

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

256750
(11) (B1)

(22) Prihlášené 12 02 86

(21) (PV 961-86.G)

(51) Int. Cl.⁴
D 06 M 11/04
C 08 K 3/10

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

KABÁTOVÁ VIERA ing., TRUCHLIK ŠTEFAN RNDr.,
SPEVÁROVÁ EVA ing., HULÍK MILAN ing., ŽILINA,
ŠIMEK IVAN ing. CSc., BRATISLAVA, DEANKO PETER ing., ŽILINA ,
DIMUN MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) Spôsob permanentnej úpravy polymérov, pre zvýšenie ich elektrickej vodivosti

1

2

Spôsob permanentnej úpravy polymérov pre zvýšenie ich elektrickej vodivosti. Podstata riešenia spočíva v tom, že na polymérny materiál, obsahujúci skupiny —Cl sa pri teplote 5 až 200 °C v kúpeli polárneho rozpúšťadla pôsobí meďnatou zlúčeninou v prítomnosti redukčného činidla, a na takto preparovaný povrch sa pôsobí organickou a/a-lebo anorganickou zlúčeninou uvoľňujúcou alebo obsahujúcou sulfitové ióny.

Vynález sa týka spôsobu permanentnej úpravy polymérov, pre zvýšenie ich elektrickej vodivosti, pričom podmienky sú volené tak, že sa u výrobkov na báze uvedených polymérov dosiahne požadovaná stálosť úpravy proti fyzikálno-chemickému namáhaniu.

Známe je, že čisté syntetické polyméry sú izolanty o špecifickom odpore rádovo 10^{12} až $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$. Ako hranica elektrického odporu, pod ktorou sú materiály prakticky neelektrizovateľné, t. j. nevytvárajú statický náboj, sa uvádza hodnota menšia ako $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ — antistatické materiály.

V súčasnosti poznáme niekoľko spôsobov úpravy polymérnych materiálov, ktorými sa dosahuje zvýšenie elektrickej vodivosti, napríklad metalizácia, resp. nanášanie na povrch iónizovaných a hygroskopických látok, plnenie kovovými alebo uhlíkovými časticami a pod.

Najdôležitejšie metódy nanášania kovových vrstiev na polyméry môžeme rozdeliť na fyzikálne, elektrochemické a chemické, pričom sa kov nanáša v plynnej fáze alebo v roztoku.

Chemická metalizácia polyméru v roztoku pozostáva z povrstvenia povrchu kovom pomocou rozpustného redukovateľného činidla. Hybnou silou autokatalytického procesu zabudovanie iónov kovu na povrchu polyméru je katalytické okysličenie redukovateľného činidla, ktoré s dostatočnou intenzitou prebieha na niektorých kovoch s katalytickými vlastnosťami. Nanesenie týchto kovov na povrch polymérneho materiálu sa nazýva aktiváciou, ktorá môže pozostávať z dvoch etáp, a to senzibilizácie a aktivácie. Senzibilizácia sa spravidla vykonáva v roztokoch solí dvojmocného cínu. Aktivácia po senzibilizácii sa robí v roztokoch solí a komplexných zlúčenín ušľachtilých kovov väčšinou za použitia paládia alebo striebra.

Podľa JAP PAT 5 337 912 sa kov vnesie do polymérneho povrchu tak, že polymérny klasický pokovovaný materiál sa rozmelní na častice, ktoré sa následne nanesú na základný polymérny materiál.

USA PAT 4 405 394 popisuje spôsob povrchovej úpravy povrstvením termoplastického laminátového plošného polymérneho útvaru na epoxidovom substráte meďou alebo hliníkom.

USA PAT 3 962 497 popisuje spôsob zlepšenia elektrických vlastností polymérov redukciou iónov šesťmocného chrómu na trojmocný účinkom roztoku síranu železnatého alebo soli hydroxylamínu v kyslom prostredí.

ZSSR AO 425 985 popisuje metalizáciu polymérnych povrchov niklom, železom, zlatom, kobaltom, vanádom, mangánom, zincom a kadmíom karbonylovou metódou pri teplote minimálne 300°C . Spôsobmi chemickej metalizácie vo vákuových komorách sa zaoberajú ZSSR AO 699 031, USA PAT číslo 3 355 318 a franc. PAT 2 348 941.

Ďalším spôsobom získania metalopolymérnych povrchov polymérov je vytvorenie koloidných častíc kovu v hmote polyméru (Korjukina V.: Metalopolymernye pokrytja polymerov, Moskva, Izdat. Chimija 1983).

USA PAT 4 566 991 popisuje získanie dobrých antistatických vlastností $4,6 \cdot 10^{10}$ — $8,7 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, oproti neupravenému PA-6 $1 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, spôsobom vytvorenia polymérneho kompozitu zmiešaním polyméru a kovovej soli v hmote a následnou povrchovou úpravou uhlíčitami, sírnymi alebo oxidmi vo vodnej alebo plynnej fáze.

Franc. PAT 2 181 482 a USA PAT 3 910 533 popisujú proces fixácie kovových zlúčenín na textilné materiály zo syntetických polymérov pôsobením plyného sirovodíka alebo vodných roztokov sírnych zlúčenín, obsahujúcich reaktívny atóm síry a následne pôsobenie roztokov solí kovov.

Franc. PAT 2 264 482 a USA PAT 3 983 286 popisujú proces úpravy ako v predchádzajúcich dvoch patentových spisoch, kde okrem roztoku kovovej soli sa používa v upravárenskom kúpeli bobtnadlo vhodné pre upravovaný materiál.

USA PAT 4 374 893 popisuje antistatické textilné výrobky so stálymi elektrovodivými vlastnosťami, ktoré sa dosahujú použitím vlákien s povrchovou vrstvou obsahujúcou minimálne 3 % sírníkov medi, ktoré sa vytvárajú pôsobením plyného sirovodíka na textíliu za pôsobenia tlaku a následným účinkom vodného roztoku síranu meďnatého a redukčného činidla. Ten istý princíp úpravy popisuje aj GB PAT 2 078 545.

USA PAT 4 378 226 popisuje úpravu syntetických vlákien sírními medi, pričom do upravovaného polyméru sú rôznymi formami kopolymerizácie zabudované nitrilové skupiny. Ďalšie úpravy polymérov za účelom zníženia ich elektrického odporu sú popísané v početných patentových spisoch napríklad USA PAT 4 362 779; 4 287 254; 4 336 028; 4 410 593; Europ. PAT 35 406, JAP PAT číslo 52 358 000; 58 018 445; 59 021 722, Franc. PAT 2 272 567.

Nevýhodou súčasného stavu u pokovovaných povrchov sú pomerne komplikované a nákladné metódy, diskutabilná prínavosť kovovej vrstvy hlavne v miestach exponovaných na dynamické namáhanie. Pri karbonylovej metóde sa vyžaduje teplota minimálne 300°C , čo je u bežných polymérnych materiálov obsahujúcich skupiny —Cl presahuje teplotu rozkladu. Prítomnosť kovových alebo uhlíkových častíc v hmote polyméru väčšinou ovplyvňuje dôležité vlastnosti polyméru a vyžaduje vysokú koncentráciu vodivých častíc v hmote pre dosiahnutie požadovaného efektu. Úpravy povrchov prídavkom iónizovaných a hygroskopických látok sú často citlivé a nestále pri vyššej teplote. Niektoré z uvedených postupov sú ohrozené na polyméry obsahujúce —CN sku-

piny, resp. nesú rizika z hľadiska ochrany životného a pracovného prostredia.

Uvedené a ďalšie nevýhody známeho stavu rieši tento vynález, podľa ktorého spôsob permanentnej úpravy polymérov, pre zvýšenie ich elektrickej vodivosti sa robí tak, že na polymérny materiál, obsahujúci skupiny $-Cl$ sa pri teplote 5 až 200 °C v kúpeli polárneho rozpúšťadla, s výhodou vody, pôsobí mednatou zlúčeninou v prítomnosti redukčného činidla, a na takto preparovaný povrch sa pôsobí organickou a/alebo anorganickou zlúčeninou uvoľňujúcou alebo obsahujúcou sulfidové ióny.

Výhody postupu podľa vynálezu sú vo vysokej variabilite stavu a formy upravovaného $-Cl$ obsahujúceho polyméru — prášok, granulát, vlákno, vlákenná častica, fólia, doska, priestorový výrobok atď. Ďalšou výhodou postupu je skutočnosť, že viazanie elektricky aktívnej zlúčeniny na polymér zaisťuje vysokú stálosť úpravy voči mechanickému, chemickému a tepelnému namáhaniu výrobku.

Princíp úpravy povrchu polymérnych materiálov obsahujúcich skupiny $-Cl$, spočíva v naviazaní dvoj-, ale prednostne jednomocnej medi koordinačne na uvedenú skupinu, ktorá ako ligand koordinačnej zlúčeniny podporuje redukciu Cu^{2+} na Cu^+ . Na koordinačne viazané ióny medi sa v ďalšom procese úpravy viažu sulfidové ióny, čím vznikajú sírniky medi s pK_s 35,2 (CuS) až 47,6 (Cu_2S).

Na prípravu kúpeľa polárneho rozpúšťadla je možné okrem destilovanej a demineralizovanej vody použiť aj pramenitú vodu, pretože prísady solí neznižujú jeho účinok. Aj keď sa ako kúpeľ, s výhodou používa voda, bez straty na účinku môže túto funkciu plniť aj iné rozpúšťadlo, napr. zriedené roztoky kyselín, iónových alebo neiónových tenzidov, resp. zmes rozpúšťadiel.

Redukčným a sulfidačným činidlom môže byť jediná zlúčenina, napr. tioacetamid, tiosíran sodný a pod., ale aj v tomto prípade je výhodnejší postup dvojstupňový. Aj pri viacstupňovom postupe je výhodné postupovať jednokúpeľovo s postupným pridávaním reagentov.

Následujúce príklady ilustrujú vynález, ale žiadnym spôsobom ho nelimitujú.

Príklad 1

Do vodného kúpeľa s teplotou 20 °C a pH rovnajúcim sa 4 obsahujúceho 0,05 mólu $.l^{-1}$ síranu mednatého a 0,005 mólu $.l^{-1}$ tiosíranu sodného sa vnesie polyvinylchloridový (PVC) prášok pri pomere kúpeľa 1:15 a za stáleho miešania zohreje na teplotu 70 °C. Pri tejto teplote sa pridá ďalšia časť tiosíranu sodného na celkovú koncentráciu 0,01 mólu $.l^{-1}$ a teplota sa zvýši na 100 °C. Pri tejto teplote sa za stáleho miešania v priebehu 60 minút prášok upraví. Upravený PVC prášok je olivovo-zelenej farby a je vhodný pre spracovanie bežnými technológiami. Elektrický odpor výrobku dosiahol hodnotu $10^6 \Omega$.

Príklad 2

Do vodného kúpeľa s teplotou 20 °C obsahujúceho ditioničitan sodný o koncentracii 0,06 mólu $.l^{-1}$ sa vnesie polyvinylchloridový (PVC) prášok pri pomere kúpeľa 1:10 a za stáleho miešania sa zohreje na teplotu 40 °C, pri ktorej sa upravuje 10 minút. Potom sa pridá síran mednatý na koncentráciu 0,2 mólu $.l^{-1}$ a teplota sa zvýši na 100 °C. V tejto fáze sa PVC prášok upravuje po dobu 30 minút. Po tejto fáze nasleduje ochladenie na 50 °C a pridá sa tiosíran sodný na výslednú koncentráciu 0,13 mólu $.l^{-1}$. Teplota sa zvýši na 100 °C. Táto fáza úpravy trvá 30 minút. Upravený prášok je tmavohnedý a je vhodný pre spracovanie bežnými technológiami. Elektrický odpor hotového výrobku dosahuje $10^5 \Omega$.

Príklad 3

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že namiesto tiosíranu sodného sa použije tioacetamid o koncentracii 0,1 mólu $.l^{-1}$.

Príklad 4

Postupuje sa ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že namiesto síranu mednatého sa použije mednatý komplex kyseliny nitrilotrioctovej o koncentracii 0,1 mólu $.l^{-1}$.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob permanentnej úpravy polymérov pre zvýšenie ich elektrickej vodivosti, vyznačujúci sa tým, že na polymérny materiál obsahujúci skupiny $-Cl$ sa pri teplote 5 až 200 °C v kúpeli polárneho rozpúšťadla, s

výhodou vody, pôsobí mednatou zlúčeninou v prítomnosti redukčného činidla, a na takto preparovaný povrch sa pôsobí organickou a/alebo anorganickou zlúčeninou uvoľňujúcou alebo obsahujúcou sulfidové ióny.