RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **172126**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia **301179**

(22) Data zgłoszenia: **22.11.1993**

(51) IntCl[6]
**C08F 8/06**
C08G 73/06
C08K 5/521

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) **Sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
**29.05.1995 BUP 11/95**

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
**29.08.1997 WUP 08/97**

(73) **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Łódzka, Łódź, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**
Adam Proń, Kraków, PL
Jadwiga Laska, Kraków, PL
Mieczysław Łapkowski, Zabrze, PL
Andrzej Włochowicz, Bielsko-Biała, PL

(74) **Pełnomocnik:**
Bałczewski Zbigniew W., Politechnika Łódzka

(57) Sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze, na drodze działania na te polimery estrami kwasu fosforowego, **znamienny tym**, że polimery skoniugowane takie, jak polipirol, polianilina, poddaje się protonowaniu lub domieszkowaniu utleniającemu estrami kwasu fosforowego takimi, jak diestry arylowo-alkilowe oraz ich sole, diestry arylowe, monoestry alkilowo-arylowe, ich mieszaniny, stosując 0,1-1,0 mola na 1 mer polimeru, względnie takimi, jak mieszaniny tych monoestrów i diestrów z triestrami kwasu fosforowego, alkilowymi, arylowymi, alkilowo-arylowymi, stosując 0,5-1,0 mola diestru i/lub monoestru oraz 0,1-0,5 mola triestru na 1 mer polimeru.

PL 172126 B1

**Sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze**

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze, na drodze działania na te polimery estrami kwasu fosforowego, **znamienny tym**, że polimery skoniugowane takie, jak polipirol, polianilina, poddaje się protonowaniu lub domieszkowaniu utleniającemu estrami kwasu fosforowego takimi, jak diestry arylowo-alkilowe oraz ich sole, diestry arylowe, monoestry alkilowo-arylowe, ich mieszaniny, stosując 0,1-1,0 mola na 1 mer polimeru, względnie takimi, jak mieszaniny tych monoestrów i diestrów z triestrami kwasu fosforowego, alkilowymi, arylowymi, alkilowo-arylowymi, stosując 0,5-1,0 mola diestru i/lub monoestru oraz 0,1-0,5 mola triestru na 1 mer polimeru.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze.

Znane są sposoby wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, polegający na działaniu na te polimery odpowiednim utleniaczem. Otrzymane tym sposobem polimery przewodzące prąd elektryczny takie, jak poliacetylen, polipirol, pochodne polipirolu, polianilina, pochodne polianiliny są nierozpuszczalne i nietermoplastyczne.

Sposoby te są opisane w czasopiśmie Physical Reviews Letters **39**, 1098 (1977) oraz w publikacji "Handbook of Conducting Polymers", wyd. Terje Scotheim ed.Marcel Dekker inc. (1986).

Z czasopisma Journal of the Chemical Society, Chemical Communication 873 (1986) i 1346 (1986) jest znany sposób wytwarzania rozpuszczalnych, nie termoplastycznych polialkilotiofenów przewodzących prąd elektryczny, polegający na tym, że uprzednio uformowany wyrób z polialkilotiofenu poddaje się reakcji utlenienia odpowiednim utleniaczem w celu zwiększenia jego przewodnictwa elektrycznego. Polimery otrzymane tym sposobem są rozpuszczalne jedynie w stanie nieprzewodzącym, co pociąga za sobą konieczność dwuetapowego ich wytwarzania, w którego pierwszym etapie formuje się wyrób z polimeru, zaś w drugim etapie nadaje mu się właściwości przewodzące.

Z czasopisma Synthetic Metals **48**, 91 (1992) jest znany sposób otrzymywania przewodzącej prąd oraz rozpuszczalnej w stanie przewodzącym polianiliny, polegający na protonowaniu polianiliny kwasem dodecylobenzenosulfonym. Otrzymany tym sposobem przewodzący polimer może być przetwarzany tylko z roztworu, natomiast nie nadaje się do przetwarzania termicznego.

Natomiast z czasopisma Materials Science Forum **122**, 177 (1993) jest znany sposób wytwarzania przewodzącej prąd elektryczny, przetwarzalnej termicznie i z roztworu polianiliny, na drodze protonowania polianiliny alifatycznymi diestrami kwasu fosforowego. Otrzymana tym sposobem przewodząca polianilina jest wprawdzie przetwarzalna termicznie i z roztworu, ale może być przetwarzana termicznie tylko w temperaturach do 130°C, ponieważ w temperaturach powyżej 130°C diestry protonujące polianilinę ulegają rozkładowi termicznemu z wydzieleniem olefin. Uniemożliwia to uzyskanie mieszanin otrzymanej tym sposobem przewodzącej polianiliny z nieprzewodzącymi polimerami termoprzetwarzalnymi takimi, jak PCW, pochodne celulozy, kopolimery na bazie

akrylonitrylu, butadienu i styrenu (kopolimery ABS), poliestry, poliamidy, które są przetwarzalne w temperaturach powyżej 150°C.

Sposób wytwarzania polimerów przewodzących prąd elektryczny, przetwarzalnych termicznie i w roztworze, na drodze działania na te polimery estrami kwasu fosforowego, według wynalazku polega na tym, że polimery skoniugowane takie, jak polipirol, polianilina, poddaje się protonowaniu lub domieszkowaniu utleniającemu estrami kwasu fosforowego takimi, jak diestry arylowo-alkilowe oraz ich sole, monoestry alkilowo-arylowe, diestry arylowe, ich mieszaniny, stosując 0,1-1,0 mola estru na 1 mer polimeru względnie takimi, jak mieszaniny tych monoestrów i diestrów z triestrami kwasu fosforowego, alkilowymi, arylowymi, alkilowo-arylowymi, stosując 0,5-1,0 mola diestru i/lub monoestru oraz 0,1-0,5 mola triestru na 1 mer polimeru.

Stosowane w sposobie według wynalazku diestry lub monoestry kwasu fosforowego to znaczy jego kwaśne estry działają jako czynniki protonujące centra zasadowe polimerów skoniugowanych, zwiększając tym samym ich przewodnictwo elektryczne o kilkanaście rzędów wielkości i równocześnie poprzez swoje grupy hydrofobowe powodują plastyfikację i solubilizację tych polimerów ułatwiając tym samym ich przetwarzanie metodami termicznymi i z roztworu. Efekt ten zostaje wzmocniony jeśli stosuje się mieszaniny kwaśnych estrów to znaczy monoestrów i diestrów z triestrami kwasu fosforowego. Zastosowanie mieszaniny diestrów i triestrów ułatwia w znacznym stopniu homogenizację polimerów otrzymanych sposobem według wynalazku z innymi polimerami. Otrzymane sposobem według wynalazku polimery przewodzące charakteryzują się bardzo dobrą rozpuszczalnością we wszystkich powszechnie stosowanych w przemyśle rozpuszczalnikach, termoplastycznością oraz wysoką odpornością chemiczną, przy czym dzięki wysokiej odporności chemicznej mogą być przetwarzane termicznie w temperaturze powyżej 150°C.

Otrzymane sposobem według wynalazku polimery mogą być stosowane jako domieszki nadające przewodność polimerom termoprzetwarzalnym w wysokich temperaturach takim, jak polimery winylowe, pochodne celulozy, kopolimery ABS, poliestry, poliwęglany, poliamidy.

Polimery otrzymane sposobem według wynalazku mogą być formowane w postaci folii, włókien, wykładzin, rur, tapet, pokryć i obiektów antystatycznych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I. Do kolby dwuszyjnej o pojemności 500 ml, wyposażonej w termometr i we wkraplacz, wprowadzono 125 ml 1,5 M kwasu solnego, a następnie 10 ml (0,1095 mola) świeżo przedestylowanej aniliny, po czym reagenty schłodzono do temperatury 0°C. Jednocześnie przygotowano roztwór 12,49 g (0,0548 mola) nadsiarczanu amonowego w 125 ml 1,5 M kwasu solnego, który wkraplano następnie do mieszaniny reakcyjnej tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 0-1°C. Po wkropleniu całej ilości roztworu nadsiarczanu amonowego masę reakcyjną utrzymywano jeszcze w czasie 4 godzin w temperaturze 0°C. Wytrącony osad odfiltrowano, przemyto wodą oraz metanolem aż do zaniku zabarwienia, po czym przemyto eterem i wysuszono w próżni dynamicznej do stałej masy. Otrzymany w ten sposób chlorowodorek poliemeraldyny deprotonowano mieszając go w czasie 2 godzin z 500 ml 3% wodnego roztworu amoniaku, a otrzymany w wyniku deprotonowania osad odfiltrowano, przemyto wodą do odczynu obojętnego, metanolem oraz eterem dietylowym. Otrzymany osad polianiliny w formie zasadowej wysuszono do stałej masy.

Otrzymaną polianilinę w formie zasadowej poddano protonowaniu mieszaniną ciekłego fosforanu dikrezylu i ciekłego fosforanu trikrezylu przy stosunku molowym substratów: 0,5 mola fosforanu dikrezylu i 0,1 mola fosforanu trikrezylu na 1 mer polianiliny. Ze zmodyfikowanej w ten sposób polianiliny wyprasowano w temperaturze 160°C folię o przewodnictwie 10 S/cm.

P r z y k ł a d II. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, poddano protonowaniu 0,1 M roztworem fosforanu difenylowego w środowisku m-krezolu stosując 0,5 mola fosforanu na 1 mer polianiliny.

Z otrzymanego roztworu o barwie zielonej powstał, w wyniku odwirowania, klarowny roztwór protonowanej polianiliny, który zmieszano z 5% m-krezolowym roztworem kopolimeru na bazie akrylonitrylu, butadienu i styrenu (o nazwie handlowej ABS). Z otrzymanej mieszaniny wylano folię, z której w temperaturze 50°C odparowano rozpuszczalnik.

Otrzymany film charakteryzował się dużą transmisją promieniowania widzialnego oraz lekko zielonym zabarwieniem. Przy zawartości w otrzymanym filmie protonowanej polianiliny równej 3% wagowych, przewodność tego filmu wynosiła ~ $10^{-2}$ S/cm.

P r z y k ł a d III. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, poddano protonowaniu mieszaniną fosforanu difenylu i fosforanu trikrezylu stosując 0,5 mola fosforanu difenylu i 0,2 mola fosforanu trikrezylu na 1 mer polianiliny.

Odrębnie przygotowano mieszaninę PCW z fosforanem trikrezylu, epoksydowany, olejem sojowym i stabilizatorem wapniowym przy zachowaniu stosunku wagowego składników w częściach wagowych: 100 części PCW, 40 części fosforanu trikrezylu, 3 części oleju sojowego oraz 1,5 części stabilizatora wapniowego.

Przygotowaną w ten sposób mieszaninę zmieszano z otrzymaną uprzednio protonowaną polianiliną w stosunku wagowym: 10% wagowych protonowanej polianiliny i 90% wagowych mieszaniny z PCW. Z otrzymanej mieszaniny wyprasowano następnie w temperaturze 160°C folię, która charakteryzowała się przewodnictwem 5 S/cm.

P r z y k ł a d IV. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, poddano protonowaniu monoestrem p-etylofenylowym kwasu fosforowego w środowisku chlorobenzenu stosując 0,5 mola monoestru na 1 mer polimeru.

Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano mieszaninę, z której w temperaturze 130°C prasowano płytki wykazujące przewodnictwo 2 S/cm.

P r z y k ł a d V. Przygotowano 22,1 g mieszaniny zawierającej 1 g polianiliny w formie zasadowej, otrzymanej jak w przykładzie I, 1 g diestru m-krezylowego kwasu fosforowego, 15 g PCW, 5 g estru 2-etyloheksylowego kwasu ftalowego jako plastyfikatora oraz 0,1 g stabilizatora. Z mieszaniny tej wyprasowano następnie w temperaturze 160°C folię, która charakteryzowała się przewodnictwem $10^{-3}$ S/cm.

P r z y k ł a d VI. Do roztworu 0,1 mola pirolu w acetonitrylu dodano diester m-krezylowy kwasu fosforowego w takiej ilości, aby otrzymać roztwór 0,1 m. Następnie przeprowadzono polimeryzację pirolu metodą galwanostatyczną stosując gęstość prądu 50 $mA/cm^2$. Otrzymany polimer zdjęto z elektrody, przemyto acetonitrylem i wysuszono w suszarce próżniowej do stałej masy. Otrzymany polimer wykazywał przewodnictwo 3 S/cm.

P r z y k ł a d VII. W 100 ml wody rozpuszczono 9,1 g $FeCl_3 \times 6H_2O$ oraz około 2 g poliwinylopirolidonu. Do tak otrzymanego roztworu dodano 6 g pirolu oraz 1 g fosforanu di-m-krezylowego. Całość mieszano w czasie 16 godzin. Otrzymano koloidalny roztwór polipirolu, który odwirowano.

Następnie przygotowano mieszaninę zawierającą 3 g otrzymanego uprzednio polipirolu, 15 g PCW, 5 g ftalanu bis(2-etyloheksylowego) jako plastyfikatora i 0,1 g stabilizatora. Z mieszaniny tej wyprasowano w temperaturze 160°C folię, która charakteryzowała się przewodnictwem równym $10^{-5}$ S/cm.

P r z y k ł a d VIII. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, zmieszano z fosforanem mono-p-etylofenylu, fosforanem di-m-krezylu i fosforanem trikrezylu stosując 0,25 mola monoestru, 0,25 mola diestru i 0,2 mola triestru na 1 mer polianiliny.

Odrębnie przygotowano mieszaninę PCW z fosforanem trikrezylu, epoksydowanym olejem sojowym i stabilizatorem wapniowym przy zachowaniu stosunku wagowego

składników w częściach wagowych: 100 części PCW, 40 części fosforanu trikrezylu, 3 części oleju sojowego oraz 1,5 części stabilizatora wapniowego.

Przygotowaną w ten sposób mieszaninę zmieszano z otrzymaną uprzednio protonowaną polianiliną w stosunku wagowym: 20% protonowanej polianiliny i 80% mieszaniny z PCW. Z otrzymanej mieszaniny wyprasowano następnie w temperaturze 160°C folię, która charakteryzowała się przewodnictwem 7 S/cm.

P r z y k ł a d IX. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, poddano protonowaniu mieszaniną fosforanu mono-p-etylofenylu i fosforanu difenylu stosując 0,25 mola monoestru i 0,25 mola diestru na 1 mer polianiliny. Ze zmodyfikowanej w ten sposób polianiliny wyprasowano w temperaturze 160°C folię o przewodnictwie równym 5 S/cm.

P r z y k ł a d X. Polianilinę w formie zasadowej, otrzymaną jak w przykładzie I, poddano protonowaniu mieszaniną fosforanu mono-p-etylofenylu i fosforanu di-m-krezylu stosując 0,5 mola monoestru i 0,15 mola diestru na 1 mer polianiliny. Ze zmodyfikowanej w ten sposób polianiliny wyprasowano w temperaturze 160°C folię o przewodnictwie 1 S/cm.

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 2,00 zł