

УДК 541.65/654:535.5

## НЛО матеріали на основі епоксидної матриці, допованої 3,5,7,3',4' -пентагідроксифлавоном-8-сульфоною кислотою

А.А. Воронкін<sup>1</sup>, Д.О. Мішуров<sup>1,2</sup>, О.Д. Рошаль<sup>2</sup>, С.І. Богатиренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

2, Кирпичова, Харків, 61002, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна

4, площа Свободи, Харків, 61022, Україна

<sup>3</sup>Школа фізики при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна

6, площа Свободи, Харків, 61022, Україна

*Отримані полімерні нелінійно-оптичні (НЛО) матеріали у вигляді тонких плівок, виготовлених методом центрифугування на основі епоксидної полімерної матриці, допованої хромофором 3,5,7,3',4' -пентагідроксифлавоном-8-сульфоною кислотою (сульфокверцетином) за різної концентрації допанту. Цей хромофор синтезований шляхом хімічного модифікування натурального хромофору 3,5,7,3',4' -пентагідроксифлавонон (кверцетин) шляхом введення у його хромоновий фрагмент акцепторної сульфонові групи ( $SO_3H$ ) у положення  $C_8$ . Модифікування кверцетину виконано з метою збільшення його дипольного моменту і, отже, покращення НЛО властивостей хромофору, а також розчинності в полярних розчинниках. За допомогою оптичної та ІЧ-спектроскопії досліджені спектральні характеристики полімерних матеріалів і їхні НЛО властивості. Морфологію та структурні властивості допованих полімерних плівок досліджували з використанням сканувальної електронної мікроскопії і золь-гель аналізу. Друга квадратична макроскопічна сприйнятливості отриманих тонких полімерних плівок розрахована відповідно до лінійної моделі твердого орієнтованого газу. Показано, що термічні, морфологічні, структурні та НЛО властивості допованих полімерних плівок залежать від концентрації допанту. Визначено, що введення сульфогрупи в молекулу хромофору приводить до покращення НЛО властивостей полімерних матеріалів. Залежність значень макроскопічних НЛО властивостей ( $\chi^{(2)}$ ) допованих полімерних плівок від концентрації хромофору має екстремальний характер. Максимальне значення  $\chi^{(2)}$  становить 1150 нм/В за концентрації допанту 50 % мас.*

**Ключові слова:** полімерні композити, доповані епоксидні полімери, хромофори, нелінійно-оптичні властивості, сульфокверцетин.

### Вступ.

На сьогодні триває пошук ефективних органічних хромофорів з високими значеннями дипольного моменту ( $\mu$ ), а отже квадратичної поляризованості на молекулярному рівні ( $\beta$ ) [1]. При введенні в полімерну матрицю такі органічні хромофори стають джерелом її макроскопічної нелінійно-оптичної (НЛО) активності, що сприяє створенню нових полімерних НЛО матеріалів за типом «гість-хазяїн»[2, 3].

Однак, між молекулами допанту, що мають перманентний високий дипольний момент, виникає міжмолекулярна диполь-дипольна взаємодія, що перешкоджає оптимальній упаковці хромофорів та погіршенню НЛО властивостей полімерного матеріалу [4]. Тому одним із важливих завдань при створенні допованих полімерних композиційних матеріалів є оптимізація

значень параметра  $\beta$  і, як наслідок, покращення НЛО властивостей полімерних матеріалів на їх основі за рахунок регулювання їхніх хімічних властивостей. Відомо декілька підходів, спрямованих на оптимізацію параметра  $\beta$  хромофорів. По-перше, це модифікування будови електроноакцепторних і електронодонорних [5–7] груп хромофорів, по-друге, введення у склад молекул хромофорів ізолюючих груп (Suitable Isolation Groups) з метою зменшення міжмолекулярної диполь-дипольної взаємодії хромофорних фрагментів у полімерній матриці при збереженні їх асиметричної орієнтації [8–10].

У цій роботі досліджені полімерні плівки, доповані сульфокверцетином, який був синтезований шляхом введення в хромоновий фрагмент кверцетину

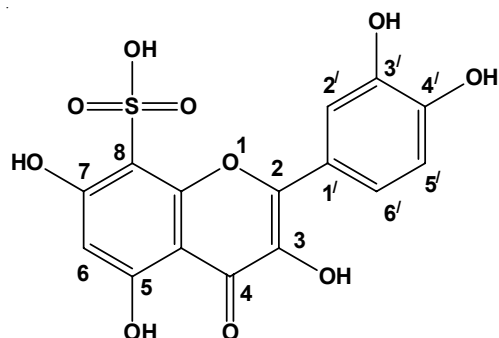


Рис. 1. Хімічна структура 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво-8-сульфонової кислоти

акцепторної сульфонової групи ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) у положення  $\text{C}_8$ . Можна припустити, що введення цієї групи у хромоновий біцикл кверцетину приведе до різкого збільшення асиметрії молекул хромофору, а, отже, до збільшення значень молекулярної квадратичної поляризованості хромофору та покращення макроскопічних НЛО властивостей допованих полімерних матеріалів на його основі.

Крім того, слід зазначити, що молекула сульфокверцетину (рис. 1) має чотири активні гідроксильні групи, здатні утворювати додаткову сітку  $\text{OH}\cdots\text{Zv}$  зв'язків, яка перешкоджатиме реорієнтації хромофорних фрагментів із часом [11, 12].

Отже метою цієї роботи є дослідження оптичних, термічних, морфологічних, структурних і НЛО властивостей полімерних плівок на основі епоксидної матриці, допованої сульфокверцетином, і встановлення оптимальної концентрації допанту, за якої не відбувається погіршення НЛО властивостей, та дослідження стабільності НЛО властивостей у часі.

#### Експериментальна частина.

##### Матеріали дослідження.

Дигліцидиловий етер бісфенолу А (ДГЕБА, Ероху 520,  $\text{MM}=368$ ), 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво (Кверцетин, Spolchemie,  $\text{MM}=302,23$ ), сульфатна кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). Як отверджувач використовували діетилентриамін (ДЕТА, Д.Е.Н. 20, Dow Ероху,  $\text{MM}=103,2$ ).

##### Синтез 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво-8-сульфонової кислоти (сульфокверцетину).

У  $100 \text{ см}^3$  круглодонній колбі, за температури  $20^\circ\text{C}$  протягом 5 год., на магнітній мішалці змішували  $2 \text{ г}$  ( $6,62 \text{ ммоль}$ ) заздалегідь висушеного кверцетину (3 год. за  $T = 125^\circ\text{C}$ ) з  $8 \text{ см}^3$  концентрованої сульфатної кислоти ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). Потім в реакційну суміш додавали  $20 \text{ см}^3$  холодної води. Отриманий оранжево-червоний осад відфільтровували під вакуумом і двічі перекристалізували з води. Потім оранжево-червоний осад висушували на повітрі за кімнатної температури. Вихід готового продукту становив  $40\%$ .  $\lambda_{\text{abs}}$  (у ацетоні) =  $350 \text{ нм}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $J=500 \text{ МГц}$ ):  $6,38$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{-H}$ );  $7,04$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{-H}$ );  $7,53$  (дд,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{-H}$ );  $7,67$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{-H}$ );

$9,27$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{-OH}$ );  $9,31$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_4\text{-OH}$ );  $9,56$  (с,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{-OH}$ );  $10,76$  (д,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_7\text{-OH}$ );  $12,48$  (с,  $1\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{-OH}$ ).

Елементний аналіз. Розраховано:  $\text{C}-47,13$ ;  $\text{H}-2,64$ ;  $\text{O}-41,85$ ;  $\text{S}-8,39\%$  мас. Знайдено:  $\text{C}-43,48$ ;  $\text{H}-3,41$ ;  $\text{O}-45,88$ ;  $\text{S}-7,23\%$  мас.

##### Отримання натрієвої солі сульфокверцетину.

Натрієва сіль сульфокверцетину отримана шляхом нейтралізації реакційної суміші  $20\%$ -вим розчином  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH}$  4. Далі натрієву сіль сульфокверцетину двічі перекристалізували з води.

##### Приготування полімерних плівок.

Полімерні плівки отримані на скляних підкладках методом центрифугування за концентрації хромофору (щодо ДГЕБА):  $5, 10, 20, 30, 40$  і  $50\%$  мас. Для цього необхідна наважка суміші сульфокверцетину та епоксидного олігомеру була розчинена в ацетоні за концентрації  $0,1 \text{ г/мл}$ . Потім до отриманого розчину додавали ДЕТА за стехіометричного співвідношення ДЕТА: ДГЕБА =  $1:10\%$  мас. Після цього приготовлений розчин наносили, за допомогою методу центрифугування, на попередньо очищені накривні скельця товщиною  $0,17 \text{ мм}$  зі швидкістю обертання підкладки  $1000 \text{ об/хв}$ . протягом  $0,5 \text{ хв}$ . Для видалення залишкового розчинника виготовлені полімерні плівки висушували за температури  $50^\circ\text{C}$  під вакуумом протягом 8 год., а потім додатково термообробляли за температури  $100^\circ\text{C}$  протягом 3 год.

##### Поляризація полімерних плівок.

Поляризація полімерних плівок на скляних підкладках була здійснена у полі коронного розряду за температури  $130^\circ\text{C}$  протягом 40 хв. Під час поляризації сила електричного струму становила  $2,5 \text{ мкА}$  за електричної напруги на коронувальному електроді  $7 \text{ кВ}$ . Після поляризації полімерні плівки охолоджували до кімнатної температури та вимикали електричний струм.

##### Методи дослідження.

Електронні спектри поглинання полімерних плівок були зняті на UV-VIS spectrophotometer Hitachi-U3210 у оптичному інтервалі  $700\text{--}250 \text{ нм}$ . Математичну обробку електронних спектрів виконували з використанням програмного пакета Spectra Data Lab [13]. Видалення залишкового розчинника з полімерних плівок контролювали за допомогою ALPHA FT-IR Spectrometer з приставкою НПВВ із діамантовим кристалом. ІЧ-спектри плівок реєстрували в діапазоні  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ , 32 сканування з розділенням  $4 \text{ см}^{-1}$ . Морфологію полімерних плівок досліджували з використанням сканувальної електронної мікроскопії (JSM JEOL Model 840) з напругою  $20 \text{ кВ}$ . Оскільки полімерні плівки є діелектриками, на їхню поверхню попередньо наносили електропровідний шар хрому товщиною  $10 \text{ нм}$ .

Диференційну сканувальну калориметрію виконували за допомогою мікрокалориметра Mettler DSC 1 в температурному діапазоні від  $0$  до  $180^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $10^\circ\text{C/хв}$ . Вага зразка становила  $9\text{--}6 \text{ мг}$ . Температуру склування ( $T$ ) полімерних композитів визначали

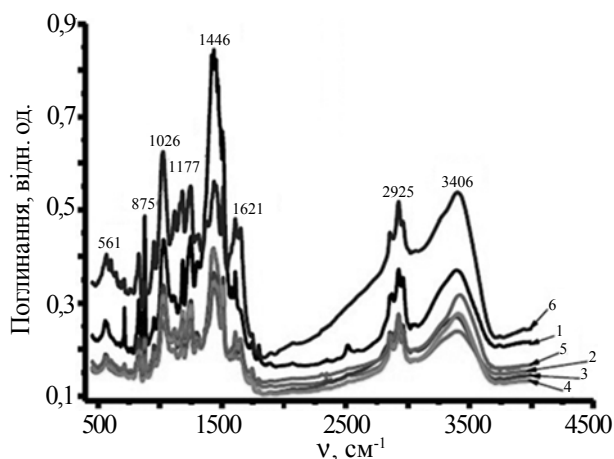


Рис. 2. ІЧ-спектри полімерних плівок, допованих: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5) і 50 % мас. сульфокверцетину (6)

за положенням максимуму кривих першої похідної ДСК залежностей.

Для визначення густини допованих полімерних плівок застосовували пікнометричний метод згідно з DIN EN 725–7. Ступінь зшивки визначали за допомогою гелю фракції, яку визначали екстракцією отверднених плівок у хлороформі в апараті Сокслета за температури 61,2 °С протягом 24 год. Процес здійснювали згідно з ASTM D 2765. Густину зшивки ( $v$ ) і молекулярну масу між вузлами зшивки визначали за  $T_c$  [14]. Товщину полімерних плівок вимірювали за допомогою інтерферометра Лінніка і вона дорівнювала 1 мкм. Конфігурація інтерферометра Лінніка (вид конфігурації Майкельсона) була описана в роботі [15].

#### Результати дослідження та їх обговорення.

##### Оптичні властивості допованих сульфокверцетином полімерних плівок.

ІЧ-спектри всіх зразків полімерних плівок, допованих сульфокверцетином (рис. 2), мають широкую смугу поглинання в області 3178–3500  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає за валентні коливання фенольних ОН-груп сульфокверцетину і ОН-груп епоксидного полімеру. В області 2920 і 2850  $\text{cm}^{-1}$  спостерігали С–Н симетричні та несиметричні валентні коливання метинової (СН) і метиленової ( $\text{CH}_2$ ) груп відповідно. Смуги поглинання в оптичному діапазоні 1580–1621 і 1450–1509  $\text{cm}^{-1}$  характеризують валентні коливання С=C–С-групи [16]. На ІЧ-спектрах наявна також смуга поглинання, яка відповідає за коливання групи  $\text{SO}_3\text{H}$  за 1137–1177  $\text{cm}^{-1}$  [17]. Смугу поглинання поблизу 568  $\text{cm}^{-1}$  можна віднести до деформаційних коливань ароматичного циклу.

Слід зазначити, що в ІЧ-спектрах усіх полімерних плівок відсутня смуга поглинання поблизу 910–920  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує деформаційні коливання епоксидних груп, що не прореагували, а також смуга поглинання поблизу 1710  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання карбонільної групи залишкового розчинника (ацетону) [18]. Це пояснюється тим, що у всіх зразках

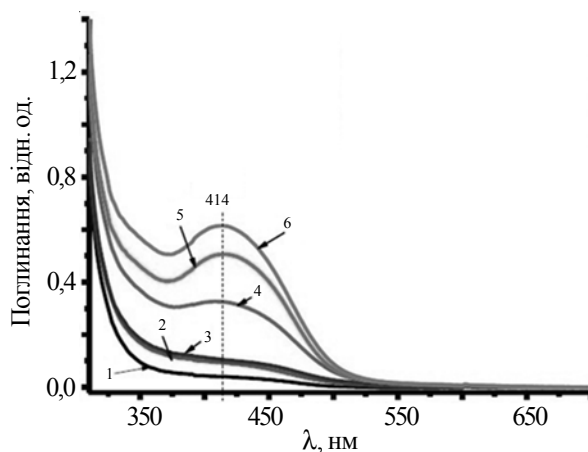


Рис. 3. Спектри поглинання полімерних плівок, допованих: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5) і 50 % мас. сульфокверцетину (6)

допованих полімерних плівок реакція зшивання полімерної матриці відбулась повністю, а також тим, що всі полімерні плівки не мають у своєму складі залишкового розчинника.

На рис. 3 наведені електронні спектри поглинання полімерних плівок залежно від концентрації допantu в оптичному інтервалі від 700 до 250 нм. Як видно з рисунка, при збільшенні концентрації допantu в полімерних плівках зростає інтенсивність поглинання без зміни положення максимуму поглинання.

З рис. 3 видно, що доповані полімерні плівки демонструють оптичну прозорість близько 96 % в області від 700 до 550 нм. Оптичні втрати у цьому оптичному діапазоні склали від 0,20 до 0,05 дБ/см залежно від концентрації допantu. Нижче цієї області (550–250 нм) спостерігали зниження оптичної прозорості виготовлених допованих полімерних плівок, зумовлене поглинанням молекул сульфокверцетину.

За такої кількості сульфокверцетин міститься у полімерній матриці у вигляді агломератів. Метод, за яким можна визначити утворення певних агломератів зі збільшенням концентрації сульфокверцетину, на нашу думку, є визначення ширини оптичної забороненої зони полімерних плівок.

Для визначення ширини оптичної забороненої зони для допованих сульфокверцетинвмісних полімерних плівок була використана така загальна кореляція, яка має місце для як прямої ширини оптичної забороненої зони, так і непрямої забороненої зони для аморфних полімерів.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (1)$$

де:  $A$  – константа, що залежить від ефективної маси носіїв заряду в полімерному матеріалі;  $h\nu$  – енергія оптичного кванта;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання полімерного матеріалу;  $m$  – показник ступеня, що визначається механізмом поглинання фотонів у допованих полімерних плівках.

Слід зазначити, що це рівняння більш зручне для

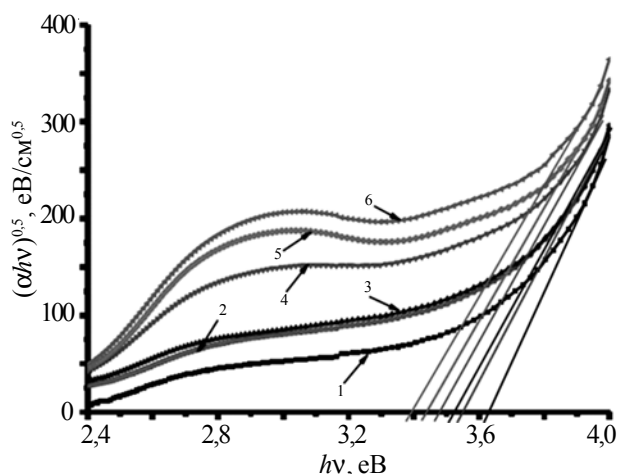


Рис. 4. Залежність  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  від енергії фотону ( $h\nu$ ) у полімерних плівках, допованих: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5) і 50 % мас. сульфокверцетину (6)

кількісного аналізу експериментальних даних за оптичним поглинанням і визначення ширини оптичної забороненої зони. Необхідно відзначити, що непрямі переходи в багатьох аморфних матеріалах відповідають випадку, де  $m = 2$ ; однак для прямого переходу доречно застосувати експериментальні дані, розраховані за  $m = 0,5$  [19, 20].

У цьому дослідженні найбільш задовільні результати отримані шляхом побудови графіка залежності  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  від енергії фотонів ( $h\nu$ ). Такі залежності наведено на рис. 4.

Як зазначено вище, ширину оптичної забороненої зони композитних плівок оцінювали з графіка, наведеного на рис. 4, для коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ). В ідеальному випадку експериментальні дані залежності  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  від ( $h\nu$ ) повинні бути лінійними. Однак у реальному експерименті через розмиття смуг поглинання ці залежності не мають лінійного характеру. Тому значення ширини оптичної забороненої зони ( $E_g$ ) для допованих сульфокверцетином полімерних плівок були визначені як значення відрізка, що відсікається на осі  $h\nu$  за допомогою дотичної, проведеної від лінійної частини експериментальних кривих смуг поглинання.

Крім того, необхідно відмітити, що криві залежності  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  від ( $h\nu$ ) мають два перегини, що, вочевидь, характеризують дві заборонені оптичні зони. Зі збільшенням концентрації допantu другий перегин стає більш виразним. Це явище можна пояснити тим, що за низьких концентрацій сульфокверцетину його частинки розташовані дискретно й границя між фазами виражена не чітко. Зі збільшенням концентрації допantu його частинки агрегують, утворюючи безперервний кластер, і границя розподілення на фази стає більш чіткою.

Як видно з рис. 5, ширина оптичної забороненої зони збільшується зі зменшенням концентрації сульфокверцетину, що, вочевидь, пов'язано з квантовим розмірним ефектом [21, 22].

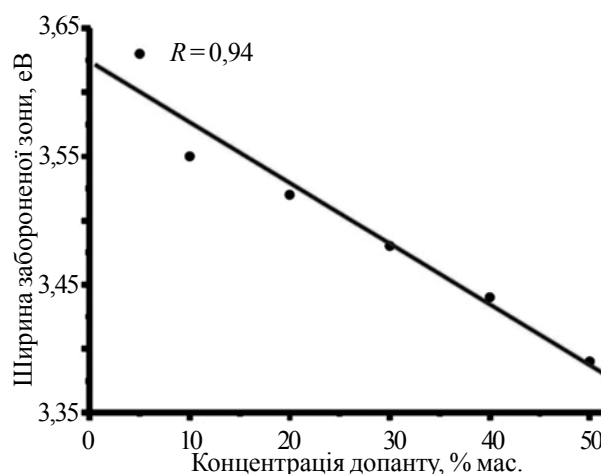


Рис. 5. Залежність енергії забороненої оптичної зони від концентрації сульфокверцетину у допованих полімерних плівках

Також необхідно зауважити, що отримані експериментальні дані ширини  $E_g$  вкрай необхідні для полімерних матеріалів, які можна широко застосовувати для створення різноманітних пристроїв у фотоніці та оптоелектроніці.

#### Термічні властивості допованих полімерних плівок.

Теорія перколяції дає змогу описати процеси достатньо різної природи, наприклад теплофізичні властивості наповнених аморфних полімерів (температура склування  $T_c$ ). Згідно з цією теорією, при повільній зміні концентрації допantu теплофізичні властивості аморфної наповненої системи повинні змінюватись стрибкоподібно поблизу критичної точки, або порогу перколяції [23, 24].

Як можна бачити з рис. 6, при зміні концентрації сульфокверцетину від 5 до 20 % мас. відбувається незначна зміна  $T_c$  наповненої епоксидної матриці (34,6; 34,7 і 35,0 °C відповідно). При подальшому збільшенні концентрації допantu відбувається різке зростання  $T_c$  допованих полімерних плівок.  $T_c$  полімерних

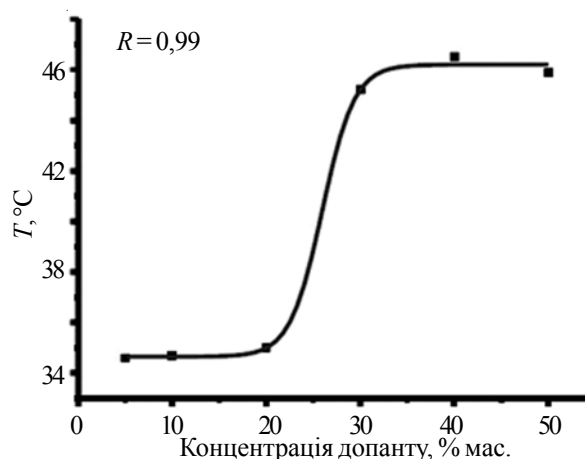


Рис. 6. Залежність температури склування наповнених полімерних плівок від концентрації сульфокверцетину

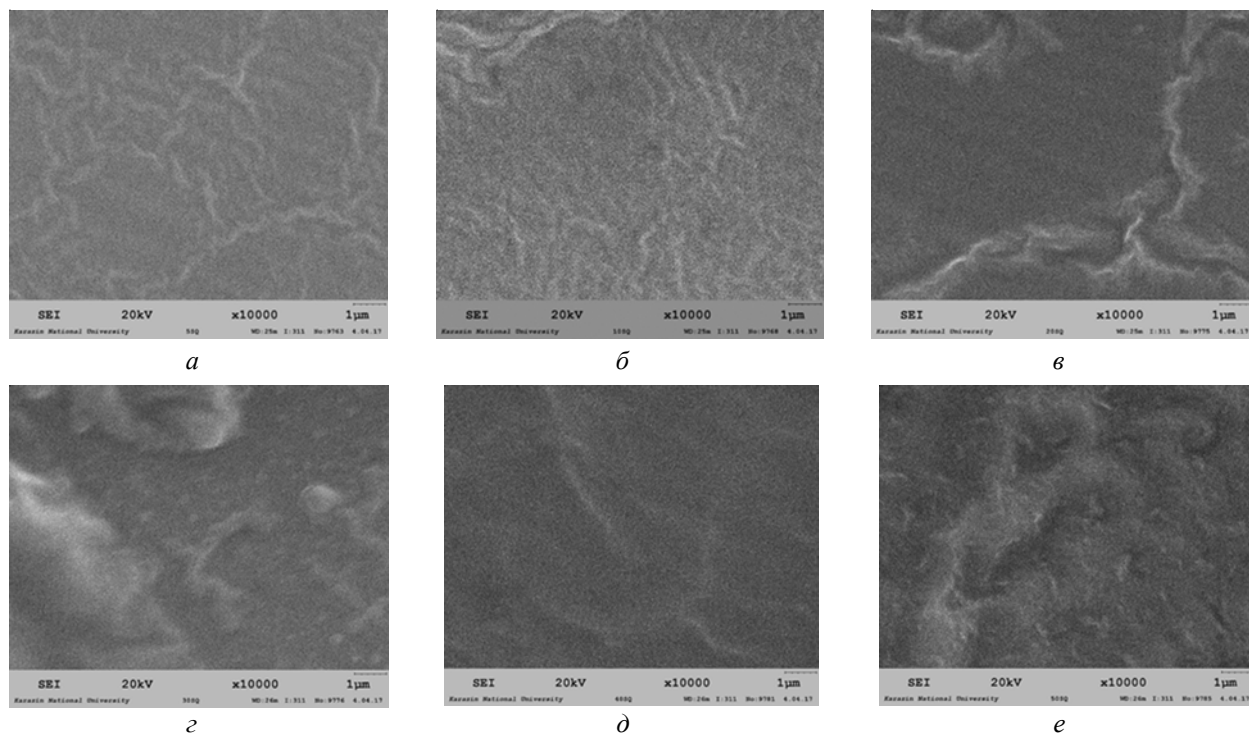


Рис. 7. Мікрофотографії поверхні зламу епоксидних композитів, допованих: 5 (а); 10 (б); 20 (в); 30 (г); 40 (д) і 50 % мас. сульфокверцетину (е)

композитів за концентрації допанту 30, 40 і 50 % мас. становить 45,2; 46,5 і 45,9°C відповідно.

На нашу думку, це можна пояснити тим, що у діапазоні концентрації допанту 20 % мас. існує геометричний фазовий перехід або поріг перколяції. При наближенні до критичної концентрації частинки дисперсної фази (допанту) розташовані у полімерній матриці дискретно. Після проходження цього порогу відбувається утворення каркасу або перколяційного безперервного кластера з частинок дисперсної фази та теплофізичні властивості різко змінюються.

#### **Морфологія допованих полімерних композитів.**

Мікрофотографії, що наведені на рис. 7, відображають морфологію полімерних плівок на основі композитів епоксидний полімер–сульфокверцетин. Як можна бачити з рис. 7а–в, за концентрації кверцетину до 20 % мас. надмолекулярні утворення дуже нагадують так звані паттерни Тьюрінга. Зі збільшенням концентрації допанту до 30 % мас. ізольовані включення сульфокверцетину зливаються і формується структура, що містить дві протяжні взаємопроникні фази

наповненого та ненаповненого полімерів (рис. 7г). У цьому випадку неможливо розрізнити, яка полімерна фаза є матрицею. Подальше збільшення концентрації допанту руйнує безперервну структуру чистого полімеру й наповнена фаза (за концентрації допанту 40 % мас.) стає матрицею з ізольованими включеннями епоксидного полімеру (рис. 7д). За концентрації допанту 50 % мас. розміри включень епоксидного полімеру стають меншими й їх кількість зменшується (рис. 7е).

Отже, перехід від одного типу фазової структури до іншого проходить через область безперервних взаємопроникних фаз біля порогу перколяції, яка визначає область інверсії фаз.

Слід зазначити, що морфологічні дослідження підтвердили раніше запропоновані висновки, зроблені на основі оптичних і теплофізичних досліджень.

Крім того, для дослідження впливу допанту на структуру композитних полімерних плівок були визначені їхні структурні параметри. Дані структурних параметрів зразків наведені у табл. 1, з якої видно, що після екстрагування у хлороформі протягом 24 год., кількість

Таблиця 1. Структурні параметри допованих полімерних композитних плівок

Концентрація допанту, % мас.	$a$ , %*	$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	$v_c$ , моль·м <sup>-3</sup>	$M_c \cdot 10^{-3}$ , кг·моль <sup>-1</sup>
5	98,90	1220	47,7	324
10	98,51	1240	48,5	329
20	98,41	1280	50,0	338
30	98,73	1320	49,9	351
40	98,70	1360	51,2	363
50	98,37	1401	52,9	370

Примітка: \* – кількість гель фракції.

Таблиця 2. Фізичні та нелінійно-оптичні параметри полімерних плівок

Концентрація допantu, % мас.	*N·10 <sup>21</sup>	**F	***<cos <sup>3</sup> θ>	χ <sup>(2)</sup> , пм/В
5	2,06	15,3	0,53	763
10	2,18	15,4	0,39	607
20	2,50	15,6	0,34	616
30	2,97	15,8	0,27	580
40	3,72	16,1	0,29	812
50	5,15	16,4	0,29	1150

Примітка: \*Кількісна густина хромофору, молекул/см<sup>3</sup>; \*\*Фактор локального поля; \*\*\*Параметр упорядкованості.

золь-фракції за різної концентрації допantu в зразках змінюється, але ці зміни відбуваються в межах 1,5 %, що свідчить про повне завершення реакції зшивання епоксидного олігомеру.

Крім того, за отриманими експериментальними даними можна бачити (табл. 1), що зі збільшенням концентрації допantu відбувається зростання значення молекулярної маси між вузлами сітки (M<sub>c</sub>). На нашу думку, це можна пояснити тим, що збільшення концентрації хромофору призводить до утворення більш рідкозшитої полімерної сітки.

**Вплив концентрації хромофору на нелінійно-оптичні властивості допованих полімерних плівок.**

Для визначення впливу концентрації хромофору на нелінійно-оптичні властивості допованих епоксидних сіток для кожної концентрації допantu були розраховані квадратичні сприйнятливості (χ<sup>(2)</sup>). Розрахунок виконаний згідно з рівнянням [25]:

$$\chi^{(2)}(-2w, w, w) = N\beta(-2w, w, w)F\langle\cos^3\theta\rangle, \quad (2)$$

де: N – об’ємна концентрація хромофору, молекул/см<sup>3</sup>; β – квадратична поляризованість хромофору; F – скоректований фактор локального поля; <cos<sup>3</sup>θ> – усереднений фактор вирівнювання молекул хромофору уздовж прикладеного електричного поля:

$$\langle\cos^3\theta\rangle = (0,6\Phi)^{1/2}, \quad (3)$$

де: Φ – параметр упорядкованості, що характеризує

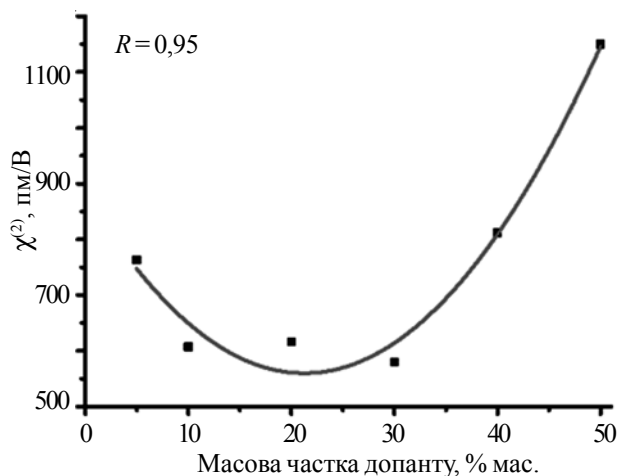


Рис. 8. Залежність значень нелінійної квадратичної сприйнятливості від концентрації допantu

реорієнтацію молекул хромофору після завершення процесу поляризації.

Параметр упорядкованості був розрахований із використанням значень абсорбції до (A<sub>1</sub>) і після (A<sub>0</sub>) поляризації в полі коронного розряду згідно з рівнянням [26]:

$$\Phi = 1 - \frac{A_1}{A_0}. \quad (4)$$

Одним з важливих факторів, які зумовлюють НЛО властивості полімерних матеріалів, є об’ємна концентрація хромофору в одиниці об’єму (N) і параметр упорядкованості (Φ), наведені в табл. 2.

На рис. 8 показана залежність значень χ<sup>(2)</sup> від концентрації хромофору.

Отримана залежність макроскопічних НЛО властивостей допованих полімерних плівок від концентрації хромофору демонструє зростання значення χ<sup>(2)</sup> зі збільшенням концентрації допantu. Це свідчить про те, що збільшення розмірів агрегатів іонних хромофорів (яким є сульфокверцетин) приводить до покращення макроскопічних НЛО властивостей допованих полімерних плівок [27].

Релаксаційна поведінка НЛО властивостей плівок була досліджена шляхом моніторингу спаду співвідношення

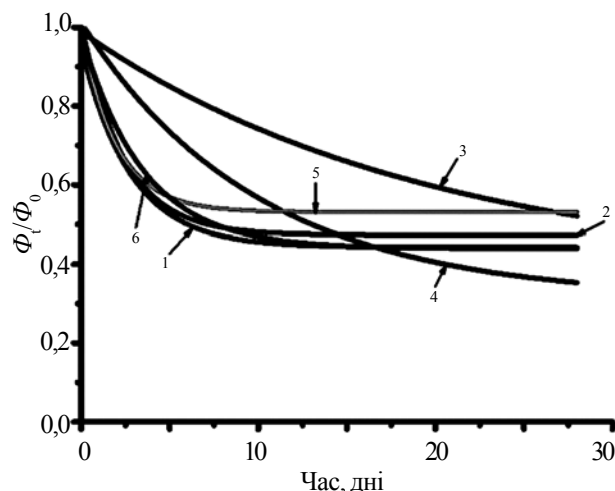


Рис. 9. Часова стабільність полімерних плівок, допованих: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5) і 50 % мас. сульфокверцетину (6)

$\Phi_t/\Phi_0$  залежно від часу за температури навколишнього середовища протягом 28 днів. На рис. 9 показано, що полімерні композиційні матеріали, які доповані сульфокверцетином, демонструють поступове зменшення значення  $\Phi_t/\Phi_0$  у часі.

Таке явище можна пояснити тим, що у допованих полімерних системах молекули хромофору не зв'язані ковалентно з полімерною матрицею. Таке положення приводить до того, що, за рахунок термічної флуктуації, хромофорна молекула може вільно обертатися на значний кут, внаслідок чого відбуваються релаксаційні процеси у часі.

#### Висновки.

Отже, на основі проведених досліджень епоксидних сітчастих полімерів, допованих сульфокверцетином, встановлено, що за рахунок хімічного модифікування кверцетину шляхом введення сульфогрупи в положення C<sub>8</sub> хромофору, молекули допantu існують у вигляді іонної форми. Таке хімічне модифікування

кверцетину приводить до покращення молекулярних нелінійно оптичних властивостей хромофору, а отже й макроскопічних нелінійно-оптичних властивостей полімерних матеріалів, які доповані сульфокверцетином, за рахунок агрегації іонів допantu.

За умов впливу орієнтуючого електричного поля коронного розряду, збільшення концентрації сульфокверцетину в полімерній матриці приводить до збільшення орієнтації іонів допantu. Це свідчить про те, що збільшення розмірів агломератів іонних хромофорів більш сприяє дипольній орієнтації під впливом поляризації, ніж молекул хромофорів у нейтральній формі. Після вимкнення електричного струму, за рахунок термічної флуктуації, відбувається швидка деорієнтація хромофорних молекул, які не зв'язані ковалентно з полімерною матрицею, внаслідок чого спостерігається значна релаксація нелінійно-оптичних властивостей цих полімерних матеріалів у часі.

## Література

1. Dalton L.R., Benight S. Theory-guided design of organic electro-optic materials and devices. *Polymers*, 2011, **3**: 1325–1351.
2. Gullu O., Turut A. Photovoltaic and electronic properties of quercetin/p-InP solar cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **92**, no. 10: 1205–1210.
3. Mishurov D., Voronkin A., Roshal A. Synthesis, molecular structure and optical properties of glycidyl derivatives of quercetin. *Struct. Chem.*, 2016, **27**: 285–294.
4. Sidorenko A.V., Tkachenko I.M., Shekera O.V., Shevchenko V.V. Azo-containing core-fluorinated hydroxyethylated diamines-monomers for the synthesis of polymers with nonlinear optical properties. *Ukr. Polymer J.*, 2013, **35**, no. 3: 304–311. (in Ukrainian).
5. Ma X., Ma F., Zhao Z., Song N., Zhang J. Synthesis and properties of NLO chromophores with fine-tuned gradient electronic structures. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**: 2975–2985.
6. Zhang X., Li M., Shi Z., Zhao L., Jin R., Yi M., Zhang D., Cui Z. The preparation of two-dimensional spindle-type chromophores for second-order nonlinear optical materials. *Dyes. Pigments*, 2012, **92**, no. 3: 982–987.
7. Li M., Zhang X., Shi Z., Wan Y., Zhao L., Jin R., Yu Y., Yi M., Cui Z. Synthesis of novel two-dimensional spindle-type fluorinated nonlinear optical chromophores. *Opt. Mater.*, 2012, **34**, no. 4: 705–710.
8. Li Z., Li P., Dong S., Zhu Z., Li Q., Zeng Q., Li Z., Ye C., Qin J. Controlling nonlinear optical effects of polyurethanes by adjusting isolation spacers through facile postfunctional polymer reactions. *Polymer*, 2007, **48**, no. 13: 3650–3657.
9. Li Z., Li Q., Qin J. Some new design strategies for second-order nonlinear optical polymers and dendrimers. *Polymer Chem.*, 2011, **2**: 2723–2740.
10. Mishurov D., Voronkin A., Roshal A., Brovko O. Relaxation behaviour and nonlinear properties of thermally stable polymers based on glycidyl derivatives of quercetin. *Opt. Mater.*, 2016, **57**: 179–184.
11. Mishurov D., Voronkin A., Roshal A., Bogatyrenko S. Influence of structure 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone-based polymer films on their optical transparency. *Opt. Mater.*, 2017, **64**: 179–184.
12. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N., Tkachenko I.M., Shekera O.V. Azo-containing poly(urethanes) with nonlinear optical properties. *Polymer Sci. Part A*, 2013, **55**, no. 1: 1–31.
13. Doroshenko A.O. Spectral Data Lab software. Kharkiv, 1999.
14. Donald L., Martin Jr. Crosslink density determinations for polymeric materials. Report №. RK-TrR-70-6, 1970: 31.
15. Guo H., Liu L., Hao X., Niu K., Chou X. Profile measurement system based on Linnik-type interferometric microscope for visible light region and infrared light region. *Opt. Laser Technol.*, 2011, **43**: 1184–1189.
16. Mezzetti A., Protti S., Lapouge C., Cornard J.-P. Protic equilibria as the key factor of quercetin emission in solution. Relevance to biochemical and analytical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**: 6858–6864.
17. Woz'nicka E., Pieniazek E., Zapaia L., Byczyn'ski L., Trojnar I., Kopacz M. New sulfonic derivatives of quercetin as complexing reagents: synthesis, spectral, and thermal characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, **120**: 351–361.
18. Kunzler J., Samha L., Zhang R., Samha H. Investigation of the effect of concentration on molecular aggregation of cyanine dyes in aqueous solution. *American J. of Undergraduate Research*, 2011, **9**, no. 4: 1–4.
19. Gullu O., Turut A. Photovoltaic and electronic properties of quercetin/p-InP solar cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, 2008, **92**, no. 10: 1205–1210.
20. Jeeju P.P., Sajimol A.M., Sreevalsa V.G., Varma S. J.,

Jayalekshmi S. Size-dependent optical properties of transparent, spin-coated polystyrene/ZnO nanocomposite films. *Polym. Int.*, 2011, **60**, no. 8: 1263–1268.

21. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 2008, **49**, no. 15: 3187–3204.

22. Lipson J.E.G., Milner S.T. Percolation model of interfacial effects in polymeric glasses. *Eur. Phys. J. B Condens. Matter.*, 2009, **72**, no. 1: 133–138.

23. Yelmez Y., Kaya D., Pekcan O. Can the glass transition in bulk polymers be modeled by percolation picture? *Eur. Phys. J. E.*, 2004, **15**, no. 1: 19–25.

24. Rotrekl J., Matijka L., Kapralkova L., Zhigunov A., Hromadkova J., Kelnar I. Epoxy/PCL nanocomposites: Effect of layered silicate on structure and behavior.

*Express Polymer Lett.*, 2012, **6**: 975–986.

25. Saadeh H., Gharavi A., Yu D., Yu L. Polyimides with a diazo chromophores exhibiting high thermal stability and large electrooptic coefficients. *Macromolecules*, 1997, **30**: 5403–5407.

26. Xie H.-Q., Huang X.-D., Guo J.-S. Synthesis and properties of two kinds of nonlinear optical interpenetrating polymer networks. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **60**: 537–542.

27. Sainudeen Z., Ray P.C. Nonlinear optical properties of ionic NLO chromophores: an attempt to bridge the gap between computation and experiment. *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **105**: 348–358.

Надійшла до редакції 14 вересня 2017 р.

## НЛО материалы на основе эпоксидной матрицы, допированной 3,5,7,3',4' -пентагидроксифлавои-8-сульфоновою кислотой

А.А. Воронкин<sup>1</sup>, Д.А. Мишуров<sup>1,2</sup>, А.Д. Рошаль<sup>2</sup>, С.И. Богатыренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

2, Кирпичова, Харьков, 61002, Украина

<sup>2</sup>Институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

4, площадь Свободы, Харьков, 61022, Украина

<sup>3</sup>Школа физики при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

6, площадь Свободы, Харьков, 61022, Украина

*Получены полимерные нелинейно-оптические (НЛО) материалы в виде тонких пленок. Эти пленки изготовлены методом центрифугирования на основе эпоксидной полимерной матрицы, допированной хромофором 3,5,7,3',4' – пентагидроксифлавои-8-сульфонокислотой (сульфокверцетином) с разной концентрацией допанта. Данный хромофор синтезирован путем химического модифицирования натурального хромофора 3,5,7,3',4' –пентагидроксифлавои (кверцетина) путем введения в его хромоновый акцепторный фрагмент сульфоновой группы (SO<sub>3</sub>H) в положение C<sub>8</sub>. Модифицирование кверцетина было выполнено с целью увеличения его дипольного момента и следовательно повышения НЛО свойств хромофора, а также улучшения растворимости в полярных растворителях. С помощью оптической и ИК-спектроскопии были исследованы спектральные характеристики полимерных материалов и их НЛО свойства. Морфологию и структурные свойства допированных полимерных пленок исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии и золь-гель анализа. Вторую квадратичную макроскопическую восприимчивость полученных тонких полимерных пленок рассчитывали в соответствии с линейной моделью твердого ориентированного газа. Показано, что термические, морфологические, структурные и НЛО свойства допированных полимерных пленок зависят от концентрации допанта. Определено, что введение сульфогруппы в молекулу хромофора приводит к улучшению НЛО свойств полимерных материалов. Зависимость значений макроскопических НЛО свойств ( $\chi^{(2)}$ ) допированных полимерных пленок от концентрации хромофора имеет экстремальный характер. Максимальное значение  $\chi^{(2)}$  составляет 1150 пм/В при концентрации допанта 50 % масс.*

**Ключевые слова:** полимерные композиты, допированные эпоксидные полимеры, хромофоры, нелинейно-оптические свойства, сульфокверцетин.



## NLO materials based on the epoxy matrix of doped 3,5,7,3',4' -pentahydroxyflavone-8-sulfonic acid

A.A. Voronkin<sup>1</sup>, D.O., Mishurov<sup>1,2</sup>, O.D. Roshal<sup>2</sup>, S.I. Bogatyrenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

2, Кирпичова str., Kharkiv, 61002, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University

4, Svobody Sqr., Kharkiv, 61022, Ukraine

<sup>3</sup>School of Physics at V.N. Karazin Kharkiv National University

6, Svoboda Sqr., 61022, Kharkiv, Ukraine

*Polymeric nonlinear-optical (NLO) materials in the form of thin films were received in this paper. These films were produced by centrifugation on the basis of an epoxy polymer matrix doped with the chromophore 3,5,7,3',4' -pentahydroxyflavone-8-sulfonic acid with different dopant concentrations. This chromophore was synthesized by chemical modifying the natural chromophore 3,5,7,3',4' -pentahydroxyflavone (quercetin) by introducing into its chromones fragment of the acceptor sulfonic group ( $SO_3H$ ) to position  $C_8$ . The modification of quercetin was carried out in order to increase its dipole moment and, consequently, increase NLO properties, as well as increase solubility in polar solvents. The spectral characteristics of polymeric materials and their NLO properties were studied using optical and IR spectroscopy. The morphology and structural properties of doped polymer films were investigated using scanning electron microscopy and sol-gel analysis. The second quadratic macroscopic susceptibility of the obtained thin polymer films was calculated according to the linear model of solid oriented gas. It is shown that the thermal, morphological, structural and NLO properties of the doped polymer films depend on the concentration of the dopant. It was determined that the introduction of a sulfonic group into a chromophore molecule leads to increase in the NLO properties of polymeric materials. The dependence of the macroscopic values nonlinear-optical properties of doped polymer films on the chromophore concentration has an extreme nature. The maximum value is 1150 pm/V at a concentration of dopant 50 wt. %.*

**Keyword:** polymer composites, doped epoxy polymers, chromophores, nonlinear optical properties, sulfoquercetin.