



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **386942**

(22) Data zgłoszenia: **29.12.2008**

(51) Int.Cl.

C08G 65/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 75/08 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania polimerowych materiałów fotoluminescencyjnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.07.2010 BUP 14/10

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.02.2012 WUP 02/12

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH,
Katowice, PL**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

**GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICICTWA,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANDRZEJ STOLARZEWICZ, Katowice, PL

ANDRZEJ SWINAREW, Świętochłowice, PL

BEATA PIEKARNIK, Ruda Śląska, PL

JUOZAS GRAZULEVICIUS, Kaunas, LT

RAMUNAS LYGAITIS, Alytaus, LT

JURATE SIMOKAITIENE, Kaunas, LT

AUSRA TOMKEVICIENE, Kaunas, LT

DANUTA SĘK, Katowice, PL

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiałów polimerowych o właściwościach fotoluminescencyjnych.

Od końca XX wieku obserwuje się gwałtowny rozwój technologii materiałów fotoluminescencyjnych przewidzianych do zastosowań w optoelektronice, w tym do wyświetlaczy organicznych typu OLED (Organic Light Emitting Diodes), czy też do budowy elementów typu RGB (Red Green Blue). Tego rodzaju materiały po wzbudzeniu emitują światło o barwie zależnej od rodzaju użytych komponentów, z których jeden lub więcej może być polimerem.

Prace nad syntezą polimerów fotoluminescencyjnych należących do grupy polieterów obejmowały dotychczas polimeryzację monomerów oksiranowych z podstawnikami zawierającymi grupę karbazylową lub hydrazonową w obecności inicjatorów anionowych, w tym wodoru potasu i alkalidów, znaną na przykład z opisu polskiego zgłoszenia patentowego P-336779 oraz publikacji Z. Mazurak, B. Morejko-Buż, D. Neugebauer, A. Stolarzewicz, J.V. Gražulevičius, V. Getautis, w: *Applications of Photonic Technology 4*, R. A. Lessard, G. A. Lampropoulos (Eds.), Proceedings of SPIE Vol. 4087 (2000) 650, a także z publikacji Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, G. Buika, J.V. Gražulevičius, A. Maercker, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 2359. Produkty wykazujące szczególnie interesujące właściwości fotoluminescencyjne otrzymywano jednak zwykle z niewielką wydajnością i była to z reguły mieszanina oligomerów o masie cząsteczkowej (M_n) rzędu kilkaset, zawierająca ponadto nieprzereagowany i trudny do oddzielenia monomer.

Według opisu polskiego zgłoszenia patentowego P-378 664 polieter o zwiększonej M_n otrzymuje się poprzez użycie oligo(glicydolanu potasu) jako cyklicznego makroinicjatora zawierającego trzy lub sześć alkoholowych centrów aktywnych. Na tej drodze otrzymano gwiaździste polimery oksiranów z grupami karbazyłowymi, które miały właściwości fotoluminescencyjne, co znane jest z opisu polskiego zgłoszenia patentowego P-379 002.

Niektóre monopodstawione oksirany, na przykład karbazyłometylooksiran (wzór 1), nie stosują się jednak do tej reguły, gdyż alkoholowe centra aktywne biorą udział w deprotonacji monomeru i przekształcają się w grupy hydroksylowe, a w wyniku tej reakcji powstają produkty o relatywnie niskich M_n , rzędu 2000, co opisano w publikacji W.A. Pisarski, AS Swinarew, M. Czaja, B. Piekarnik, Z. Grobelny, V. Getautis, J.V. Gražulevičius, T. Niedziela, B. Trzebicka, A. Stolarzewicz, *J. Mol. Struct.* 887 (2008) 205. W rezultacie z karbazyłometylooksiranu nie można uzyskać polimeru fotoluminescencyjnego o wysokiej M_n i pożądanym grupach końcowych.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest usunięcie tych niedogodności i otrzymanie polimerów fotoluminescencyjnych o wyższych masach cząsteczkowych również z takich monomerów, których podstawnik mógłby ulegać reakcji deprotonacji.

Sposób stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku zadanie to rozwiązuje poprzez użycie monomerów tiiranowych z podstawnikami identycznymi jak w odpowiednich monomerach oksiranowych i zastosowanie do inicjowania ich polimeryzacji cyklicznego oligo(glicydolanu potasu). Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że jako monomery stosuje się związki tiiranowe z podstawnikiem zawierającym grupę optycznie aktywną, korzystnie grupę karbazylową. Polimeryzację prowadzi się w masie lub w rozpuszczalniku z grupy cyklicznych eterów, korzystnie w tetrahydrofuranie, w temperaturze pomiędzy 20 a 65°C, korzystnie w 25°C. Otrzymany produkt miesza się następnie z nieaktywnym optycznie transparentnym polimerem, korzystnie z poli(metakrylanem metylu), lub polistyrenem, względnie poliwęglanem, uzyskując w ten sposób zwiększenie intensywności luminescencji.

Nieoczekiwanie okazało się, że dzięki zamianie pierścienia oksiranowego w monomerze na pierścień tiiranowy i na przykład użycie karbazyłometylotiiranu (wzór 2) zamiast karbazyłometylooksiranu, prowadzi do polimeru fotoluminescencyjnego o M_n zbliżonej do przewidywanej. Aktywność luminescencyjną połączoną ze zwiększonymi masami cząsteczkowymi wykazują również polimery innych tiiranów, z których następnie można uzyskać nowe materiały przydatne w optoelektronice.

Proces umożliwiający otrzymanie tego rodzaju produktów obejmuje dwa etapy. W pierwszym prowadzi się syntezę oligo(glicydolanu potasu) z użyciem glicydolu i zawiesiny wodoru potasu aktywowanego eterem 18-korona-6 w tetrahydrofuranie, a następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje monomer tiiranowy z grupą optycznie aktywną. W wyniku jego polimeryzacji powstaje produkt o konsystencji stałej, wykazujący właściwości fotoluminescencyjne, a jego masa cząsteczkowa jest wyższa niż w przypadku stosowanego uprzednio monomeru oksiranowego i bardziej zbliżona do przewidywanej.

Wszystkie makrocząsteczki mają budowę gwiaździstą, z cyklicznym rdzeniem zawierającym mery 1,2-dioksypropanowe i z ramionami utworzonymi z merów wybranego tiiranu.

W etapie drugim otrzymany polimer zostaje rozproszony w nieaktywnym optycznie transparentnym polimerze, korzystnie w poli(metakrylanie metylu), polistyrenie lub poliwęglanie, w proporcjach zapewniających uzyskanie najwyższej intensywności fotoluminescencji.

Poniższe przykłady ilustrują sposób wykonania wynalazku.

Przykład 1

Do reaktora o pojemności 250 cm³ osuszonego a następnie wypełnionego argonem wprowadza się w temperaturze 25°C kolejno woderek potasu (0,15 g, 3,75 mmol), tetrahydrofuran (30 cm³), eter 18-korona-6 (0,99 g, 3,75 mmol) i glicydol (0,278 g, 3,75 mmol). Całość miesza się przez 40 minut, po czym dodaje karbazyłometyliiiran (42,0 g, 175,8 mmol) rozpuszczony w tetrahydrofuranie (70 cm³). Przebieg polimeryzacji kontroluje się metodą GPC (SEC), a po wyczerpaniu monomeru alkoholowe grupy końcowe przeprowadza w grupy metoksy, przez zadanie mieszaniny jodkiem metylu (1,5 cm³). Po odsączeniu kompleksu jodku potasu z eterem koronowym, polimer wytrąca się n-heksanem (100 cm³), przemywa trzykrotnie również n-heksanem i suszy do stałej masy. Otrzymany poli(karbazyłometyliiiran) (38,0 g) ma konsystencję stałą, jego M_n = 9300 (przewidywane M_n = 11200), M_w/M_n = 1,22 i emituje światło w kolorze fioletowo-niebieskim.

Polimer ten (0,1 g) wprowadza się następnie do roztworu polistyrenu (10,0 g) w tetrahydrofuranie (50 cm³), całość miesza przez 90 min. w łaźni ultradźwiękowej, po czym wylewa na płytkę szklaną. Otrzymany produkt w postaci cienkiej folii na podłożu szklanym suszy się do stałej wagi, a następnie nacina warstwę polimeru i zanurza całość w wodzie celem odłączenia od szklanego podłoża. Uzyskany materiał charakteryzuje się intensywną luminescencją w zakresie spektralnym 335 - 420 nm (barwa fioletowo-niebieska), z maksimum pasma luminescencji przy 364 nm.

Przykład 2

Część pierwszą procesu, to jest syntezę oligo(glicydolanu potasu) prowadzi się jak w przykładzie 1, po czym dodaje 9,9'-(2-(tiiran-2-ylmetoksy)propan-1,3-diyl)bis(9H-karbazol)) (31,2 g, 67,6 mmol) rozpuszczony w tetrahydrofuranie (70 cm³), o budowie przedstawionej we wzorze 3, i prowadzi polimeryzację do wyczerpania monomeru. Postępując dalej jak w przykładzie 1 uzyskuje się polimer (29,5 g) o konsystencji stałej, o M_n = 5000 (przewidywane M_n = 8400) i M_w/M_n = 1,21, który emituje światło w kolorze fioletowo-niebieskim.

Polimer ten (0,1 g) wprowadza się do roztworu poli(metakrylanu metylu) (10,0 g) w chloroformie (50 cm³), całość miesza przez 90 min. w łaźni ultradźwiękowej, po czym wylewa na płytkę szklaną. Otrzymany produkt w postaci cienkiej folii na podłożu szklanym suszy się do stałej wagi, a następnie nacina i zanurza w wodzie celem oddzielenia warstwy polimerowej od szklanego podłoża. Uzyskany materiał charakteryzuje się intensywną luminescencją w zakresie spektralnym 330 - 420 nm (barwa fioletowo-niebieska), z maksimum pasma luminescencji przy 362 nm.

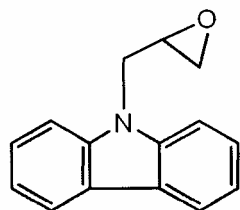
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania polimerowych materiałów fotoluminescencyjnych, w których jeden z tworzących je składników powstaje na drodze polimeryzacji inicjowanej cyklicznym oligomerem glicydolanu potasu, to jest makroinicjatorem zawierającym trzy lub sześć alkoholowych centrów aktywnych, **znamienny tym**, że jako monomery stosuje się związki tiiranowe z podstawnikiem zawierającym grupę optycznie czynną, korzystnie grupę karbazyłową.

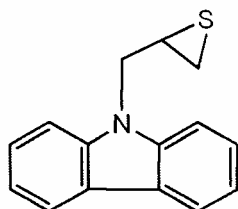
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację monomerów tiiranowych prowadzi się w masie względnie w rozpuszczalniku z grupy liniowych lub cyklicznych eterów, korzystnie w tetrahydrofuranie, w temperaturze pomiędzy 20 a 65°C, korzystnie w 25°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drugim składnikiem materiału jest nieaktywny optycznie transparentny polimer, korzystnie poli(metakrylan metylu), polistyren lub poliwęglan, a udział tego polimeru w materiale stanowi od 80 do 99,99% wagowych korzystnie w przedziale od 98,0 do 99,99% wagowych.

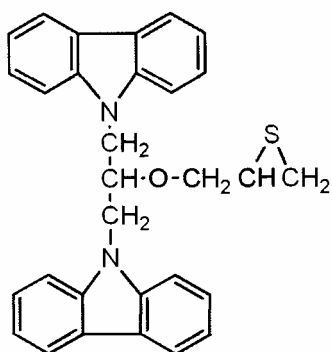
Rysunki



Wzór 1. Karbazylometryloksiran.



Wzór 2. Karbazylometrylotiiran.



Wzór 3. 9,9'-(2-(tiiran-2-ylmetoksy)propan-1,3-diyl)bis(9H-karbazol))