



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17037 (13) U
(51) МПК (2006)
C08G 61/00
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ГІБРИДНИЙ ОРГАНІЧНО-НЕОРГАНІЧНИЙ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ КОМПОЗИТ

1

2

(21) u200601315

(22) 10.02.2006

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Посудієвський Олег Юлійович, Тельбіз Герман Михайлович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В.ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, Посудієвський Олег Юлійович, Тельбіз Герман Михайлович

(57) 1. Гібридний органічно-неорганічний фотолюмінесцентний композит типу гість-хазяїн на основі електропровідного спряженого полімеру, яким є полі(2-метокси-5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілен) (МЕН-PPV), який відрізняється

тим, що додатково містить мезопористу неорганічну матрицю, якою є мезопористий кремнезем з розміром частинок 0,5-2,0 мкм при наступному співвідношенні компонентів, %:

МЕН-PPV	0,5 - 15
---------	----------

мезопориста неорганічна матриця	решта.
---------------------------------	--------

2. Гібридний органічно-неорганічний фотолюмінесцентний композит за п. 1, який відрізняється тим, що як мезопориста неорганічна матриця використовується мезопористий кремнезем типу MCM-41, MCM-48, SBA-15 та SBA-16 з діаметром пор 2,8-15 нм.

Корисна модель відноситься до гібридних органічно-неорганічних композитів типу гість-хазяїн на основі електропровідного спряженого полімеру полі(2-метокси-5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілен) (МЕН-PPV) та мезопористих неорганічних матриць, зокрема, типу MCM-41, які можуть мати застосування в оптичних та оптоелектронних пристроях завдяки своїм люмінесцентним властивостям.

Відомо електропровідний спряжений полімер МЕН-PPV [F. Wudi, G. Srdanov. U.S. Patent 5,189,136; F. Motamedi, K.J. Ihn, Z. Ni, G. Srdanov, F. Wudi, P. Smith. Polymer, 1992, Vol.33, №, pp. 1102-], який має здатність до фотолюмінесценції, що характеризується двома основними смугами з максимумами при 593 та 635 нм, причому остання пов'язана з агрегацією ланцюгів полімеру (Фіг.1, крива 1). Однак, інтенсивність люмінесценції та її стабільність є недостатніми для виготовлення високоефективних оптичних та оптоелектронних пристроїв.

В основу корисної моделі поставлена задача створення гібридних органічно-неорганічних композитів типу гість-хазяїн з розташуванням макромолекул електропровідного спряженого полімеру переважно всередині нанорозмірних каналів мезо-

пористої неорганічної матриці, які б за рахунок вказаної просторової будови мали більш ефективні люмінесцентні властивості та покращену їх стабільність щодо дії факторів навколишнього середовища.

Задача вирішується гібридними органічно-неорганічними композитами типу гість-хазяїн на основі МЕН-PPV та мезопористих неорганічних матриць, зокрема, типу MCM-41 (розмір частинок 0,5-2,0 мкм), при наступному співвідношенні компонентів:

МЕН-PPV	- від 0,5 до 15 %,
MCM-41	- решта до 100 %.

Використання обмежуючого впливу неорганічної матриці на макромолекули електропровідного спряженого полімеру, які ізольовані всередині нанорозмірних каналів неорганічної матриці, нівелює міжмолекулярну взаємодію між полімерними ланцюгами, що впливає на їх конформацію та електронну структуру, що може забезпечити збільшення інтенсивності люмінесценції внаслідок зростання сили осцилятора внутрімолекулярного хромофору, покращення чистоти кольору люмінесценції за рахунок зменшення інтенсивності люмінесценції хромофорів з довжиною хвилі 635 нм, обумовлених агрегацією полімерних ланцюгів, та звуженню ши-

(19) UA (11) 17037 (13) U

рини лінії внутрімолекулярного хромофору, покращення стабільності люмінесценції полімеру внаслідок уповільнення дифузії кисню всередину нанорозмірних каналів неорганічної матриці.

Нижче представлено опис конкретних прикладів технічної реалізації заявленого нами способу.

Приклад 1.

Для синтезу мезопористої неорганічної матриці типу МСМ-41, яку використовували для одержання гібридних композитів, 0,36г броміда цетилтриметиламонію (ЦТАБ) добавляють в розчин 0,18г NaCl в 25мл деіонізованої води. Розчин перемішують 10хв., після чого додають 1,15мл водного колоїдного розчину кремнезему з концентрацією 39,77% (Ludox HS-40, Du Pont) і 1,09г КОН. Реакційну суміш перемішують 12год. при кімнатній температурі, після чого рН розчину знижують до 9,0 і проводять гідротермальну обробку при температурі 373К протягом 48год. Твердий осад, що утворюється, виділяють на фільтрі, промивають дистильованою водою і висушують в повітрі при температурі навколишнього середовища, а потім кальцинують при 823К протягом 6год. для вилучення структуроутворювача, яким є ЦТАБ. Розмір частинок одержаного МСМ-41 дорівнює 0,5-2нм. Частинки МСМ-41 мають впорядковану систему пор діаметром 2,8нм.

Для одержання гібридного композиту на основі МЕН-PPV та МСМ-41 до 50мл 1% розчину полімеру в толуолі при постійному перемішуванні при кімнатній температурі додають 0,5г МСМ-41 з розміром пор 2,8нм, який попередньо сушили у вакуумі при 150°C протягом 6год. Твердий продукт виділяють на фільтрі через 48год., промивають толуолом, очищають шляхом екстракції толуолом в апараті Сокслета, після чого висушують у вакуумі при 50°C. Одержаний гібридний органічно-

неорганічний композит має наповнення неорганічної матриці, якою є МСМ-41, електропровідним спряженим полімером, яким є МЕН-PPV, 12,9ваг.%. Наявність будови типу гість-хазяїн, тобто збереження мезопористої структури матриці та присутність макромолекул спряженого полімеру всередині її нанорозмірних каналів підтверджується даними рентгенівської дифракції (Фіг.2, крива 2). Нормований спектр фотолюмінісценції композиту представлено на Фіг.1 (крива 2).

Приклад 2.

Для одержання гібридного композиту на основі МЕН-PPV та МСМ-41 до 50мл 1% розчину полімеру в хлорбензолі при постійному перемішуванні при кімнатній температурі додають 0,5г МСМ-41 з розміром пор 2,8нм, який попередньо сушили у вакуумі при 150°C протягом 6год. Твердий продукт виділяють на фільтрі через 48год., промивають хлорбензолом, очищають шляхом екстракції хлорбензолом в апараті Сокслета, після чого висушують у вакуумі при 50°C. Одержаний гібридний органічно-неорганічний композит має наповнення неорганічної матриці, якою є МСМ-41, електропровідним спряженим полімером, яким є МЕН-PPV, 3,2ваг.%. Наявність будови типу гість-хазяїн, тобто збереження мезопористої структури матриці та присутність макромолекул спряженого полімеру всередині її нанорозмірних каналів підтверджується даними рентгенівської дифракції (Фіг.2, крива 3). Нормований спектр фотолюмінісценції композиту представлено на Фіг.1 (крива 3).

Параметри прикладів виготовлення гібридних органічно-неорганічних композитів типу гість-хазяїн на основі електропровідних спряжених полімерів, зокрема МЕН-PPV, та мезопористих неорганічних матриць, зокрема, типу МСМ-41, зведено в таблицю.

Таблиця

№ прикладу	Матеріал	Середовище синтезу	Інтенсивність фотолюмінісценції, від. од.	t ₁ , хв.
прототип	МЕН-PPV	-	1	6
1.	МЕН-PPV/МСМ-41	толуол	88	30
2.	МЕН-PPV/МСМ-41	хлорбензол	40	13

Вимірювання фотолюмінісценції зразків одержаних матеріалів та прототипу у формі компактних дисків товщиною 50мкм проводили на спектрометрі HITACHI MPF-4, використовуючи збуджуваче світло з довжиною хвилі 500нм. Залежність максимальної інтенсивності фотолюмінісценції від часу в повітрі при кімнатній температурі моделювали для інтервалу часу 0-10хв. експонентою першого порядку за формулою (1):

$$I = I_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right), \quad (1)$$

де t₁ - декремент спаду фотолюмінісценції.

Наведені на Фіг.2 та в таблиці дані показують, що гібридні органічно-неорганічні композити типу гість-хазяїн та спосіб їх одержання, які заявляються, дають змогу одержувати гібридні композити з

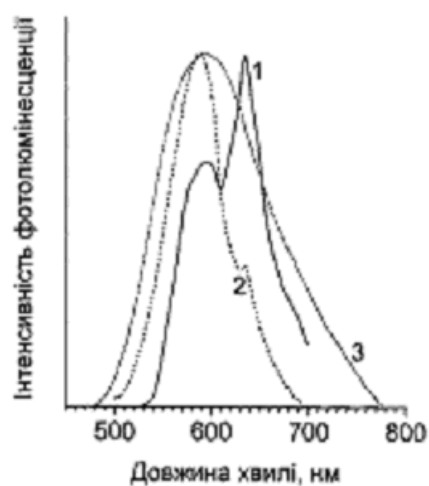
високим вмістом електропровідного спряженого полімеру, які характеризуються збільшеною інтенсивністю фотолюмінісценції, більш чистим кольором люмінесценції та покращеною її стабільністю.

Слід зазначити, що наведені приклади лише ілюструють створення корисної моделі, проте не обмежують його.

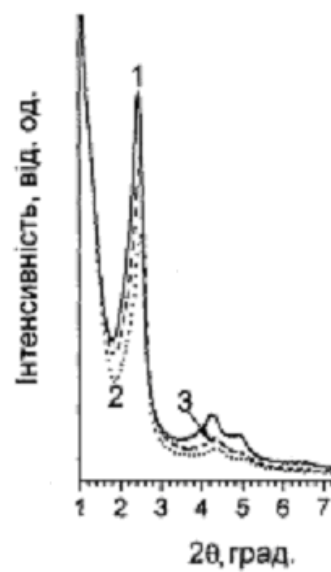
Перелік фігур і креслень.

На Фіг.1 наведено нормовані спектри фотолюмінісценції: МЕН-PPV (1) та композитів на основі МЕН-PPV та МСМ-41 з прикладу 1 (2) і прикладу 2 (3).

На Фіг.2 наведено дифрактограми зразків МСМ-41 (1) та композитів на основі МЕН-PPV та МСМ-41 з прикладу 1 (2) і прикладу 2 (3).



Фіг.1



Фіг.2