



(10) **DE 10 2009 003 068 A1 2010.12.02**

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2009 003 068.9**

(22) Anmeldetag: **13.05.2009**

(43) Offenlegungstag: **02.12.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/42 (2006.01)**

**H01B 5/00 (2006.01)**

**H01B 7/00 (2006.01)**

**C08G 75/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:  
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden  
e.V., 01069 Dresden, DE**

(72) Erfinder:  
**Hegewald, Jan, 01127 Dresden, DE; Pionteck,  
Jürgen, 01257 Dresden, DE**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, welche beispielsweise in Sensoren, Detektoren, zur antistatischen Ausrüstung, zum Korrosionsschutz, zur elektromagnetischen Abschirmung oder als Membranmaterial, als (Bio-)adsorbens, in bioaktiven (antibakteriellen) Beschichtungen oder zur Geweberegeneration zum Einsatz kommen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und das Verfahren einfach und umweltfreundlich realisiert werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, bei dem Monomere oder Monomergemische der elektrisch leitfähigen Polymere mit einem oder einer Mischung von N-Halogen succinimiden gemischt und oxidiert und polymerisiert werden.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, welche beispielsweise in Sensoren, Detektoren, zur antistatischen Ausrüstung, zum Korrosionsschutz, zur elektromagnetischen Abschirmung oder als Membranmaterial, als (Bio-)adsorbens, in bioaktiven (antibakteriellen) Beschichtungen oder zur Geweberegeneration zum Einsatz kommen können.

**[0002]** Leitfähige Polymere zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie sowohl typische Eigenschaften von Polymeren (korrosionsbeständig, leicht) besitzen und zudem elektrisch leitfähig sind. Ihre Leitfähigkeit ergibt sich aus dem charakteristischen konjugierten Doppelbindungssystem, dass eine freie Beweglichkeit von Ladungsträgern ermöglicht. Voraussetzung dafür ist der dotierte Zustand: Die Polymerkette befindet sich im oxidierten Zustand und wird durch Gegenionen neutralisiert.

**[0003]** Bekanntermaßen werden elektrisch leitfähige Polymere, wie Polypyrrol, Polythiophen oder Polyanilin, durch Oxidation von Pyrrol, Thiophen oder Anilin unter Einsatz von Oxidationsmitteln, wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , hergestellt (Skotheim, T. E.; Eisenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; M. Dekker, 1998). Die Oxidationsmittel werden dabei häufig in wässrigen Lösungsmitteln eingesetzt. Die Polymerisation von in Wasser schlecht löslichen oder/ auch funktionalisierten Monomeren ist daher kritischer.

**[0004]** Es können als Oxidationsmittel auch organische Oxidationsmittel verwendet werden, wie zum Beispiel Pyridiniumchlorochromat (Omastova, M.; Lazar, M.; Kosina, S. J. Electroanal. Chem. 1993, 361, 169) oder Benzoylperoxid (Saravanan, C.; Shekhar, R. C.; Palaniappan, S. Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 342–348). Diese haben jedoch oft einige Limitierungen, wie zum Beispiel schwierige Verarbeitungsbedingungen, Toxizität, die Polymerisation verläuft nur wenig kontrolliert ab, die Leitfähigkeit der generierten Polymere ist nur gering, und/ oder Nebenprodukte können nicht aus dem Polymer entfernt werden.

**[0005]** Zudem sind viele Oxidationsmittel gerade in Zusammenhang mit biologischen Anwendungen nicht unbedenklich, da sie Reste von (Schwer-)Metallionen oder andere biologisch schädigende Neben- und Abbauprodukte enthalten können.

**[0006]** Weiterhin sind N-Halogen Succinimide und insbesondere N-Bromsuccinimid in der organischen Chemie als milde und selektive Bromierungsagenzien bekannt. Speziell wurde N-Bromsuccinimid bereits zur Bromierung von Pyrrolen eingesetzt (Groenendaal, L.; Vanloo, M. E.; Vekemans, J.; Meijer, E. W. Synth. Commun. 1995, 25, 1589–1600; He, R. H. Y.; Jiang, X. K. J. Chem. Res. 1998, 12, 786–787).

nendaal, L.; Vanloo, M. E.; Vekemans, J.; Meijer, E. W. Synth. Commun. 1995, 25, 1589–1600; He, R. H. Y.; Jiang, X. K. J. Chem. Res. 1998, 12, 786–787).

**[0007]** Eine Anwendung von N-Halogen Succinimiden als Oxidationsmittel zur direkten Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere ist nicht bekannt.

**[0008]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und das Verfahren einfach und umweltfreundlich realisiert werden kann.

**[0009]** Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0010]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere werden Monomere oder Monomergemische der elektrisch leitfähigen Polymere mit einem oder einer Mischung von N-Halogen Succinimiden gemischt und oxidiert und polymerisiert.

**[0011]** Vorteilhafterweise werden Monomere oder Monomergemische von Pyrrolen, Thiophenen, Anilinen, deren Derivate und/ oder Comonomere eingesetzt.

**[0012]** Ebenfalls vorteilhafterweise werden als N-Halogen Succinimide N-Bromsuccinimid, N-Chlorsuccinimid oder Mischungen davon eingesetzt.

**[0013]** Weiterhin vorteilhafterweise werden die Monomere oder Monomergemische als Feststoffe, Dispersionen oder als Lösungen eingesetzt.

**[0014]** Vorteilhaft ist es auch, wenn die Dispersionen der Monomere oder Monomergemische mit Wasser und/ oder mit organischen Lösungsmitteln und/ oder mit Dispergierhilfsmitteln eingesetzt werden, wobei noch vorteilhafterweise als organische Lösungsmittel Hexan, Aceton, Ethanol, Dichloromethan und/ oder als Dispergierhilfsmittel Dodecylbenzolsulfonsäuren und -sulfonate eingesetzt werden.

**[0015]** Es ist ebenfalls vorteilhaft, wenn die Lösungen der Monomere oder Monomergemische in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

**[0016]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die N-Halogen Succinimiden oder Mischungen davon als Feststoffe, Dispersionen oder als Lösungen eingesetzt werden.

**[0017]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Dispersionen der N-Halogen Succinimide oder Mischungen davon mit Wasser und/ oder mit organischen Lösungsmitteln und/ oder mit Dispergierhilfsmitteln ein-

gesetzt werden, wobei noch vorteilhafterweise als organische Lösungsmittel Hexan, Aceton, Ethanol, Dichlormethan und/oder als Dispergierhilfsmittel Dodecylbenzensuslfonsäuren und -sulfonate eingesetzt werden.

**[0018]** Von Vorteil ist es auch, wenn die Lösungen der N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

**[0019]** Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon über Sublimation eingebracht werden.

**[0020]** Auch von Vorteil ist es, wenn die Mischung der Monomere oder Monomergemische mit den N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon mittels Rühren durchgeführt wird.

**[0021]** Und von Vorteil ist es auch, wenn die Mischung der Monomere oder Monomergemische mit den N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon innerhalb von 10 Minuten bis 72 Stunden durchgeführt wird.

**[0022]** Vorteilhaft ist es auch, wenn während der Mischung die Oxidation und Polymerisation realisiert wird.

**[0023]** Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation unter Rühren durchgeführt wird.

**[0024]** Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation bei Temperaturen zwischen 40°C und -20°C durchgeführt wird.

**[0025]** Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.

**[0026]** Weiterhin vorteilhafterweise wird die Zugabe der N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon während der Mischung über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 72 Stunden realisiert.

**[0027]** Und ebenfalls vorteilhafterweise wird die Zugabe der N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon im Falle einer Dispersion oder Lösung während der Mischung tropfenweise oder periodisch durchgeführt.

**[0028]** Mit der erfindungsgemäßen Lösung werden N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon erstmals als Oxidationsmittel für die Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere eingesetzt und führen überraschenderweise dazu, dass die elektrische Leitfähigkeit erhöht, teilweise sogar extrem erhöht wird (bis > 100 S/cm). Dies war aufgrund der aus dem

Stand der Technik bekannten Wirkungsmechanismen bei der Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymeren und beim Einsatz von N-Halogensuccinimiden als Bromierungsmittel für den Fachmann nicht zu erwarten gewesen.

**[0029]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden elektrisch leitfähige Polymere hergestellt, die eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die vergleichbaren elektrisch leitfähigen Polymere nach dem Stand der Technik hergestellt aufweisen, und gleichzeitig noch biologisch verträglicher und umweltfreundlicher sind und in vielen Fällen auch funktionale Gruppen aufweisen.

**[0030]** Die biologische Verträglichkeit ist dadurch gegeben, dass sich in dem Produkt keine schädigenden Metallionen oder andere schädigenden Bestandteile befinden und daher nicht toxisch oder gesundheitsschädlich sind.

**[0031]** Die Funktionalität wird über das Monomer oder die Monomermischung eingeführt und kann in Postpolymerisationsprozessen modifiziert werden. Die Funktionalität kann eine Reaktivität zu festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen und Materialien sein, die zu direkter chemischer Kopplung an das leitfähige Polymer oder zu spezifischen Wechselwirkungen, z. B. mit Nukleinsäuren, Peptiden, Proteinen, Polymeren, Metallen, Metallionen und -oxiden usw., führt.

**[0032]** Erreicht wird dies durch den Einsatz der N-Halogensuccinimide, vorteilhafterweise von N-Bromsuccinimid und/oder N-Chlorsuccinimid als Oxidationsmittel für die herzustellenden elektrisch leitfähigen Polymere.

**[0033]** Der besondere Vorteil dieser N-Halogensuccinimide besteht darin, dass sie auch mit nichtwässrigen Phasen eingesetzt werden können.

**[0034]** Es wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass das Verfahren besonders erfolgreich abläuft, wenn auf wässrige Phasen und/oder Feuchtigkeit während des Verfahrensablaufes verzichtet wird.

**[0035]** Durch diese Verfahrensweise kommt es zum Erhalt von funktionellen Seitengruppen der Monomere oder Monomergemische und zu überraschend hohen elektrischen Leitfähigkeiten.

**[0036]** Vorteilhafterweise werden als Monomere oder Monomergemische Pyrrole und/oder Thiophene und/oder Aniline, deren Derivate oder Comonomere eingesetzt.

**[0037]** Durch die Mischung, Oxidation und Polymerisation entstehen dann die elektrisch leitfähigen Polymere, insbesondere Polypyrrole und/oder Polythio-

phene und/oder Polyaniline.

**[0038]** Besonders vorteilhaft ist es, dass beispielsweise auch funktionalisierte Pyrrole und/oder Thiophene und/oder Aniline, die nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind, nunmehr gemischt, oxidiert und polymerisiert werden können, wobei vorteilhafterweise die Funktionalitäten erhalten bleiben.

**[0039]** Ebenso vorteilhaft ist es, dass substituierte Monomere oder Monomergemische eingesetzt werden können.

**[0040]** Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Monomere oder Monomergemische und die N-Halogen-succinimide oder Mischungen davon jeweils als Feststoff oder als Dispersion oder als Lösung eingesetzt werden. Im Falle der Dispersion ist es auch möglich, dass ein Bestandteil als Lösung vorliegt und die anderen Bestandteile als Feststoffe zugegeben werden.

**[0041]** Übereinstimmend wie im Stand der Technik ist die Oxidationsreaktion eine exotherme Reaktion, was zur Folge hat, dass das Oxidationsmittel möglichst langsam während des Mischprozesses zugegeben werden sollte. Generell werden aber auch elektrisch leitfähige Polymere mit höherer elektrischer Leitfähigkeit erreicht, wenn die N-Halogen-succinimide oder Mischungen davon erfindungsgemäß einmalig zugegeben werden.

**[0042]** Ebenfalls ist es vorteilhafter, den Mischprozess von Monomeren und N-Halogen-succinimiden durch Rühren zu unterstützen.

**[0043]** Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, den Misch-, Oxidations- und Polymerisationsprozess bei Raumtemperatur, oder bei Temperaturen bis  $-10^{\circ}\text{C}$  durchzuführen.

**[0044]** Ebenso vorteilhaft ist der Einsatz einer anderen Atmosphäre außer Luft, insbesondere einer inerten Atmosphäre.

**[0045]** Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von nicht-modifizierten Polypyrrolen

**[0046]** 0,335 g nicht-modifiziertes frisch destilliertes Pyrrol, wird in 70 ml Propylencarbonat, eingesetzt als Lösungsmittel, dispergiert. Dieser Prozess findet unter Stickstoffatmosphäre statt. In die Lösung wird langsam unter Rühren eine Lösung von 0,89 g N-Bromsuccinimid in 20 ml Propylencarbonat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 48 h gerührt. Anschließend wird der Rück-

stand abgefiltert und mit Aceton, Methanol und Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,486 g.

**[0047]** Die Leitfähigkeit beträgt gemessen mit der 4-Punkt Methode 104 S/cm. Mit dem Pulverleitfähigkeitsmessstand (gemäß Hegewald et al., Synthetic Metals 159 (2009) 103–112) werden Leitfähigkeiten von 8 S/cm bestimmt.

**[0048]** Vergleichsweise werden mit Verfahren nach dem Stand der Technik (beispielsweise gemäß Omastova et al., Synthetic Metals 143 (2004) 153–161) Leitfähigkeiten von  $10^{-2}$  S/cm erhalten.

#### Beispiel 2

##### Herstellung von funktionalisierten Polypyrrolen

**[0049]** Die Strukturen von funktionalisierten Pyrrole können entnommen werden aus Hegewald et al., Synthetic Metals 159 (2009) 103–112.

**[0050]** 0,047 g getrocknetes oxazinon-modifiziertes Pyrrol-Pulver ( $M = 373,4$  g/mol) und 0,052 g getrocknetes oxazolin-modifiziertes Pyrrol-Pulver ( $M = 416,5$  g/mol), werden in 15 ml Propylencarbonat als Lösungsmittel gelöst. Danach werden 0,070 g frisch destilliertes Pyrrol zugegeben. Anschließend werden 0,445 g N-Bromsuccinimid, gelöst in 10 ml Propylencarbonat, langsam zugetropft. Die Mischung wird 72 h gerührt. Der gesamte Prozess wurde unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt.

**[0051]** Die Ausbeute beträgt 0.226 g.

**[0052]** Die gemessene Leitfähigkeit von 0,21 S/cm wurde mit einem Pulverleitfähigkeitsmessstand gemessen.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Skotheim, T. E.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; M. Dekker, 1998 [0003]
- Omastova, M.; Lazar, M.; Kosina, S. J. Electroanal. Chem. 1993, 361, 169 [0004]
- Saravanan, C.; Shekhar, R. C.; Palaniappan, S. Macromol. Chem. Phys. 2006, 207, 342–348 [0004]
- Groenendaal, L.; Vanloo, M. E.; Vekemans, J.; Meijer, E. W. Synth. Commun. 1995, 25, 1589–1600 [0006]
- He, R. H. Y.; Jiang, X. K. J. Chem. Res. 1998, 12, 786–787 [0006]
- Hegewald et al., Synthetic Metals 159 (2009) 103–112 [0047]
- Omastova et al., Synthetic Metals 143 (2004) 153–161 [0048]
- Hegewald et al., Synthetic Metals 159 (2009) 103–112 [0049]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere, bei dem Monomere oder Monomergemische der elektrisch leitfähigen Polymere mit einem oder einer Mischung von N-Halogensuccinimiden gemischt und oxidiert und polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Monomere oder Monomergemische von Pyrrolen, Thiophenen, Anilinen, deren Derivate und/oder Comonomere eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als N-Halogensuccinimide N-Bromsuccinimid, N-Chlorsuccinimid oder Mischungen davon eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Monomere oder Monomergemische als Feststoffe, Dispersionen oder als Lösungen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Dispersionen mit Wasser und/oder mit organischen Lösungsmitteln und/oder mit Dispergierhilfsmitteln eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem als organische Lösungsmittel Hexan, Aceton, Ethanol, Dichloromethan eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem als Dispergierhilfsmittel Dodecylbenzensulfonsäuren und -sulfonate eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon als Feststoffe, Dispersionen oder als Lösungen eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Dispersionen mit Wasser und/oder mit organischen Lösungsmitteln und/oder mit Dispergierhilfsmitteln eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als organische Lösungsmittel Hexan, Aceton, Ethanol, Dichloromethan eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als Dispergierhilfsmittel Dodecylbenzensulfonsäuren und -sulfonate eingesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon über Sublimation eingebracht werden.
15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung der Monomere oder Monomergemische mit den N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon mittels Rühren durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung der Monomere oder Monomergemische mit den N-Halogensuccinimiden oder Mischungen davon innerhalb von 10 Minuten bis 72 Stunden durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem während der Mischung die Oxidation und Polymerisation realisiert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation unter Rühren durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation bei Temperaturen zwischen 40°C und -20°C durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mischung und/oder Oxidation und/oder Polymerisation unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Zugabe der N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon während der Mischung über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 72 Stunden realisiert wird.
22. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Zugabe der N-Halogensuccinimide oder Mischungen davon im Falle einer Dispersion oder Lösung während der Mischung tropfenweise oder periodisch durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen