

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 243 830
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87105756.8

51

Int. Cl.4: **H01B 1/14**

22

Anmeldetag: 18.04.87

30

Priorität: 26.04.86 DE 3614279

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

71

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

72

Erfinder: **Naarmann, Herbert, Dr.**
Haardtblick 15
D-6719 Wattenheim(DE)

54

Verbundwerkstoffe aus leitfähigen polymeren und anorganischen Bindemitteln.

57

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe aus elektrisch leitfähigen Materialien und anorganischen Bindemitteln, die als elektrisch leitfähiges Material p- oder n-dotiertes elektrisch leitfähiges Polymeres enthalten das konjugierte Doppelbindungen enthält und eine kohärente Phase bildet.

EP 0 243 830 A2

Verbundwerkstoffe aus leitfähigen polymeren und anorganischen Bindemitteln

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe aus elektrisch leitfähigen Materialien und anorganischen Bindemitteln.

Leitfähige Polymere, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, sind bekannt. So kann z.B. Acetylen oder Acetylenverbindungen unter Einwirkung bestimmter Ziegler-Katalysatoren polymerisiert werden. Durch anschließendes Dotieren, das z.B. elektrochemisch erfolgen kann mit Elektronenakzeptoren oder Elektronendonatoren können elektrisch leitfähige Polymere erhalten werden (US-PS 4 204 216 und US-PS 4 222 903).

Elektrisch leitfähige Polymere die durch Polymerisation von 5-gliedrigen Heterocyclen die Pyrrol oder Thiophen erhalten werden sind z.B. auf den Arbeiten A.F. Diaz et. al. J. C. S. Chem. Comm. 1979, Seite 634 ff und Seite 845 ff sowie aus der EP-OS 99 984 bekannt. Eine andere Gruppe elektrisch leitfähiger Polymere sind die leitfähigen Poly-p-phenylene. Diese können z.B. nach Verfahren erhalten werden wie sie in J. Am. Chem. Soc. 1985 (1963) 454 ff und in J. Macromol. Sci. C 5 (1971) Seite 295 ff beschrieben sind.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindungen war es Verbundwerkstoffe aus elektrisch leitfähigen Materialien und anorganischen Bindemitteln aufzuzeigen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Verbundwerkstoffe, die als elektrisch leitfähiges Material ein p-oder n-dotiertes elektrisch leitfähiges Polymeres enthalten, das konjugierte Doppelbindungen enthält und eine kohärente Phase bildet.

Derartige Verbundwerkstoffe können vorzugsweise als Heizelemente, Abschirmmaterialien oder als Sonden Verwendung finden.

Von den Polymeren die konjugierte Doppelbindungen enthalten, eignen sich insbesondere solche Polymere, die durch elektrochemische Polymerisation von Verbindungen aus der Klasse der 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit konjugierten π -Elektronensystem erhalten werden, die Stickstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten. Vorteilhaft sind Polymerisate aus der Klasse der Pyrrole und Thiophene. In Frage kommen auch substituierte Pyrrole, wie n-Alkylpyrrole oder Monoalkyle oder Dihalogen substituierte Pyrrole. Verbindungen aus der Klasse der Thiophene sind neben Thiophene selbst das 2-, oder das 3-, Methylthiophen oder das 2,3-Diethylthiophen. Die Verbindungen können auch zusammen mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen Diazol oder Oazol copolymerisiert werden. Die Herstellung der Polymerisate erfolgt nach den bekannten Verfahren die oben zitiert sind. Die Polymerisation wird also

vorteilhaft durch anodische Oxydation in einem Elektrolytlösungsmittel vorgenommen, das Leitsalze enthält. Man erhält Copolymerisate worin die Leitsalzanionen gebunden sind, man spricht von p-dotierten leitfähigen Polymeren.

Auf gleicher Weise lassen sich die Polymeren des Acetylen herstellen. Die Herstellungsweise ist in der oben genannten Literatur beschrieben. Vorteilhaft sind solche Acetylenpolymere die in EP 88 301 bzw. im Synthetic Metals 5 (1982) S. 51 beschrieben sind. Besonders geeignet sind gereckte Polymere. Außerdem eignen sich elektrisch leitfähige Polymere, wie Poly-p-phenylene.

Die elektrisch leitfähigen Polymeren sind z.B. mit Leitsalzanionen wie I^- , ClO_4^- , AsF_6^- p-dotiert oder mit Li^+ , Na^+ , K^+ oder Erdalkalitionen n-dotiert. Die Dotierung kann elektrochemisch oder chemisch erfolgen.

Für die Herstellung der Verbundwerkstoffe werden anorganische Bindemittel verwendet. So können z.B. unhydraulische Bindemittel wie Gips, Sorelzement oder Magnesiabinder Verwendung finden. Vorteilhaft verwendet man hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk oder Wasserglas oder andere Silikate, sowie Borate, Vanadate, Titanate, Ferate, Cuprate oder Molybdate. Ferner kommen Salze, selen, Schwefel oder Silizium in Frage. Über Bindemittel und Zement finden sich nähere Angaben in Römpps Chemie Lexikon, 7. Auflage, Seite 366 und 3 967.

Bei der Herstellung der Verbundwerkstoffe ist dafür Sorge zu leisten, daß das elektrisch leitfähige Polymere eine kohärente Phase bildet. D.h. daß die Anteile des Polymeren untereinander in Berührung stehen, so daß eine Leitfähigkeit möglich ist. Kohärente Phasen bilden z.B. Folien, Fäden oder Drähte, es können aber auch gepreßte Formkörper aus feinpulvrigen Polymeren Verwendung finden. Weiterhin ist es möglich, Gewirke, Gewebe oder ungeordnet geschüttete Schichten von faserigen Polymeren zu verwenden. Weiterhin kommen in Frage: poröse Materialien wie Membranen mit offenen Zellen oder Vließ. So ist es möglich Verbundwerkstoffe herzustellen die eine flächige Ausdehnung haben und worin das elektrisch leitfähige Polymere als Kernschicht enthalten ist. Es ist aber auch möglich Verbundwerkstoffe herzustellen, die lediglich aus zwei Schichten, nämlich dem Polymeren und dem Bindemittel bestehen. Weiterhin können vielfach schichtige Verbundwerkstoffe hergestellt werden. Man kann aber auch Verbundwerkstoffe herstellen, die eine Längsausdehnung haben, deren Vielfaches der Querausdehnung betrifft. So können dies z.B. Bänder, Kabel oder Seile sein, die mit dem anorganischen Mittel umgeben sind.

Die Herstellungsbedingungen richten sich je nach dem verwendeten anorganischen Bindemittel. Es ist dabei zu beachten, daß bei der Herstellung Temperaturen nicht überschritten werden, bei denen es zu einer Schädigung des Polymeren kommen kann. Der Anteil des elektrisch leitfähigen Polymeren in Verbundwerkstoff beträgt auf 1 Teil Bindemittel 0,001 bis 0,1, vorteilhaft 0,001 bis 0,1 Teile.

Wie bereits oben erwähnt, können die Verbundwerkstoffe als Sonden Abschirmmaterialien oder Heizelemente Verwendung finden. Sie können aber auch als elektrische Steuerelemente oder als Elektroden eingesetzt werden.

Beispiel 1

Eine Polyacetylenfolie von 5 μm Dicke die nach EP 88 301 hergestellt ist, wird für die Dauer von 30 Min. mit einer jodenthaltenden Tetrachlorkohlenstofflösung bei 23°C behandelt. Die so dotierte Folie hat eine Leitfähigkeit von 2500 S/cm. Die dotierte Folie wird zwischen 2 Platten aus Kaliumbromid gelegt, die eine Dicke von 3 mm haben und bei 300 bar verpreßt.

Analog wird die zu behandelnde Acetylenfolie zwischen Glasplatten von 3 mm Dicke gelegt und bei 300 bar und einer Temperatur von 750°C verpreßt.

Die so erhaltenen Verbundstoffe können beispielsweise als Sonden Verwendung finden.

Beispiel 2

Eine Polyacetylenfolie deren Dotierung in Beispiel 1 beschrieben ist, wird in Wasserglaslösung eingelegt aus der Lösung entnommen und bei 50°C und einem Druck von 0,1 tor gehärtet. Es bildet ein Verbundstoff aus in dem ein Polyacetylenfilm aus gehärtetem Wasserglas eingebettet ist. Dieser Verbundstoff kann als Steuerelement Verwendung finden.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 10 Teilen Schwefel und 5 Teilen Polypyrrol, das eine Leitfähigkeit von 1 S/cm hat und p-dotiert ist und in Form von kleinen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,1 mm vorliegt wird bei einem Druck von 30 bar verpreßt. Es wird ein Preßkörper erhalten in dem die Polypyrrolteilchen in dem Schwefel eingebettet sind und eine kohärente Phase bilden. Ein derartiger Preßkörper kann als Sonde Verwendung finden.

Beispiel 4

Es werden Teilchen eines Durchmessers von 1 - 2 mm verwendet, die aus Polypyrrol bestehen, das auf Graphitteilchen abgeschieden ist. Die Leitfähigkeit dieser Teilchen beträgt 1 S/cm. Die Teilchen werden mit Zement und Wasser im Verhältnis 1:1:3 gemischt. Man läßt die Mischung für die Dauer von 3 Tagen bei 25°C aushärten. Der Anteil von Polypyrrol in dem Verbundstoff beträgt 20 Gew.-%. Die Polypyrrolteilchen bilden eine kohärente Phase.

In gleicher Weise werden Polypyrrolfasern eingelagert, die einen Durchmesser von 1 mm Länge von 3 bis 5 mm haben und eine Leitfähigkeit von 2 S/cm besitzen. Es wird ein Verbundstoff erhalten, in dem die Polypropylenfasern die kohärente Phase bilden.

Es wird ein Polypyrrolfilm mit einer Dicke von 200 μm in einer Zementmischung eingelegt. Die Mischung wird in Form gebracht, so daß der Film jeweils mit einer Schicht von 1 cm Zement auf beiden Seiten beschichtet ist. Man läßt den Zement aushärten und erhält einen Verbundstoff, worin der Polypyrrolanteil eine Leitfähigkeit von 10^{-3} S/cm hat.

Beispiel 5

In analoger Weise wie in Beispiel 4 beschrieben, wird eine Polypropylenfolie in einer Dicke 200 μm in Gips eingelagert, so daß die Polypropylenfolie beidseitig mit einer Schicht von 5 mm beschichtet ist. Nach dem Aushärten erhält man einen Verbundstoff. Die Leitfähigkeit der Polypyrrolfolie im Verbundstoff 150 S/cm.

In gleicher Weise kann ein Verbundelement hergestellt werden, daß ein Polyacetylenfilm enthält, der mit Lithiumanionen n-dotiert ist.

Ansprüche

1. Verbundwerkstoff aus elektrisch leitfähigen Materialien und anorganischen Bindemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitfähiges Material ein p-oder n-dotiertes elektrisch leitfähiges Polymeres verwendet wird, das konjugierte Doppelbindungen enthält und eine kohärente Phase bildet.

2. Verbundwerkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Polymere ein Acetylenpolymeres, ein Pyrrolpolymeres oder ein Polyaromat ist.

3. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach Patentanspruch 1 und 2 als Heizelement.

4. Verwendung der Verbundwerkstoffe nach
Anspruch 1 oder 2 als Abschirmmaterial.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4