

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145302

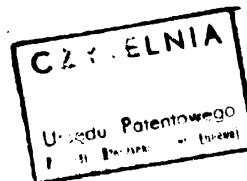
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 05 10 /P. 253349/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 12 30

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31



Int. Cl.⁴ C08J 7/12
H01B 1/00

Twórcy wynalazku: Bronisław Jaohyn, Gerard Wiśniewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA Z POLICHLOROWCOALKANÓW WYROBÓW Z POWIERZCHNIOWĄ WARSTWĄ PRZEWODZĄCĄ

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania z polichlorowcoalkanów wyrobów z powierzchniową warstwą przewodzącą. Powierzchniowa warstwa przewodząca pozwala uniknąć w szeregu przypadkach zjawiska elektryzowania się wyrobów.

Z publikacji W. Deits, P. Cuker, M. Rubner, H. Jobson, Journal of Electronic Materials, 10, 693 /1981/, znany jest sposób modyfikacji przewodnictwa elektrycznego wyrobów z polichloru winylu polegający na eliminacji chlorowodoru na drodze reakcji z amidkiem sodu w roztworze ciekłego amoniaku i czterowodorofuranu.

Według opisu patentowego PRL nr 142 930, sposób modyfikacji przewodnictwa elektrycznego wyrobów z polichloru winylu, również polega na eliminacji chlorowodoru z powierzchni wyrobu. Według tego rozwiązania wyrób z polichloru winylu zadaje się gorącym roztworem nasyconym wodorotlenku potasu w alkoholu etylowym. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia przez okres co najmniej 5 godzin, a następnie wyrób przemycza się wodą destylowaną, suszy się i zanurza w dymiącym kwasie siarkowym, po czym ponownie przemycza się wodą destylowaną i suszy. Do roztworu wodorotlenku potasu w alkoholu etylowym dodaje się 10% wagowych czterowodorofuranu.

Znany jest również z opisów patentowych PRL nr 136 653 i 139 219 sposób zwiększenia przewodnictwa elektrycznego polichlorowcoalkanów polegający na trawieniu powierzchni tworzywa kompleksem potasowca w naftalenie w środowisku czterowodorofuranu. Modyfikacja powierzchni wyrobów z polichloru winylu według opisanych, znanych ze stanu techniki rozwiązań pozwala uzyskać na powierzchni wyrobu warstwę przewodzącą o grubości 10÷20 nm i przewodności właściwej $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Innym znanym sposobem zwiększania przewodnictwa polichloroku winylu jest domieszkowanie sadzą acetylenową. Zawartość sadzy acetylenowej musi wówczas przekroczyć próg przewodnictwa, charakterystyczny dla rodzaju tworzywa i jakości użytej sadzy acetylenowej. Nieprzekroczenie tego progu zawartości sadzy powoduje, że domieszkowany materiał pozostaje nadal dobrym izolatorem. Zależnie od rodzaju tworzywa podlegającego domieszkowaniu oraz od jakości użytej sadzy próg przewodnictwa zawiera się w granicach od 13 do 35 cz.wag. zawartości sadzy w stosunku do wagi tworzywa podlegającego domieszkowaniu. Sposób ten powoduje jednak wzrost przewodnictwa objętościowego, a nie służy uzyskaniu warstwy przewodzącej na powierzchni tworzywa.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu pozwalającego na otrzymanie wyrobów z polichlorowooalkanów z warstwą powierzchniową o wysokim stopniu przewodnictwa. Według wynalazku, sposób wytwarzania z polichlorowooalkanów wyrobów z powierzchniową warstwą przewodzącą, polegający na trawieniu ich gorącym KOH lub kompleksem potasowców w naftalenie, charakteryzuje się tym, że polichlorowooalkany domieszkowuje się sadzą acetylenową w ilości 0,05 ÷ 10 części wagowych.

Jako polichlorowooalkany stosuje się polichloro-trójfluoroetylen lub polichloroalkany takie, jak polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, lub polifluoroalkany, jak poliocterofluoroetylen lub polifluorowinyliiden. W przypadku stosowania polichloroalkanów dla przeprowadzenia reakcji, na powierzchnię uformowanych wyrobów działa się mieszaniną nasyconego roztworu zasady alkalicznej w jednowodorotlenowym alkoholu alifatycznym o długości łańcucha C1 - C2 z 10 cz.wag. czterowodorofuranu lub z 50 cz.wag. acetonitrylu w stosunku do alkoholu alifatycznego, w temperaturze wrzenia mieszaniny, w czasie od 2 do 6 godzin, a następnie przed myciem, powierzchnię wyrobu poddaje się neutralizacji w kwasie siarkowym. W przypadku stosowania polifluoroalkanów, dla przeprowadzenia reakcji, na powierzchnię uformowanych wyrobów działa się kompleksem potasowca z naftalenem w stosunku molowym 1:1 w środowisku czterowodorofuranu i w atmosferze beztlenowej, w temperaturze od 50°C do 80°C w czasie od 72 do 336 godzin, zaś proces mycia prowadzi się w czterowodorofuranie.

Jak wykazały badania, przy domieszkowaniu polichlorowooalkanów sadzą acetylenową w ilości od 0,05 ÷ 10,0 części wagowych zawartość sadzy jest tak mała, że nie tworzą się ścieżki przewodzące z drobin sadzy, w związku z tym nie zostaje przekroczony próg przewodnictwa i materiał w całej objętości jest nieprzewodzący. Dopiero wprowadzenie cząstek sadzy acetylenowej do polichlorowooalkanów, w następstwie uformowania z nich konkretnych wyrobów i poddanie ich zaproponowanej chemicznej obróbce powierzchniowej spowodowało wzrost przewodności warstwy powierzchniowej wyrobów w zaskakująco wysokim stopniu. Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały wzrost przewodności warstwy powierzchniowej do wartości $10^1 \div 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Mechanizm tego zjawiska nie został do końca wyjaśniony. Prawdopodobnie nastąpiło ono w związku z redukcją atomów chlorowców w warstwie powierzchniowej o grubości ok. 20 μm oraz wytworzeniem się w tej warstwie podwójnych wiązań sprzężonych w postaci przewodzącej sieci nici polimerowych z udziałem cząsteczek sadzy acetylenowej. Istnienie w warstwie powierzchniowej cząstek sadzy związanych chemicznie z powstałym w drodze redukcji polimerem, powoduje wytworzenie usieciowanej struktury o wytrzymałości mechanicznej lepszej niż wytrzymałość kompozycji wyjściowej, a także lepszej niż wytrzymałość powstałego na powierzchni w drodze redukcji polimeru bez udziału sadzy acetylenowej. Warstwa powierzchniowa wytworzona sposobem według wynalazku odporna jest na wszystkie znane rozpuszczalniki organiczne czego nie obserwuje się w przypadku warstwy wytworzonej bez udziału sadzy acetylenowej.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w poniższych przykładach wykonania ilustrujących sposób wytwarzania z polichlorowooalkanów wyrobów z powierzchniową warstwą przewodzącą, w zastosowaniu do wytwarzania: rurek kanałowych, powielaczy elektronów /przykłady od 1 do 4/, dodatku do kauczuku przy produkcji gumy /przykład 5/ oraz nieelektryzujących się osłony przewodów elektrycznych /przykład 6/.

P r z y k ł a d I. Do 100 gramów polichlorku winylu dodaje się 10 gramów sadzy acetylenowej Shawinigan, a następnie wielokrotnie miesza się w temperaturze płynięcia polimeru /ok. 387 K/. Po wymieszaniu formuje się rurkę o średnicy wewnętrznej 1 mm, zewnętrznej 3 mm i długości 10 cm metodą wtrysku na gorąco. Oporność tak przygotowanej rurki wynosi ok. $10^{16} \Omega$ między jej końcami. Następnie przygotowuje się mieszaninę 100 ml etanolu i 100 ml acetonitrylu, do której dodaje się 40 g zasady potasowej. Po rozpuszczeniu sadzy w mieszaninie podgrzanej do temperatury 317 K, wewnętrzną powierzchnię uprzednio przygotowanej rurki poddaje się działaniu roztworu, utrzymując temperaturę rurki na poziomie 327 K w czasie 2,5 godziny. Tak przygotowaną rurkę przemywa się następnie stężonym kwasem siarkowym, a później wodą destylowaną i suszy się w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze 327 K przez 0,5 godz., a następnie przemywa się etanolem i powtórnie suszy się strumieniem gorącego powietrza. Po przymocowaniu elektrod w postaci odcinków drutu srebrnego za pomocą przewodzącej mieszaniny żywicy epoksydowej z dodatkiem proszku srebrnego, powielacz kanałowy nadaje się do użytku. Otrzymany powielacz charakteryzuje się oporem elektrycznym $5 \cdot 10^8 \Omega$, wzmożeniem $1,6 \cdot 10^8$ przy napięciu zasilania 3 kV oraz maksymalnym prądzie wyjściowym elektronów $2,8 \cdot 10^{-6}$ A.

P r z y k ł a d II. Przygotowaną rurkę z polichlorku winylu o średnicy wewnętrznej 1,5 mm, zewnętrznej 4 mm i długości 12 cm pokrywa się od strony wewnętrznej jednorodną warstwą kompozycji polichlorku winylu i sadzy acetylenowej w ilości 10 cz.wag. w stosunku do polichlorku winylu, o grubości 70 μ m, poprzez przemycie wewnętrznej strony rurki roztworem 10 g polichlorku winylu, 1,05 g sadzy acetylenowej w 200 ml czterowodorofuranu. Tak przygotowana rurka jest następnie traktowana jak w przykładzie 1, po czym uzyskuje się kanałowy powielacz elektronów o oprze $4 \cdot 10^8$ i wzmożeniu $2 \cdot 10^8$ przy napięciu zasilania 3 kV i maksymalnym prądzie wyjściowym 1 μ A.

P r z y k ł a d III. Miesza się proszek policzterofluoroetyleny o granulacji do 0,5 μ m oraz sadzy acetylenowej o granulacji do 0,1 μ m w proporcjach 100 : 4,8, a następnie formuje się rurkę o średnicy wewnętrznej 1 mm, zewnętrznej 3 mm i długości 10 cm metodą prasowania w odpowiedniej formie w temperaturze 597 K pod ciśnieniem 500 atm.. Oporność elektryczna tak przygotowanej rurki wynosi $10^{15} \div 10^{17} \Omega$ między jej końcami. Następnie wewnętrzną powierzchnię rurki poddaje się działaniu roztworu kompleksu metaloorganicznego w postaci kompleksu sodu z naftalenem w czterowodorofuranie. Celem przygotowania kompleksu 46 g metalicznego sodu oraz 130 g naftalenu umieszcza się w naczyniu szklanym zawierającym 1000 ml czterowodorofuranu a następnie z naczynia usuwa się powietrze i wprowadza azot lub argon. Po 72 godzinach przemywania roztworu azotu lub argonem uzyskany kompleks metaloorganiczny wprowadza się do wnętrza rurki szczelnie zamkając jej otwory wylotowe po uprzednim usunięciu powietrza. Po upływie 2 tygodni z wnętrza rurki usuwa się płyn i płucze się ją wielokrotnie czterowodorofuranem, a następnie suszy się ją strumieniem gorącego powietrza o temperaturze 337 K. Po przymocowaniu do obu końców rurki elektrod jak w przykładzie 1, opór elektryczny tak wytworzonego powielacza kanałowego elektronów wynosi $3 \cdot 10^9 \Omega$, wzmożenie $5,5 \cdot 10^8$ przy napięciu zasilania 3 kV, a maksymalny prąd wyjściowy 0,1 μ A.

P r z y k ł a d IV. Drut miedziany o średnicy 0,05 mm pokrywa się kompozycją policzterofluoroetyleny z sadzą acetylenową w proporcji 100 : 9,7. Proces powlekania drutu prowadzi się na gorąco w temperaturze 517 K tak, aby drut otoczony był warstwą kompozycji o grubości 0,035 mm. Drut powleczony kompozycją nawija się zwój przy zwoju na bęben teflonowy o średnicy 1 m po uprzednim powleczeniu żywicą poliestrową. Nawija się w ten sposób 1000 warstw po 1000 zwojów, a następnie utwardza się termicznie żywicą w temperaturze 327 K przez 36 godzin. Uzyskany półprodukt zdejmuje się z walca, a następnie tnie się poprzecznie do kierunku uzwojenia na płytki o grubości 5 mm, powierzchnie przecięcia szlifuje się na zmatowanym szkłe, przemywa się etanolem, a następnie wytrawia się drut miedziany w roztworze 36% kwasu azotowego. Proces trawienia jest kontrolowany plu-

czką ultradźwiękową. Po uzyskaniu drożności kanałów, płytkę płucze się w wodzie destylowanej stosując metodę ultradźwiękową. Następnie przygotowuje się roztwór 40 g zasady potasowej w 300 ml etanolu i 20 ml ozterowodorofuranu a następnie przepuszcza się go przez uprzednio przygotowaną płytkę utrzymywaną wraz z roztworem w temperaturze 327 K wielokrotnie, prowadząc proces przez około 4 godziny. Uzyskany produkt poddaje się działaniu kwasu siarkowego, a następnie płucze się wodą destylowaną w płuczce ultradźwiękowej. Po wysuszeniu płytki na powierzchni przecięcia napyla się srebrne elektrody. Oporność tak wytworzonego mikrokanalowego powielacza elektronów wynosi $10^7 \Omega$. wzmożenia każdego z kanałów wynosi 10^5 przy napięciu zasilania 1,8 kV oraz maksymalny prąd wyjściowy każdego z kanałów wynosi 0,1 nA.

P r z y k ł a d V. Do 1000 g proszku poliozterofluoroetyleny dodaje się 100 g sadzy acetylenowej, a następnie miesza się. Ziarnistość polimeru i sadzy nie przekracza $0,10 \mu\text{m}$. Po sprasowaniu w pastylki o wymiarach 10 mm x 10 mm x 10 mm całość powtórnie mieli się w młyńce kulowym na proszek o ziarnistości $10 \mu\text{m}$. Proszek ten wsypuje się do roztworu kompleksu litu z naftalenem w stosunku molowym 1:1 w ozterowodorofuranie i przechowuje się w nim przez okres 72 godzin w atmosferze beztlenowej. Po odsączeniu roztworu, produkt w postaci proszku przemywa się ozterowodorofuranem i suszy się. Proszek ten stanowi dodatek do kauuczku przy produkcji gumy, co podwyższa jej wytrzymałość, głównie na ścieranie.

P r z y k ł a d VI. Uplastyczniony polichlorek winylu /winilidur/ z dodatkiem sadzy acetylenowej, służący do izolacji elektrycznej przewodów sieci elektrycznej, po pokryciu nim przewodu poddaje się powierzchniowo działaniu roztworu zasady potasowej w etanolu przez okres 3 godzin. Następnie przewód przemywa się stężonym kwasem siarkowym, wodą destylowaną i suszy się. Przewód taki, po przytwierdzeniu obejmy metalowej w dowolnym jego punkcie i przyłączeniu jej do źródła stałego potencjału /masy/ może być użyty do zasilania urządzeń elektrycznych w przypadku gdy przewód musi być umieszczony w silnie elektryzującym się środowisku grożącym wybuchem /zbiorniki paliw płynnych i gazowych, materiały wybuchowe, pyły węgla, zboża itp./.

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

1. Sposób wytwarzania z polichlorowcoalkanów wyrobów z powierzchniową warstwą przewodzącą, polegający na trawieniu ich gorącym KOH lub kompleksem potasowców w naftalenie, z n a m i e n n y t y m, że polichlorowcoalkany domieszkuje się sadzą acetylenową w ilości 0,05 - 10 części wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako polichlorowcoalkany stosuje się polichlorotrójfluoroetylen lub polichlorowcoalkany takie jak polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, lub polifluoroalkany jak poliozterofluoroetylen, polifluorowinylen.