



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119395** (13) **C2**  
(51) МПК

**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08L 63/02** (2006.01)  
**C08G 59/18** (2006.01)  
**G02F 1/35** (2006.01)  
**G02F 1/361** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2017 10838</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>06.11.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.06.2019</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: <b>25.04.2019, Бюл.№ 8</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.06.2019, Бюл.№ 11</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Мішуров Дмитро Олексійович (UA), Авраменко Вячеслав Леонідович (UA), Рошаль Олександр Давідович (UA), Воронкін Андрій Анатолійович (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: UA a201602147 Mishulov D.O. The determination of nonlinear optical properties of aza-doped epoxy networks by solvatochromic method / D.O. Mishulov, A.D. Roshal, O.O. Brovko // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук. – Київ. – 7-10 жовтня 2013. – С. 490-491 US 5 218 074 A WO 88/02131 A1</p>
---	---

**(54) ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ**

**(57) Реферат:**

Об'єктом винаходу є полімерний композиційний матеріал із нелінійно-оптичними властивостями. Винахід належить до складів полімерних композиційних нелінійно-оптичних матеріалів і може бути використаний у фотоніці та мікроелектроніці: як модулятор світлових пучків, світловолоконних перемикачів, генератор оптичних гармонік лазерного випромінювання, фоторефрактивних середовищ для оборотного запису голограм, тощо. Суть винаходу: нелінійно-оптичний полімерний композиційний матеріал має високі електрооптичні та термічні властивості стабільні у часі. Технічний результат використання: ефективність процесу перетворення лазерного випромінювання в другу оптичну гармоніку, збільшення значень нелінійно-оптичного коефіцієнту полімерного матеріалу, що збільшує його поляризованість, подовження строків експлуатації виробів.

UA 119395 C2



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

5 Використання полімерних композиційних 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 композиційні матеріали з НЛО властивостями позбавлені вищезазначених недоліків, вони 10 технологічні та економічні, мають більш швидкий НЛО відгук, їхні НЛО властивості можна оптимізувати та реалізувати за рахунок зміни хімічної структури матеріалу концентрації наповнювача.

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

15 - як полімерну матрицю епоксидний полімер, наповнений 2-метил-4-нітроаніліном [1];  
- як полімерну матрицю: полістирол, поліетилен, поліпропілен, поліметилметакрилат, кополімер етилену з етилакрилатом, полівінілхлорид, полівініліденфторид і поліоксіалкіленоксид, наповнені: 3-нітроаніліном, 3-метил-4-нітропіридин-1-оксидом, 2-метил-4-нітроаніліном, карбомідом і 2,4-динітроаніліном [2].

20 Наведеним вище полімерним композиційним матеріалам з НЛО властивостями притаманні такі недоліки:

- Полімерна матриця на основі епоксидного полімеру [1] має сітчасту будову, однак характеризуються нестабільністю нелінійно-оптичних властивостей у часі завдяки утворенню нерівноважної аморфної структури, що сприяє швидкій дипольній релаксації хромофору.

25 - Полімерні матриці [2] мають велику частку нерівноважної аморфної фази, що зумовлює швидкий перебіг релаксаційних процесів, завдяки чому нелінійно-оптичні властивості мають низькі значення.

30 Найбільш близьким за суттю, до заявленого, є полімерний композиційний матеріал з НЛО властивостями, на основі гліцидилового олігомеру на основі гліцидилового етеру бісфенолу А та хромофорної сполуки-діамінодифенілсульфону, яка використовується водночас як отверджувач для епоксидного олігомера [3]:

Відомий композиційний полімерний матеріал - прототип - може бути використаний у фотоніці та мікроелектроніці, однак йому властивий такий недолік:

35 - Низькі значення нелінійно-оптичного коефіцієнту, що пов'язане з низькими значеннями молекулярної квадратичної нелінійно-оптичної сприйнятливості вихідного хромофору.

Задачею запропонованого винаходу є підвищення нелінійно-оптичного коефіцієнту.

40 Поставлена задача досягається тим, що полімерний композиційний матеріал включає епоксидний олігомер на основі гліцидилового етеру бісфенолу А, отверджувач амінного типу, додатково містить, як наповнювач, хромофорну сполуку - 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́н (кверцетин), при наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

епоксидний олігомер (гліцидиловий етер бісфенолу А)	42,9-27,3
діетилентріамін	2,7-4,3
3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́н	10,7-27,3
ацетон	42,1-42,7.

Принциповою відмінню полімерного композиційного матеріалу, що заявляються, від відомого є те, що при його створенні як низькомолекулярний наповнювач, використовується 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́н.

45 Наявність 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́ну дозволяє створювати полімерні композиційні матеріали з НЛО властивостями, що мають підвищений нелінійно-оптичний коефіцієнт. Підвищення нелінійно-оптичного коефіцієнту обумовлено тим, що дипольні моменти молекул 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́ну значно підвищуються при фотозбудженні за рахунок хімічної структури хромофору. При затвердженні полімерного композита за допомогою отверджувача 50 амінного типу (яким є діетилентріамін) рН середовища є дуже основним. Тому молекули хромофору переважно знаходяться у аніонній формі. Такі умови сприяють більш легкій поляризації полімерного композиційного матеріалу у електричному полі прикладеного коронного розряду за рахунок кооперативного ефекту іонів хромофору.

55 Винахід (у вигляді тонких плівок) здійснюють в такій послідовності: до розчину заздалегідь зважених на терезах згідно рецептури епоксидного олігомеру на основі гліцидилового етеру бісфенолу А та 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво́ну у ацетоні (1/10 за об'ємом) додають

отверджувач (діетилентриамін) у стехіометричному співвідношенні відносно гліцидилового етеру бісфенолу А. Потім суміш наносять на заздалегідь очищений скляний субстрат методом центрифугування, при швидкості обертання центрифуги 1000 об/хв. протягом 30 секунд. Для видалення залишкового розчинника (ацетону), отримані таким чином плівки, спочатку висушують при 50 °С під вакуумом, протягом 24 годин, а потім доотверджують при 100 °С протягом 3 годин.

Були виготовлені п'ять складів полімерного композиційного матеріалу за нижнім, середнім, верхнім значенням рецептур і за двома позамежними значеннями рецептури.

Визначені нелінійно-оптичні коефіцієнти ( $d_{33}$ ) полімерного композиційного матеріалу, що заявляється, порівнювалися з такими ж показниками полімерного матеріалу - прототипу. Дані про склади заявленого полімерного композиційного матеріалу та його випробування наведені в табл. 1 і табл. 2

Таблиця 1

Складові компоненти полімерного композиційного матеріалу.

Найменування компонентів	Вміст інгредієнтів за прикладами, мас. %				
	1	2	3	4	5
епоксидний олігомер					
(гліцидиловий етер бісфенолу А	48,0	42,9	35,1	27,3	24,6
діетилентриамін,	4,8	4,3	3,5	2,7	2,5
3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво	5,4	10,7	19,0	27,3	30,0
ацетон	41,8	42,1	42,4	42,7	42,9

Таблиця 2

Дані порівняльних випробувань полімерного композиційного матеріалу - прототипу і запропонованого полімерного композиційного матеріалу

Показник	Прототип	Склади полімерного композиційного матеріалу за прикладами				
		1	2	3	4	5
Нелінійно-оптичний коефіцієнт ( $d_{33}$ ),	0.44-3,43	0,4	6,6	13,2	19,7	0,1

15

Дані порівняльних випробувань полімерного композиційного матеріалу, що заявляється, з полімерним композиційним матеріалом-прототипом дозволяє зробити висновок, що підвищення нелінійно-оптичного коефіцієнту матеріалу складає: від 92 до 474 %.

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

- підвищення нелінійно-оптичного коефіцієнту;
- підвищення ефективності процесу перетворення лазерного випромінювання в другу оптичну гармоніку,

20 - подовження строків експлуатації матеріалу з НЛО властивостями;

25 Полімерний композиційний матеріал з НЛО властивостями, що заявляється, пройшов апробацію на кафедрі технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ "ХПІ" й у Інституті хімії при Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна.

Джерела інформації:

1. Пат. № WO88/02131, Данія, МПК<sup>4</sup> G02F 1/35, 1988.
2. Пат. № 0232138, Великобританія, МПК<sup>4</sup> C08K 3/00, 1987.
3. Пат. № 5218074, США, МПК<sup>5</sup> C08G 59/00, 1993.

30

#### ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

35 Полімерний композиційний матеріал з нелінійно-оптичними властивостями, що включає епоксидний олігомер на основі гліцидилового етеру бісфенолу А, діетилентриамін, ацетон, який **відрізняється** тим, що додатково містить, як наповнювач, хромофорну сполуку - 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаво, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:  
епоксидний олігомер на основі

гліцидилового етеру бісфенолу А	42,9-27,3
діетилентриамін	2,7-4,3
3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавіон	10,7-27,3
ацетон	42,1-42,7.

---

Комп'ютерна верстка О. Рябко

---

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