

(11) Patento numeris: **3244**

(51) Int.Cl.⁵: **C08L 81/02,**
C08J 5/00

(21) Paraiškos numeris: **IP435**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 04 25**

(60) SU duomenys: **PCT/FI 88/00122, 1988 07 29 SU 4613763, 1989 03 27**

(31,32,33) Prioritetas: **873308, 1987 07 29, FI**

(72) Išradėjas:
Jan-Erik Osterholm, FI
Jukka Laakso, FI
Sari Karjalainen, FI
Pirjo Mononen, FI

(73) Patento savininkas:
NESTE OY, SF-06850 Kullo, FI

(74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Laidžios elektrai kombinuotos polimerinės medžiagos ir jų gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas siejamas su elektrai laidžia kombinuota polimerine medžiaga, kurioje elektrai laidus polimerinis komponentas susideda iš 3-pakeisto tiofeno polimero, kurį legiruoja tinkamu elektronų akceptoriumi, arba jų skleidėju. Homogeninei kombinuotai medžiagai gauti polimerinį kompozitą kartu su tinkama polimero matrica apdoroja išlydytoje būklėje, perdirbimui naudojant įvairius metodus, tokius kaip ekstruzinis liejimas, liejimas purškiant, liejimas slegiant arba šlytinis pūtimas.

Išradimas siejamas su elektrai laidžiomis kombinuotomis polimerinėmis medžiagomis, susidedančiomis iš polimero matricos arba polimero substrato bei elektrai laidaus legiruoto polimero ir galimų plastmasės priedų, bei jų gamybos būdų.

Elektrai laidūs polimerai gali būti gaunami iš organinių polimerų su ilgomis grandinėmis, turinčiomis konjuguotąsias dvigubas jungtis. Dvigubų jungčių π elektronai gali būti sužadinti, pridedant į polimerą tam tikrų užpildų, kurie yra elektronų akceptoriai arba jų skleidėjai. Tuo būdu polimero grandinėje susidaro plyšiai arba papildomi elektronai, ir konjuguotojoje grandinėje gali tekėti srovė. Polimerų laidumas gali būti reguliuojamas priklausomai nuo užpildo koncentracijos, taigi laidumo diapozonas gali būti nuo dielektrikų iki metalų laidumo. Tokius laidžius polimerus galima daug kur pritaikyti. Šių polimerų pavyzdžiai yra poliacetilenas, poli-p-fenilenas, polipirolas, politiofenas bei polianilinas.

Elektrai laidūs polimerai sudaro medžiagų, kurios intensyviai tiriamos visame pasaulyje, grupę. Šios medžiagos suteikia galimybę pakeisti metalo laidininkus ir puslaidininkius daugelyje gamybos sričių, tokių kaip galvaninių elementų, fotoelementų, spausdintų plokščių, antistatinių pakavimo medžiagų bei elektromagnetinių ekranų. Laidžių polimerų potencialūs privalumai palyginus su metalų savybėmis yra jų lengvumas, mechaninės savybės, atsparumas korozijai, pigesnė gamyba ir perdirbimo būdai. Vis dėlto reikia pažymėti, kad dėl perdirbimo stabilumo problemų daugelio polimerų minėtose srityse naudoti negalima.

Laidžios elektrai kombinuotos plastmasių medžiagos paprastai gaminamos maišant suodžius, anglies pluoštą, metalo daleles, arba metalo pluoštą su išlydyta po-

limerio matrica. Šio tipo plastmasės kompozitų laidumas priklauso nuo kontaktų tarp užpildo dalelių. Paprastai gero laidumo kompozitų gavimui reikia apie 10-50% gerai susmulkinto užpildo. Tokie kompozitai sukelia daug problemų: didėjant užpildo koncentracijai, kritiškai blogėja kompozito mechaninės savybės, sunku kontroliuoti laidumą, ypač puslaidininkių diapozone, ir sunku homogeniškai disperguoti užpildą polimero matricoje.

Taigi, jeigu būtų įmanoma pagaminti homogeninį plastmasės kompozitą, susidedantį iš laidaus polimero (kuris tarnautų kaip laidininkas) ir polimero matricos (kuri suteiktų kompozitui būtinas mechanines savybes), tai būtų kompozitas su geresnėmis savybėmis, palyginus su anksčiau minėtomis kombinuotomis medžiagomis.

Yra žinomos laidžios kombinuotos medžiagos, kuriose vienas iš komponentų yra laidus polimeras. Poliacetileną polimerina į polietileno plėvelę, impregnuotą katalizatoriumi M. E. Galvin and G. E. Wnek; Polym. Commun., 23, p. 795 (1982).

Polipirolas gali būti elektrochemiškai polimerizuotas į plastiko matricą - gaunama laidi kombinuota medžiaga, kurios mechaninės savybės geresnės negu gryno polipirolo (S. E. Lindsey, G. B. Sreet, Synthetic Metals, 10:67, 1985). Polipirolas taip pat buvo naudojamas kaip laidus komponentas polipirolo celiuliozės kombinuotose medžiagose (R. B. Björklund, I. Lundström, Electronic Materials, Vol. 13, No 1, 1984, p. 211-230, ir Paraiška DE Nr. 3321281). Difundavus pirolo arba anilino monomerą į polimero matricą, o po to impregnuotą polimero matricą apdorojus oksidatoriumi, tarkim geležies (III) chloridu (FeCl_3), gaunama laidi kombinuota medžiaga (US patentas Nr. 4604427, 1986), kurioje elektros laidininkas yra polipirolas arba polianilinas.

Pastaruoju metu gauti pakeisti politiofenai, tirpūs tradiciniuose organiniuose tirpikliuose (R. L. Elsenbaumer, G. G. Miller, Y. P. Khanna, E. McCarthy, R. H. Baughman. Electrochem. Soc. Extended Abstr. 85-1, p. 118, 1985). Iš paskelbtos Europos patentų paraiškos EP Nr. 203438 (1986, Allied Corporation) žinomi pakeisto politiofeno tirpalai organiniame tirpiklyje, kuriuos galima naudoti laidžių elektrai polimerinių gaminių, pavyzdžiui, plėvelių gamybai.

10

Iki šiol nebuvo žinoma, kad polimerai su ilgomis anglis-anglis konjuguotomis grandinėmis, tokie kaip pakeisti politiofenai, galėtų būti sumaišomi su išlydyta plastiko matrica, ir iš jų būtų galima gaminti kombinuotą polimerinę medžiagą, kuri po legiravimo būtų laidė elektrai.

15

Šiame išradime pateikiama kombinuota polimerinė medžiaga, besiskirianti tuo, kad elektrai laidus legiruotas polimeras yra poli(3-pakeistas tiofenas), gaunamas išlydytoje būklėje.

20

Nelaidžia elektrai polimero matrica gali būti bet kuris termoplastas, kuri galima apdoroti išlydytoje būklėje ir kuris suderinamas su poli(3-pakeistu tiofenu), o pastarojo struktūra turi būti tokia, kad, esant kartu polimero matricai, būtų įmanomas sumaišymas, gaminių perdirbimas ir legiravimas. Ypač gera kombinacija gauta, kai matrica yra olefino polimeras arba olefino kopolimeras, o laidus komponentas - poli(3-alkiltiofenas). Kombinuota medžiaga gali būti apdorojama, tarkim, liejant ekstruziškai, liejant įpurškimu, liejimu slegiant arba šlytiniu pūtimu.

25

30

Išradimas taip pat siejamas su kombinuota polimerine medžiaga, kuri gaunama liejant poli(3-pakeistą tiofeną) išlydytoje būklėje ant pagrindo paviršiaus.

35

Be to, išradimas siejamas su anksčiau minėtais būdais pagamintų laidžių kombinuotų polimerinių medžiagų naudojimu ten, kur reikalingos laidžios medžiagos.

5 Kombinuotos polimerinės medžiagos legiravimą elektronų akceptoriais galima atlikti cheminiu arba elektrocheminiu būdu. Geriausia polimero kompozitą veikti terpe, kurioje yra FeCl_3 . Terpė gali būti tinkamas organinis tirpiklis, pavyzdžiui nitrometanas, arba bet
10 kuris kitas tirpiklis arba suspensijos terpė, kuri nekenkia legiravimo procesui, pavyzdžiui, tirpdydama poli(3-pakeistą tiofeną). Paprastai naudojami organiniai tirpikliai, kurie tirpina minėtą druską, ir tuo pačiu brinkina plastiko matricą taip, kad legiravimas
15 tampa galimu.

Po legiravimo gautą plėvelę, kad nusiplautų legiravimo agento perteklius, plauna tinkamu tirpikliu, pageidautina tuo pačiu, kuri naudoja legiravimui ir kombinuotos medžiagos džiovinimui.
20

Kitas tinkamas legiravimo agentas yra jodas, kuri naudoja poli(3-pakeisto tiofeno) laidumo padidinimui.

25 Legiruotos kombinuotos polimerinės medžiagos laidumo savybes galima koreguoti, reguliuojant legiravimo agento koncentraciją, legiravimo trukmę, temperatūrą ir poli(3-pakeisto tiofeno) koncentraciją kombinuotoje medžiagoje.

30

PAVYZDŽIAI

1 PAVYZDYS

35 3-oktil tiofeną gauna pagal EP 203438 taip:

Atitinkamą Grignard'o reagentą ruošia iš magnio (sausas, 1.6 mol) ir oktilo bromido (sausas, 1.5 mol) dietilo eteryje. Argono atmosferoje į reaktorių supila magnį ir eterį ir palaipsniui prideda prapūstą argonu
5 oktilo bromidą. Reakcijos pradžios palengvinimui įdeda jodo kristalą.

Gauto reagento koncentraciją nustato taip:

10 Į 150 ml distiliuoto vandens prideda 10 ml bandinio. Prideda indikatorius ir titruoja 0.2 M NaOH 70°C temperatūroje.

Reagentą perkelia į kitą reaktorių (argono atmosfera),
15 prideda atitinkamą kiekį (moliniu santykiu su reagento koncentracija) 3-bromotiofeno ir katalizatorių nikelio (II) / dichlor(1.3-bis-(difinilfosfino)propaną. Kad prasidėtų reakcija, reaktorių kaitina. Mišinį virina su grįžtamu šaldytuvu 4 valandas. Po to kolbą šaldo ledo
20 vonioje ir mišinį rūgština 0.1 N HCl. Mišinį plauna dalomajame piltuve vandeniu (3 kartus), sočiu NaHCO₃ (3 kartus) ir džiovina CaCl₂. Mišinį distiliuoja ir gauna produktą 3-oktiltiofeną (vir. temp. 255°C, išeiga 65%).

25 2,5-dijodid-3-oktiltiofeną gamina taip:

Į reaktorių (argono atmosfera) deda 250 ml dichlor-
metano, 0.4 mol prieš tai pagaminto 3-oktiltiofeno ir
0.5 mol jodo. Lėtai supila 90 ml azoto ir vandens mišini
30 nį (1:1) ir reakcijos mišinį lėtai kaitina iki 45°C. Tada virina 4.5 valandas su grįžtamu šaldytuvu. Po to reakcijos mišinį plauna vandeniu (3 kartus), 10% NaOH (3 kartus) ir vandeniu (2 kartus). Filtruoja ir grynina kolonėlėje (silicis - heksanas). Gauna medžiagą 2,5-
35 dijodid-3-oktiltiofeną (išeiga 73%).

Poli(3-oktiltiofeną) gamina sekančiais:

0.3 mol prieš tai pagaminto 2,5-dijodid-3-oktiltiofeno, 0.3 mol magnio ir 200 ml tetrahidrofurano (THF) patalpina į reaktorių ir 2 valandas virina su grįžtamu šaldytuvu. Prideda 0.001 mol katalizatoriaus nikelio (II) / dichlor(1,3-bis-(difenilfosfin)propano. Prieš pilant katalizatorių, reaktorių atšaldo iki 20°C. Pakelia temperatūrą iki 70°C ir mišinį virina su grįžtamu šaldytuvu 20 valandų. Gautą produktą supila į metanolį (1200 ml metanolio + 5% HCl). Mišinį maišo 2 valandas. Filtruoja, plauna karštu vandeniu ir metanolium. Ekstrahuoja metanolium ir džiovina vakuume. Gauna medžiagą poli(3-oktiltiofeną) (tamsiai rudi milteliai, išeiga 95%).

15 KOMPOZITŲ GAMYBA

2 PAVYZDYS

Polimero kompozito gamybai naudoja 10 mas % pagaminto pagal pirmą pavyzdį poli(3-oktiltiofeno) ir 90 mas % EVA - etileno ir vinilacetato kopolimero (Neste OY firmos produktas NTR-229). Kompozitą gamina Brabenderio mašinoje. Mišinio temperatūra 170°C, maišymo periodas 10 min., 30 apsisukimų/min.

25

3 PAVYZDYS

Antrame pavyzdyje gautą polimero kompozitą lieja išlydytame būvyje liejimo slegiant metodu. Spaudimo periodas 5 min., temperatūra 170°C ir slėgis 100 barų.

30

4 PAVYZDYS

Antrame pavyzdyje gautą polimero kompozitą sutrina į granules ir pūtimo metodu iš jų gauna polimero kompozito plėvelę. Brabenderio sektorių temperatūra buvo 150-170°C. Plėvelės storis 0.09 mm.

35

5 PAVYZDYS

Procedūra tokia pat kaip 2 ir 3 pavyzdžiams, išskyrus tai, kad matricos plastikas yra EBA (firmos Neste Polyeten Ab 7017 produktas).

6 PAVYZDYS

Procedūra tokia pat kaip 2-4 pavyzdžiams, išskyrus tai, kad matricos plastikas yra polietilenas PE-8517 (Neste OY firmos).

LEGIRAVIMAS

15 7 PAVYZDYS

Gautą 2 ir 3 pavyzdžiuose polimero kompozitą legiruoja. Kombinuotą polimerą panardina koncentruotame FeCl_3 - nitrometano tirpale (sausas, argono atmosfera). Po valandos legiravimo plauna vakuume nitrometanu, džiovina. Laidumas 0.6 S/cm.

8 PAVYZDYS

Procedūra tokia pati kaip 2, 3 ir 7 pavyzdžiuose, išskyrus tai, kad kompozitas turi 5% poli(3-oktiltiofeno), o legiravimo periodas 2 valandos. Laidumas $6 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

30 9 PAVYZDYS

Procedūra tokia pat kaip 2, 3, 7 ir 8 pavyzdžiuose, išskyrus tai, kad kompozitas turi 20% poli(3-oktiltiofeno), o legiravimo periodas 2 minutės. Laidumas $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

10 PAVYZDYS

Procedūra tokia pat kaip 9 pavyzdyje, o laidumą nustato kaip legiravimo periodo funkciją (1 piešinys).

5 11 PAVYZDYS

Poli(3-oktiltiofeno) plėvelę lieja išlydytoje būklėje (170°C) liejimo slegiant metodu ant pagrindo (poli-etileno tereftalato). Legiruoja vakuume jodo garais.

10 Laidumas 10 S/cm.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Elektrai laidai kombinuota polimerinė medžiaga,
5 susidedanti iš polimero matricos arba polimero sub-
trato, vidiniai laidaus legiruoto polimero bei galimų
plastikų priedų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad
vidiniai laidus legiruotas polimeras yra poli(3-
pakeistas tiofenas), susidarantis išlydytoje būklėje.
10
2. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 1 punktą, b e -
s i s k i r i a n t i tuo, kad ji sudaryta iš polimero
matricos ir poli(3-pakeisto tiofeno), iš kurių abiejų
paruošia homogenišką kombinuotą medžiagą išlydytoje
15 būklėje, o po to ją legiruoja legiravimo agentu.
3. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 2 punktą, b e -
s i s k i r i a n t i tuo, kad legiravimo agentas yra
elektronų akceptorius, pageidautina FeCl_3 .
20
4. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 2 arba 3 punk-
tą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji turi 0.1-50
mas. % poli(3-pakeisto tiofeno).
- 25 5. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal bet kurią iš 2-4
punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, jos laidumas
yra 10^{-10} - 100 S/cm.
6. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal bet kurią iš 2-5
30 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ją galima
pagaminti išlydytoje būklėje.
7. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal bet kurią iš 2-6
35 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ji yra
miltelių, granulių, plėvelės, pluošto arba kokios kitos
formos laidai kombinuota polimerinė medžiaga.

8. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 1 punktą, b e -
s i s k i r i a n t i tuo, kad ji yra laminato
kompozitas, susidedantis iš polimero substrato ir
užlieto ant jo išlydyto legiruoto poli(3-pakeisto
5 tiofeno).

9. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 8 punktą, b e -
s i s k i r i a n t i tuo, kad legiravimui naudoja
legiravimo agentą, kuris yra elektronų akceptorius, pa-
geidautina jodas.
10

10. Kombinuota polimerinė medžiaga pagal 8 arba 9 punk-
tą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad jos laidumas
yra 10^{-1} - 100 S/cm.
15

11. Laidžios kombinuotos polimerinės medžiagos gamybos
būdas, pagal kuri polimero matricą arba polimero subs-
trata sumaišo kartu su laidžiu polimeru ir galimais
plastikų priedais, o laidų polimerą kokioje nors sta-
dijoje legiruoja, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad
20 poli(3-pakeistą tiofeną) gauna ir/arba apdoroja išly-
dytoje būklėje kartu su polimero matrica arba polimero
substratu ir taip pagamina apdorotą kompozitą.

12. Gamybos būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad kompozitą apdoroja žinomais
plastmasių perdirbimo būdais, tokiais kaip ekstruzinis
liejimas, liejimas purškiant, liejimas slegiant arba
šlytinis pūtimas.
25

13. Gamybos būdas pagal 11 arba 12 punktą, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad homogeninę kombinuotą
medžiagą gauna iš poli(3-pakeisto tiofeno) ir polimero
matricos išlydytoje būklėje, ir po to legiruoja legi-
ravimo agentu.
30
35

14. Gamybos būdas pagal 13 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad kompozitą legiruoja chemiškai
arba elektrochemiškai elektronų akceptoriumi.
- 5 15. Gamybos būdas pagal 14 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad legiravimo agentas yra FeCl_3 .
- 10 16. Gamybos būdas pagal 11 arba 12 punktą, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad poli(3-pakeistą tiofeną)
išlydytoje būklėje lieja ant polimero substrato pavir-
šiaus ir po to legiruoja legiravimo agentu.
- 15 17. Gamybos būdas pagal 16 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo, kad legiravimą atlieka cheminiu
arba elektrocheminiu būdu, veikiant kompozitą elektronų
akceptoriumi.
- 20 18. Gamybos būdas pagal 17 punktą, b e s i s k i -
r i a n t i s tuo , kad kompozitą legiruoja jodo
garais cheminiu būdu.

LT 3244 B

