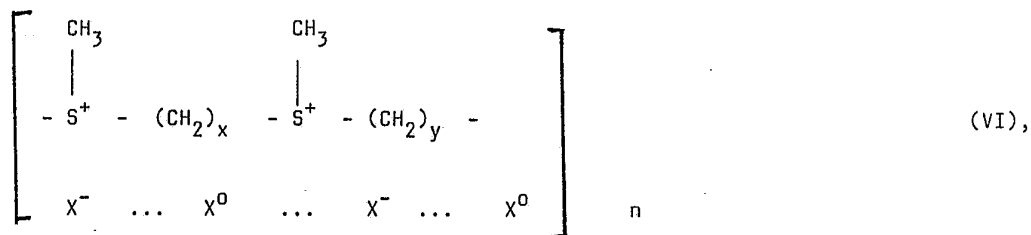
$$0 < X^0/X^- \leq 1,$$

nebo vysokomolekulární jednoduché soli sestávající z jednotek obecného vzorce I, přičemž molární poměr X^0/X^- se rovná 0.

V případě použití jednoduchých solí se přidávají k roztoku neutrální molekuly ze skupiny akceptorů schopných vytvářet vysoce vodivé komplexy s přechodovým nábojem zahrnující 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethan, tetrafluortetrakyanochinodimethan a dichlortetrakyanochinodimethan, tetrakyanonafthalochinodimethan, o-chloranil, p-benzochinon, přičemž uvedený komplex se nevytváří před získáním uvedené materiálu.

Podle uvedeného vynálezu jsou použitými přísadami vysokomolekulární komplexní soli obsahující opakující se monomerní jednotky obecného vzorce V, VI, VII a XI:



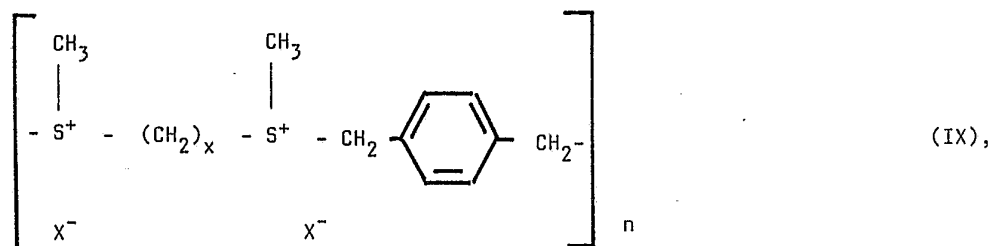
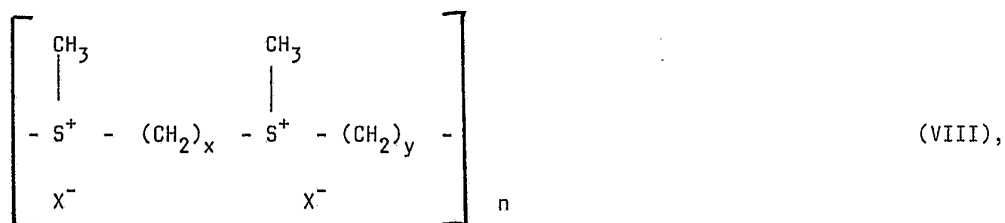


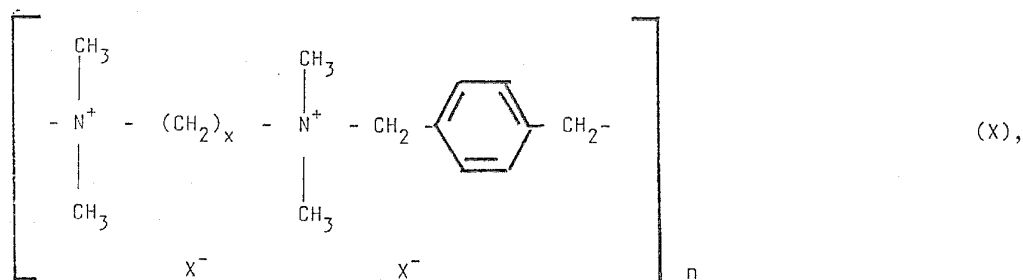
ve kterých x a y znamenají nezávisle čísla od 3 do 10,

n znamená číslo od 5 do 50 nebo číslo větší a

A v obecném vzorci XI znamená atom dusíku.

Výhodnými jednoduchými solemi jsou vysokomolekulární sloučeniny, které obsahují vzájemně se opakující monomerní jednotky obecného vzorce VII, IX a X :





ve kterých x a y znamenají nezávisle čísla od 3 do 10 a n je číslo od 5 do 50 nebo vyšší.

Látka získaná postupem podle uvedeného vynálezu je charakterizována malým specifickým odporem, který je kontrolovatelný množstvím přísady, teplotou a rychlostí odpařování použitého rozpouštědla, přičemž hodnota tohoto specifického odporu se pohybuje v rozmezí od 10^1 do 10^8 ohm.cm pro případ přísady o koncentraci v rozmezí od 0,1 do 5 % hmotnostních. Tato látka získaná postupem podle uvedeného vynálezu je rovněž charakteristická malou závislostí vodivosti na teplotě v širokém teplotním rozsahu. Kromě toho je nutno uvést, že tato látka má mechanické vlastnosti, které se liší pouze nevýznamně od vlastností čistého polymeru, který tvoří základní kostru, je průsvitná, její fyzikální vlastnosti se nemění s časem a neprojevuje se u ní účinek vyplývající z únavy materiálu.

V následujícím textu jsou uvedeny konkrétní příklady postupu podle uvedeného vynálezu, které dále ilustrují tento postup aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu se 100 dílů hmotnostních polymethylmethakrylátu (PMMA) rozpustí v 5000 dílech hmotnostních acetonu při teplotě 320 K a potom se přidají 4 díly hmotnostní komplexní soli uvedené obecného vzorce VII, ve kterém znamená x číslo 5 a tato komplexní sůl se rozpustí v uvedené směsi při stejné uvedené teplotě. Roztok získaný výše uvedeným postupem se nalije na skleněnou desku o teplotě 310 K. Tímto způsobem se získá fólie o tloušťce 15 μm o světle zelené barvě, jejíž měrná vodivost činí $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při teplotě místnosti.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu provedení se 100 dílů hmotnostních polymethylmethakrylátu (PMMA) rozpustí ve 5000 dílech hmotnostních acetonu při teplotě 320 K, přičemž potom se přidají 4 díly hmotnostní komplexní soli výše uvedeného obecného vzorce VII, ve kterém x znamená 6, a rozpuštění uvedené komplexní soli se provede při stejné uvedené teplotě. Takto získaný roztok se nalije na skleněnou desku při teplotě 310 K. Tímto způsobem se získá fólie o tloušťce 14 μm o světle zelené barvě, jejíž hodnota měrné vodivosti je $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při teplotě místnosti.

P ř í k l a d 3

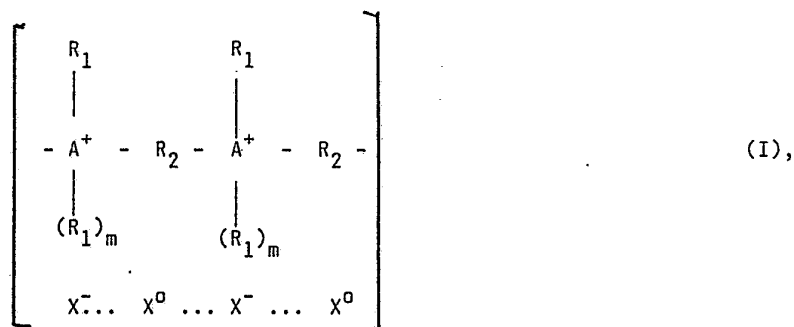
Podle tohoto příkladu se 100 dílů hmotnostních polyakrylonitrilu (PAN) rozpustí v 5000 dílech hmotnostních dimethylformamidu (DMF) při teplotě 340 K, přičemž potom se přidají 4 díly hmotnostní komplexní soli obecného výše uvedeného vzorce 5, ve kterém znamená x číslo 6, X^- je TCNQ^- a X^0 je TCNQ , a tato komplexní sůl se přidá a rozpustí při stejné uvedené teplotě. Takto získaný roztok se nalije na skleněnou desku o teplotě 330 K. Podle tohoto postupu se získá fólie o tloušťce $16 \mu\text{m}$ světle zeleného zabarvení, jejíž měrná vodivost je $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při teplotě místnosti.

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu provedení se 100 dílů hmotnostních polyakrylonitrilu (PAN) rozpustí v 5000 dílech hmotnostních dimethylformamidu (DMF) při teplotě 340 K, a potom se přidají 2,4 díly hmotnostního jednoduché soli výše uvedeného obecného vzorce VIII, ve kterém x je 4, y je 6, X^- znamená TCNQ^- a dále 1,60 dílů hmotnostních 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, přičemž přidání a rozpuštění se provede při stejné uvedené teplotě. Takto získaný roztok se potom naleje na skleněnou desku o teplotě 330 K. Sušení se provede ve vakuové sušárně při teplotě 330 K. Tímto způsobem se získá fólie o tloušťce $14 \mu\text{m}$ zeleného zabarvení, jejíž hodnota měrné vodivosti je $2 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ při teplotě místnosti.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby vysokomolekulárního elektricky vodivého materiálu dopováním rozpuštěného polymeru přísadou organických látek, rozprostřením získaného roztoku na substrát a odpařením rozpouštědla, vyznačující se tím, že se k roztoku polymeru přidá 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost polymeru, přísady vysokomolekulární sloučeniny, která obsahuje 5 - 50 opakujících se monomerních jednotek obecného vzorce I



ve kterém znamená R_1 methylovou skupinu, substituenty R_2 znamenají nezávisle skupinu obecného vzorce II



skupinu obecného vzorce III



nebo skupinu obecného vzorce $(-\text{CH}_2-)_x$, ve kterém x znamená číslo od 3 do 10, A znamenají nezávisle atom síry, dusíku, fosforu nebo arsenu, m je 0, jestliže A znamená atom síry nebo m je 1, jestliže A znamená atom dusíku, fosforu nebo arsenu, nebo jestliže A znamená heteroatom v aromatickém kruhu obecného vzorce IV



(IV),

R_2 pak znamená nezávisle skupinu obecného vzorce $(-\text{CH}_2)_x$, kde x má shora uvedený význam, skupinu vzorce $-\text{CH}=\text{CH}-$ nebo skupinu vzorce $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

X^- znamená aniontový radikál 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, dibromtetrakyanochinodimethanu, tetrafluortetrakyanochinodimethanu, dichlortetrakyanochinodimethanu, tetrakyanonafthalochinodimethanu, o-chloranilu, p-benzochinonu, a

X^0 znamená neutrální molekulu od X^- , a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je

$$0 \leq [X^0]/[X^-] \leq 1.$$

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že přísada vysokomolekulární sloučeniny obsahuje opakující se monomerní jednotky obecného vzorce I, kde R_1 , R_2 , A, m , x mají význam uvedený v bodě 1, X^- znamená aniontový radikál 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, X^0 znamená neutrální molekulu 7,7,8,8-tetrakyanochinodimethanu, a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je

$$0 \leq [X^0]/[X^-] \leq 1.$$

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že přísada vysokomolekulární sloučeniny obsahuje opakující se monomerní jednotky obecného vzorce I, kde R_1 , R_2 , A, m , x mají význam uvedený v bodě 1, X^- znamená aniontový radikál zahrnující deriváty tetrakyanochinodimethanu, jako jsou dibromtetrakyanochinodimethan, tetrafluorkyanochinodimethan a dichlortetrakyanochinodimethan, dále tetrakyanonafthalochinodimethan, o-chloranil, p-benzochinon, a X^0 znamená neutrální molekulu od X^- , a molární poměr $[X^0]/[X^-]$ je

$$0 \leq [X^0]/[X^-] \leq 1.$$

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že $[X^0]$ je 0 a přidá se 0,1 až 3 % hmotnostní, vztaheno na hmotnost polymeru, vysokomolekulární sloučeniny.