



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115611** (13) **C2**

(51) МПК (2017.01)

**C08G 59/00**

**C08G 65/08** (2006.01)

**C08G 65/14** (2006.01)

**G02F 1/35** (2006.01)

**G02F 1/361** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2016 02147</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>04.03.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.11.2017</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: <b>11.09.2017, Бюл.№ 17</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.11.2017, Бюл.№ 22</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Мішуров Дмитро Олексійович (UA), Авраменко Вячеслав Леонідович (UA), Рошаль Олександр Давідович (UA), Воронкін Андрій Анатолійович (UA), Мороз Валерій Володимирович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Synthesis, molecular structure and optical properties of glycidyl derivatives of quercetin / Mishurov A. D. et al. // Structure Chemistry. – 2015 Воронкин А. А. Оптическая прозрачность тонких полимерных пленок на основе глицидиловых производных кверцетина / А. А. Воронкин, Д. О. Мишуров // X Міжнародна науково-практична студентська конференція магістрантів, Ч. 3, 2016 / НТУ «ХПІ», Харків, 2016. – С. 24-25 US 5445854 A, 29.08.1995 US 5218074 A, 08.06.1993</p>
--	--

## (54) ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ

### (57) Реферат:

Винахід стосується полімерного нелінійно-оптичного матеріалу, який може бути використаний у фотоніці та мікроелектроніці, основні полімерні ланцюги якого складають фрагменти глицидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону.

UA 115611 C2



Винахід належить до технології одержання полімерних матеріалів, які можуть бути використані у фотоніці та мікроелектроніці як модулятори світлових пучків, світловолоконних перемикачів, генераторів гармонік лазерного випромінювання, фоторефрактивних середовищ для оборотного запису голограм тощо.

5 Використання полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними (НЛО) властивостями у фотоніці та мікроелектроніці пов'язане з тим, що вони мають цілий ряд переваг у порівнянні з аналогічними неорганічними матеріалами. Використання неорганічних матеріалів (кристалів) пов'язане з проблемою вирощування кристалів великих розмірів і форми. Полімерні матеріали з НЛО властивостями позбавлені вищезазначених недоліків, вони технологічні та економічні, 10 мають більш швидкий НЛО відгук, їхні НЛО властивості можна оптимізувати та реалізувати за рахунок зміни хімічної структури матеріалу.

Відомі полімерні матеріали з нелінійно-оптичними властивостями, що містять:

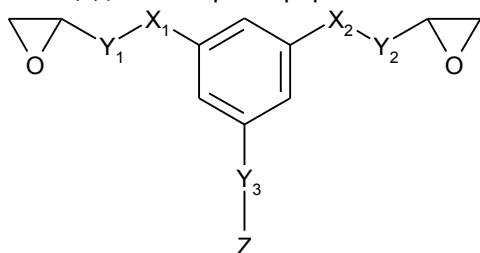
- полііміди, поліуретани, поліметилметакрилати, та їхні кополімери, в яких є фрагменти азобарвника (4-фенілазофтальонітрилу) у бокових та головних ланцюгах [1]; 15  
- епоксидні полімери з азобарвниками (п-нітроанілін або 4-(4-нітрофенілазо)анілін) ковалентно пов'язаними з основними полімерними ланцюгами [2].

Наведеним вище полімерам і полімерним матеріалам на їхній основі з НЛО властивостями притаманні такі недоліки:

- полімери [1] мають низькі температури термічної деградації, які зумовлені їх лінійною 20 будовою. Крім того, вони мають нерівноважну аморфну структуру, яка зумовлює швидкий перебіг релаксаційних процесів, завдяки чому нелінійно-оптичні властивості стають нестабільними у часі.

- полімери [2] мають сітчасту будову, однак характеризуються нестабільністю нелінійно-оптичних властивостей у часі завдяки утворенню нерівноважної аморфної структури, що сприяє швидкій дипольній релаксації хромофорних фрагментів. 25

Найбільш близьким до заявлюваного є полімерний матеріал з НЛО властивостями, на основі гліцидилової хромофорвмісної сполуки загальної структурної формули [3]:



де Z - хромофорний фрагмент (азосполука, стильбен, азометан, пропаргіл); X<sub>1</sub> і X<sub>2</sub> = O, S, 30 CO або OOC; Y<sub>1</sub> і Y<sub>2</sub> = алкілен з кількістю атомів Карбону C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (лінійний або розгалужений); Y<sub>3</sub> = алкілен C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> (лінійний або розгалужений), у якому є одна або більше несуміжних CH<sub>2</sub> груп, окрім групи, що зв'язана з хромофорним фрагментом, які можуть бути замінені на O, S або NR (R = H або алкільна група з кількістю атомів Карбогену C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

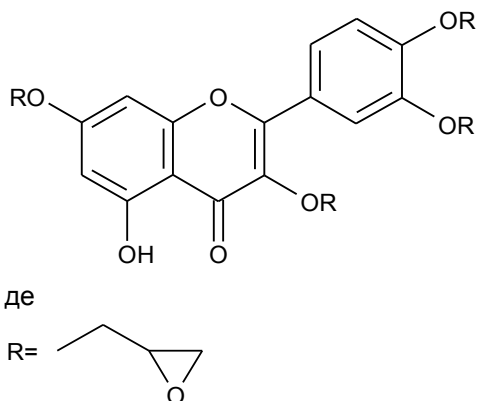
Відомий полімерний матеріал-прототип може бути використаний у фотоніці та мікроелектроніці, однак йому властиві наступні недоліки: 35

- низький електрооптичний коефіцієнт, що пов'язано з низькими значеннями квадратичної нелінійно-оптичної сприйнятливості вихідних мономерів.

- нестабільність нелінійно-оптичних властивостей у часі, за рахунок швидкої дипольної релаксації хромофорних фрагментів, які знаходяться у бокових полімерних ланцюгах, що 40 призводить до збільшення вільного об'єму у полімерній сітці, і як наслідок до збільшення рухливості хромофорних фрагментів.

Задачею запропонованого винаходу є підвищення електрооптичного коефіцієнта та стабільності нелінійно-оптичних властивостей у часі.

Поставлена задача вирішується тим, що основні ланцюги полімерів складають фрагменти 45 гліцидилових похідних хромофорвмісної сполуки на основі 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону, загальної структурної формули:



Принциповою відмінню полімерного матеріалу, що заявляється, від відомого є те, що основними структурними елементами макромолекул є фрагменти гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону.

Наявність у макромолекулах гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону дозволяє створювати матеріали з НЛО властивостями, що мають підвищений електрооптичний коефіцієнт. Підвищення електрооптичного коефіцієнта обумовлено тим, що дипольні моменти фрагментів 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону значно підвищуються при фотозбудженні за рахунок хімічної структури хромофору. Стабільність НЛО властивостей, на відміну від відомого, досягається за рахунок того, що полімери на основі гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону мають два типи сіток: хімічну (зумовлену процесом зшивання) та флуктаційну (зумовлену утворенням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків). Наявність додаткової флуктаційної сітки водневих зв'язків зумовлює стабільність НЛО властивостей полімерного матеріалу, що заявляється, протягом тривалого часу. Взаємозв'язок і взаємообумовленість суттєвих відмінностей дозволяють вирішити поставлену задачу.

Винахід ілюструється наступними прикладами

Приклад 1. Синтез 7,4-дигліцидилокси-3,5,3'-тригідроксифлавону.

У круглодонній тригорлій колбі, що має мішалку та зворотний холодильник, змішують 2г (6,6 ммоль) 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону з 0,776 мл (9,9 ммоль) епіхлоргідрину, у середовищі ДМСО. Отриману суміш нагрівають при постійному перемішуванні до температури 80 °С у атмосфері аргону і реакція перебігає за цих умов протягом 30 хвилин. Потім до суміші додають розчин гідроксиду натрію (2.65 г, 66.2 ммоль) у дистильованій воді (9 мл) і реакція перебігає ще 4 години. Отриманий розчин виливають у 500 мл холодної дистильованої води. Осад жовтого кольору, що випав, двічі перекристалізують з розчину в ацетоні, фільтрують під вакуумом і сушать на повітрі за кімнатної температури. Вихід синтезованого продукту складає 64 %. Після синтезу отриманий 7,4-дигліцидилокси-3,5,3'-тригідроксифлавіон очищують за допомогою хроматографічної колонки (силікагель, розчинник хлороформ/ацетон=10/1 об.ч.).

Елементний аналіз Розрахований (мас. %): С-60.88; Н-4.37; О-34.75. Знайдений (мас. %): С-59.71; Н-4.54; О-35.75.

<sup>1</sup>Н ЯМР (ДМСО - d<sup>6</sup>, J=500МГц): 3,65-4,45 (м, 10Н у -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O-); 6.38 (д, 1Н, С<sup>6</sup>-Н); 6.86 (д, 1Н, С<sup>8</sup>-Н); 7.67 (д, 1Н, С<sup>2'</sup>-Н); 7.04 (д, 1Н, С<sup>5'</sup>-Н); 7.53 (дд, 1Н, С<sup>6'</sup>-Н); 9,12 (д, 1Н, С<sup>3</sup>-ОН); 9,62 (с, 1Н, С<sup>3'</sup>-ОН); 12,54 (с, 1Н, С<sup>5</sup>-ОН)

Приклад 2. Синтез 7,4-дигліцидилокси-3,5,3'-тригідроксифлавону.

Синтез здійснюють аналогічно до методу 1 при відповідному мольному співвідношенні 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавіон/епіхлоргідрин (табл.1). Елементний аналіз Розрахований (мас. %): С-60.87; Н-4.38; О-34.75. Знайдений (мас. %): С-59.70; Н-4.55; О-35.75.

<sup>1</sup>Н ЯМР (ДМСО - d<sup>6</sup>, J=500 МГц): 3,65-4,45 (м, 10Н у -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O-); 6.38 (д, 1Н, С<sup>6</sup>-Н); 6.86 (д, 1Н, С<sup>8</sup>-Н); 7.67 (д, 1Н, С<sup>2'</sup>-Н); 7.04 (д, 1Н, С<sup>5'</sup>-Н); 7.53 (дд, 1Н, С<sup>6'</sup>-Н); 9,12 (д, 1Н, С<sup>3</sup>-ОН); 9,62 (с, 1Н, С<sup>3'</sup>-ОН); 12,54 (с, 1Н, С<sup>5</sup>-ОН)

Приклад 3. Синтез 7,3',4'-іригліцидилокси-5,3'-дигідроксифлавону.

Синтез здійснюють аналогічно до методу 1 при відповідному мольному співвідношенні 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавіон/епіхлоргідрин (табл. 1).

Елементний аналіз: Розрахований (мас. %): С-61.28; Н-4.71; О-34.01. Знайдений (мас. %): С-60.34; Н-4.68; О-34.98.

<sup>1</sup>Н ЯМР (ДМСО-d<sup>6</sup>, J=500МГц): 3,65-4,45 (м, 1511 у -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O-); 6.38 (д, 1Н, С<sup>6</sup>-Н); 6.86 (д, 1Н, С<sup>8</sup>-Н); 7.67 (д, 1Н, С<sup>2'</sup>-Н); 7.04 (д, 1Н, С<sup>5'</sup>-Н); 7.53 (дд, 1Н, С<sup>6'</sup>-Н); 9,13 (с, 1Н, С<sup>3</sup>-ОН); 12,53 (с, 1Н, С<sup>5</sup>-ОН).

Приклад 4. Синтез 3,7,3,4-тетрагліцидилокси-5-гідроксифлавону.

Синтез здійснюють аналогічно до методу 1 при відповідному мольному співвідношенні 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно/епіхлоргідрин (табл. 1).

Елементний аналіз: Розрахований (мас. %): C-61.59; H-4.98; O-33.43. Знайдений (мас%): C-61.28; H-5.01; O-33.71.

5 <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО d<sup>6</sup>, J=500МГц): 3,65-4,45 (м, 20H у -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O-); 6.38 (д, 1H, C<sup>6</sup>-H); 6.86 (д, 1H, C<sup>8</sup>-H); 7.67 (д, 1H, C<sup>2'</sup>-H); 7.04 (д, 1H, C<sup>5'</sup>-H); 7.53 (дд, 1H, C<sup>6'</sup>-H); 12,54 (с, 1H, C<sup>5</sup>-ОН).

Приклад 5. Синтез 3,7,3,4'-тетрагліцидилокси-5-гідроксифлавоно.

Синтез здійснюють аналогічно до методу 1 при відповідному мольному співвідношенні 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно/епіхлоргідрин (табл. 1).

10 Елементний аналіз: Розрахований (мас. %): C-61.59; H-4.98; O-33.43. Знайдений (мас. %): C-61.28; H-5.01; O-33.71.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО d<sup>6</sup>, J=500МГц): 3,65-4,45 (м 20H у -CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>O-); 6.38 (д, 1H, C<sup>6</sup>-H); 6.86 (д, 1H, C<sup>8</sup>-H); 7.67 (д, 1H, C<sup>2'</sup>-H); 7.04 (д, 1H, C<sup>5'</sup>-H); 7.53 (дд, 1H, C<sup>6'</sup>-H); 12,54 (с, 1H, C<sup>5</sup>-ОН).

15 Полімерний матеріал з МЛО властивостями отримують у вигляді тонких полімерних плівок на скляній підкладці з допомогою методу центрифугування. Для цього готують розчин синтезованих за прикладами 1-5 гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно у ацетоні (1/10 за об'ємом) та додають твердник (діетанолтріамін) у стехіометричному співвідношенні по відношенню до відповідного гліцидилового похідного 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно. Потім суміш наносять на скляний субстрат при швидкості обертання центрифуги 1000 об./хв. протягом 30 секунд. Товщина отриманих полімерних плівок, виміряна за допомогою інтерферометра Лінніка, температура склування (T<sub>g</sub>) (за ДСК методом) і температура термічної деградації(T<sub>d</sub>) (за ТГЛ методом) наведені в табл.2.

Таблиця 1

Мольне співвідношення компонентів при синтезі гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно за прикладами

Сполука	Мольне співвідношення за прикладами, моль/моль				
	1	2	3	4	5
3,5,7,3,4-пентагідроксифлавоно	1	1	1	1	1
Епіхлоргідрин	1	2	3	4	10

Таблиця 2

Фізичні та термічні параметри полімерного матеріалу

Зразки за прикладом	Товщина, мкм	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C
1	1,0	118	364
2	1,0	118	364
3	1,0	117	306
4	1,0	80	294
5	1,0	80	

25

Визначені електрооптичні коефіцієнти (r<sub>33</sub>), а також стабільність НЛО властивостей у часі полімерного матеріалу, що заявляється, порівнювалися з такими ж показниками полімерного матеріалу - прототипу (табл. 3).

Таблиця 3

Значення нелінійно-оптичних властивостей полімерного матеріалу

Показник	Прототип	Значення r <sub>33</sub> за прикладами				
		1	2	3	4	5
Електрооптичний коефіцієнт (r <sub>33</sub> ),	4,2-3,2	0,005	8,5	6,02	5,9	0,003
Зміна електрооптичного коефіцієнта у часі (180 діб)	2,1-1,6	0,003	Зміна не спостерігається			0,002

30

Дані порівняльних випробувань полімерного матеріалу, що заявляється, з полімерним матеріалом-прототипом дозволяє зробити висновок, що підвищення електрооптичного коефіцієнта матеріалу складає: - 100-84 %. При цьому не відбувається змін нелінійно-оптичних властивостей у часі.

5 Слід відмітити, що виходити за межі заявлюваного мольного співвідношення при синтезі гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону, наведеного у табл. 2 недоцільно, оскільки НЛО властивості полімерного матеріалу погіршуються.

Техніко-економічними перевагами запропонованого полімерного матеріалу з НЛО властивостями є:

- 10
- підвищення електрооптичного коефіцієнта;
  - стабільність нелінійно-оптичних властивостей у часі;
  - підвищення ефективності процесу перетворення лазерного випромінювання в другу оптичну гармоніку
  - подовження строків експлуатації матеріалу з НЛО властивостями.

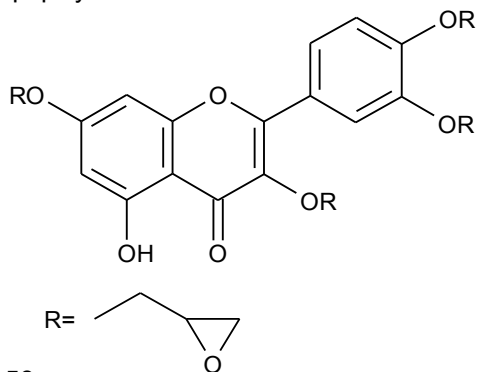
15 Полімерний матеріал з НЛО властивостями, що заявляється, пройшов апробацію на кафедрі технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ "ХПІ".

Джерела інформації:

- 20
1. Пат. № 2369597, Росія, МПК C07C 255/65, 2007.
  2. Пат. № 2573792, США, МПК C08G 59/00, 1993.
  3. Пат. № 5218074, США, МПК C08G 59/00, 1993.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

25 Полімерний матеріал з нелінійно-оптичними властивостями на основі гліцидилової хромофорвмісної сполуки, який **відрізняється** тим, що основні полімерні ланцюги складають фрагменти гліцидилових похідних 3,5,7,3,4-пентагідроксифлавону, загальної структурної формули:




---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601