

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ВОРОНКІН АНДРІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 541.65/.654:535.5

**ДИСЕРТАЦІЯ  
ПОЛІМЕРНІ НАНОКОМПОЗИТИ З НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНИМИ  
ВЛАСТИВОСТЯМИ**

161 - Хімічні технології та інженерія

16 - Хімічна біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ А.А. Воронкін

Науковий керівник:  
Мішуров Дмитро Олексійович,  
кандидат хімічних наук, доцент

Харків – 2020

## АНОТАЦІЯ

Воронкін А.А. Полімерні наноккомпозити з нелінійно оптичними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, 2020.

Роботу виконано на кафедрі Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

**Актуальність теми.** В даний час фотоніка та оптоелектроніка є областями науки і технології, що найбільш динамічно розвиваються. Такий стрімкий розвиток був би неможливим без застосування полімерних нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалів, поряд з традиційними неорганічними кристалами, у різних НЛО застосуваннях. На відміну від неорганічних кристалів з НЛО властивостями, полімерні НЛО матеріали є більш технологічними та економічними, вони мають більш швидкий НЛО відгук і можуть бути використані у вигляді тонких плівок. Також вони позбавлені недоліків що пов’язані з вирощуванням кристалів великих розмірів і форм. Одним із методів створення полімерних НЛО матеріалів є отримання систем “гість хазяїн”, в яких полімерна матриця (хазяїн) наповнена НЛО активним наповнювачем. Як НЛО активні наповнювачі, перспективними можна вважати хромофори флавонольного типу. Дані сполуки є натуральними пігментами, які отриманні з відновлюваних природних джерел, а їх нецентросиметрична будова забезпечує високу НЛО активність на макроскопічному рівні, цих полімерних матеріалів. Необхідно відзначити, що за рахунок наявності в хімічній структурі флавонолів гідроксильних груп ці сполуки можливо хімічно модифікувати, а додаткова фізична сітка на основі водневих зв’язків приводить до підвищення фізико-

хімічних показників (механічна міцність, температура склування, та ін), а також до підвищення часової стабільності полімерних плівок після поляризації.

На підставі вищезазначеного, можна зробити висновок, про те що полімерні НЛО нанокompозитні матеріали, які наповнені хромофорами флавонольного типу є перспективними матеріалами для різних застосувань у фотоніці та оптоелектроніці, а їх дослідження є актуальним і становить як науковий так і практичний інтерес.

Тому дисертаційна робота присвячена створенню сітчастих епоксидних полімерних нанокompозитів з нелінійно оптичними (НЛО) властивостями на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А, наповненого хромофорами флавонольного типу. Досліджено закономірності впливу оптичних, термічних, морфологічних властивостей на нелінійно-оптичні параметри наповнених епоксидних полімерних нанокompозитів і встановлено оптимальну концентрацію наповнювача, за якої не відбувається зниження НЛО активності таких матеріалів.

У дисертаційній роботі вперше були отриманні полімерні матеріали з високою нелінійно-оптичною активністю на основі епоксидного полімеру, наповненого природними флавонолами (кверцетин, фізетин), а також хімічно модифікованим природним флавонолом (сульфокверцетином).

За допомогою УФ- і видимої спектроскопії виявлено, що молекули наповнювачів, за умов одержання полімерного композиту молекули існують принаймні у двох формах: нейтральній та аніонній. Кількісний перерозподіл між цими двома формами з підвищенням концентрації хромофору в полімерній матриці призводить до утворення асоціатів з різною поляричністю, що обумовлює різну спектральну поведінку полімерних нанокompозитів. Встановлено, що при вмісті хромофору більше чим 20 мас. %, утворені його молекулами асоціати перешкоджають орієнтації молекул наповнювача в електричному полі коронного розряду.

Виконані квантово-хімічні розрахунки молекулярної гіперполяризованості ( $\beta$ ) різних хромофорів флавонольного показали, що найбільше значення цього

параметру має 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин,  $\beta=3.03 \times 10^{-40}$ ). Тому, з метою підвищення НЛО активності наповнювача у роботі був розроблений режим хімічного модифікування саме 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин) за рахунок введення до його хімічної структури сульфогрупи, яка за своєю природою є акцептором Гідрогену, а отже, буде сприятиме збільшенню нецентросиметрії молекули наповнювача і таким чином буде сприяти збільшенню НЛО активності хромофору на молекулярному рівні. Методами ІЧ-спектроскопії  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії доведено, що модифікування вихідного хромофору відбулось в положення  $\text{C}_8$  молекули 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин) та було отримано 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин)-8-сульфонову кислоту.

Було встановлено, що за рахунок хімічного модифікування 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин) шляхом введення сульфогрупи в положення  $\text{C}_8$  даного хромофору, молекули наповнювача існують у вигляді іонної форми. Вперше показано, що таке хімічне модифікування кверцетину приводить до збільшення гіперполяризованості хромофору, а отже в свою чергу і макроскопічних НЛО властивостей полімерних матеріалів, за рахунок асоціації іонів наповнювача.

Встановлена залежність макроскопічної поляризованості другого порядку ( $\chi^{(2)}$ ) полімерних нанокомпозитів із 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин) і 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин)-8-сульфонової кислоти від концентрації наповнювача. Показало, що така залежність для полімерних нанокомпозитів із 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин) має екстремальний характер. Тобто за концентрації наповнювача 30 мас.% значення  $\chi^{(2)}$  максимальне. Збільшення концентрації хромофору призводить до зменшення значень параметру  $\chi^{(2)}$ . З іншого боку, збільшення концентрації 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво(кверцетин)-8-сульфонової кислоти (до 50 мас.%) в полімерній матриці приводить до збільшення значення  $\chi^{(2)}$ . Цей факт свідчить про те, що збільшення розмірів асоціатів іонних хромофорів, більш сприяє дипольній орієнтації під впливом поляризації під впливом струму коронного розряду, ніж молекул хромофорів у нейтральній формі.

Також досліджено вплив концентрації даних хромофорів в полімерній матриці на такі властивості, як: спектральні, теплофізичні, структурні властивості, а також дослідження певних експлуатаційних властивостей, які є визначальними для матеріалів, що використовуються у фотоніці та оптоелектроніці.

Проведені дослідження дають перспективу ефективного використання епоксидних полімерів наповнених хромофорами флаванольного типу у різноманітних застосуваннях у фотоніці та оптоелектроніці.

**Ключові слова:** епоксидний полімер, флаванол, нелінійно-оптична активність, полімерний композитний матеріал, фотостійкість.

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:*

1. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A. Synthesis, molecular structure and optical properties of glycidyl derivatives of quercetin. Structural Chemistry. 2015;27(1):285-294. (**SCOPUS**).

2. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Brovko O. Relaxation behavior and nonlinear properties of thermally stable polymers based on glycidyl derivatives of quercetin. Optical Materials. 2016;57:179-184. (**SCOPUS**).

3. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Bogatyrenko S. Influence of structure 3,5,7,3',4' –Pentahydroxyflavone-based polymer films on their optical transparency. Optical Materials. 2017;64:166-170. (**SCOPUS**).

4. Воронкін А, Мішуров Д, Рошаль О, Богатиренко С. НЛЮ матеріали на основі епоксидної матриці допованої 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавоном-8-сульфоновою кислотою. Полімерний журнал. 2018;39(4):232-240. (**Фаховий журнал**).

5. Mishurov D, Voronkin A, Bogatyrenko S. Effect of concentration of 3,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavone on nonlinear properties of doped epoxy polymers.

Journal of Polymer Materials : An International Journal. 2018; 35(2):181-194. (SCOPUS).

6. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Hydroxyflavone-containing polymers: theoretical prediction of spectral and nonlinear optical properties. Functional Materials. 2019;26(1):164-173. (SCOPUS).

7. Dmytro Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Bogatyrenko S, Vashchenko O. Synthesis and characterization of dye-doped polymer films for non-linear optical applications. Chemistry & Chemical Technology. 2019;13(4):459-464. (SCOPUS).

8. Mishurov D, Voronkin A, Nedilko O, Zykina I. The influence of different factors on exploitation properties of nonlinear optical polymeric materials based on an epoxy matrix doped with flavonoids. Polymer Testing. 2020;87:106535. (SCOPUS).

*Опубліковані праці апробаційного характеру:*

9. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A, Brovko O. Quantum-chemical simulation of molecular nonlinear properties of glycidyl derivatives of 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavon-8-sulfonic acid. Abstracts of Jubilee 10th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-10). Ternopil: Ternopil; 2016. p. 196.

10. Воронкин А, Мишуров Д. Оптическая прозрачность тонких полимерных пленок на основе глицидиловых производных кверцетина. X Міжнародної науково-практичної студентської конференції магістрантів. Харьков: НТУ «ХПИ»; 2016. p. 24-25.

11. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. The optically transparent polymer thin films for photonic applications. Abstracts of International scientific conference «Modern technologies of receipt and processing of polymeric materials. Lviv: Растр-7; 2016. p. 56.

12. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Synthesis and non-linear optical properties of glycidyl ethers of 3,7,3',4'-tetrahydroxyflavone. Abstracts of IX

International Conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9). Kyiv: Kyiv; 2017. p. 183.

13. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Polymer nanocomposites for optical applications. V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials. Chernivtsi: Publishing House - SME "Burlaka"; 2018. p. 351.

14. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A, Brovko O. Abstracts of 11th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-11). Ivano-Frankivsk: Ivano-Frankivsk; 2018; 101.

15. Voronkin A, Mishurov D. Exploitation properties of thin polymer films for different NLO applications. Тези доповіді XIV Української конференції з високомолекулярних сполук (ВМС - 2018). Київ; 2018; 50-52.

16. Voronkin A, Mishurov D, Nedilko O. Dopant concentration effect on fungi resistant of nonlinear polymer nanocomposites. Abstract of VII International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2019). Lviv: Publishing House - LLC "Computer-publishing, information center"; 2019. p. 141.

17. Пат. 115611 Україна, МПК7 C08G 59/00 Полімерний матеріал. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л., Рошаль О.Д., Воронкін А.А., Мороз В.В (Україна)/ заявник та патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". - № а201602147; заявл. 04.03.16.; опубл. 27.11.17. Бюл. №22. - 4с.

18. Пат. 119395 Україна, МПК C08K5/13 Полімерний композиційний матеріал. Мішуров Д.О., Авраменко В.Л., Рошаль О.Д., Воронкін А.А. (Україна) )/ заявник та патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут".- № а201710838; заявл. 06.11.2017.; опубл. 10.06.2019. Бюл. №11.

## SUMMARY

Voronkin A.A. Polymer nanocomposites with nonlinear optical properties. – Qualifying scientific work in form of manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of doctor of philosophy on a specialty 161 "Chemical technologies and engineering" - National technical university "Kharkiv polytechnic institute", 2020.

Actuality of theme. Currently, photonics and optoelectronics are the most dynamically developing areas of science and technology. Such rapid development would be impossible without the use of polymeric nonlinear optical (NLO) materials, along with traditional inorganic crystals, in various NLO applications. Unlike inorganic crystals with NLO properties, polymer NLO materials are more technological and economical, they have a faster NLO response and can be used in the form of thin films. They also have the disadvantages of growing crystals of large size and shape. One of the methods of creating polymer NLO materials is to obtain systems "guest host", in which the polymer matrix (host) is filled with NLO active filler. As NLO active fillers, flavonol-type chromophores can be considered promising. These compounds are natural pigments derived from renewable natural sources, and their non-centrosymmetric structure provides high NLO activity at the macroscopic level of these polymeric materials. It should be noted that due to the presence in the chemical structure of flavonols of hydroxyl groups, these compounds can be chemically modified, and additional physical mesh based on hydrogen bonds leads to increased physicochemical parameters (mechanical strength, glass transition temperature, etc.), as well as increasing the temporal stability of polymer films after polarization.

Based on the above, it can be concluded that polymer NLO nanocomposite materials filled with flavonol-type chromophores are promising materials for various applications in photonics and optoelectronics, and their study is relevant and of both



scientific and practical interest. The thesis deals with the creation of cross-linked epoxy polymer nanocomposites with nonlinear optical (NLO) properties based on diglycidyl ether of bisphenol doped by chromophores flavone type. The optical, thermal, morphological authorities on nonlinear optical parameters of epoxy nanocomposites was investigated and the optimal filler concentration with which the NLO activity of such materials does not reduce was found.

In the thesis for the first time, polymer materials with high nonlinear-optical activity based on epoxy polymer doped by natural flavones (quercetin, fizeitin), and chemically modified natural flavone (sulfoquercetin) were obtained.

With of UV-vis spectroscopy and a scanning electron microscopy, it was found that the molecules of flavones, under the conditions of synthesis of the polymer matrix of the filler molecule, exist in at least two forms: neutral and anions. Quantitative redistribution between these two forms with increasing concentration of filler in the polymer matrix leads to different positions of the resulting maximum on the spectral curves.

The performed quantum-chemical calculations of molecular hyperpolarizability ( $\beta$ ) showed that the greatest value of this parameter has quercetin ( $\beta = 108,2 \times 10^{-40} \text{ m}^4/\text{V}$ ). Therefore, in this work for increase the NLO activity of the filler, a chemical modification of quercetin was developed due to the introduction of its chemical structure of the sulfogroup, which by its nature has a Hydrogen acceptor, and therefore will contribute to increasing the NLO activity of the chromophores at the molecular level. Using IR spectroscopy and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, it has been proved that the modification occurred in the  $\text{C}_8$  position of the quercetin molecule.

It has been found that due to the chemical modification of quercetin by introducing a sulfo group in the  $\text{C}_8$  position of the chromophore molecule filler exist in ionic form. It was shown for the first time that such chemical modification of quercetin leads to an increase the chromophores hyperpolarization and in turn leads to increase the macroscopic NLO properties of polymer materials due to the aggregation of filler ions.

The dependence of second order macroscopic polarizability ( $\chi^{(2)}$ ) of polymer nanocomposites with quercetin and sulfoquercetin on filler concentration was established. It was shown that such a dependence for polymer nanocomposites with quercetin is of extreme nature. That is, the value of  $\chi^{(2)}$  at the filler concentration 30 wt. % is maximal. A chromophore concentration increase leads to decrease values of the parameter  $\chi^{(2)}$ . On the other side, an increase of the sulfoquercetin concentration (up to 50 wt. %) in the polymer matrix results in an increase of the value of  $\chi^{(2)}$ . This fact indicates that an increase of the ion chromophores agglomerates size is more conducive to dipole orientations under the influence of polarization under the action of a corona discharge current than the chromophore molecules in a neutral form.

The effect of the concentration of these chromophores in a polymer matrix on properties such as spectral, thermophysical, structural properties was investigated of certain exploitation properties that are determinant for materials used in photonics and optoelectronics. The carried out researches give the possibility of effective use of epoxy polymers doped by flavanol type chromophores in various NLO applications in photonics and optoelectronics.

**Key words:** epoxy polymers, flavones, nonlinear optical activity, polymer composition materials, photostability

## LIST OF APPLICANT PUBLICATIONS

*Scientific papers, in which the main scientific results of the dissertation are published:*

1. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A. Synthesis, molecular structure and optical properties of glycidyl derivatives of quercetin. Structural Chemistry. 2015;27(1):285-294. (**SCOPUS**).

2. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Brovko O. Relaxation behavior and nonlinear properties of thermally stable polymers based on glycidyl derivatives of quercetin. Optical Materials. 2016;57:179-184. (**SCOPUS**).

3. Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Bogatyrenko S. Influence of structure 3,5,7,3',4' –Pentahydroxyflavone-based polymer films on their optical transparency. *Optical Materials*. 2017;64:166-170. **(SCOPUS)**.

4. Voronkin A, Mishurov D, Roshal O, Bohatyrenko S. NLO materialy na osnovi epoksydnoi matrytsi dopovanoi 3,5,7,3',4'-pentahidroksyflavon-8-sulfonovoiu kyslotoiu. *Polimernyi zhurnal*. 2018;39(4):232-240. (Fakhovyi zhurnal)

5. Mishurov D, Voronkin A, Bogatyrenko S. Effect of concentration of 3,5,7,3',4'-Pentahydroxyflavone on nonlinear properties of doped epoxy polymers. *Journal of Polymer Materials : An International Journal*. 2018; 35(2):181-194. **(SCOPUS)**.

6. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Hydroxyflavone-containing polymers: theoretical prediction of spectral and nonlinear optical properties. *Functional Materials*. 2019;26(1):164-173. **(SCOPUS)**.

7. Dmytro Mishurov D, Voronkin A, Roshal A, Bogatyrenko S, Vashchenko O. Synthesis and characterization of dye-doped polymer films for non-linear optical applications. *Chemistry & Chemical Technology*. 2019;13(4):459-464. **(SCOPUS)**.

8. Mishurov D, Voronkin A, Nedilko O, Zykina I. The influence of different factors on exploitation properties of nonlinear optical polymeric materials based on an epoxy matrix doped with flavonoids. *Polymer Testing*. 2020;87:106535. **(SCOPUS)**.

*Published works of approbatory character:*

9. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A, Brovko O. Quantum-chemical simulation of molecular nonlinear properties of glycidyl derivatives of 3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavon-8-sulfonic acid. Abstracts of Jubilee 10th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-10). Ternopil: Ternopil; 2016. p. 196.

10. Voronkin A, Mishurov D. Opticheskaja prozrachnost' tonkih polimernykh plenok na osnove glicidilovykh proizvodnyh kvercetina. Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi studentskoi konferentsii mahistrantiv. Kharkov: NTU «KhPI»; 2016. p. 24-25

11. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. The optically transparent polymer thin films for photonic applications. Abstracts of International scientific conference «Modern technologies of receipt and processing of polymeric materials. Lviv: Рактр-7; 2016. p. 56.

12. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Synthesis and non-linear optical properties of glycidyl ethers of 3,7,3',4'-tetrahydroxyflavone. Abstracts of IX International Conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9). Kyiv: Kyiv; 2017. p. 183.

13. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A. Polymer nanocomposites for optical applications. V International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials. Chernivtsi: Publishing House - SME "Burlaka"; 2018. p. 351.

14. Voronkin A, Mishurov D, Roshal A, Brovko O. Abstracts of 11th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-11). Ivano-Frankivsk: Ivano-Frankivsk; 2018; 101.

15. Voronkin A, Mishurov D. Exploitation properties of thin polymer films for different NLO applications. Tezy dopovidi XIV Ukrainskoi konferentsii z vysokomolekuliarnykh spoluk (VMS - 2018). Kyiv; 2018; 50-52;

16. Voronkin A, Mishurov D, Nedilko O. Dopant concentration effect on fungi resistant of nonlinear polymer nanocomposites. Abstract of VII International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019). Lviv: Publishing House - LLC "Computer-publishing, information center"; 2019. p. 141.

*Published works that additionally reflect the scientific results of the dissertation:*

17. Pat. 115611 Ukraina, MPK7 C08G 59/00 Polimernyi material. Mishurov D.O., Avramenko V.L., Roshal O.D., Voronkin A.A., Moroz V.V (Ukraina)/ zaiavnyk ta patentovlasnyk Natsionalnyi tekhnichnyi universytet “Kharkivskyi politekhnichnyi instytut”. - № a201602147; zaiavl. 04.03.16.; opubl. 27.11.17. Biul.

18. Pat. 119395 Ukraina, MPK C08K5/13 Polimernyi kompozytsiynyi material. Mishurov D.O., Avramenko V.L., Roshal O.D., Voronkin A.A. (Ukraina) )/ zaiavnyk

ta patentovlasnyk Natsionalnyi tekhnichnyi universytet "Kharkivskyi politekhnichnyi instytut".- № a201710838; zaiavl. 06.11.2017.; opubl. 10.06.2019. Biul. №11.