



B32B 27/18 (2006.01),
B32B 27/36 (2006.01),
C08G 63/672 (2006.01),
C08G 63/685 (2006.01),
C08K 5/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **05/10/ 2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. 5/2016

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. 7/2013

(73) Titular:
• 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.TUDOR VLADIMIRESCU, BL.Q 1,
SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• SIBIESCU DOINA, ȘOS.NICOLINA NR.19,
BL.952, ET.1, AP.2, IAȘI, IS, RO;
• SECLA MARIUS SEBASTIAN,
BD. DACIA NR. 19, BL. 952, ET. 1, AP. 2,
IAȘI, IS, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
HABIB SKAFF, M. FIRAT ILKER,
E. BRYAN COUGHLIN, TODD EMRICK,
"PREPARATION OF CADMIUM
SELENIDE-POLYOLEFIN COMPOSITES
FROM FUNCTIONAL PHOSPHINE OXIDES
AND RUTHENIUM-BASED METATHESIS",
UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS,
AMHERST, 2001; ZHONG CAO, ZHENG
GU, JU-LAN ZENG, JIN-HUA LIU, QIN
DENG, JUN-BING FAN, JIAN-NAN XIANG,
"A NOVEL FLUORESCENT PROBE FOR
COPPER IONS BASED ON
POLYMER-MODIFIED CdSe/CdS
CORE/SHELL QUANTUM DOTS",
ANALYTICAL SCIENCES, VOL. 27,
P. 643-647, 2011; JILIAN NEI DE FREITAS,
ISABEL R. GROVA, LENI C. AKCEL RUD,
ELIF ARICI, N. SERDAR SARICIFTCI, ANA
FLAVIA NOGUEIRA, "THE EFFECTS OF
CdSe INCORPORATION INTO BULK
HETEROJUNCTION SOLAR CELLS",
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY,
PP. 4845-4853, 2010

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



RO 128622 B1

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

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

11 Se cunosc compozite având proprietăți fluorescente realizate pe bază de seleniură de
cadmiu (CdSe) sau alți compuși nanocristalini (CdS, ZnSe, ZnS etc.), înglobați în matrice
13 polimerice pe bază de polistiren (PS), policlorură de vinil (PVC) sau polimetacrilat de metil
(PMMA).

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

17 - stabilitate fizico-chimică scăzută, în special la radiație UV uzual folosită la excitarea
straturilor fluorescente;

19 - grad de transparență insuficient (în special în cazul PVC), cu impact negativ asupra
eficienței excitației compusului fluorescent înglobat în matricea polimerică;

21 - preparare cu un grad de complexitate mediu-ridicat, reflectat în costurile de fabricație.

23 Cele mai asemănătoare compozite având proprietăți fluorescente similare cu compozitul
propus sunt realizate folosind nanocristale de CdS, CdSe în matrice polimerice de polimetacrilat
de metil (PMMA) și polistiren.

25 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, printr-un pro-
27 cedeu de obținere în soluție la temperaturi de lucru coborâte, cât și obținerea unor pelicule cu
un grad de transparență ridicat al matricei polimerice.

29 Soluția problemei tehnice constă în obținerea unui compozit fluorescent, sub formă de
peliculă, printr-un procedeu de obținere în soluție, folosind polietilentereftalat sub formă de
31 granule sau fulgi, care se dizolvă într-un amestec de ortocrezol, ortoclorfenol și nanocristale de
seleniură de cadmiu suspendate în ortocrezol, care sunt introduse în masa de reacție, urmată
33 de omogenizare și îndepărtarea excesului de solvent până la obținerea peliculei de compozit.

35 Compozitul fluorescent sub formă de pelicule pe bază de nanocristale de seleniură de
cadmiu și polietilentereftalat (PET), conform invenției, este constituit din polietilentereftalat cu
densitate de 1,30...1,40 g/ml și având o viscozitate relativă de 700...950 în fenol:tetraclorețan
37 în raport volumic de 3:2, și 10...20% nanocristale de seleniură de cadmiu.

39 Procedeul de obținere a unui compozit sub formă de peliculă constă în aceea că se
încălzește glicerina, ca mediu de reacție, la o temperatură de 50...55°C, se adaugă acid miristic
în raport volum:greutate de 10:1, și se agită până la topirea acestuia, se crește temperatura
41 până la 90°C și se introduc în vasul de reacție 130 mg oxid de cadmiu, după care are loc o
nouă creștere a temperaturii până la 145°C, cu formarea precursorului de cadmiu, urmată de
43 atingerea temperaturii de 160°C, prin introducerea precursorului de seleniu obținut separat, prin
dizolvarea a 60 mg seleniu pulbere în tributilfosfină, reacția dintre precursorii de cadmiu și
45 seleniu fiind de 60 s, în atmosferă inertă, după care masa de reacție este răcită rapid,
nanocristalele de seleniură de cadmiu obținute fiind separate din mediul de reacție și dispersate
47 în ortocrezol, și amestecate cu o soluție polimerică de polietilentereftalat dizolvat la temperatura
de 90°C, într-un amestec de ortocrezol-ortofenol în raport masic de 1:1, soluția polimerică fiind
49 răcită la 40°C.

RO 128622 B1

Principalele avantaje ale aplicării invenției sunt:	1
- stabilitate fizico-chimică ridicată a compozitului obținut, datorată în principal proprietăților specifice matricei polimerice de PET și izolării structurii nanocristaline a CdSe față de mediile externe;	3
- stabilitatea ridicată a polimerului de încapsulare (polietilentereftalat) la radiațiile ultraviolete ($\lambda = 350...400$ nm) folosite pentru excitarea proceselor radiative în nanocristalele de CdSe, comparativ cu alți polimeri cu grad de transparentă ridicat (de exemplu: polimetilmetacrilatul);	5
- procedeul de obținere a compozitului permite lucrul la temperaturi apropiate de cea ambientă;	9
- implementare facilă atât în cazul aplicării procedeului 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 deșeuri, costurile de fabricație pot fi menținute la valori scăzute.	11
Conform invenției, procedeul de obținere presupune prepararea prealabilă a nanocristalelor de CdSe printr-un procedeu de sinteză coloidală, 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 găuri, prevăzut 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 pornește agitarea și se continuă ridicarea temperaturii până la circa 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 în intervalul de temperaturi de 140...165°C și se consideră a fi încheiat când culoarea masei de reacție, inițial roșu închis, virează către galben. După virarea culorii se întrerupe sursa de încălzire și se procedează la răcirea masei de reacție până la 160°C, când se introduce precursorul de seleniu preparat în prealabil. Acesta se prepară prin dizolvarea, la temperatura camerei, a 60 mg seleniu pulbere în 1,5 ml tributilfosfină (TBF). După introducerea în vasul de sinteză a precursorului de seleniu, reacția de formare a nanocristalelor de CdSe, care implică apariția centrilor de cristalizare și creșterea cristalină prin adăugarea precursorilor, este însoțită de virarea către roșu a culorii masei de reacție. Spectrul de emisie fluorescentă, specific nanocristalelor de CdSe, depinde de caracteristicile dimensionale ale acestora [V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. -J. Eisler, M. G. Bawendi, <i>Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots</i> , <i>Science</i> 290, 314-317, 2000, A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, <i>Quantum size effect in semiconductor microcrystals</i> , <i>Solid State Communications</i> 56, 921-924, 1985]. În funcție de caracteristicile de emisie fluorescentă dorite, timpul de reacție poate varia în intervalul 30...600 s. Creșterea timpului de reacție conduce la obținerea unor nanocristale cu dimensiuni mai mari, ceea ce deplasează spectrul de emisie fluorescentă ale acestora către zona inferioară a spectrului vizibil. Astfel, prin varierea timpului de reacție, se pot obține nanocristale de CdSe cu emisie în întregul interval al spectrului vizibil. După îndepărtarea sursei de încălzire și oprirea agitării, întreaga masă de reacție se transferă rapid într-un balon de sticlă, ce se răcește rapid, prin scufundarea într-un amestec de apă cu gheață. După răcire, masa de reacție se transferă într-o pâlnie de separare și se așteaptă separarea a două straturi. Stratul situat în partea inferioară a pâlniei, compus în principal din glicerină și produși secundari de reacție, este eliminat. Ulterior se adaugă în pâlnia	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 128622 B1

1 de separare o cantitate de circa 10 ml n-hexan, iar amestecul rezultat, conținând nanocristalele
de CdSe, glicerină și produși secundari de sinteză, este centrifugat timp de 5 min la o turație
3 de 3000...4000 rot/min, obținându-se nanocristalele de CdSe suspendate în n-hexan.
Îndepărtarea n-hexanului se realizează prin evaporare în vacuum, iar pulberea obținută este
5 redispersată în ortocrezol.

Polietilentereftalatul (PET) sub formă de fulgi și/sau granule este dizolvat într-un
7 amestec de ortocrezol-ortoclorfenol la temperatura de 80...90°C, după care soluția vâscoasă
de polimer obținută se amestecă, sub agitare mecanică, cu nanocristalele de CdSe dispersate
9 în ortocrezol. Compozitul astfel rezultat se supune în continuare la o operație de îndepărtare
a solventului în vacuum de 3...5 mmHg și temperatura de 60...65°C.

11 În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției, în vederea obținerii
compozitului fluorescent.

13 Într-un balon cu 3 gâturi, de 100...200 ml, se introduce inițial o cantitate de circa 15 ml
glicerină, după care se ridică temperatura la circa 50...55°C. Se introduce în balon agitatorul
15 magnetic și se pornește agitarea, după care se introduce o cantitate de 1,5 g acid miristic,
cântărită în prealabil. Se mențin temperatura de 50...55°C și agitarea, așteptându-se topirea
17 acidului miristic, după care se introduce în masa de reacție o cantitate de 130 mg de oxid de
cadmiu. Se asigură o cât mai bună izolare a mediului de reacție față de exterior, prin utilizarea
19 unor dopuri rodante etanșe, deoarece procesul de formare a unor QD de calitate este, conform
observațiilor, influențat de prezența oxigenului. Suplimentar, se asigură o atmosferă inertă de
21 azot sau argon în balonul de sinteză. Se ridică treptat temperatura până la 154...160°C,
urmărindu-se ca soluția formată să rămână transparentă sau foarte slab gălbuie. Trebuie evitată
23 o virare pronunțată către galben a precursorului de Cd, deoarece aceasta indică probabil
procese de oxidare a reactanților cu consecințe nefavorabile asupra formării QD. Concomitent,
25 într-o eprubetă se introduc 60 mg seleniu pulbere și 1,5...2 ml TBF, și se agită până la
dizolvarea completă a seleniului.

27 La atingerea temperaturii de 160°C, se introduce rapid în balonul de sinteză întreaga
cantitate de precursor de seleniu preparată, și se începe cronometrarea. Imediat după
29 introducerea precursorului de seleniu, culoarea începe să vireze către roșu deschis, ceea ce
indică începerea procesului de formare și creștere dimensională a QD. Conform observațiilor
31 experimentale, după circa 60...70 s se obțin QD cu emisie în zona verde a spectrului vizibil.
Masa de reacție se transferă rapid într-un balon de sticlă cu fund rotund, și se asigură o răcire
33 rapidă, prin scufundarea într-un amestec de apă și gheață. Într-o primă etapă, izolarea
ansamblului CdSe-ligand se realizează într-o pâlnie de separare, așteptându-se separarea a
35 două straturi. Stratul situat în partea inferioară a pâlniei este eliminat. Se adaugă în pâlnia de
separare o cantitate de circa 10 ml n-hexan, iar amestecul rezultat este centrifugat timp de
37 5 min la o turație de 3000 rot/min, obținându-se nanocristalele de CdSe suspendate în n-hexan.
Îndepărtarea n-hexanului se realizează prin evaporare în vacuum, iar pulberea obținută este
39 redispersată în 10 ml de ortocrezol.

O cantitate de 1,5 g polietilentereftalat (PET) sub formă de fulgi și/sau granule cu
41 viscozitatea relativă de 700...950 (determinată în soluție fenol:tetraclorețan la un raport masic
3:2), având temperatura de topire de 250...260°C și densitatea cuprinsă în intervalul
43 1,30...1,40 g/cm³, este dizolvat în 30 ml amestec ortocrezol-ortoclorfenol (raport masic 1:1), la
temperatura de 80...90°C. După dizolvare, soluția vâscoasă de polimer rezultată se răcește
45 până la 40°C și se amestecă apoi cu nanocristalele de CdSe dispersate în ortocrezol, preparate
anterior. Omogenizarea amestecului se realizează, într-o primă etapă, prin agitare mecanică
47 și, ulterior, prin ultrasonare. Masa de compozit rezultat se supune în continuare la o operație
de îndepărtare a solventului în vacuum de 3...5 mm Hg și temperatura de 60...65°C,
49 obținându-se o peliculă de compozit cu proprietăți de emisie fluorescentă, situată în zona verde
a spectrului vizibil.

1. Compozit fluorescent sub formă de pelicule pe bază de nanocristale de seleniură de cadmiu și polietilentereftalat (PET), **caracterizat prin aceea că** este constituit din polietilentereftalat cu densitate de 1,30...1,40 g/ml și având o viscozitate relativă de 700...950 în fenol:tetracloretan în raport volumic de 3:2, și din 10...20% nanocristale de seleniură de cadmiu. 3 5

2. Procedeu de obținere a unui compozit sub formă de peliculă, **caracterizat prin aceea că** se încălzește glicerina, ca mediu de reacție, la o temperatură de 50...55°C, se adaugă acid miristic în raport volum:greutate de 10:1, și se agită până la topirea acestuia, se crește temperatura până la 90°C și se introduc în vasul de reacție 130 mg oxid de cadmiu, după care are loc o nouă creștere a temperaturii până la 145°C, cu formarea precursorului de cadmiu, urmată de atingerea temperaturii de 160°C, prin introducerea precursorului de seleniu obținut separat, prin dizolvarea a 60 mg seleniu pulbere în tributilfosfină, reacția dintre precursorii de cadmiu și seleniu fiind timp de 60 s, în atmosferă inertă, după care masa de reacție este răcită rapid, nanocristalele de seleniură de cadmiu obținute fiind separate din mediul de reacție și dispersate în ortocrezol, și amestecate cu o soluție polimerică de polietilentereftalat dizolvat la temperatura de 90°C, într-un amestec de ortocrezol-ortofenol în raport masic de 1:1, soluția polimerică fiind răcită la 40°C. 7 9 11 13 15 17

