



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **96838** (13) **C2**
(51) **МПК (2011.01)**
C08G 61/00
C09K 11/06 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МУЛЬТИХРОМНОГО СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧОГО СПРЯЖЕНОГО ПОЛІМЕРУ

1

(21) a201003773

(22) 01.04.2010

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.

(72) ПОСУДІЄВСЬКИЙ ОЛЕГ ЮЛІЙОВИЧ, БІСКУЛОВА СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, ПОСУДІЄВСЬКИЙ ОЛЕГ ЮЛІЙОВИЧ, БІСКУЛОВА СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА

(56) J.-J.Zhang, G.Gao et al.: "Polychromatic light-emitting conjugated polymer prepared by controlling its structure through active free radical addition", Polym. Int., 2008, v. 57, p. 921-926

Cristopher W.Hollars et al.: "Controlled non-classical photon emission from single conjugated polymer molecules", Chemical Physics Letters, 370, 2003, p. 393-398

2

Shanya Quan et al.: "Solvent and concentration effect on fluorescence emission in MEH-PPV solution", European Polymer Journal, 42, 2006, p. 228-233

US 5 189 136, 23.02.1993

(57) 1. Спосіб одержання мультіхромного світловипромінюючого спряженого полімеру на основі полі(2-метокси, 5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілену) (MEH-PPV), який **відрізняється** тим, що полімер одержують шляхом перемішування при рефлексії 0,1-2,0 % розчину полі(2-метокси, 5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілену) у суміші малополярного органічного розчинника з полярним протонвмісним розчинником до заданого збільшення інтегральної інтенсивності фотолумінесценції у порівнянні з вихідним MEH-PPV.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що тривалість рефлюксу становить близько 30-40 годин.

Винахід належить до способів одержання мультіхромних світловипромінюючих спряжених полімерів на основі пара-феніленвініленів, які можуть мати застосування в оптичних та оптоелектронних пристроях завдяки своїм оптичним, зокрема люмінесцентним, властивостям.

В пристроях типу світловипромінюючих діодів спряжені полімери використовуються як функціональні матеріали шарів, що генерують світло [Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, vol. 8, Conducting Polymers, H. S. Nalwa (Ed.), Academic Press, San Diego, USA, 2001]. Вони здатні випромінювати світло різного кольору в широкому інтервалі спектра від синього до червоного [Semiconducting Polymers, G. Hadziioannou, P.F. van Hutten (Eds.), WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2000]. При цьому довжина хвилі світла, що випромінюється, залежить, зокрема, від хімічної будови полімеру, а також від довжини області π -спряження в його макромолекулах. Зокрема, в області синього кольору (довжина хвилі світла 450-490 нм) здатні випромінювати світло спряжені полімери типу поліфлуорену та полі(пара-фенілену); в області зеленого кольору

(довжина хвилі світла 490-560 нм) - спряжені полімери типу політіофену та полі(пара-феніленвінілену); в області оранжевого кольору (довжина хвилі світла 590-630 нм) - спряжені полімери типу заміщених поліфеніленвініленів [A.C. Grimsdale, K.L. Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. Chem. Rev., 2009, v.109, p.897-1091]. При цьому вартість полі(2-метокси, 5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілену) та прекурсору для полі(пара-феніленвінілену) є найнижчою [http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19352398]. Крім того, використання прекурсору полі(пара-феніленвінілену) при виготовленні світловипромінюючих діодів має труднощі, які пов'язані з необхідністю термообробки плівки прекурсору, нанесеної на поверхню прозорого оксидного електрода, та небажаними хімічними реакціями летких компонентів прекурсору з матеріалом цього електрода і дифузії іонів з прозорого електрода в полімер [J. Morgado, F. Cacialli, J. Grüner, N.C. Greenham, R.H. Friend. Luminescence

(13) **C2**

(11) **96838**

(19) **UA**

properties of poly(p-phenylenevinylene): Role of the conversion temperature on the photoluminescence and electroluminescence efficiencies. J. Appl. Phys., 1999, v. 85, p.1784-1791].

Відомо спосіб одержання мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру з вихідного полімеру полі(2-метокси, 5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілену) (МЕН-PPV) [J.-J. Zhang, G. Gao, W. Dong, D.-C. Zhao, F.-Q. Liu. Polychromatic light-emitting conjugated polymer prepared by controlling its structure through active free radical addition. Polym. Int., 2008, v. 57, p. 921-926], спектр фотолюмінесценції якого може бути змінено в широкому діапазоні від оранжевого до синього кольору. Однак, реалізація методу потребує використання азо-біс(ізобутиронітрилу) та вихід продукту є невисоким.

Передумовою створення винаходу стала необхідність розробки способу одержання мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру на основі МЕН-PPV, який би мав високий вихід та здійснення якого можливо без застосування азо-біс(ізобутиронітрилу).

Задача досягається способом одержання мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру шляхом обробки 0,1-2,0 % розчину МЕН-PPV впродовж, принаймні, 1 години в малополярному органічному розчиннику, не обмежуючись, такими, як тетрагідрофуран, толуол, хлорбензол з доданим полярним протонвмісним розчинником, таким, зокрема, як етанол, метанол, вода, водний розчин кислоти.

В необов'язковому втіленні даного винаходу, одержання мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру може здійснюватися шляхом перемішування при рефлюксі протягом, принаймні, 1 години 0,1-2,0 % розчину МЕН-PPV в малополярному органічному розчиннику, не обмежуючись, такими, як тетрагідрофуран, толуол, хлорбензол з доданим полярним протонвмісним розчинником, таким як, зокрема, етанол, метанол, вода, водний розчин кислоти.

Як використовується в даній заявці, термін "рефлюкс" означає кип'ятіння зі зворотним холодильником.

Кваліфікованому фахівцю в даній галузі техніки буде зрозуміло, що спосіб одержання мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру може здійснюватися в малополярному органічному розчиннику, де ступінь полярності розчинника визначається теорією полярності.

Додавання полярного протонвмісного розчинника обумовлює можливість його взаємодії з МЕН-PPV, що призводить до відщеплення ефірних груп та розриву подвійних зв'язків транс-вініленових груп МЕН-PPV, утворення з високим виходом розчинного мультихромного світловипромінюючого спряженого полімеру, який може мати спектр фотолюмінесценції в широкому діапазоні від оранжевого до синього кольорів, та формування такої конформації його ланцюгів, які забезпечують збільшення інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції у порівнянні з вихідним МЕН-PPV.

Нижче представлено опис конкретних прикладів технічної реалізації заявленого способу. Виміри електронних спектрів поглинання здійснювали на двопробеновому спектрофотометрі 4802 UV/VIS (UNICO, USA); виміри спектрів фотолюмінесценції (при довжина хвилі збудження 350 нм) - на спектрометрі LS55 (Perkin Elmer, USA).

Приклад 1

0,2 г МЕН-PPV (Aldrich) розчиняли в 19,8 г сухого тетрагідрофурану, який попередньо одержували шляхом осушування комерційно доступного тетрагідрофурану (Aldrich) згідно з [А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика, Мир, Москва, 1976, с. 443], шляхом перемішування на магнітній мішалці в атмосфері аргону та здійснювали рефлюкс в атмосфері аргону протягом певного проміжку часу, який складав до 40 год. Розчин вихідного МЕН-PPV в тетрагідрофурані має максимум поглинання в області 500 нм. Максимум фотолюмінесценції МЕН-PPV при цьому знаходиться в області 590 нм. Така величина довжини хвилі відповідає оранжевому кольору. В процесі рефлюксу в тетрагідрофурані зміна структури МЕН-PPV не відбувається, що підтверджується даними електронної спектроскопії: довжина хвилі максимуму інтенсивності смуги поглинання полімеру, зсувається у короткохвильову область через 38 год. лише на 2 нм (таблиця 1), тобто величина зсуву знаходиться на рівні точності проведених вимірів.

Таблиця 1

Час рефлюксу, час	Довжина хвилі максимуму смуги поглинання, нм
0	500
7	500
15	500
22	499
30	499
35	499
38	498

Приклад 2

0,2 г МЕН-PPV (Aldrich) розчиняли в 19,8 г сухого тетрагідрофурану, як у прикладі 1. В одержаний розчин додавали 4,4 г абсолютного етанолу, що в об'ємному співвідношенні етанол/тетрагідрофуран складає 1:4, та здійснювали рефлюкс в атмосфері аргону протягом певного проміжку часу, який складав до 40 год.

Розчин вихідного МЕН-PPV в суміші тетрагідрофуран/етанол (4:1) має максимум поглинання в області 496 нм. Максимум фотолюмінесценції МЕН-PPV при цьому знаходиться в області 546 нм. Така величина довжини хвилі відповідає зеленому кольору. В процесі рефлюксу відбувається зміна будови МЕН-PPV, що підтверджується даними електронної спектроскопії: довжина хвилі максимуму інтенсивності смуги поглинання полімеру, що утворюється, поступово зсувається у короткохвильову область спектру та через 39 год. досягає 370 нм (таблиця 2).

Таблиця 2

Час рефлюксу, час	Довжина хвилі максимуму смуги поглинання, нм
0	496
15	496
22	496
30	494
35	490
37	476
38	370

В спектрах фотолюмінесценції полімеру, що утворюється, теж мають місце відповідні зміни: довжина хвилі максимуму смуги люмінесценції також поступово зсувається у короткохвильову область спектра та через 38 год. досягає 495 нм. Така величина довжини хвилі відповідає синьому кольору. Відносна інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції полімеру, що утворюється через 40 годин, в 2,5 рази перевищує інтенсивність фотолюмінесценції вихідного МЕН-PPV. Весь полімер залишається в розчині, тому вихід продукту є високим, до 100 %.

Приклад 3

МЕН-PPV (Aldrich) розчиняли в тетрагідрофурані, як у прикладі 1. В одержаний розчин додавали 4,4 г абсолютного метанолу, що в об'ємному співвідношенні тетрагідрофуран/метанол складає 4:1, та здійснювали рефлюкс в атмосфері аргону протягом певного проміжку часу, який складає до 40 год.

Розчин вихідного МЕН-PPV в суміші метанол/тетрагідрофуран (1:4) має максимум поглинання в області 495 нм. Максимум фотолюмінесценції МЕН-PPV при цьому знаходиться в області 540 нм. Така величина довжини хвилі відповідає зеленому кольору. В процесі рефлюксу відбувається зміна будови МЕН-PPV, що підтверджується даними електронної спектроскопії: довжина хвилі максимуму інтенсивності смуги поглинання полімеру, що утворюється, поступово зсувається у короткохвильову область спектра та через 40 год. досягає 390 нм (таблиця 3).

Таблиця 3

Час рефлюксу, час	Довжина хвилі максимуму смуги поглинання, нм
0	495
5	493
15	481
22	470
30	465
35	442
37	422
38	410
40	390

В спектрах фотолюмінесценції полімеру, що утворюється, теж мають місце відповідні зміни: довжина хвилі максимуму смуги люмінесценції

також поступово зсувається у короткохвильову область спектра та через 40 год. досягає 480 нм. Така величина довжини хвилі відповідає синьому кольору. Відносна інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції полімеру, що утворюється через 40 годин, в 2,7 разів перевищує інтенсивність фотолюмінесценції вихідного МЕН-PPV. Весь полімер залишається в розчині, тому вихід продукту є високим, до 100 %.

Приклад 4

МЕН-PPV (Aldrich) розчиняли в тетрагідрофурані, як у прикладі 1. В одержаний розчин додавали 1,1 г попередньо очищеної подвійною перегонкою води, що в об'ємному співвідношенні тетрагідрофуран/вода складає 20:1, та витримували в атмосфері аргону протягом певного проміжку часу, який складає до 14 діб.

Розчин вихідного МЕН-PPV в 5 % розчині води в тетрагідрофурані має максимум поглинання в області 500 нм. Максимум фотолюмінесценції МЕН-PPV при цьому знаходиться в області 540 нм. Така величина довжини хвилі відповідає зеленому кольору. В процесі витримки відбувається зміна будови МЕН-PPV, що підтверджується даними електронної спектроскопії: довжина хвилі максимуму інтенсивності смуги поглинання полімеру, що утворюється, поступово зсувається у короткохвильову область спектра та через 14 діб досягає 364 нм (таблиця 4).

Таблиця 4

Час витримки, час	Довжина хвилі максимуму смуги поглинання, нм
0	500
1	499
2	498
3	497
4	495
68	465
172	421
240	395
336	364

В спектрах фотолюмінесценції полімеру, що утворюється, теж мають місце відповідні зміни: довжина хвилі максимуму смуги люмінесценції також поступово зсувається у короткохвильову область спектра та через 14 діб досягає 455 нм. Така величина довжини хвилі відповідає синьому кольору. Відносна інтегральна інтенсивність фотолюмінесценції полімеру, що утворюється через 40 годин, в 1,2 рази перевищує інтенсивність фотолюмінесценції вихідного МЕН-PPV. Весь полімер залишається в розчині, тому вихід продукту є високим, до 100 %.

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

