



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00997**

(22) Data de depozit: **05.10.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. **7/2013**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,**
*BD.PROF.D.MANGERON NR.67, IAȘI, IS,
RO*

(72) Inventatori:
• **STAN CORNELIU SERGIU, STR.ȚUȚORA
NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3, AP.16, IAȘI, IS,
RO;**

• **CREȚESCU IGOR,**
*STR.ȚUDOR VLADIMIRESCU, BL.Q1, SC.B,
ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;*
• **SIBIESCU DOINA, ȘOS. NICOLINA NR.19,**
BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;
• **SECUA MARIUS SEBASTIAN,**
*BD. DACIA NR. 19, BL. 952, ET. 1, AP. 2,
IAȘI, IS, RO*

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPOZIT
FLUORESCENT PE BAZĂ DE POLIETILEN-TEREFTALAT ȘI
NANOCRISTALE DE SELENIURĂ DE CADMIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu proprietăți fluorescente, și la un procedeu de obținere a acestuia, material care poate fi utilizat în diverse aplicații, precum dispozitivele optoelectronice, lacuri și vopsele fluorescente, și altele asemenea, protejează mediul ambiant și are stabilitate fizico-chimică ridicată în condițiile expunerii la radiațiile UV cu lungimi de undă situate în intervalul 300...400 nm. Materialul conform invenției se prezintă sub forma unor pelicule pe bază de nanocristale de seleniură de cadmiu și polietilentereftalat, având un conținut masic de nanocristale de CdSe cuprins în intervalul 10...20%, iar densitatea granulelor sau fulgilor de polietilentereftalat fiind cuprinsă între

1,30...1,40 g/ml. Procedeu conform invenției constă în dizolvarea granulelor sau a fulgilor de polietilentereftalat, cu o viscozitate relativă în fenol: tetracloretan de 700...950, la un raport masic de 3:2, care este supus dizolvării într-un amestec de ortocrezol - ortoclorfenol, în raport masic 1:1, la o temperatură de 90°C, urmată de introducerea nanocristalelor de seleniură de cadmiu, obținute printr-un procedeu de sinteză coloidală, folosind glicerina ca mediu de reacție, la o temperatură de 160°C, și redispersia nanocristalelor obținute în ortocrezol.

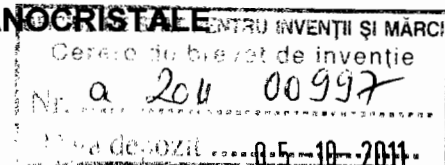
Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPOZIT FLUORESCENT

PE BAZA DE POLI-ETILENTEREFTALAT SI NANOCRISTALE DE SELENIURA DE CADMIU



Invenția se referă la un nou material compozit cu proprietăți de fluorescență precum și la un procedeu de obținere al acestuia.

Materialul compozit este realizat prin înglobarea unui compus nanocristalin pe baza de seleniura de cadmiu (cunoscut și sub denumirea de CdSe quantum dots) [1] având proprietăți fluorescente, într-o matrice polimerică, care are atât rolul de a decupla structura acestuia față de mediul ambiant cât și de a permite implementarea facilă în diverse aplicații precum dispozitive optoelectronice, lacuri și vopsele fluorescente etc. Introducerea compusului nanocristalin de seleniura de cadmiu în matricea polimerică permite atât menținerea proprietăților de fluorescență ale acestuia pe o perioadă îndelungată cât și reducerea semnificativă a riscurilor de contaminare a mediului ambiant.

Se cunosc compozite având proprietăți fluorescente realizate pe bază de seleniura de cadmiu (CdSe) sau alți compusi nanocristalini (CdS, ZnSe, ZnS etc) înglobați în matrici polimerice [2,3] pe bază de polistiren (PS) [4], poli-clorura de vinil (PVC) [5] sau poli-metacrilat de metil (PMMA) [6].

Principalele dezavantaje ale compozitelor pe bază de PS și PMMA sunt:

- stabilitate fizico-chimică scăzută în special la radiație UV uzual folosită la excitarea straturilor fluorescente.
- grad de transparență insuficient (în special în cazul PVC) cu impact negativ asupra eficienței excitației compusului fluorescent înglobat în matricea polimerică.
- preparare cu un grad de complexitate mediu-ridicat, reflectat în costurile de fabricație.

Cele mai asemănătoare compozite având proprietăți fluorescente similare cu compozitul propus sunt realizate folosind nanocristale de CdS, CdSe în matrici polimerice de poli-metacrilat de metil (PMMA) și polistiren [4,6,7].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui compozit fluorescent care să permită atât menținerea structurii nanocristaline a CdSe și implicit a proprietăților fluorescente ale acestora, prin înglobare într-o matrice polimerică de poli-etilentereftalat (PET), printr-un procedeu de obținere în soluție la temperaturi de lucru coborâte și obținerea unor pelicule cu un grad de transparență ridicat a matricii polimerice.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea unui compozit fluorescent sub formă de pelicula, printr-un procedeu de obținere în soluție, folosind poli-etilentereftalat sub formă de granule sau fulgi care se dizolvă într-un amestec de ortocrezol- ortoclorfenol și nanocristale de seleniura de cadmiu suspendate în ortocrezol care sunt introduse în masa de reacție, urmata de omogenizare și îndepărtarea excesului de solvent până la obținerea peliculei de compozit.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- stabilitate fizico-chimică ridicată a compozitului obținut, datorată în principal proprietăților specifice matricii polimerice de PET și a izolării structurii nanocristaline a CdSe față de mediile externe.
- Stabilitatea ridicată a polimerului de încapsulare (poli-etilentereftalat) la radiațiile ultraviolete ($\lambda = 350-400$ nm) folosite pentru excitarea proceselor radiative în nanocristalele de CdSe comparativ cu alți polimeri cu grad de transparență ridicat. (de exemplu: poli-metilmecrilatul).
- Procedeu de obținere a compozitului permite lucrul la temperaturi apropiate de cea ambiantă.
- Implementare facilă atât în cazul aplicării procedurii la scară de laborator prin utilizarea unor echipamente uzuale cât și în cazul scalării la scară industrială, unde datorită consumurilor energetice reduse cât și recuperării PET-ului din deseuri, costurile de fabricație pot fi menținute la valori scăzute.

Conform invenției, procedeu de obținere presupune prepararea prealabilă a nanocristalelor de CdSe printr-un procedeu de sinteză coloidală [9] folosind ca mediu de sinteză glicerina, separarea acestora din mediul de reacție, purificarea și redispersia în ortocrezol. Sinteza coloidală a nanocristalelor de CdSe decurge într-un balon Schlenk cu 3 gaturi prevăzută cu agitator magnetic, termometru și manta termostată de încălzire. Pentru evitarea unor procese secundare de oxidare sau degradare a reactanților, sinteza are loc în mediu de azot. Glicerina este folosită ca mediu de sinteză având atât rolul de agent de transfer termic către precursorii de reacție cât și în formarea precursorilor de cadmiu sub formă de glicerolat de cadmiu. După introducerea glicerinei în vasul de reacție se ridică temperatura iar la atingerea valorii de 50-55 °C se adaugă o cantitate de 1-1,5 g acid miristic. Se porneste agitarea și se continuă ridicarea temperaturii până la cca. 90 °C când se adaugă în vasul de reacție o cantitate de 130 mg oxid de cadmiu. Formarea precursorului de cadmiu implică formarea unor complecși atât cu acidul miristic (miristat de cadmiu) cât și cu glicerina (glicerolat de cadmiu). Procesul de formare a acestor complecși

are loc in intervalul de temperaturi de 140-165 °C si se considera a fi incheiat cand culoarea masei de reactie, avand initial culoarea rosu inchis vireaza catre galben. Dupa virarea culorii se intrerupe sursa de incalzire si se procedeaza la racirea masei de reactie pana la 160 °C cand se introduce precursorul de seleniu preparat prealabil. Acesta se prepara prin dizolvarea la temperatura camerei a 60 mg seleniu pulbere in 1,5 mL tributilfosfina (TBF). Dupa introducerea in vasul de sinteza a precursorului de seleniu reactia de formare a nanocristalelor de CdSe, care implica aparitia centrilor de cristalizare si cresterea cristalina prin aditia precursorilor, este insotita de virarea catre rosu a culorii masei de reactie. Spectrul de emisie fluorescenta specific nanocristalelor de CdSe depinde de caracteristicile dimensionale ale acestora [9,10]. In functie de caracteristicile de emisie fluorescenta dorite, timpul de reactie poate varia intre 30 - 600 s. Cresterea timpului de reactie conduce la obtinerea unor nanocristale cu dimensiuni mai mari, ceea ce deplaseaza spectrul de emisie fluorescenta ale acestora catre zona inferioara a spectrului vizibil. Astfel prin varierea timpului de reactie se pot obtine nanocristale de CdSe cu emisie in intregul interval al spectrului vizibil. Dupa indepartarea sursei de incalzire si oprirea agitarii, intreaga masa de reactie se transfera rapid intr-un balon de sticla, care se raceste rapid prin scufundarea intr-un amestec de apa cu gheata. Dupa racire, masa de reactie se transfera intr-o palnie de separare si se asteapta separarea a doua straturi. Stratul situat in partea inferioara a palniei, compus in principal din glicerina si produse secundari de reactie, este eliminat. Ulterior se adauga in palnia de separare o cantitate de cca. 10 mL n-hexan iar amestecul rezultat continand nanocristalele de CdSe, glicerina si produse secundari de sinteza este centrifugat timp de 5 min. la o turatie de 3000-4000 r.p.m. obtinandu-se nanocristalele de CdSe suspendate in n-hexan. Indepartarea n-hexanului se realizeaza prin evaporare in vacuum iar pulberea obtinuta este redispersata in ortocrezol.

Poli-etilentereftalatul (PET) sub formă de fulgi si/sau granule este dizolvat intr-un amestec de ortocrezol-ortoclorfenol la temperatura de 80-90 °C, dupa care solutia vascoasa de polimer obtinuta se amesteca sub agitare mecanica cu nanocristalele de CdSe dispersate in ortocrezol. Compozitul astfel rezultat se supune în continuare la o operație de îndepărtare a solventului în vacuum de 3-5 mmHg si temperatura de 60-65 °C.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii compozitului fluorescent:

Intr-un balon cu 3 gaturi de 100-200 mL se introduce initial o cantitate de cca. 15 mL glicerina, dupa care se ridica temperatura la cca. 50-55 °C. Se introduce in balon agitatorul magnetic si se porneste agitarea, dupa care se introduce o cantitate de 1,5 g acid miristic cantarita in prealabil. Se mentin temperatura de 50-55 °C si agitarea, asteptandu-se topirea acidului miristic, dupa care se introduce in masa de reactie o

cantitate de 130 mg de oxid de cadmiu. Se asigura o cat mai buna izolare a mediului de reactie fata de exterior prin utilizarea unor dopuri rodante etanse, deoarece procesul de formare a unor QD de calitate este, conform observatiilor, influentat de prezenta oxigenului. Suplimentar se asigura o atmosfera inerta de azot sau argon in balonul de sinteza. Se ridica treptat temperatura pana la 154 – 160 °C, urmarindu-se ca solutia formata sa ramana transparenta sau foarte slab galbuie. Trebuie evitata o virare pronuntata catre galben a precursorului de Cd deoarece aceasta indica probabil procese de oxidare a reactantilor cu consecinte nefavorabile asupra formarii QD. Concomitent, intr-o eprubeta se introduc 60 mg seleniu pulbere si 1,5- 2 mL TBF si se agita pana la dizolvarea completa a seleniului.

La atingerea temperaturii de 160 °C se introduce rapid in balonul de sinteza intreaga cantitatea de precursor de seleniu preparata si se incepe cronometrarea. Imediat dupa introducerea precursorului de seleniu, culoarea incepe sa vireze catre rosu deschis ceea ce indica inceperea procesului de formare si crestere dimensionala a QD. Conform observatiilor experimentale, dupa cca. 60 - 70 s se obtin QD cu emisie in zona verde a spectrului vizibil. Masa de reactie se transfera rapid intr-un balon de sticla cu fund rotund si se asigura o racire rapida prin scufundarea intr-un amestec de apa si gheata. Intr-o prima etapa, izolarea ansamblului CdSe-ligand se realizeaza intr-o palnie de separare, asteptandu-se separarea a doua straturi. Stratul situat in partea inferioara a palniei, este eliminat. Se adauga in palnia de separare o cantitate de cca. 10 mL n-hexan iar amestecul rezultat este centrifugat timp de 5 min. la o turatie de 3000 r.p.m. obtinandu-se nanocristalele de CdSe suspendate in n-hexan. Indepartarea n-hexanului se realizeaza prin evaporare in vacuum iar pulberea obtinuta este redispersata in 10 mL de ortocrezol.

O cantitate de 1,5 g poli-etilentereftalat (PET) sub formă de fulgi si/sau granule cu vâscozitatea relativă de 700-950 (determinată în soluție fenol : tetraclorețan la un raport masic 3:2), avand temperatura de topire de 250-260 °C si densitatea cuprinsa intre 1,30-1,40 g/cm³ este dizolvat in 30 mL amestec ortocrezol-ortoclorfenol (raport masic 1:1) la temperatura de 80-90 °C. Dupa dizolvare solutia vascoasa de polimer rezultata se raceste pana la 40 °C si se amesteca cu nanocristalele de CdSe dispersate in ortocrezol preparate anterior. Omogenizarea amestecului se realizeaza intr-o prima etapa prin agitare mecanica si ulterior prin ultrasonare. Masa de compozit rezultat se supune în continuare la o operație de îndepărtare a solventului în vacuum de 3-5 mmHg si temperatura de 60-65 °C, obtinandu-se o pelicula de compozit cu proprietati de emisie fluorescanta, situata in zona verde a spectrului vizibil.

Revendicări

1. Compozit fluorescent sub forma de pelicule pe bază de nanocristale de seleniura de cadmiu si poli-etilentereftalat (PET), caracterizat prin aceea că: structura acestuia permite mentinerea pentru un timp indelungat al proprietatilor de fluorescenta ale nanocristalelor de CdSe, stabilitate fizico-chimica ridicata a peliculei de compozit in conditiile expunerii la radiatii UV cu lungimi de unda situate in intervalul 300- 400 nm si un conținut masic de nanocristale de CdSe cuprins în intervalul 10-20 %.
2. Procedeu de obținere a compozitului sub formă de pelicula, caracterizat prin aceea că utilizează PET cu densitatea de 1,30-1,40 g/mL, sub formă de granule sau fulgi cu o vâscozitate relativă în fenol:tetracloretan (raport volumic 3:2) de 700-950, care este supus dizolvării într-un amestec de ortocrezol - ortoclorfenol (raport masic 1:1) la o temperatură de 90 °C, urmata de introducerea nanocristalelor de seleniura de cadmiu, obtinute printr-un procedeu de sinteza coloidala folosind glicerina ca mediu de reactie, la temperatura de 160 °C si redispersia nanocristaleor obtinute in ortocrezol.